Комп’ютерне моделювання електронних властивостей матеріалів

Лекція 2
Рівняння Шредінгера та метод Гартрі-Фока

Олег Фея, к.ф-м.н

Рівняння Шредінгера

нестаціонарне

$$i h \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

стаціонарне

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

h = 6.62•10^{-34} Дж•с – стала Планка
Ψ (**r**,*t*) – хвильова функція
$\hat{H}$ - гамільтоніан

Ервін Шредінгер
1887 - 1961

Рівняння Шредінгера: гамільтоніан

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

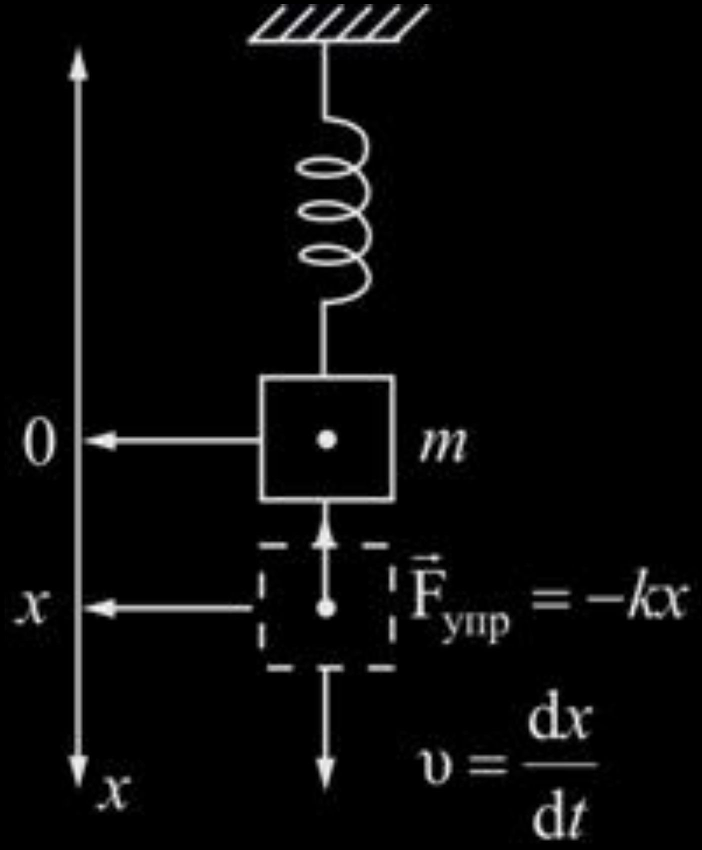
потенціал

$$\hat{H} = T + U$$

кінетична енергія

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Рівняння Шредінгера vs Гармонічний осцилятор



$$F = ma$$

$$F = -kx$$

$$a = \dot{v} = \ddot{x}$$

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0$$

Рівняння Шредінгера: вільна частинка

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0 \qquad \equiv \qquad \ddot{x}+\omega_0^2x=0$$

U=0 – для вільної частинки

$$x(t)=a\sin(\omega_0+\alpha)$$

$$x(t)=e^{\lambda t}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0$$

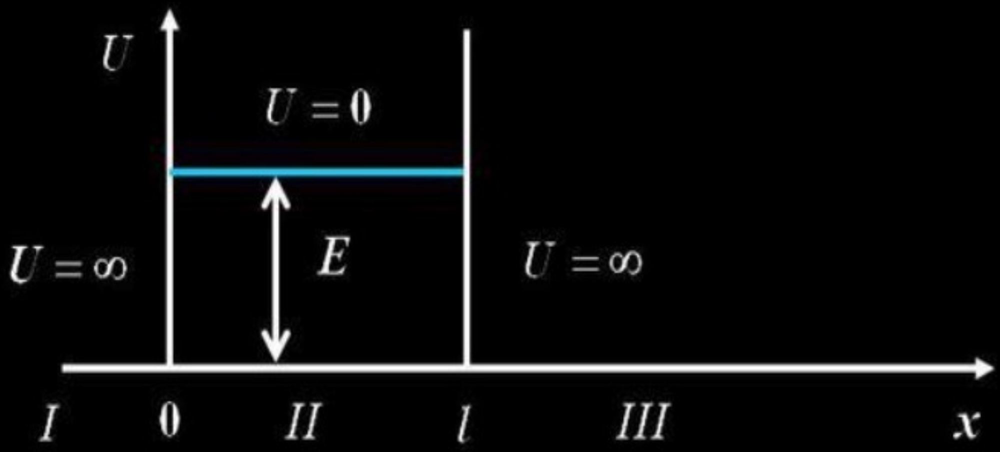
$$k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$$

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{p_x^2}{2m}$$

Рух вільної частинки не квантується!

Рівняння Шредінгера: потенціальна яма

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0$$



$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \omega_0^2 \psi = 0$$

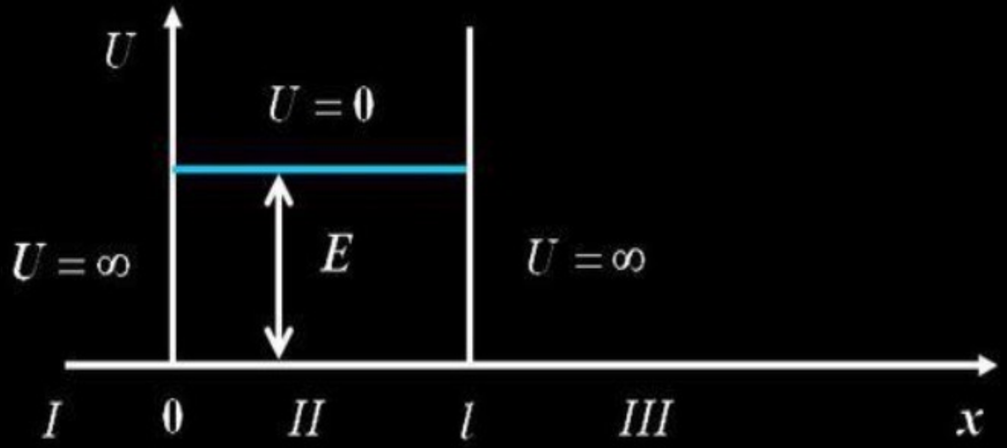
$$\omega_0^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$I, III \quad \psi \equiv 0$

$II \quad 0 \le x \le l \quad \psi \ne 0$

Рівняння Шредінгера: потенціальна яма

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0$$



$$\psi(x) = C_1 \sin(\omega_0 x) + C_2 \cos(\omega_0 x)$$

$$x = 0: \quad \psi(0) = C_2 \cos(\omega_0 0) = 0 \qquad C_2 = 0$$

$$x = l: \quad \psi(l) = C_2 \sin(\omega_0 l) = 0 \qquad \sin(\omega_0 x) = 0$$

Рівняння Шредінгера: потенціальна яма

$$\sin(\omega_0 x) = 0 \qquad \omega_0 l = n\pi \qquad n = 1, 2, \ldots$$

$$\omega_0 = \frac{n\pi}{l} \qquad \omega_0^2 = \frac{n^2\pi^2}{l^2} \qquad \omega_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$$

$$\boxed{E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}n^2}$$

$$\psi(x) = C_1 \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$

$$\int_0^l \psi^2 \mathrm{d}x = 1 \qquad C_1 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)\mathrm{d}x = 1$$

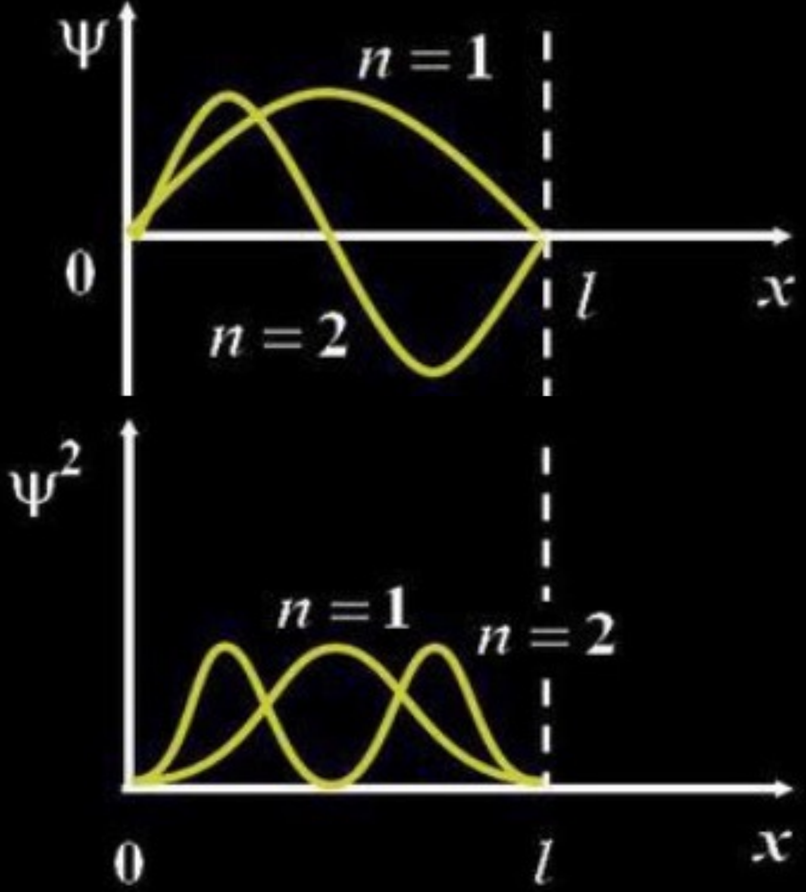
$$C_1 = \sqrt{2/l}$$

$$\boxed{\psi(x) = \sqrt{2/l}\,\sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)}$$

Рівняння Шредінгера: потенціальна яма

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2$$

Рівняння Шредінгера: потенціальна яма

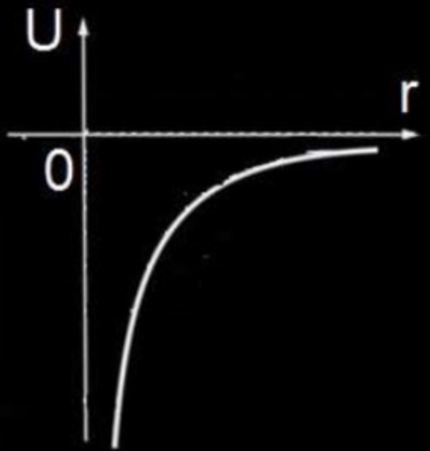


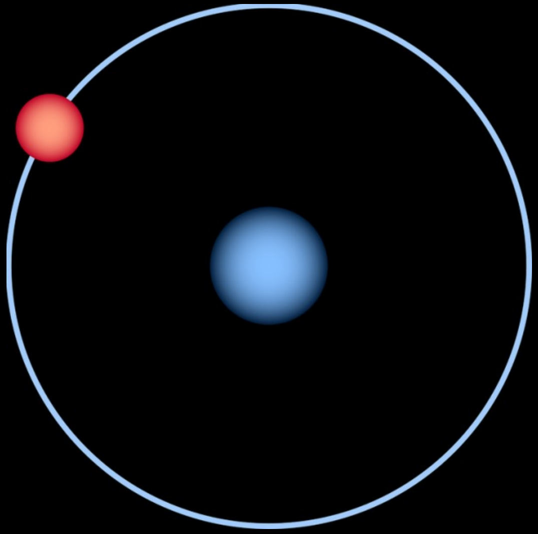
$$\psi(x) = \sqrt{2/l}\,\sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$

Рівняння Шредінгера: атом водню

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0$$

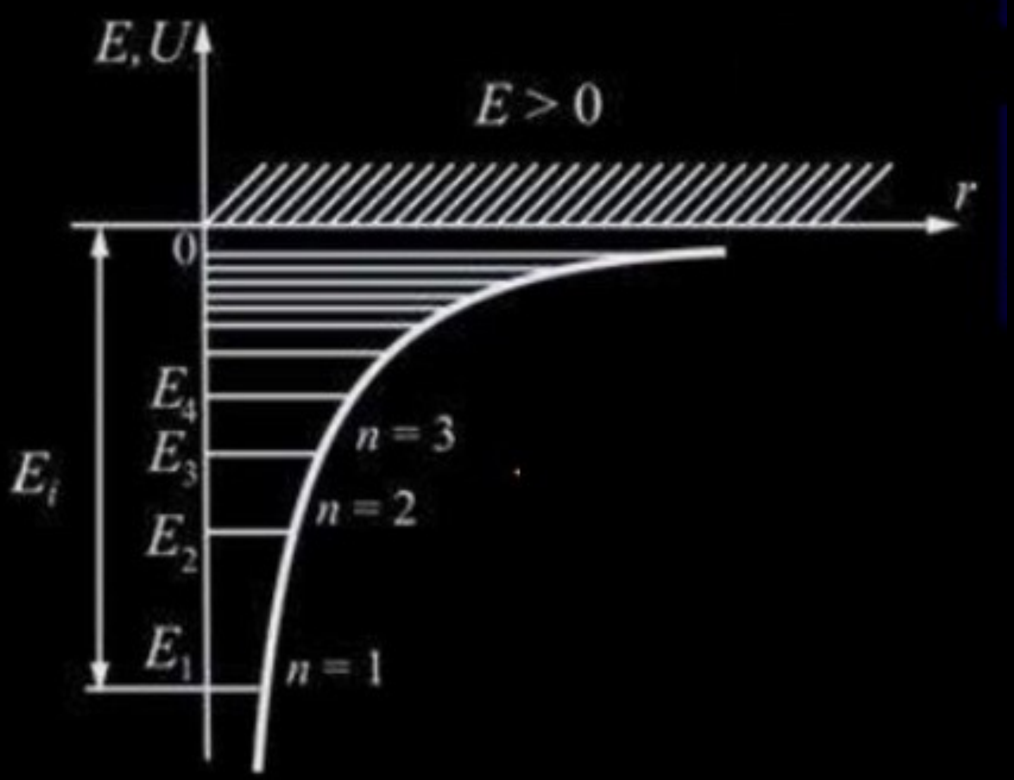
$U = -\frac{ke^2}{r}$ - кулонівський потенціал





Рівняння Шредінгера: атом водню

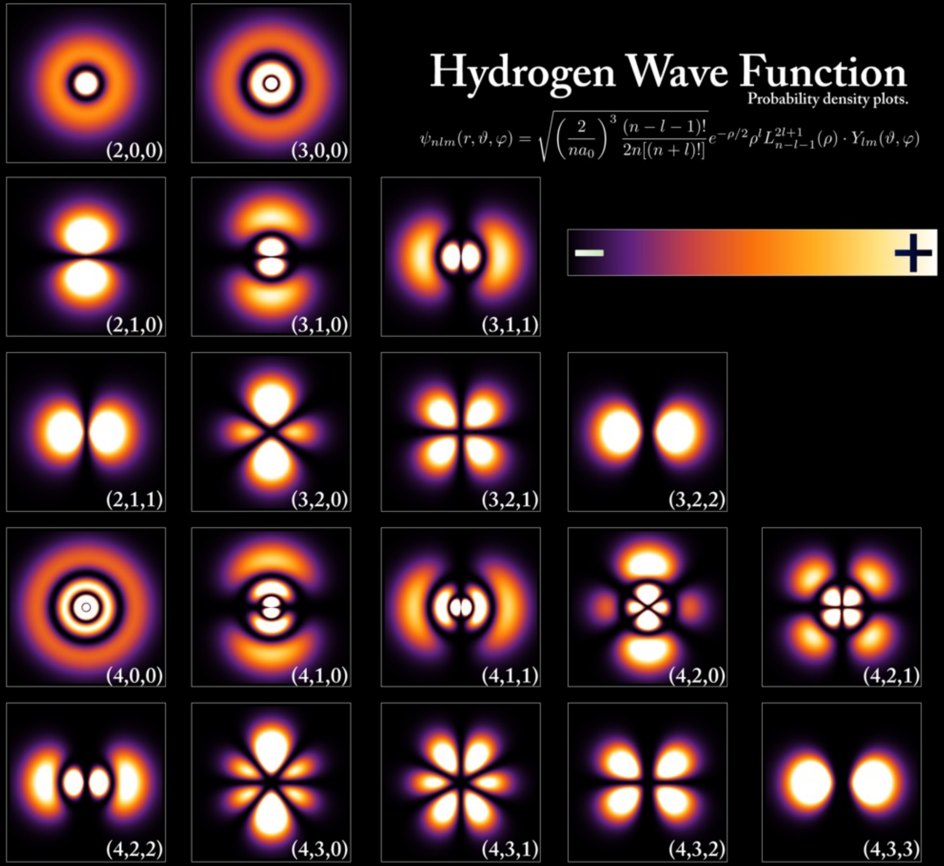
$$\boxed{E_n = -\frac{m_e e^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\cdot\frac{1}{n^2}}$$



Рівняння Шредінгера: атом водню

$$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

Рівняння Шредінгера: атом водню



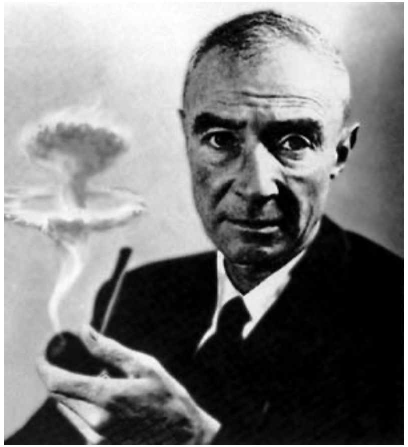
Рівняння Шредінгера: ще більше електронів

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i)\right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots, \mathbf{r}_N)$$

Наближення Борна-Оппенгеймера

$$H = \sum_{I=1}^{N} \frac{\vec{P}_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$$

Макс Борн
1882 - 1970



Роберт Оппенгеймер
1907 - 1967

Наближення Борна-Оппенгеймера

$$\begin{aligned} H &= \sum_{I=1}^{N} \frac{\vec{P}_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \\ &= T_N + T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) \end{aligned}$$

$$\downarrow$$

$$[T_N + T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})]\Phi(x, \vec{R}) = E\Phi(x, \vec{R})$$

$$\Phi(x, \vec{R}) = \Psi(x, \vec{R})\chi(\vec{R})$$

Наближення Борна-Оппенгеймера

$$[T_N + T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})]\Phi(x, \vec{R}) = E\Phi(x, \vec{R})$$

$$\downarrow$$

$$\begin{aligned} [T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R})]\Psi_n(x, \vec{R}) &= \varepsilon_n(\vec{R})\Psi_n(x, \vec{R}) \\ [T_N + V_{NN}(\vec{R}) + \varepsilon(\vec{R})]\chi(\vec{R}) &= E\chi(\vec{R}) \end{aligned}$$

Метод Гартрі-Фока

$$\Psi^H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, .., \mathbf{r}_n) = \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2)..\psi_{\alpha_n}(\mathbf{r}_n)$$

$$\langle\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)|\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)\rangle = \int d\mathbf{r}_i \psi^*_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = 1.$$

Дуглас Гартрі
1897-1958

Володимир Фок
1898-1974

$$\left\langle \Psi^H \middle| H \middle| \Psi^H \right\rangle = \left\langle \prod_i \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \middle| \sum_i H^0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} v(r_{ij}) \middle| \prod_i \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \right\rangle$$

$$= \sum_i \left\langle \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \middle| H^0(\mathbf{r}_i) \middle| \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \right\rangle + \sum_{i<j} \left\langle \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) \middle| v(r_{ij}) \middle| \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) \right\rangle$$

$$\delta[\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle - E\langle\Psi|\Psi\rangle] = 0.$$

$$\boxed{\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_j{}' \int d\mathbf{r} \frac{n_{\alpha_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|}\right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + V_H(\mathbf{r}_i)\right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_{\alpha_i}\psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)}$$

Метод Гартрі-Фока

$$\Psi_{\mathrm{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

детермінант Слейтера

$$E_{\mathrm{HF}} = \langle \Psi_{\mathrm{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\mathrm{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^{N} H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} (J_{ij} - K_{ij})$$

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\tfrac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) \, d\mathbf{x}_1 \, d\mathbf{x}_2$$

Кулонівський інтеграл

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \, d\mathbf{x}_1 \, d\mathbf{x}_2$$

Обмінний інтеграл