Kondenzált anyagok Fizikája

Kölcsönható elektronok

István Groma

ELTE

December 11, 2024

Schrödinger egyenlet

$$H\psi = E\psi$$

Tekintsük

$$< \psi H \psi >= \int \psi^* H \psi dV$$

Minimum ψ^* szerint a $\int \psi^* \psi dV = 1$ mellékfeltétellel
Lagrangian multiplikátor hozzáadásával

$$\mathcal{L} = \int \psi^* H \psi dV - E \left(\int \psi^* \psi dV - 1 \right)$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi^*} = H\psi - E\psi = 0$$

Sok elektron rendszerre

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_R \frac{Ze}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r} j|}$$

Hartree közelítés

Tekintsük

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots$$

A hullámfüggvények ortogonálisak

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})dV = \delta_{ij}$$

A funkcionál

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} &= \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)dV_1 dV_2 \dots \\
&= \sum_{i=1}^{N} \int \left(\psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_R \frac{Ze}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \right) \psi_i(\vec{r}_i) \right) dV_i \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \int \left(\psi_i^*(\vec{r}_i)\psi_j^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}j|} \psi_i(\vec{r}_i)\psi_j(\vec{r}_j) dV_i dV_j \right) \\
&- \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})dV - \delta_{ij} \right)
\end{aligned}$$

Hartree közelítés

Minimum feltétel

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} = 0$$

1 részecske Schrödinger egyenlet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) + V(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$$

ahol

$$V(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + V_e(\vec{r})$$

$$V_{ion}(\vec{r}) = -2e^2\sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|}$$

$$V_e = -e\int \frac{n(\vec{r}')}{|r-r'|}dV'$$

ahol $n(\vec{r})$ az 1 részecske elektron sűrűség

$$n(\vec{r}) = \sum_i \psi_i(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r})$$

Pauli kizárási elv - Slater determináns

Elektronokra

$$\psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_a, \dots \vec{r}_b, \dots \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_b, \dots \vec{r}_a, \dots \vec{r}_N)$$

Slater determináns

$$\psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1), & \psi_2(\vec{r}_1), & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2), & \psi_2(\vec{r}_2), & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & & & \\ \psi_1(\vec{r}_N), & \psi_2(\vec{r}_N), & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Behelyettesítve, Hartee-Fock kötelítés

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_e\psi_i(\vec{r}) - \underbrace{\sum_j \delta_{\sigma_i,\sigma_j} \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|}\psi_j(\vec{r})dV'}_{\text{Exchange tag}} = \epsilon_i\psi_i(\vec{r})$$

Másodkvantálás

Tekintsünk egy teljes rendszert $\psi_p(\vec{r})$. A hullámfüggvény

$$\psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\vec{r}_1), & \psi_{p_2}(\vec{r}_1), & \dots & \psi_{p_N}(\vec{r}_1) \\ \psi_{p_1}(\vec{r}_2), & \psi_{p_2}(\vec{r}_2), & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & & & \\ \psi_{p_1}(\vec{r}_N), & \psi_{p_2}(\vec{r}_N), & \dots & \psi_{p_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

ahol $p_1 < p_2 < \dots < p_N$

Az állapot megadható $\Phi(n_1, n_2, \dots, t)$ (Fock states)
elektronokra $n_i = 0$ or $n_i = 1$
1 elektron operátorra $f(\vec{r}_j)$

$$< \dots, 1_i, \dots, 0_k, \dots | \hat{f}(\vec{r}_j) | \dots, 0_i, \dots, 1_k, \dots >= (-1)^{\sum(i+1,k-1)} f_{ik}$$

ahol

$$\sum(k, l) = \sum_{n=k}^{l} n_n$$

Másodkvantálás

Keltő eltüntető operátor

$$\hat{c}_i^+|n_1, n_2, \ldots n_i \ldots > \;=\; (-1)^{\sum(1,i-1)}(1-n_i)|n_1, n_2 \ldots (1-n_i) \ldots >$$
$$\hat{c}_i|n_1, n_2, \ldots n_i \ldots > \;=\; (-1)^{\sum(1,i-1)}(n_i)|n_1, n_2 \ldots (1-n_i) \ldots >$$

ahol $\sum(k,l) = \sum_{n=k}^{l} n_n$

Másodkvantálás

Keltő eltüntető operátor

$$\begin{aligned}
\hat{c}_i^+|n_1,n_2,\dots n_i\dots> &= (-1)^{\sum(1,i-1)}(1-n_i)|n_1,n_2\dots(1-n_i)\dots> \\
\hat{c}_i|n_1,n_2,\dots n_i\dots> &= (-1)^{\sum(1,i-1)}(n_i)|n_1,n_2\dots(1-n_i)\dots>
\end{aligned}$$

ahol $\sum(k,l)=\sum_{n=k}^{l} n_n$

$$\hat{c}_i^+|n_1,n_2,\dots n_i\dots> \rightarrow \begin{vmatrix}
\psi_{p_i}(\vec{r}_1), & \psi_{p_1}(\vec{r}_1), & \psi_{p_2}(\vec{r}_1), & \dots & \psi_{p_N}(\vec{r}_1) \\
\psi_{p_i}(\vec{r}_2), & \psi_{p_1}(\vec{r}_2), & \psi_{p_2}(\vec{r}_2), & \dots & \psi_{N}(\vec{r}_2) \\
\vdots & & & & \\
\psi_{p_i}(\vec{r}_N), & \psi_{p_1}(\vec{r}_N), & \psi_{p_2}(\vec{r}_N), & \dots & \psi_{p_N}(\vec{r}_N) \\
\psi_{p_i}(\vec{r}_{N+1}), & \psi_{p_1}(\vec{r}_{N+1}), & \psi_{p_2}(\vec{r}_{N+1}), & \dots & \psi_{p_N}(\vec{r}_{N+1})
\end{vmatrix}$$

Keltő eltüntető operátor

$$\hat{c}_i^+|n_1, n_2, \ldots n_i \ldots > \;=\; (-1)^{\sum(1,i-1)}(1-n_i)|n_1, n_2 \ldots (1-n_i) \ldots >$$
$$\hat{c}_i|n_1, n_2, \ldots n_i \ldots > \;=\; (-1)^{\sum(1,i-1)}(n_i)|n_1, n_2 \ldots (1-n_i) \ldots >$$

ahol $\sum(k,l) = \sum_{n=k}^{l} n_n$

$$\hat{c}_i^+|n_1, n_2, \ldots n_i > \to (-1)^k \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\vec{r}_1), & \psi_{p_2}(\vec{r}_1), & \ldots & \psi_{p_i}(\vec{r}_1), & \ldots & \psi_{p_N}(\vec{r}_1) \\ \psi_{p_1}(\vec{r}_2), & \psi_{p_2}(\vec{r}_2), & \ldots & \psi_{p_i}(\vec{r}_2), & \ldots & \psi_{N}(\vec{r}_2) \\ \vdots & & & & & \\ \psi_{p_1}(\vec{r}_N), & \psi_{p_2}(\vec{r}_N), & \ldots & \psi_{p_i}(\vec{r}_N), & \ldots & \psi_{p_N}(\vec{r}_N) \\ \psi_{p_1}(\vec{r}_{N+1}), & \psi_{p_2}(\vec{r}_{N+1}), & \ldots & \psi_{p_i}(\vec{r}_{N+1}), & \ldots & \psi_{p_N}(\vec{r}_{N+1}) \end{vmatrix}$$

Adódik, hogy

$$\hat{c}_i\hat{c}_j^+ + \hat{c}_j^+\hat{c}_i = \delta_{ij}$$

és

$$\hat{c}_i\hat{c}_j + \hat{c}_j\hat{c}_i = 0 \quad \hat{c}_i^+\hat{c}_j^+ + \hat{c}_j^+\hat{c}_i^+ = 0$$

Bevezetjük a

$$\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \psi_i((\vec{r})\hat{c}_i$$
$$\hat{\psi}^+(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*((\vec{r})\hat{c}_i^+$$

A Hamilton operátor

$$H = T + V + U$$
$$T = \frac{1}{2}\int \nabla\hat{\psi}^*(\vec{r})\nabla\hat{\psi}(\vec{r})dV$$
$$V = \int v(\vec{r})\hat{\psi}^*(\vec{r})\hat{\psi}(\vec{r})dV$$
$$U = \frac{1}{2}\int \frac{1}{|r-r'|}\hat{\psi}^*(\vec{r})\hat{\psi}^*(\vec{r}')\hat{\psi}(\vec{r}')\hat{\psi}(\vec{r})dVdV'$$

Kohn, Hohenberg (1964)

1 részecske sűrűség

$$n(\vec{r}) = \int \psi_0(r, \ldots, r_N)\psi_0^*(r, \ldots, r_N)dr_2 \ldots dr_N$$

Másodkvantált alak

$$n(\vec{r}) = (\phi, \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})\phi)$$

nyilván

$$n(v)$$

Kohn, Hohenberg

$$n \leftrightarrow v$$

kölcsönösen egyértelmű!