

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αιέν Αριστεύειν

Με την παρουσίαση και του δευτέρου τόμου της Υπολογιστικής Φυσικής, ολοκληρώνω μια συστηματική και επίπονη προσπάθεια παρουσίασης με απλουστευμένα παραδείγματα, των βασικών υπολογιστικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται στην σύγχρονη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης (ατόμων, μορίων, υγρών και στερεών). Στόχος μου είναι να βοηθήσω τους σπουδαστές και ερευνητές των Ελληνικών Πανεπιστημίων και Ερευνητικών Κέντρων, αφ' ενός μεν να κατανοήσουν την ευρύτητα των εφαρμογών των υπολογιστικών τεχνικών, αφ' ετέρου δε να εμβαθύνουν στις λεπτομέρειες των αριθμητικών μεθόδων έτσι ώστε να είναι σε θέση να τις προσαρμόσουν στις απαιτήσεις των προγραμμάτων τους. Συγχρόνως δε, προσπαθώ να διατηρήσω 'εν εγρηγόρσει' τον ενασχολούμενο με την Υπολογιστική Φυσική οχετικά με την ανάγκη αξιολόγησης των αριθμητικών αποτελεσμάτων και σύγκρισής των με το πείραμα.

Σε αντίθεση με τον πρώτο τόμο, όπου επικεντρώσαμε την προσοχή μας σε παραδείγματα για τα οποία η εξίσωση του Schrodinger μπορούσε να επιλυθεί με ανάπτυξη των κυματοσυναρτήσεων σε ένα πεπερασμένο σύνολο βασικών συναρτήσεων, στον δεύτερο τόμο επικεντρώνουμε την προσοχή μας σε μεθόδους άμεσης αριθμητικής ολοκλήρωσης της εξίσωσης του Schrodinger τις οποίες και παρουσιάζουμε με απλά παραδείγματα και σε σχέση με τις κλασικές αριθμητικές μέθοδες επίλυσης των συγχρόνων προβλημάτων της Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης.

Με κεντρικό σημείο αναφοράς τις τρεις βασικές αφετηρίες της σύγχρονης θεωρίας, δηλαδή την ακριβή μέθοδο των Hartree και Fock, την θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας και την θεωρία των συναρτήσεων Green, προσπάθησα να παρουσιάσω απλουστευμένα δείγματα υπολογιστικών τεχνικών όπως αυτές συναντώνται στα προβλήματα της σύγχρονης έρευνας, όπως το πρόβλημα της επιφάνειας, ο υπολογισμός της ηλεκτρονιακής δομής ενός στερεού, η οπουδία των μεταλλικών ή μη μειγμάτων. οι μέθοδες εμβύθισης (embedding), το πρότυπο Hubbard, κ.λ.π. Δεν ισχυρίζομαι ότι έχω εξαντλήσει την βασική θεματολογία. Υπάρχουν μεγάλα περιθώρια συμπλήρωσης και βελτίωσης των θεμάτων που επιλέ-

~~Ξαφρ.~~ Έχω την πεποίθηση όμως, ότι τα δύο μας βιβλία της Υπολογιστικής Φυσικής μπορούν να αποτελέσουν ένα χρήσιμο οδηγό αναφοράς για την διδασκαλία του νέου πανεπιστημιακού μαθήματος της Υπολογιστικής Φυσικής.

Με τα υπάρχοντα προγράμματα σπουδών, θεωρώ ότι οι δυνατότητες σοβαρής ενασχόλησης του προπτυχιακού και μεταπτυχιακού φοιτητή/ φοιτητριάς των Φυσικών ή Χημικών τμημάτων των πανεπιστημίων μας με τις υπολογιστικές τεχνικές είναι αρκετά περιορισμένη, εκτός και εάν, παράλληλα με το μάθημα της Υπολογιστικής Φυσικής ή/και Χημείας, ο φοιτητής/η φοιτήτρια συμπληρώνει τις βασικές του/της γνώσεις με μαθήματα Αριθμητικής Ανάλυσης. Βασισμένος στην πολύχρονη εμπειρία μου, τόσο από την έρευνα όσο και από την διδασκαλία της Υπολογιστικής Φυσικής, έχω την πεποίθηση ότι οι λεπτομέρειες της αριθμητικής ανάλυσης μπορούν να διδαχθούν σε δεύτερο στάδιο και θεωρώ βασικότερη την ανάγκη κατά το πρώτο στάδιο να εξοικειωθεί ο φοιτητής με τις υπάρχουσες θεωρίες και με την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των διαφόρων υπολογιστικών μεθόδων και προτύπων. Αυτή ακριβώς την φιλοσοφία ακολουθήσαμε τόσο στον διαχωρισμό της ύλης του πρώτου και δεύτερου τόμου, όσο και κατά την ανάπτυξη των θεμάτων που επιλέξαμε για συζήτηση. Πολλές από τις λεπτομέρειες που παραλείπουμε από το θεωρητικό μέρος κάθε κεφαλαίου, έχουν συμπεριληφθεί σ' ένα μεγάλο αριθμό ασκήσεων και εφαρμογών (προγραμμάτων) που συμπληρώνουν το κάθε κεφάλαιο και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι του. Συνιστάται η επίλυση των ασκήσεων και η εκτέλεση των προγραμμάτων για την εμπέδωση της ύλης του αντιστοίχου κεφαλαίου.

Θέλω να πιστεύω, ότι η ολοκλήρωση των δύο συγραμμάτων μου της Υπολογιστικής Φυσικής θα αποβεί ένα χρήσιμο βοήθημα και θα καλύψει ένα κενό της βιβλιογραφίας για ένα πανεπιστημιακό μάθημα το οποίο αρχίσαμε να θεμελιώνουμε με υπομονή τα τελευταία χρόνια και στη πατρίδα μας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ

Η θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory)

Δεν θάτανε υπερβολή να ισχυριστούμε ότι η μεγάλη πρόοδος που επετεύχθηκε τα τελευταία χρόνια (δεκαετίες του 70 και 80) στη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης οφείλεται στη θεμελίωσή της πάνω στις αρχές της θεωρίας του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας, (ΣΗΠ), (Density Functional Theory). Και τούτο γιατί, εκτός από μερικές εξαιρέσεις, όπως για τα άτομα και τα μικρά μόρια όπου η Θεωρητική Χημεία επέτυχε ακριβείς ποσοτικές μελέτες, η θεωρία του ΣΗΠ είναι η μόνη που επιτρέπει όχι μόνο την ποιοτική αλλά πολύ περισσότερο την ποσοτική μελέτη φαινομένων που σχετίζονται με τα άτομα, τα μόρια και τα στερεά.

Η θεωρία του ΣΗΠ είναι μια θεωρία υπό εξέλιξη σήμερα. Στο κεφάλαιο αυτό, θα αναφέρουμε μόνο τις βασικές αρχές της. Για λεπτομερέστερη μελέτη, ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στις δημοσιεύσεις που αναφέρουμε πιο κάτω. Ειδικότερα, στο κεφάλαιο αυτό, θα αναπτύξουμε δύο θεμελιώδεις προσεγγίσεις της θεωρίας του ΣΗΠ : την προσέγγιση της Τοπικής Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (ΤΗΠ) (Local Density Approximation - LDA) και την Γενικευμένη Προσέγγιση της Απόκλισης (ΓΠΑ) της πυκνότητας (Generalized Gradient Approximation - GGA). Πιο πολύ θα μας απασχολήσει στο κεφάλαιο αυτό η προσέγγιση της Τοπικής Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας, που χρησιμοποιείται ευρύτατα σήμερα στους περισσότερους υπολογισμούς της Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης. Ήδη έχουμε αναφερθεί στην προσέγγιση της ΤΗΠ στην §2.9 . Σε τούτο το κεφάλαιο θα επαναλάβουμε λίγο εκτενέστερα και με περισσότερες τεχνικές λεπτομέρειες την μεθοδολογία αυτή μιά και αποτελεί τον πυρήνα των μεθοδολογιών που περιγράφονται στο βιβλίο αυτό. Συγχρόνως όμως δίδουμε μια σύντομη αξιολόγηση των μέχρι τούδε αποτελεσμάτων εφαρμογής της θεωρίας του ΣΗΠ και αναφέρουμε την αντιπροσωπευτική βιβλιογραφία για τις βασικότερες εφαρμογές της προσέγγισης της ΤΗΠ έτσι ώστε ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης να διευκολυνθεί στην αταξήτιση λεπτομερέστερης περιγραφής.

- Για περαιτέρω μελέτη :
- P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev. **136**, B864 (1964)
 - W.Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev. **140**, A1133 (1965)
 - L.J.Sham and W.Kohn, Phys.Rev. **145**, 561 (1966)
 - A.R.Williams and U. von Barth, 'Applications of Density Functional Theory to Atoms Molecules and Solids', in the book : 'Theory of Inhomogeneous Electron Gas', edited by S. Lundqvist and N.H. March, Physics of Solids and Liquids Series, Plenum (1983)
 - A. K. Rajagopal, in 'Advances in Chemical Physics', edited by I. Prigogine and S.A. Rice. **41**, 59. Wiley, New York (1980)
 - M.Levy, Proc.Natl.Acad.Sci. USA. **76**, 6062 (1979).

8.1 ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ

Δύο είναι τα βασικά θεωρήματα στα οποία βασίζεται η θεωρία του ΣΗΠ και τα οποία αναγάγουν την πυκνότητα των ηλεκτρονίων, $n(\mathbf{r})$, σαν τη βασική παράμετρο για την περιγραφή ενός πολυσωματιδιακού συστήματος.

Θεώρημα 1ο : Η ολική ενέργεια, $E[n]$, της βασικής καταστάσεως οποιουδήποτε πολυηλεκτρονικού συστήματος είναι ένα μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας, $n(\mathbf{r})$, των ηλεκτρονίων.

Το πρώτο θεώρημα έμμεσα ορίζει ότι το εξωτερικό πεδίο, $v_{ext}(\mathbf{r})$, του συστήματος είναι ένα συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μονοσήμαντα ορισμένο, (εκτός από μια προσθετική σταθερά), και ως εκ τούτου τα διάφορα ηλεκτρονιακά συστήματα διαφέρουν μόνο ως προς τα εξωτερικά πεδία τους που τα επηρεάζουν. Ετσι, αν από τις συνεισφορές στην ολική ενέργεια $E[n]$ απομονώναμε τον όρο $E_{ext}[n]$ που οφείλεται στο εξωτερικό πεδίο $v_{ext}(\mathbf{r})$, θα είχαμε :

$$E[n] = F[n] + E_{ext}[n] \quad (8.1.1a)$$

$$E_{ext}[n] = \sum_{\alpha} \int \Psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8.1.1b)$$

όπου το συναρτησιακό $F[n]$ είναι ένα παγκόσμιο συναρτησιακό που εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ και $\Psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}), \Psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ οι τελεστές πεδίου για τη δημιουργία και καταστροφή, αντίστοιχα, ενός ηλεκτρονίου στην κατάσταση α (βλέπε Παράρτημα 8Π1).

Αν με $|G\rangle$ ορίσουμε την βασική κατάσταση του συστήματος, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ ορίζεται μέσω των τελεστών πεδίου από τη σχέση,

$$n(\mathbf{r}) = \langle G | \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}') | G \rangle \quad (8.1.2)$$

Θεώρημα 2ο : Το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας, $E[n]$, έχει ένα ελάχιστο στην ενέργεια της βασικής καταστάσεως και στη σωστή φυσική ηλεκτρονιακή πυκνότητα της βασικής καταστάσεως.

Σύμφωνα με το δεύτερο θεώρημα, η φυσικώς αποδεκτή λύση είναι αυτή που ελαχιστοποιεί την ολική ενέργεια της βασικής καταστάσεως και δίδει τον σωστό αριθμό ηλεκτρονίων N :

$$N[n] = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (8.1.3)$$

Η σπουδαιότητα των θεωρημάτων αυτών έγκειται στο γεγονός ότι μας επιτρέπουν να αποδώσουμε το πολυσωματιδιακό πρόβλημα με το τυπολόγιο ενός μονοσωματιδιακού συστήματος, πληρώνοντας βέβαια το ανάλογο κενό είτε ως προς το βαθμό προσέγγισης στον προσδιορισμό του συναρτησιακού της πυκνότητας, είτε ως προς την απαίτηση αυτοσυμβιβαστής λύσεως.

Τα θεωρήματα 1 και 2 μας επιτρέπουν να αναζητήσουμε την εξίσωση καθορισμού του συναρτησιακού από την απαίτηση να έχουμε ελάχιστο της ενέργειας, το οποίο, σύμφωνα με την αρχή των μεταβολών, καθορίζεται από την σχέση :

$$\delta \left(E[n] - \lambda \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 0 \quad (8.1.4)$$

όπου λ ένας πολλαπλασιαστής του Lagrange.

Η μεταβολή $\delta G[n]$ ενός συναρτησιακού $G[n]$ ορίζεται από τη σχέση

$$\delta G[n] = \int \frac{\delta G}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8.1.5)$$

και η παράγωγος του συναρτησιακού, $\frac{\delta G}{\delta n(\mathbf{r})}$, από την σχέση, (βλέπε §8Π3),

$$\frac{\delta G}{\delta n(\mathbf{r})} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{G(n(\mathbf{r}') + \epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) - G(n(\mathbf{r}'))}{\epsilon} \right\} \quad (8.1.6)$$

Οι εξισώσεις (8.1.5) και (8.1.6) είναι ισοδύναμοι ορισμοί της παραγώγου του συναρτησιακού.

Θεωρούμε τις διάφορες συνεισφορές στο συναρτησιακό της ολικής ενέργειας :

(i) το συναρτησιακό της κινητικής ενέργειας, $T[n]$, το οποίο γράφεται

$$T[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \Psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8.1.7)$$

(ii) το συναρτησιακό, $E_{ext}[n]$, της ενέργειας του εξωτερικού πεδίου, που δίδεται από την εξίσ.(8.1.1b), και

(iii) το συναρτησιακό της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων, $U^{e-e}[n]$, που γράφεται ως

$$U^{e-e}[n] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \frac{\Psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \Psi_{\beta}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (8.1.8a)$$

Συνήθως, το συναρτησιακό $U_{e-e}[n]$ το διαχωρίζουμε στη συνεισφορά από τον ηλεκτροστατικό όρο, $E_H[n]$, που οφείλεται στο δυναμικό Hartree, $V_H^{e-e}(\mathbf{r})$, δηλαδή,

$$V_H^{e-e}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (8.1.8b)$$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int V_H^{e-e}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8.1.8c)$$

και στη συνεισφορά $E_{xc}[n]$ που οφείλεται στο δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης που θα συζητήσουμε πιο κάτω.

Ετσι, το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας, $E[n]$, ορίζεται από τη σχέση,

$$E[n] = T[n] + E_{xc}[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] \quad (8.1.9)$$

Οι εξισοι (8.1.1a) - (8.1.9) μας επιτρέπουν να ξαναγράψουμε την εξισο (8.1.4) ως εξής :

$$\int \delta n(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{eff}(\mathbf{r}) - \lambda \right) d\mathbf{r} = 0 \quad (8.1.10)$$

όπου,

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (8.1.11)$$

Επειδή η μεταβολή $\delta n(\mathbf{r})$ είναι αυθαίρετη, η εξισο (8.1.10) υποδηλώνει

ότι

$$\frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{eff}(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (8.1.12)$$

Αλλά, όπως οι Kohn και Sham παρατήρησαν, η εξισο (8.1.12) είναι ταυτοσημη με την αντίστοιχη εξίσωση που θα παίρναμε αν εφαρμόζαμε την θεωρία των μεταβολών σ'ένα σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων στην παρουσία του εξωτερικού πεδίου $V_{eff}(\mathbf{r})$, με

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (8.1.13)$$

όπου οι κυματοσυναρτήσεις $\Psi_i(\mathbf{r})$ είναι λύσεις της εξίσωσης του Schrodinger, (βλέπε Παράρτημα 8Π4),

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (8.1.14)$$

Αντίστοιχα, το συναρτησιακό της κινητικής ενέργειας, $T[n]$, γράφεται (χρησιμοποιώντας ατομικές μονάδες)

$$T[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8.1.15)$$

και η ολική ενέργεια, E , του συστήματος λαμβάνει την έκφραση.

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8.1.16)$$

Ετσι βλέπουμε, ότι , αν το δυναμικό $V_{eff}(\mathbf{r})$ είναι γνωστό, μπορούμε εύκολα να βρούμε τη λύση $n(\mathbf{r})$ που αντιπροσωπεύει το υπό μελέτην σύστημα. Η αδυναμία όμως της μεθοδολογίας αυτής είναι ο καθορισμός του αγνώστου συναρτησιακού $E_{xc}[n]$ της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης, που συνήθως υπολογίζεται με διάφορα προσεγγιστικά πρότυπα. Από αυτά, εξέχουσα θέση στην εξέλιξη της Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης αποτελεί το πρότυπο της προσέγγισης της Τοπικής Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (ΤΗΠ).

8.2 Η ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΤΟΠΙΚΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (ΤΗΠ)

Η προσέγγιση της Τοπικής Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (ΤΗΠ), (Local electron Density Approximation - LDA), βασίζεται στην παρατήρηση, ότι για μια συνάρτηση πυκνότητας ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$, που μεταβάλλεται πολύ λίγο στο χώρο, το συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης μπορεί να γραφεί ως

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (8.2.1)$$

όπου $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο σ' ένα ομογενές ηλεκτρονιακό αέριο πυκνότητας $n = n(\mathbf{r})$. Την ενέργεια $\varepsilon_{xc}[n]$ θεωρούμε γνωστή από την θεωρία του ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου.

Αναφέρουμε τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες εκφράσεις για την συνάρτηση $\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_{xc}(r_s(n))$, εκφρασμένες μέσω της παραμέτρου $r_s(n)$, όπου

$$r_s(n) = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (8.2.2)$$

Τυπος του Wigner (E.P.Wigner, Phys.Rev. **46**, 1002 (1934)) (σε ατομικές μονάδες) :

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_W[n] = -\frac{0.458}{r_s} - \frac{0.44}{7.8 + r_s} \quad (8.2.3)$$

Τύπος των Hedin-Lundqvist (J.Phys.C : Solid State Physics , 4, 2064 (1971)) (σε ατομικές μονάδες) :

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_{HL}[n] = -\frac{0.458}{r_s} - 0.0225 \left\{ (1+z^3) \ln \left(1 + \frac{1}{z} \right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \right\} \quad (8.2.4a)$$

όπου

$$z = \frac{r_s}{21} \quad (8.2.4b)$$

Τύπος των Nozieres - Pines [D.Pines and P.Nozieres, 'The theory of quantum liquids', W.A.Benjamin, New York, Vol.I, (1966)] (σε ατομικές μονάδες) :

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_{NP}[n] = -\frac{0.458}{r_s} - 0.5(0.115 - 0.031 \ln r_s) \quad (8.2.5)$$

Άλλες εκφράσεις του συναρτησιακού της ενέργειας ανταλλαγής και συσκέτισης είναι των :

- (i) S. H. Vosko, L. Wilk and M.Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- (ii) J.P.Perdew and Y.Wang, Phys. Rev. **B33**, 8800 (1986)
- (iii) D.J.Lacks and R.G.Gordon, Phys. Rev. **A47**, 4681 (1993)
- (iv) G.S.Painter, Phys. Rev. **B24**, 4264 (1981) .

Στην εξίσ.(8.2.2) δίνουμε τοπικό χαρακτήρα, αν η πυκνότητα n αντικατασταθεί με την συναρτησιμότητα $n(\mathbf{r})$ της πυκνότητας των ηλεκτρονίων (βλέπε §2.9).

Η προσέγγιση της ΤΗΠ δέχεται ως ικανοποιητική την προσέγγιση που εκφράζεται από την εξίσ.(8.2.1) και στη περίπτωση συστημάτων με μη ομογενή κατανομή ηλεκτρονίων. Έτσι, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της εξίσ.(8.2.1) και τον ορισμό (8.1.6) της παραγώγου του συναρτησιακού, είναι εύκολο να δείξουμε ότι

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (8.2.6)$$

Όπως είδαμε στην εξίσ.(8.1.11), ο όρος $\frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$ αποτελεί μια συνεισφορά στο δυναμικό $V_{eff}(\mathbf{r})$, το οποίο δρά σαν εξωτερικό δυναμικό μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων στην εξίσ. (8.1.14). Συνηθίζεται να ονομάζουμε τη

συνεισφορά αυτή δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης και να τη συμβολί-
ζουμε με $V_{xc}(\mathbf{r})$, δηλαδή,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (8.2.7)$$

Έτσι, η εξίσ.(8.1.11) παίρνει στην προσέγγιση της ΤΗΠ την μορφή,

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (8.2.8)$$

και η εξίσ.(8.1.16) που εκφράζει την ολική ενέργεια του συστήματος γρά-
φεται ως

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \{n(\mathbf{r})\}^2 \frac{\partial \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (8.2.9)$$

8.3 Η ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΤΟΠΙΚΗΣ ΣΠΙΝΟ - ΗΛΕΚΤΡΟ- ΝΙΑΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (ΤΣΗΠ)

Όταν είμεθα υποχρεωμένοι να αναφερθούμε σε προβλήματα τα οποία βασίζονται στον ακριβή αριθμό ηλεκτρονίων με δεδομένη κατεύθυνση προ-
βολής του σπιν, δηλαδή όταν πρέπει να ορισθεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων
με προβολή σπιν $+\frac{1}{2}$ και αυτών με προβολή σπιν $-\frac{1}{2}$, τότε η θεωρία της
§8.2 δεν είναι επαρκής γιατί αναφέρεται σε συστήματα με ίδιο αριθμό ηλε-
κτρονίων στις δυο καταστάσεις του σπιν, $(\pm\frac{1}{2})$, δηλαδή σε μη μαγνητικά
υλικά. Εύκολα όμως η θεωρία των § 8.1 και 8.2 γενικεύεται και για την περι-
πτωση που θέλουμε να διαχωρίσουμε τα ηλεκτρόνια ως προς την προβολή
του σπιν. Θα περιοριστούμε όμως μόνο στην τοπική προσέγγιση, (αντί-
στοιχο της § 8.2), την οποία και θα ονομάσουμε προσέγγιση " Τοπικής
Σπιν-Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας ", (ΤΣΗΠ), για να την ξεχωρίσουμε
από την απλή προσέγγιση της ΤΗΠ της παραμαγνητικής περίπτωσης.

Στην προσέγγιση της ΤΣΗΠ προσεγγίζουμε το συναρτησιακό της ενέρ-
γιας ανταλλαγής και συσχέτισης με μια σχέση ανάλογη της εξίσ.(8.2.1).

Ειδικότερα, αν $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ και $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ συμβολίζουν τις πυκνότητες των ηλεκτρονίων με προβολή σπιν $+\frac{1}{2}$ και $-\frac{1}{2}$ αντίστοιχα, ορίζουμε,

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (8.3.1)$$

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (8.3.2)$$

Αντίστοιχα, ορίζονται και τα δυναμικά ανταλλαγής και συσχέτισης $V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r})$, $\sigma = \pm\frac{1}{2}$, από τις σχέσεις

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}, \quad \sigma = \pm\frac{1}{2} \quad (8.3.3a)$$

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \int \{\varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})](n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}))\}d\mathbf{r} \quad (8.3.3b)$$

Οι εξισ.(8.3.1)-(8.3.3b) υποδηλώνουν την ανάγκη καθορισμού της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο με δεδομένη κατεύθυνση σπιν, δηλαδή της συνάρτησης $\varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$.

Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη συνάρτηση $\varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ είναι αυτή που προτάθηκε από τους U.von Barth και L.Hedin [J.Phys.C: Solid State Physics, **5**, 1629 (1972)] και η οποία ορίζεται ως εξής μέσω της πυκνότητας των ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$ και της πυκνότητας του σπιν $\zeta(\mathbf{r})$:

$$\zeta = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n} \quad (8.3.4)$$

$$\varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \varepsilon_{xc}(n, \zeta) = \varepsilon_{xc}^P(n) - [\varepsilon_{xc}^P(n) - \varepsilon_{xc}^F(n)]f(\zeta) \quad (8.3.5)$$

όπου οι πάνω δείκτες P και F δεικνύουν ότι οι αντίστοιχες ποσότητες έχουν υπολογισθεί για την παραμαγνητική (P) και την σιδηρομαγνητική (F) κατάσταση του ομογενούς ηλεκτρονικού αερίου. Η συνάρτηση $f(\zeta)$ ορίζεται ως ακολούθως :

$$f(\zeta) = \frac{0.5}{2^{1/3} - 1} \left\{ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2 \right\} \quad (8.3.6)$$

Οι συναρτήσεις ε_{xc}^P και ε_{xc}^F δίδονται από τις εξής σχέσεις :

$$\varepsilon_{xc}^P = \varepsilon_x^P - C_1^P F\left(\frac{r_s}{r_1^P}\right) - C_2^P F\left(\frac{r_s}{r_2^P}\right) \quad (8.3.7)$$

$$\varepsilon_{xc}^F = \varepsilon_x^F - C_1^F F\left(\frac{r_s}{r_1^F}\right) - C_2^F F\left(\frac{r_s}{r_2^F}\right) \quad (8.3.8)$$

όπου $C_1^P, C_2^P, C_1^F, C_2^F = 0.0352, 0.0270, 0.0278, 0.0034 Ry$ αντίστοιχα, και $r_1^P, r_2^P, r_1^F, r_2^F = 32.5, 0.8, 30.6, 0.1$ ακτίνες Bohr (δηλαδή (a.u.)). Τέλος,

$$\varepsilon_x^P = -\frac{3}{4\pi} \left\{ \frac{9\pi}{4} \right\}^{1/3} \frac{1}{r_s} \approx -\frac{0.458165}{r_s} \text{ Hartrees} \quad (8.3.9)$$

$$\varepsilon_x^F = 2^{1/3} \varepsilon_x^P \approx -\frac{0.577}{r_s} \text{ Hartrees} \quad (8.3.10)$$

και,

$$F(z) = (1+z^3) \ln \left(1 + \frac{1}{z} \right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \quad (8.3.11)$$

Συνήθως οι σχέσεις (8.3.7) και (8.3.8) δίδονται από τις απλούστερες :

$$\varepsilon_{xc}^i = \varepsilon_x^i - \bar{C}_i F\left(\frac{r_s}{\bar{r}_i}\right), i = P, F \quad (8.3.12)$$

όπου,

$$\bar{r}_F = 2^{4/3} \bar{r}_P \quad (8.3.13)$$

$$\bar{C}_F = \frac{1}{2} \bar{C}_P \quad (8.3.14)$$

και $\bar{r}_P = 30$ (a.u.) και $\bar{C}_P = 0.0252$ Hartrees, [βλέπε U. von Barth και L. Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1629 (1972)]. [Οι V. L. Moruzzi, J. F. Janak και A. R. Williams στο βιβλίο τους " Calculated Electronic Properties of Metals" , Pergamon Press, (1978), θεωρούν $\bar{r}_P = 21 a.u.$ και $\bar{C}_P = 0.0225$ Hartrees, προκειμένου να έχουν την ίδια έκφραση δυναμικού ανταλλαγής και συσχέτισης για ελεύθερα άτομα και στερεά. Βλέπε επίσης και το άρθρο των L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid State Phys., **4**, 2064, (1971)].

Για $\zeta = 0$, δηλαδή για την περίπτωση του μη μαγνητικού συστήματος, οι εξισ.(8.3.5)-(8.3.12) δίδουν την εξισ.(8.2.4) (χρησιμοποιώντας $\bar{r}_P = 21$ a.u. και $\bar{C}_P = 0.0225$ a.u.).

8.4 ΦΥΣΙΚΗ ΕΙΚΟΝΑ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ

Μια καλή μεθοδολογία που βοηθά στο να καταλάβει κανείς σε βάθος τις

προσεγγίσεις που υπεισέρχονται στην θεωρία της προσέγγισης της ΤΗΠ (ή ΤΣΗΠ), είναι να μελετήσει τη συνάρτηση της συσχέτισης της ηλεκτρονικής πυκνότητας, $P(\mathbf{r})$, (density-density correlation function), που ορίζεται ως

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \langle G | n(\mathbf{r} + \mathbf{r}')n(\mathbf{r}') | G \rangle \quad (8.4.1)$$

Αν θεωρήσουμε ,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (8.4.2)$$

όπου,

$$n_{\mathbf{k}} = \sum_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (8.4.3)$$

είναι εύκολο να δείξουμε ότι

$$P(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) + (N - 1)g(\mathbf{r}) \quad (8.4.4)$$

όπου η συνάρτηση $g(\mathbf{r})$ είναι γνωστή με την ονομασία "συνάρτηση κατανομής ζευγών" (pair distribution function) και δίδεται από τον τύπο

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N(N - 1)} \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (8.4.5)$$

Η συνάρτηση κατανομής ζευγών δίδει την πιθανότητα να βρούμε ένα σωματίδιο (ένα ηλεκτρόνιο στην περίπτωση μας) σ'ένα χαρακτηριστικό όγκο $v_0 = 1/(N - 1)$ και σε απόσταση $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ από ένα άλλο σωματίδιο που βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_0 . Ο μετασχηματισμός Fourier , $S(\mathbf{k})$, της συνάρτησης συσχέτισης $P(\mathbf{r})$, είναι γνωστός με την ονομασία " παράγοντας δομής " (ανάλογα με αυτόν που συναντήσαμε στην § 3Π.1). Είναι εύκολο να δείξουμε ότι

$$S(\mathbf{k}) = \int P(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \langle G | n_{\mathbf{k}}^\dagger n_{\mathbf{k}} | G \rangle \quad (8.4.6)$$

η οποία στην αναπαράσταση της δεύτερης κβάντωσης παίρνει την έκφραση. (βλέπε άσκηση 8.9) ,

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{N} \langle G | \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{q}, \sigma'} c_{\mathbf{p}, \sigma} | G \rangle \quad (8.4.7)$$