

Vuorovaikuttavat elektronit

Tarkastellaan N elektronia kiteessä, jonka struktuuri on jokin Bravais'n hila. Koska elektronit vuorovaikuttavat keskenään, on selvää, että tähän saakka käyttämämme yksihiukkaskuva, ts. Schrödingerin yhtälön

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r})$$

ominaisfunktioiden tulo, ei milloinkaan voi kuvata systeemiä tarkasti.

Todellinen N elektronin Hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^N\nabla_i^2 - Ze^2\sum_{i=1}^N\sum_{\mathbf{R}}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^N\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Tässä $\mathbf{R}$ summaus käy läpi Bravais'n hilan pisteet, joten toinen termi kuvaa ionien aiheuttamaa periodista atraktiivista potentiaalia. Käytetään tästä termistä merkintää

$$U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -Ze^2\sum_{\mathbf{R}}\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}.$$

Viimeinen termi esittää elektronien välistä repulsiivista Coulombin vuorovaikutusta. Schrödingerin yhtälön

$$H\Psi = E\Psi$$

ratkaisuna on jokin hiukkasten koordinaateista $\mathbf{r}_i$ ja spineistä s_i riippuva aaltofunktio

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_Ns_N).$$

Koska monen hiukkasen Schrödingerin yhtälön tarkka ratkaiseminen on mahdotonta, etsitään likimääräisiä menetelmiä.

Hartreen aproksimaatio

Yritetään konstruoida yhteen elektroniin vaikuttava potentiaali $U(\mathbf{r})$, joka ionien vaikutuksen $U^{\text{ion}}(\mathbf{r})$ lisäksi ottaa huomioon muiden $N - 1$ elektronin vaikutuksen. Eräs mahdollisuus saadaan tarkastelemalla elektronien varaustiheyttä $\rho(\mathbf{r})$. Pisteessä $\mathbf{r}$ oleva elektroni tuntee tämän varaustiheyden potentiaalina

$$U^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -e\int d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Pisteessä $\mathbf{r}$ elektroniin vaikuttava kokonaispotentiaali on

$$U(\mathbf{r}) = U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + U^{\text{el}}(\mathbf{r}).$$

Yritetään pitäytyä yksihiukkaskuvassa. Tilassa i (i tarkoittaa sekä rata- että spin-quantilukua) olevan elektronin varaustiheys on

$$\rho_i(\mathbf{r}) = -e|\psi_i(\mathbf{r})|^2,$$

kun oletamme aaltofunktiot ψ_1 normitetuiksi. Kaikkien elektronien aiheuttama varaustiheys saadaan

summaamalla yli kaikkien miehitettyjen yksihiukkastilojen, ts.

$$\rho(\mathbf{r}) = -e\sum_i|\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Sijoitetaan $\rho(\mathbf{r})$ efektiivisen potentiaalin $U^{\text{el}}(\mathbf{r})$ lausekkeeseen ja tämä edelleen kokonaispotentiaaliin $U(\mathbf{r})$. Yksihiukkastilojen $\psi_i(\mathbf{r})$ on siis toteutettava yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2\sum_j\int d\mathbf{r}'|\psi_j(\mathbf{r}')|^2\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right]\psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i\psi_i(\mathbf{r}).$$

Tässä yhtälöryhmässä on yksi yhtälö kutakin miehitettyä tilaa kohti. Ryhmän yhtälöitä sanotaan *Hartreen yhtälöiksi*.

Koska Hartreen yhtälöt ovat epälineaarisia, ne ratkaistaan käytännössä iteroimalla:

1. Arvataan U^{el} . Lasketaan se esim. käyttäen yhtälön

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i\psi_i(\mathbf{r})$$

ratkaisuja tai tasoaaltoja.

2. Ratkaistaan uudet aaltofunktiot $\psi_i(\mathbf{r})$ yhtälöstä

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i + [U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + U^{\text{el}}(\mathbf{r})]\psi_i = \mathcal{E}_i\psi_i.$$

3. Jos saadut aaltofunktiot poikkeavat (liikaa) entisistä, lasketaan $U^{\text{el}}(\mathbf{r})$ näitä uusia ominaisfunktioita käyttäen ja jatketaan kohdasta 2.

Variaatioperiaate

Olkoon H Hermiten operaattori. Tällöin suure

$$F[\Psi] = \langle H \rangle_{\Psi} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

on reaalinen, jolloin on mielekästä etsiä sen ääriarvoa kaikkien (sopivasti valittujen) funktioiden Ψ joukossa. Jotta funktionaalilla $F[\Psi]$ olisi ääriarvo argumentilla Ψ , täytyy ilmeisestikin olla voimassa

$$F[\Psi + \delta\Psi] = F[\Psi] + \mathcal{O}(\delta\Psi^2),$$

olipa $\delta\Psi$ mikä tahansa funktion Ψ infinitesimaalinen muutos.

Oletetaan, että funktionaalilla F on ääriarvo pisteessä Ψ ja merkitään tätä arvoa kuten

$$E = F[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

Määritelmän mukaan on

$$F[\Psi + \delta\Psi] = \frac{\langle \Psi + \delta\Psi | H | \Psi + \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi + \delta\Psi | \Psi + \delta\Psi \rangle}.$$

Skalaaritulojen lineaarisuutta käyttäen saadaan edelleen

$$\begin{aligned}
F[\Psi + \delta\Psi] &= \frac{1}{\langle\Psi|\Psi\rangle} [\langle\Psi|H|\Psi\rangle \\
&\quad + \langle\Psi|H|\delta\Psi\rangle + \langle\delta\Psi|H|\Psi\rangle \\
&\quad + \langle\delta\Psi|H|\delta\Psi\rangle] \\
&\quad \times \frac{1}{1 + \frac{\langle\Psi|\delta\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} + \frac{\langle\delta\Psi|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} + \frac{\langle\delta\Psi|\delta\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}} \\
&= \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle + \langle\Psi|H|\delta\Psi\rangle + \langle\delta\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \\
&\quad \times \left(1 - \frac{\langle\Psi|\delta\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} - \frac{\langle\delta\Psi|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}\right) \\
&\quad + \mathcal{O}(\delta\Psi^2) \\
&= F[\Psi] + \frac{\langle\Psi|H|\delta\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} + \frac{\langle\delta\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \\
&\quad - E \frac{\langle\Psi|\delta\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} - E \frac{\langle\delta\Psi|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} + \mathcal{O}(\delta\Psi^2) \\
&= F[\Psi] + \frac{1}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \langle\Psi|H - E|\delta\Psi\rangle \\
&\quad + \frac{1}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \langle\delta\Psi|H - E|\Psi\rangle + \mathcal{O}(\delta\Psi^2).
\end{aligned}$$

Minimiehdosta seuraa, että suureessa $\delta\Psi$ lineaaristen termien täytyy hävitä. Koska $\delta\Psi$ on mielivaltainen variaatio, on ainoa mahdollisuus, että

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle.$$

Nähdään siis, että jokainen ominaisarvoprobleema

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

voidaan muuntaa ääriarvotehtäväksi. Ominaisfunktio Ψ ovat nimittäin niitä funktioita, joilla suurella

$$\langle H \rangle_\Psi = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$$

on stationäärinen arvo, ts.

$$\langle H \rangle_{\Psi+\delta\Psi} = \langle H \rangle_\Psi + \mathcal{O}(\delta\Psi^2).$$

Olkoon systeemin Hamiltonin operaattori

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N U^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

On suoraviivainen tehtävä osoittaa, että suureen $\langle H \rangle_\Psi$ minimin etsintä kaikkien ortonormaalistien yksihiukkasfunktioiden tulojen, ts. muotoa

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \\
= \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N)
\end{aligned}$$

olevien funktioiden joukossa johtaa Hartreen yhtälöihin.

Hartree-Fockin aproksimaatio

Tulomuotoiset aaltofunktiot eivät kuitenkaan toteuta fermioneilta vaadittavaa antisymmetrisyyttä:

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{r}_j s_j, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \\
= -\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_j s_j, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{r}_N s_N).
\end{aligned}$$

Yksinkertaisin korjaus saadaan aikaan

antisymmetrisoimalla tulomuotoiset funktiot:

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \\
= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \psi_{P1}(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_{P2}(\mathbf{r}_2 s_2) \cdots \\
\cdots \psi_{PN}(\mathbf{r}_N s_N).
\end{aligned}$$

Tässä P tarkoittaa indeksien $1, 2, \dots, N$ permutaatiota ja summaus käy yli kaikkien permutaatioiden.

Determinantin määritelmästä nähdään, että voimme kirjoittaa aaltofunktion myös muotoon

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \\
= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix}.
\end{aligned}$$

Tämä tunnetaan *Slaterin determinantin* nimellä.

Tekijä $1/\sqrt{N!}$ pitää huolen determinanttiaaltofunktioiden normituksesta olettaen, että yksihiukkasfunktio $\psi_i(\mathbf{r}s)$ ovat normitettuja.

Yritetään nyt etsiä odotusarvon $\langle |H| \rangle_\Psi$ ääriarvoa Slaterin determinanttien muodostamassa funktioavaruudessa.

Suoraviivainen lasku osoittaa, että tällöin yksihiukkasosan odotusarvo on

$$\begin{aligned}
\left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N U^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) \right\rangle_\Psi \\
= \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}).
\end{aligned}$$

Kaksihiukkasoperaattorin odotusarvon laskemiseksi tarkastellaan siinä esiintyvää tyypillistä termiä

$$\begin{aligned}
(-1)^{P+P'} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_i \cdots d\mathbf{r}_j \cdots d\mathbf{r}_N \\
\psi_{i_1}^*(\mathbf{r}_1 s_1) \cdots \psi_{i_N}^*(\mathbf{r}_N s_N) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
\times \psi_{i'_1}(\mathbf{r}_1 s_1) \cdots \psi_{i'_N}(\mathbf{r}_N s_N).
\end{aligned}$$

Yksihiukkasfunktioiden ortogonaalisuuden perusteella on selvää, että matriisielementin ollessa nolasta poikkeava indeksien i_l ja i'_l täytyy olla samoja lukuunottamatta indeksipareja $\{i_i, i_j\}$ ja $\{i'_i, i'_j\}$. Koska $N-2$ indeksistä kaikista N indeksistä on samoja, on kaksi mahdollisuutta

1. $i_i = i'_i$ ja $i_j = i'_j$. Indeksien permutaatiot ovat siis identtiset, eli $P = P'$. Matriisielementtimme on tällöin

$$+ \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{i_i}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{i_j}(\mathbf{r}')|^2.$$

2. $i_i = i'_j$ ja $i_j = i'_i$. Indeksien permutaatiot eroavat yhden parin vaihdolla, eli $(-1)^{P+P'} = -1$. Matriisielementtimme on nyt

$$- \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{i_i}^*(\mathbf{r}) \psi_{i_i}(\mathbf{r}') \psi_{i_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{i_j}(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j},$$

koska aaltofunktiot ovat ortogonaalisia myös spin-avaruudessa.

Kun nyt lasketaan kaikki kaksihuukkasoperaattoriin ja aaltofunktioihin liittyvät summat pitäen huolellisesti kirjaa indekseistä ja yhdistetään saatu tulos yksihiukkasoperaattorin odotusarvoon, päädytään lausekkeeseen

$$\begin{aligned}\langle H \rangle_\Psi &= \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta_{s_i s_j} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Varioimalla tässä funktiota ψ_i^* saadaan ääriarvoehdoksi ns. *Hartree-Fockin yhtälöt*

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{el}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \\ - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

missä

$$U^{\text{el}}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_i \int d\mathbf{r}' |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

on sama kuin Hartreen yhtälöissäkin.

Termiä, jolla Hartree-Fockin yhtälöt eroavat Hartreen yhtälöistä, sanotaan *vaihtotermiksi*.

Hartree-Fockin yhtälöt ratkaistaan periaatteessa samanlaisella iteroinnilla kuin Hartreen yhtälötkin. Nyt kuitenkin jokaisella iteraatiokierroksella ratkaistavat yksihiukkas-yhtälöt ovat muotoa

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U^{(1)}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \\ + \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = \mathcal{E} \psi(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Tässä $U^{(1)}(\mathbf{r})$ tarkoittaa (efektiivistä) yksihiukkaspotentiaalia. Termi $\int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')$ on seurausta vaihtotermistä. Koska ratkaistava funktio ψ esiintyy integrandissa, kyseessä on integro-differentiaaliyhtälö. Tällaisen yhtälön ratkaiseminen on yleensä huomattavasti hankalampaa kuin tavallisen differentiaaliyhtälön ratkaiseminen.

Hartree-Fockin teoria ja vapaat elektronit

Lähes ainoa tapaus, jossa Hartree-Fockin yhtälöt voidaan ratkaista eksaktisti, on silloin, kun elektroneihin vaikuttava ulkoinen ionien kenttä $U^{\text{ion}}(\mathbf{r})$ on nolla tai vakio. Ratkaisuina ovat tällöin tasoaallot

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \chi_i,$$

missä χ_i esittää spin-tilaa. Jokainen aaltovektori $\mathbf{k}_i$ esiintyy kahdesti: spin-ylös- ja spin-alas-tiloissa. Osoitetaan, että tasoaallot todellakin ratkaisevat Hartree-Fockin yhtälöt:

- Jos elektronit ovat tasoaaltotiloissa, niin niiden todennäköisyysjakaumat $|\psi_i(\mathbf{r})|$ ovat vakioita. Indusoitunut potentiaali $U^{\text{el}}(\mathbf{r})$ on siten myös vakio.
- Koska elektronit ovat vapaita, kuvataan materiaanioneja rakenteettomalla varausjakautumalla, ts. ionien varausjakauma on vakio ja varaustiheys itseisarvoltaan täsmälleen sama mutta vastakkaismerkkinen elektronien varaustiheyden kanssa. Tällöin siis $U^{\text{el}} + U^{\text{ion}} = 0$.
- Kirjoitetaan Coulombin potentiaali $e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ Fourierin sarjana kuten

$$\begin{aligned}\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= 4\pi e^2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\ &\longrightarrow 4\pi e^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}.\end{aligned}$$

Sijoitetaan tämä vaihtotermiin.

- Sijoitetaan tasoaallot Hartree-Fockin yhtälön vasemmalle puolelle. Huomataan että vaihtotermissä summaus ulottuu ainoastaan miehitettyjen tilojen yli eli aaltovektorissa $\mathbf{k}'$ summaus on rajoitettu alueelle $k' < k_F$.
- Hartree-Fockin yhtälöiden vasen puoli on nyt

$$\begin{aligned}\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \\ = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int_{k' < k_F} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \\ = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)\end{aligned}$$

kertaa tasoaalto $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$. Tässä funktio F on

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|.$$

- Yhtälöiden oikea puoli on $\mathcal{E} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$.

Tasoaallot siis ratkaisevat Hartree-Fockin yhtälöt ja energioiksi saadaan

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right).$$

Huom. 1. Vaikka Hartree-Fockin yhden elektronin tilat ovat edelleenkin tasoaaltoja, on tilaan $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ liittyvä energia nyt $\hbar^2 k^2/2m$ plus elektroni-elektroni-vuorovaikutusta kuvaava termi.

Huom. 2. Systeemin kokonaisenergia saadaan summaamalla kaikkien N elektronin energiat. Aaltovektorissa tämä tarkoittaa summausta yli kaikkien tilojen, joilla aaltovektori k on pienempi kuin Fermi-pinnan aaltovektori k_F . Lisäksi on otettava huomioon kunkin k -tilan kaksinkertainen miehitys ($\uparrow$ - ja $\downarrow$ -spin-tilat). Koska korjaustermi aiheutuu elektronien välisistä vuorovaikutuksista, on siitä tuleva kontribuutio edelleen jaettava kahdella, jotta kunkin elektroniparin vuorovaikutus tulisi mukaan vain yhteen kertaan.

Huom. 3. Kokonaisenergia on siis

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi} \sum_{k < k_F} \left[1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2k k_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right].$$

Nämä summat voidaan laskea muuttamalla ne integroinneiksi ja tulokseksi saadaan

$$E = N \left[\frac{3}{5} \mathcal{E}_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right].$$

Kun energia lausutaan Rydbergeissä ($e^2/2a_0 = 1\text{Ry} = 13.6\text{eV}$) ja ilmaistaan tiheys muuttujan r_s avulla, saadaan

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{3}{5} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_F a_0) \right] \\ &= \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right] \text{Ry}. \end{aligned}$$

Huom. 4. Vapaan elektronikaasun energia osataan laskea suureen r_s/a_0 potenssisarjan alimpaan kertalukuun saakka eksaktisti. Tulos on

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right. \\ &\quad \left. + 0.0622 \ln(r_s/a_0) - 0.096 + \mathcal{O}(r_s/a_0) \right] \text{Ry}. \end{aligned}$$

Kaksi ensimmäistä termiä ovat täsmälleen samat kuin Hartree-Fockin teoriassakin. Hartree-Fockin tulosta korjaavia termejä nimitetään yhteisesti *korrelaatioenergiaksi*. Koska metalleilla on $r_s/a_0 = 2 \sim 6$, ei korrelaatioenergialla ole niissä suurtakaan merkitystä.

Huom. 5. Vaihtotermistä aiheutuva keskimääräinen korjaus elektronin energiaan $\hbar^2 k^2/2m$ on suureen E/N lausekkeessa oleva toinen termi:

$$\langle \mathcal{E}^x \rangle = -\frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} = -\frac{0.916}{(r_s/a_0)} \text{Ry}.$$

Slater ehdotti, että ei-uniformisissa systeemeissä (esim. periodisessa potentiaalissa) Hartree-Fockin teorian vaihtotermi korvattaisiin termillä $\langle \mathcal{E}^x \rangle$

laskettuna paikallisessa tiheydessä. Tällöin päädyttäisiin sellaisiin Hartreen yhtälöihin, joissa potentiaaliin U^{el} tulee lisättäväksi termi

$$U^x(\mathbf{r}) = -2.95(a_0^3 n(\mathbf{r}))^{1/3} \text{Ry}.$$

Tätä mallia on sovellettu moniin vyölaskuihin vaikkakin sen oikeellisuus on usein kyseenalaista.

Huom. 6. Hartree-Fockin energian $\mathcal{E}(k)$ derivaatta $\partial \mathcal{E} / \partial k$ on singulaarinen pisteessä $k = k_F$ eli juuri siellä, missä metallin ominaisuuksien kannalta tärkeimpien elektronien aaltovektorit sijaitsevat. Esim. nopeus $(1/\hbar) \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}$ on teorian mukaan ääretön Fermi-pinnalla.

Singulariteetti voidaan jättää Coulombin potentiaalin Fourierin muunnoksen $4\pi e^2/k^2$ divergenssiin pisteessä $k = 0$. Osoittautuu, että ottamalla huomioon muiden elektronien vaikutukset pisteissä $\mathbf{r}$ ja $\mathbf{r}'$ sijaitsevien elektronien keskinäinen efektiivinen vuorovaikutus on pehmeämpi kuin puhdas Coulombin vuorovaikutus (*varjostusefekti*). Aproximatiivisesti tämä efektiivinen potentiaali on muotoa $e^2 e^{-k_0 r} / r$ ($r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$). Koska tämän Fourierin muunnos on $4\pi e^2 / (k^2 + k_0^2)$, häviää singulariteetti energian derivaatasta.

Varjostus (Screening)

Tarkastellaan vapaata elektronikaasua. Asetetaan siihen kiinteä positiivinen varaus. Tämä vetää puoleensa elektroneja, joiden kenttä puolestaan pienentää (varjostaa) ulospäin näkyvää positiivisen varauksen indusoimaa kenttää.

Olkoon $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ positiivisen hiukkasen varaustiheys. Tästä aiheutuva sähköinen potentiaali $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ toteuttaa Poissonin yhtälön

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 4\pi \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}).$$

Täyden fysikaalisen potentiaalin $\phi(\mathbf{r})$ indusoi positiivisen hiukkasen ja elektronien yhteinen varaustiheys $\rho(\mathbf{r})$. Myös $\phi(\mathbf{r})$ toteuttaa Poissonin yhtälön

$$-\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}).$$

Jos $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ on elektronien varaustiheys positiivisen hiukkasen ollessa läsnä, on kokonaisvaraustiheys

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}).$$

Oletetaan, että ϕ ja ϕ^{ext} riippuvat toisistaan lineaarisesti, kuten

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}').$$

Tasaisesti jakautuneessa elektronikaasussa pisteessä $\mathbf{r}$ laskettu kokonaispotentiaalin $\phi(\mathbf{r})$ saama kontribuutio pisteessä $\mathbf{r}'$ olevasta varaustiheydestä, ja siten myös siinä vallitsevasta ulkoisesta potentiaalista $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}')$, voi riippua ainoastaan pisteitä yhdistävästä vektorista $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Silloin myös ϵ riippuu ainoastaan vektorista $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$:

$$\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Ulkoisen kenttä on siis

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}').$$

Suureen $\epsilon(\mathbf{r})$ Fourierin muunnosta

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r})$$

sanotaan (aaltovektorista riippuvaksi) metallin *dielektrisyysvakioiksi*. Käänteismuunnoksella

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{q})$$

päästään takaisin konfiguraatioavaruuden suureen $\epsilon(\mathbf{r})$. Määrittelemällä vastaavat Fourierin muunnokset potentiaaleille ϕ ja ϕ^{ext} saadaan niiden välille algebrallinen relaatio

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}). \quad (*)$$

Fourier-muunnettujen kenttien ϕ ja ϕ^{ext} Poissonin yhtälöt kuuluvat

$$\begin{aligned} q^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) &= 4\pi \rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}) \\ q^2 \phi(\mathbf{q}) &= 4\pi \rho(\mathbf{q}). \end{aligned}$$

Indusoituneen varaustiheyden $\rho^{\text{ind}} = \rho - \rho^{\text{ext}}$ aiheuttama kenttä toteuttaa siis yhtälön

$$\frac{q^2}{4\pi} (\phi(\mathbf{q}) - \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})) = \rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}).$$

Jos totaalinen kenttä ϕ on kyllin heikko, voidaan olettaa indusoituneen varaustiheyden riippuvan siitä lineaarisesti. Fourierin muunnoksille on silloin voimassa

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}),$$

joten

$$\frac{q^2}{4\pi} (\phi(\mathbf{q}) - \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})) = \chi(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}).$$

Tästä saadaan kentälle ϕ lauseke

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q})}.$$

Vertaamalla aikaisempaan kenttien ϕ ja ϕ^{ext} väliseen relaatioon (*) nähdään, että dielektrisyysvakio voidaan kirjoittaa muotoon

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{\phi(\mathbf{q})}.$$

Huom. Lukuunottamatta oletusta elektronien lineaarisesta vasteesta ulkoiseen häiriöön,

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}),$$

käsittely on tähän saakka ollut eksaktia. Suureen χ laskemiseksi tarvitaan kuitenkin aproksimaatioita.

Thomas-Fermin teoria

Elektronien ollessa kokonaispotentiaalissa $\phi = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ind}}$ saadaan niiden varaustiheys periaatteessa ratkaisemalla Schrödingerin yhtälöstä

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (**)$$

yksihiukkasaaltofunktiot $\psi_i(\mathbf{r})$ ja sijoittamalla nämä lausekkeeseen

$$\rho^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Epäpuhtauden indusoima varaustiheys olisi silloin

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{el}}(\mathbf{r}) - \rho^0,$$

missä ρ^0 on alkuperäinen tasainen varausjakautuma. Thomas-Fermin mallissa oletetaan, että potentiaali $\phi(\mathbf{r})$ vaihtelee hyvin hitaasti paikan $\mathbf{r}$ funktiona: jopa niin hitaasti, että sitä voidaan Schrödingerin yhtälössä (**) pitää vakiona. Yksihiukkasenergiat ovat tällöin

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}).$$

Mallin soveltuvuusalue voidaan kvantifioida huomioimalla, että

- Tämän kaltainen aaltovektoria ja paikkaa tosiinsa sitova relaatio on ilmeisestikin mielekäs ainoastaan aaltopakettien yhteydessä.
- Koska prosesseihin osallistuvat elektronit ovat peräisin Fermi-pinnan lähistöltä, ovat niiden aaltovektorit suuruusluokkaa k_F .
- Vastaavien elektronien muodostamat aaltopaketit ovat siten leveydeltään vähintään suuruusluokkaa $1/k_F$.
- Hitaastivaihtelevuus tarkoittaa siis, että $\phi(\mathbf{r})$ ei saa muuttua juuri lainkaan Fermi-aallonpituuden suuruusluokkaa olevilla matkoilla.

Vastefunktio $\chi(\mathbf{q})$ voidaan Thomas-Fermin mallissa niin ollen laskea luotettavasti vain alueella $q \ll k_F$. Oletetaan, että elektronien energiat noudattavat relaatiota

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}).$$

Elektronien lukumäärätiheydeksi saadaan silloin

$$n(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{e^{\beta(\hbar^2 k^2/2m - e\phi(\mathbf{r}) - \mu)} + 1}.$$

Vastaavasti tasainen häiriötön tiheys on vakio

$$n_0(\mu) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{e^{\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu)} + 1}.$$

Nähdään, että $n(\mathbf{r})$ voidaan kirjoittaa vakiotiheyden $n_0(\mu)$ avulla, kuten

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mu + e\phi(\mathbf{r})).$$

Indusoitunut varaustiheys on siten

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e[n_0(\mu + e\phi(\mathbf{r})) - n_0(\mu)].$$

Olettaen että ϕ on kyllin pieni, voimme kehittää tämän Taylorin sarjaksi

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \phi(\mathbf{r}).$$

Vertaamalla vasteen $\chi(\mathbf{q})$ määrittelevään lausekkeeseen

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q})$$

saadaan vastefunktioksi

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}$$

aaltovektorista $\mathbf{q}$ riippumaton vakio. Dielektrisyysvakio tulee olemaan

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu}.$$

Kun määritellään *Thomas-Fermi aaltovektori* k_0 siten, että

$$k_0^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu},$$

saadaan dielektrisyysvakio muotoon

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2}.$$

Tarkastellaan ulkoista pisteverausta Q . Vastaava ulkoinen potentiaali on

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r},$$

tai Fourier-muunnettuna

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2}.$$

Kokonaispotentiaali on nyt

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2}.$$

Tämän käänteismuunnoksena saadaan

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r}.$$

Kokonaispotentiaali $\phi(\mathbf{r})$ käyttäytyy siis lyhyillä etäisyyksillä kuten Coulombin potentiaali, mutta kuolee pois nopeasti etäisyyksillä, jotka ovat suurempia kuin $1/k_0$. Tämän muotoista potentiaalia sanotaan *varjostetuksi Coulombin potentiaaliksi*.

Estimoidaksemme aaltovektoria k_0 tarvitsemme osittaisderivaatan $\partial n_0 / \partial \mu$. Vakiotiheys voidaan kirjoittaa muotoon

$$n_0(\mu) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}),$$

missä $g(\mathcal{E})$ on tilatiheys

$$g(\mathcal{E}) = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{n}{\mathcal{E}_F} \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_F} \right)^{1/2}, & \mathcal{E} > 0 \\ 0, & \mathcal{E} < 0. \end{cases}$$

Jos nyt on voimassa $T \ll T_F$, niin Fermi-funktio $f(\mathcal{E})$ redusoituu askelfunktioksi $\theta(\mu - \mathcal{E})$ ja kemiallinen potentiaali on $\mu = \mathcal{E}_F$. Nähdään siis, että

$$\frac{\partial n_0}{\partial \mu} = g(\mathcal{E}_F) = \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2}.$$

Tällöin on

$$\frac{k_0^2}{k_F^2} = \frac{4}{\pi} \frac{me^2}{\hbar^2 k_F} = \left(\frac{16}{3\pi^2} \right)^{2/3} \left(\frac{r_s}{a_0} \right),$$

josta saadaan aaltovektorille k_0 lauseke

$$k_0 = 0.815 k_F \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{1/2} = \frac{2.95}{(r_s/a_0)^{1/2}} \text{Å}^{-1}.$$

Koska metalleilla r_s/a_0 on välillä $2 \sim 6$, häiriöt varjostuvat etäisyyksillä, jotka ovat kiteen atomien välimatkan suuruusluokkaa.

Lindhardin teoria

Palataan Schrödingerin yhtälöön (**)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

Vastefunktio $\chi(\mathbf{q})$ määritelmänsä

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q})$$

mukaan kertoo, millainen on indusoituneen varaustiheyden *lineaarinen* riippuvuus kokonaispotentiaalista ϕ . Koska tiheys puolestaan saadaan yksihiukkasaaltofunktioista, riittää että aaltofunktioissa otetaan huomioon vain lineaarinen riippuvuus potentiaalista ϕ . Ratkaistaan yo. Schrödingerin yhtälö korjaamalla häiriöttömän ($\phi(\mathbf{r}) = 0$) yhtälön ratkaisuja kertalukuun ϕ saakka tavanomaisella häiriölaskulla. Lopputuloksena saadaan

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{f_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}}}{\frac{\hbar^2}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}.$$

Tässä $f_{\mathbf{k}}$ tarkoittaa tasapainojakaamaa

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu)} + 1}.$$

Jos $\mathbf{q}$ on pieni verrattuna aaltovektoriin k_F , voidaan vastefunktion lausekkeen integrandin osoittajassa kehittää termit sarjaksi

$$f_{\mathbf{k} \pm \frac{1}{2}\mathbf{q}} = f_{\mathbf{k}} \pm \frac{\hbar^2}{2} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mu} + \mathcal{O}(q^2).$$

Saatava integraali voidaan laskea suljetussa muodossa lämpötilassa $T = 0$, jolloin saadaan

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \left(\frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2} \right) \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right].$$

Tässä $x = q/2k_F$. Kun $x = 0$, saadaan Thomas-Fermin tulos. Pisteessä $q = 2k_F$ ($x = 1$) ei $\chi(\mathbf{q})$, eikä siis myöskään $\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - 4\pi\chi/q^2$, ole analyyttinen. Tästä johtuen varjostettu potentiaali ϕ käyttäytyy suurilla etäisyyksillä, kuten

$$\phi(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{r^3} \cos 2k_F r.$$

Tiheysfunktionaalimenetelmä

Käytännössä Hartree-Fock-tyyppisten yhtälöiden tarkka ratkaisu epähomogeenisissa systeemeissä käy mahdottomaksi termodynaamisella rajalla. Tällä rajalla relevantti systeemin perustilassa olevia elektroneja kuvaava suure on niiden lukumäärätiheys

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \\ &= N \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N [\Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \\ &\quad \times \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)], \end{aligned}$$

missä $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ on perustilan (antisymmetrinen) aaltofunktio. Itse asiassa sen sijaan että yrittäisimme ratkaista Schrödingerin yhtälöstä tai sen johdannaisista aaltofunktiota, voisimme yrittää formuloida teorian suoraan tiheyden $n(\mathbf{r})$ laskemiseksi. Osoittautuu nimittäin, että perustilan tiheys määrää täysin perustilan ominaisuudet, mm. sen aaltofunktion. Elektroneja kuvaava monen hiukkasen Hamilton on yleisesti muotoa

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) \\ &= T + U_{ee} + U, \end{aligned}$$

missä T on kineettinen energia, U_{ee} elektronien keskinäistä vuorovaikutusta kuvaava termi ja U ionien, epäpuhtauksien, yms. aiheuttama ulkoinen potentiaali. Huomaamme, että

- termit T ja U_{ee} ovat universaaleja eli riippuvat ainoastaan elektronien lukumäärästä ja ovat niin ollen määrättävissä kun tunnetaan elektronien lukumäärätiheys $n(\mathbf{r})$ (ja tilavuus),
- ulkoinen potentiaali U sen sijaan riippuu myös systeemin spesifisistä ominaisuuksista kuten hilarakenteesta, epäpuhtauksista, jne.

Näemme siis, että erilaisten systeemien Hamiltonit eroavat toisistaan ainoastaan ulkoisen potentiaalin osalta. Näytämme nyt, että

Perustilan tiheys $n(\mathbf{r})$ määrää additiivista vakiota lukuunottamatta yksikäsitteisesti elektronien tunteman ulkoisen potentiaalin U (Hohenberg ja Kohn, 1964).

Tod. Oletetaan, että on olemassa kaksi samaan tiheyteen $n(\mathbf{r})$ johtavaa potentiaalia $U_1(\mathbf{r})$ ja $U_2(\mathbf{r})$. Olkoot H_1 ja H_2 näitä potentiaaleja vastaavat Hamiltonin operaattorit

sekä Ψ_1 ja Ψ_2 vastaavat perustilat. Yksinkertaisuuden vuoksi oletamme tässä, että molemmat perustilat ovat degeneroitumattomia. Jos nyt tilat Ψ_1 ja Ψ_2 ovat samoja, ts.

$$\begin{aligned} H_1 \Psi_1 &= E_1 \Psi_1 \\ H_2 \Psi_1 &= E_2 \Psi_1, \end{aligned}$$

niin saamme

$$(H_1 - H_2) \Psi_1 = (U_1 - U_2) \Psi_1 = (E_1 - E_2) \Psi_1$$

eli

$$U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r}) = E_1 - E_2 = \text{vakio},$$

joten potentiaalit eroavat toisistaan vain additiivisella vakiolla.

Oletetaan nyt, että potentiaalit eroavat aidosti toisistaan, ts.

$$U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r}) \neq \text{vakio}.$$

Tällöin siis myös tiloille on voimassa

$$\Psi_1 \neq \Psi_2.$$

Koka nyt Ψ_2 ei ole Hamiltonin H_1 perustila, meillä on

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle,$$

mistä edelleen näemme, että

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \langle \Psi_2 | U_1 - U_2 | \Psi_2 \rangle. \end{aligned}$$

Viimeisen lausekkeen jälkimmäinen termi on muotoa

$$\begin{aligned} \langle \Psi | f | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N [\Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) f(\mathbf{r}_i) \\ &\quad \times \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)]. \end{aligned}$$

Aaltofunktioiden antisymmetrisyydestä johtuen muuttujien $\mathbf{r}_1$ ja $\mathbf{r}_i$ yhtäaikainen vaihto niissä säilyttää integrandin ennallaan. Vaihtamalla nyt integrointimuuttujat $\mathbf{r}_1$ ja $\mathbf{r}_i$ keskenään saamme

$$\begin{aligned} \langle \Psi | f | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 f(\mathbf{r}_1) \\ &\quad \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N [\Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &\quad \times \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)] \\ &= N \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Näemme siis, että perustilojen energiat toteuttavat epäyhtälön

$$E_1 < E_2 + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r})].$$

Toistamalla tämä päättely Hamiltonille H_2 saamme vastaavasti epäyhtälön

$$E_2 < E_1 + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})[U_2(\mathbf{r}) - U_1(\mathbf{r})],$$

sillä oletuksen mukaan molemmat ulkoiset potentiaalit johtavat samaan tiheyteen $n(\mathbf{r})$.

Laskemalla epäyhtälöt puolittain yhteen saamme

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2,$$

mikä on ilmeisestikin ristiriitaista. Oletuksemme kahden eri potentiaalin yhteisestä perustilan tiheydestä on siis väärä eli Hohenbergin ja Kohnin väite on oikea.

Oletetaan, että tunnemme materiaalin elektronitiheyden $n(\mathbf{r})$. Koska

- elektronisysteemin kineettinen ja vuorovaikutusenergia ovat universaaleja tiheydestä riippuvia funktioita $T[n]$ ja $U_{ee}[n]$ ja
- Hohenbergin ja Kohnin lauseen perusteella perustilan tiheys määrää yksikäsitteisesti (additiivista vakiota lukuunottamatta) ulkoisen potentiaalin, ts. myös potentiaalin $U(\mathbf{r})$ voidaan ajatella olevan tiheyden funktio $U[n]$,

voimme itse asiassa kirjoittaa systeemin koko Hamiltonin H ja siten myös koko energian E tiheyden funktionaalina

$$E[n] = T[n] + U[n] + U_{ee}[n].$$

Oletetaan nyt, että tunnemme *tiheysfunktioalan* $E[n]$. Kun Hamiltonin H perustila on Ψ_0 ja n_0 siihen liittyvä tiheys, niin tiheysfunktioalan $E[n]$ määritelmän mukaan perustilan energia on $E[n_0]$, ts.

$$H\Psi_0 = E[n_0]\Psi_0.$$

Tällöin

- perustila Ψ_0 minimoi odotusarvon $\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$,
- jos n_1 on mikä tahansa muu tiheys, niin siihen liittyy Hohenbergin ja Kohnin lauseen mukaan jokin toinen Hamiltonista H poikkeava Hamilton H_1 , jonka perustila Ψ_1 poikkeaa todellisesta perustilasta Ψ_0 ,
- joten

$$E[n_0] = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle = E[n_1]$$

eli *perustilan tiheys $n(\mathbf{r})$ minimoi tiheysfunktioalan $E[n]$* .

Kun määritellään

$$F_{\text{HK}}[n] = T[n] + U_{ee}[n]$$

voimme kirjoittaa tiheysfunktioalan eksplisiittisesti muotoon

$$E[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})U(\mathbf{r}) + F_{\text{HK}}[n].$$

Funktio $F_{\text{HK}}[n]$

- ei riipu ulkoisesta potentiaalista $U(\mathbf{r})$,
- on sama universaali funktio kaikille systeemeille, joiden tiheys on $n(\mathbf{r})$.

Jos siis tuntuu, että sen, voisimme ratkaista kaikki monen kappaleen ongelmat kaikilla mahdollisilla ulkoisilla potentiaaleilla U .

Edellä oletimme

- systeemin perustila olevan degeneroitumaton ja
- implisittisesti jokaista (kuviteltavissa olevaa) tiheyttä vastaten olevan olemassa ulkoisen potentiaalin.

Luovutaan nyt näistä oletuksista ja tarkastellaan mielivaltaista tiheyttä $n(\mathbf{r})$. Käytetään merkintää $\Psi \rightarrow n$ tarkoittamaan sitä, että aaltofunktioon Ψ liittyy tiheys n . Määritellään nyt funktio $F[n]$ odotusarvon $\langle \Psi | T + U_{ee} | \Psi \rangle$ miniminä yli tällaisten aaltofunktioiden, ts.

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U_{ee} | \Psi \rangle.$$

Tämä raja-arvo on hyvin määritelty, sillä (kuten voidaan osoittaa) aaltofunktioiden $\Psi \rightarrow n$ joukko ei ole tyhjä. Tämä määritelmä ei myöskään riipu lainkaan siitä, onko olemassa tiheyteen n liittyvää ulkoista potentiaalia. Perustilan energia E_0 löydetään esim.

minimointiprobleeman $\min_{\Psi} \langle \Psi | T + U + U_{ee} | \Psi \rangle$ ratkaisuna. Voimme jakaa tämän probleeman osiin, kuten

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | T + U + U_{ee} | \Psi \rangle \\ &= \min_n \left[\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U + U_{ee} | \Psi \rangle \right] \\ &= \min_n \left[\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U_{ee} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right] \\ &= \min_n \left[F[n] + \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right] \\ &= \min_n E[n]. \end{aligned}$$

Tiheysfunktio $E[n]$ on siis hyvin määritelty riippumatta siitä, onko

- perustila degeneroitunut vai ei,
- liittyykö tiheyteen ulkoista potentiaalia vai ei,

ja perustilan energia on aina energiefunktioalan minimi.

Thomas-Fermi-tiheysfunktioaliteoria

Yksinkertaisin approksimaatio tiheysfunktioalille saadaan

- kirjoittamalla tasaisesti jakautuneen elektronikaasun energia tiheyden funktiona ja
- soveltamalla tätä lauseketta ulkoisten kenttien aiheuttamaan vaihtelevaan paikalliseen tiheyteen.

Lasketaan ensin homogeenisen elektronikaasun kineettinen kokonaisenergia T :

$$\begin{aligned} T &= V \int_{k < k_F} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V \frac{\hbar^2}{2m\pi^2} \int_{k < k_F} dk k^4 \\ &= V \frac{\hbar^2 k_F^5}{2m5\pi^2} = V \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}, \end{aligned}$$

missä olemme käyttäneet relaatiota

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}.$$

Käsitellään vuorovaikutusenergia Hartree-Fock-mallin mukaisesti. Koska elektronitiheys on nyt vaihteleva, eivät ionipotentiaali U^{ion} ja vuorovaikutuksen suoratermi U^{el} enää kumoa toisiaan eksaktisti. Joudumme siis ottamaan energiaan mukaan myös termin

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \\ = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2 n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned}$$

Vaihtotermille laskimme jo vapaiden elektronien tapauksessa lausekkeen

$$E^x = -N \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} = -V \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 n^{4/3}.$$

Thomas-Fermi-teorian mukaisesti käytämme näitä lausekkeitä, vaikka tiheys ei olisikaan enää vakio. Kineettinen kokonaisenergia vaihtelevassa tiheydessä $n(\mathbf{r})$ on tällöin

$$T[n] = \int d\mathbf{r} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}(\mathbf{r})$$

ja vaihtoenergia

$$E^x[n] = - \int d\mathbf{r} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 n^{4/3}(\mathbf{r}).$$

Kokonaisuudessaan energiafunktioaali on nyt

$$\begin{aligned} E[n] &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} n^{5/3}(\mathbf{r}) \\ &+ \int d\mathbf{r} U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2 n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &- \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 \int d\mathbf{r} n^{4/3}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Tiheysfunktioaaliteorian mukaisesti perustilan energia ja tiheys määräytyvät energiafunktioaalin minimistä. Varioimme siis funktioaalia $E[n]$ tiheyden $n(\mathbf{r})$ suhteen. Määrittelemme *funktioaalisen derivaatan* $\delta E[n]/\delta n$ siten, että

$$\delta E[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}),$$

missä $\delta n(\mathbf{r})$ on funktion $n(\mathbf{r})$ infinitesimaalinen variaatio. Suoraviivainen lasku näyttää, että energian funktioaalinen derivaatta on

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta n} &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \\ &+ e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 n^{1/3}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Huomioidaan hiukkasluvun $N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})$ vakioisuus energian minimoinnissa lisäämällä siihen termi $\lambda(N - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}))$, missä λ on Lagrangen kerroin. Minimiehto on silloin

$$\frac{\delta E}{\delta n} - \lambda = 0.$$

Toisaalta, koska kemiallinen potentiaali on määritelmän mukaan $\mu = \delta E/\delta n$, on minimointiprobleeman Lagrangen kerroin identifioitavissa kemialliseksi potentiaaliksi. Funktioaalin minimissä toteuttaa tiheys siis *Thomas-Fermi-yhtälön*

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \\ + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 n^{1/3}(\mathbf{r}) = \mu, \end{aligned}$$

josta perustilan tiheys $n(\mathbf{r})$ on ratkaistavissa. Thomas-Fermi-teoria toimii kohtuullisella tarkkuudella vain tapauksissa, missä elektronitiheys on likimain vakio.

Kohn-Sham-yhtälö

Kokemus on osoittanut, että

- Hartree-Fock-lasku antaa useimmissa tapauksissa riittävän tarkan lähtökohdan kiinteiden aineiden ominaisuuksien selvittämiseen,
- Hartree-Fock-lasku on varsin työläs,
- Thomas-Fermi-yhtälö on epätarkka,
- Thomas-Fermi-yhtälön numeerinen ratkaisu on nopea.

Siksipä Kohn ja Sham risteyttivät molemmat menetelmät saadakseen aikaan riittävän tarkan mutta silti numeerisesti kohtuullisen menetelmän. Thomas-Fermi-mallin heikkous voidaan jäljittää sen kineettisen energian lausekkeeseen

$$T[n] = \int d\mathbf{r} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}(\mathbf{r})$$

sillä

- se huomioi kyllä korrektisti Paulin kieltoäännön eli tiheyden kasvaessa elektronit joutuvat korkeammille energiatiloille eli energia T kasvaa, mutta
- se ei huomioi sitä, että kineettiseen energiaan vaikuttavat huomattavasti myös aaltofunktioiden gradientit, sillä korrekti kineettinen energia on

$$T[n] = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \psi_i)^2.$$

Kohn ja Sham korvasivat Thomas-Fermi-mallin kineettisen energian korrektilla kineettisellä energialla ja ilmaisivat tiheyden aaltofunktioiden avulla muodossa

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Kun näin saatu kokonaisenergia minimoidaan varioimalla aaltofunktion ψ_i^* suhteen päädytään Kohnin ja Shammin yhtälöön

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) \\ & + \left[U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E^x(n)}{\delta n} \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ & = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Vaihtoenergiafunktionaaliksi $E^x[n]$ on olemassa lukuisia ehdotelmia. Yksi näistä on Thomas-Fermi-teoriassakin käytetty muoto

$$E^x[n] = - \int d\mathbf{r} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 n^{4/3}(\mathbf{r}),$$

joka johtaa Kohn-Sham-yhtälöön

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + \left[U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right. \\ & \quad \left. - e^2 \left(\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned}$$