NAGY ÁGNES

MOLEKULÁK ELEKTRONSŰRŰSÉG ELMÉLETE

KÉZIRAT

KOSSUTH LAJOS TUDOMÁNYEGYETEM

Elméleti Fizikai Tanszék

DEBRECEN

1994

æ

Köszönet illeti Kertészné Molnár Zsuzsát a gondos szövegszerkesztő munkáért.

Lektorálta: Vibók Ágnes

Készült a Kossuth Lajos Tudományegyetem
Könyvtárának sokszorosító üzemében
200 példányban

æ

Tartalomjegyzék

Bevezetés

Ez a jegyzet a molekulák elektronsűrűség–elméletével foglalkozik. Egzakt, a kvantummechanikán alapuló tárgyalást nyújt. De nem a szokásos, hagyományos kvantumkémiát fejti ki. A sűrűségfunkcionál elmélet segítségével teljesen újszerű tárgyalását adja a molekulák kvantumelméletének. Abban különbözik a szokásos kvantumkémiai tárgyalástól, hogy itt az elektronsűrűség az az alapvető mennyiség, mellyel minden további mennyiség kifejezhető, nem pedig a hullámfüggvény. Ez egyrészt óriási egyszerűsödést jelent, másrészt sokkal szemléletesebb, érthetőbb leírást eredményez. Hiszen nem a sokváltozós – a változók száma 4 x N, ha N az elektronok száma – hullámfüggvénnyel, hanem a közönséges 3 dimenziós térben értelmezett $\varrho(x, y, z)$ sűrűségfüggvénnyel kell dolgozni.

Az elmélet szemléletessége és egyszerűsége mellett további – ma még részben beláthatatlan – lehetőségeket rejt magában. Így például több, a kémiában már régóta használt fogalomnak lehet megadni az egzakt definícióját (pl. elektronegativitás). Segítségével be lehet bizonyítani néhány már korábban felismert és széles körben alkalmazott elvet (pl. az elektronegativitás kiegyenlítődésének az elve). A kémia reaktivitás egyszerű, szemléletes modelljét lehet vele megalkotni.

A jegyzetet úgy igyekeztem felépíteni, hogy könnyen tudják használni azok is, akik nem elsősorban az elmélet elvi kérdéseire kíváncsiak, hanem inkább arra, hogy a bevezetett új fogalmak hogyan alkalmazhatók a molekulák elektronszerkezetének leírására. Ezért a lehető legrövidebben foglalom össze az elmélet formális részét. Az elvi kérdések iránt érdeklődők számára a függelékben fejtek ki részletesen több fontos tételt és általánosítást.

Az első fejezet az elektronsűrűség fogalmával, mérésével és legfontosabb tulajdonságaival foglalkozik. A második fejezet a statisztikus elméletet tekinti át. A harmadik és a negyedik fejezetek foglalják össze magát a formális elméletet. Az ötödik és a hatodik a jegyzet talán leglényegesebb fejezetei: ezekben a fejezetekben jelennek meg az új fogalmak, (így pl. az elektronegativitás, keménység, lágyság), az új elvek (pl. az elektronegativitás kiegyenlítődésének elve) és ezek alkalmazásai. A függelék első része a variációszámítás dióhéjban. A második és a harmadik rész a formális elmélet kiterjesztését mutatja be nem egész betöltési számokra és spinpolarizált esetre. A negyedik rész az általánosított Hellmann–Feynmann tételt bizonyítja be. Az ötödik rész a Slater–féle átmeneti állapot módszert ismerteti, melynek segítségével könnyen számítható az ionizációs energia, a gerjesztési energia, az elektronaffinitás és az elektronegativitás. A hatodik rész a viriáltétel különböző változatait tekinti át és végül a hetedik rész formális egzakt egyenletek hierarchiáit vezeti le különböző energiafunkcionálokra.

Ajánlom mindazok figyelmébe, akik idegenkednek a nagy matematikai apparátussal dolgozó kvantumkémiától. æ

1 AZ ELEKTRONSŰRŰSÉG

1.1 Miért az elektronsűrűség?

Atomok és molekulák elektronszerkezetét kívánjuk tárgyalni. Az az alapvető mennyiség, melynek segítségével az elméletet felépítjük, az elektronsűrűség. Miért éppen az elektronsűrűség? – vethetjük fel a kérdést. Miért van ilyen meghatározó szerepe az elektronsűrűségnek?

A kvantummechanika szerint a

$$H\Psi = E\Psi \tag{1.1}$$

Schrödinger–egyenletet kielégítő $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)$ — ahol $\mathbf{x}$ mind az $\mathbf{r}$ tér–, mind az s spinkoordinátákat jelöli — hullámfüggvény ismeretében elvben bármely fizikai mennyiség átlagértékét meg lehet határozni. A Ψ hullámfüggvény tartalmaz a rendszerre vonatkozó minden információt, vele minden keresett mennyiség meghatározható. Ψ, ha N, az elektronok száma nagy, sokváltozós függvény. ($4N$ a változók száma). Valójában nincs is mindig szükség arra az óriási mennyiségi információra, melyet Ψ hordoz. A $\varrho(\mathbf{r})$, elektronsűrűség, mely definíció szerint a Ψ integrálásával a következő módon áll elő:

$$\varrho(\mathbf{r}_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \ldots d\mathbf{x}_N \;, \tag{1.2}$$

s, amely másképpen megfogalmazva az adott $\mathbf{r}$ pontban a térfogategységre eső elektronszámot jelenti, már lényegesen kevesebb információt tartalmaz. De, mint azt a 3. fejezetben bebizonyítjuk, ez az információ is elegendő elektronrendszerek alapállapotának leírásához. Mivel a Ψ hullámfüggvény 1–re normált, az elektronsűrűség integrálja megadja a rendszerben lévő elektronok N számát

$$\int \varrho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N \;. \tag{1.3}$$

(Megjegyezzük, hogy mivel az elektronok megkülönböztethetetlenek, nem érdekes, hogy melyik $N-1$ elektronkoordinátára történik az integrálás (1.2)–ben.)

Annak, hogy az elektronsűrűség az elmélet alapmennyisége, rengeteg előnye van. A legfontosabbakat az alábbiakban foglaljuk össze.

(a) A háromváltozós $\varrho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség alkalmazása a sokváltozós Ψ hullámfüggvény helyett óriási egyszerűsödést jelent. (Az elektronszám növekedésével Ψ változóinak száma is nő. Az elektronsűrűség mindig csak háromváltozós függvény, függetlenül az elektronok számától.)

(b) Az elektronsűrűség megfigyelhető fizikai mennyiség, kísérletileg meg lehet határozni. Így a különböző számítások, ill. közelítések közvetlenül ellenőrizhetők.

(c) Az a tény, hogy az elektronsűrűség háromváltozós függvény, lehetővé teszi egyszerű, de nagy heurisztikus erejű modellek alkalmazását. Az elektronsűrűség könnyen szemléltethető, sok fizikai, kémiai jelenség értelmezését teszi egyszerűbbé. A kémiai kötés elmélete végsősoron az elektronsűrűség elmélete.

(d) Növekszik jelentősége az oktatásban. Számot tarthat majd mindazok figyelmére, akik valami miatt idegenkednek a nagy matematikai apparátussal dolgozó kvantumkémiától.

Hátránya csak annyiban van az elektronsűrűség alapmennyiségként való alkalmazásának, hogy az elmélet még nem minden részletében kidolgozott és így a konkrét alkalmazásokban bizonyos közelítéseket tartalmaz.

A Ψ hullámfüggvény kielégíti az (1.1) Schrödinger–egyenletet, ahol a H Hamilton–operátor explicite felírható. Az elektronsűrűséget viszont már nem határozhatjuk meg közvetlenül az (1.1) Schrödinger–egyenletből. A jegyzet jelentős részét — 3. és 4. fejezetek — szenteljük annak a kérdésnek a tisztázására, hogy mi léphet az (1.1) egyenlet helyére.

1.2 Az elektronsűrűség mérése

Az elektronsűrűség megfigyelhető fizikai mennyiség, azaz kísérletileg meg lehet határozni. Röntgenszórással az elektronsűrűség Fourier–transzformáltját lehet mérni.

A $\varrho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség–eloszláson történő röntgenszórást teljesen jellemzi az

$$f = \int \varrho(\mathbf{r}) \exp(iK\mathbf{S}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{1.4}$$

integrál, ahol $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ és λ a beeső sugárzás hullámhossza.

$$\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 \ , \tag{1.5}$$

ahol $\mathbf{s}$ és $\mathbf{s}_0$ a visszavert és a beeső sugárzás irányába mutató egységvektor. Az $f(k)$ szórási faktor éppen a $\varrho(\mathbf{r})$ sűrűség Fourier–transzformáltja

$$f(k) = \int \varrho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ . \tag{1.6}$$

Gömbszimmetrikus töltéseloszlás esetén (pl. zárt héjú atomok)

$$f(k) = \int_0^\infty \varrho(r) \frac{\sin kr}{kr} \ 4\pi r^2 dr \ , \tag{1.7}$$

ahol $k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ θ szögű szórás esetén. Pl. Z rendszámú H–szerű ion töltéseloszlása

$$\varrho(r) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) , \tag{1.8}$$

ahol a_0 az első Bohr–pálya sugara. A szórási faktorra az (1.7) képletből

$$f(k) = \frac{16}{(4 + k^2(a_0^2/Z^2))^2} \tag{1.9}$$

adódik. A $k \to 0$ határesetben

$$f(k=0) = \int \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \tag{1.10}$$

az elektronszámot kapjuk.

Az elektronsűrűség tehát az (1.6) összefüggésen keresztül röntgenszórással meghatározható. Ellentétben a hullámfüggvénnyel, a sűrűség mérhető fizikai mennyiség.

1.3 A sűrűség tulajdonságai

A sűrűség mindenütt 0-tól különböző. A magoktól távoli, aszimptotikus viselkedését

$$\varrho(\mathbf{r}) \sim A r^{2\gamma-1} \exp(-2\sqrt{2I_{\min}}\, r) \tag{1.11}$$

alakban írhatjuk fel, ahol A állandó

$$\gamma = (2I_{\min})^{-1/2} \left(\sum_\alpha Z_\alpha\right) \tag{1.12}$$

és $I_{\min}$ a legalacsonyabb ionizációs energia.

A sűrűség majdnem mindenütt folytonos és differenciálható. Kivétel a magok $\mathbf{R}_\alpha$ helye, ahol a sűrűségnek csúcsa (cusp) maximuma van, és a sűrűség gradiense nem folytonos. Ezekben a pontokban fennállnak a Kato–tételek

$$\lim_{\mathbf{r}\to\mathbf{R}_\alpha} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_\alpha\right) \varrho_{\text{átl}}(r)\right] = 0 , \tag{1.13}$$

ahol

$$\varrho_{\text{átl}}(r) \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\vartheta d\varphi \sin\vartheta\, \varrho(r,\vartheta,\varphi) \tag{1.14}$$

a szögekre átlagolt sűrűség.

A sűrűség jellemzi a töltéseloszlást. A klasszikus elektrodinamikában egy töltésrendszert a multipólmomentumaival jellemezzük:

$$Q_{lm} = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{im\varphi} \int_0^{\pi} d\vartheta P_l^m(\cos\vartheta) \sin\vartheta \int_0^{\infty} dr r^{l+2} \varrho(r,\vartheta,\varphi) \ , \tag{1.15}$$

melyek kísérletileg megfigyelhetők. Pl. a második momentum

$$\langle r^2 \rangle \equiv \int d\mathbf{r} r^2 \varrho(\mathbf{r}) \tag{1.16}$$

a Langevin–Pauli–féle diamágneses szuszceptibilitással hozható kapcsolatba. æ

2 A STATISZTIKUS ELMÉLET

2.1 A szabad elektrongáz

Ebben a fejezetben azt vizsgáljuk, hogy mit mondhatunk az elektronsűrűségről a statisztikus fizika segítségével. A Bohr–féle korrespondencia elv szerint a kvantummechanika és a klasszikus mechanika ugyanarra az eredményre vezet nagy kvantumszámok határesetében. Tekintsük most ezt az ún. kváziklasszikus tartományt. Jelöljék x, y, z, p_x, p_y, p_z a fázistér koordinátáit. A statisztikus fizika szerint a fázistér egy h^3 térfogatelemének 2 kvantumállapot felel meg, figyelembe véve az elektron spinjét is. Az elektronok eloszlását a Fermi–Dirac–eloszlásfüggvény adja meg:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} \ , \tag{2.1}$$

ahol ε, μ, k és T rendre az elektron energiája, a kémiai potenciál, a Boltzmann–állandó és az abszolút hőmérséklet. $T \to 0$ határesetben

$$f = \begin{cases} 1 & \text{ha} \quad \varepsilon \le \mu \\ 0 & \text{ha} \quad \varepsilon > \mu \end{cases} \ , \tag{2.2}$$

azaz az elektronok a legmélyebben fekvő energiaállapotokat töltik be. Valamennyi μ–nél kisebb energiájú állapot be van töltve, míg a μ–nél nagyobb energiájú állapotok nincsenek betöltve.

Szabad elektronokról lévén szó

$$\mu = \frac{p_\mu^2}{2m} \ , \tag{2.3}$$

ahol m az elektron tömege, p_μ pedig az előforduló legnagyobb impulzus. A legkisebb energiájú kvantumállapotok az impulzustér origója körüli p_μ sugarú gömb belsejében vannak. Ezen gömb térfogata

$$\frac{4\pi}{3}\, p_\mu^3 \ . \tag{2.4}$$

Az Ω térfogatú dobozban lévő elektronok

$$\frac{4\pi}{3}\, p_\mu^3 \Omega \tag{2.5}$$

térfogatot határoznak meg a fázistérben, melyet elosztva az egy elektronnak megfelelő fázistérfogattal, kapjuk az elektronszámot

$$\frac{\frac{4\pi}{3}\, p_\mu^3 \Omega}{\frac{h^3}{2}} = N \ . \tag{2.6}$$

A (2.6) összefüggésből a maximális impulzus

$$p_\mu = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} h\varrho^{1/3} \,, \tag{2.7}$$

ahol

$$\varrho = \frac{N}{\Omega} \tag{2.8}$$

az elektronsűrűség. A maximális energia pedig

$$u_\mu = \frac{p_\mu^2}{2m} = \frac{1}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m}\,\varrho^{2/3} \,. \tag{2.9}$$

Az elektrongáz energiája:

$$\begin{aligned} & 2\int \frac{p^2}{2m}\, f\,\frac{d\mathbf{p}d\mathbf{r}}{h^3} && (2.10)\\ = \;& 2\int_0^{p_\mu} \frac{p^2}{2m} 4\pi p^2 dp \frac{\Omega}{h^3} = \frac{8\pi}{5h^3}\frac{p_\mu^5}{2m}\,\Omega && (2.11)\\ = \;& \frac{3}{5}\,N\frac{p_\mu^2}{2m} \,, && (2.12) \end{aligned}$$

ahol (2.10)–ben az integráljel előtti 2–es szorzó a kétféle spin miatt lép fel. Az f eloszlásfüggvény helyére a (2.2) képletet helyettesítve kapjuk (2.11)–t, majd a maximális impulzus (2.7) képletéből (2.12) adódik. A (2.7), (2.11) és (2.12) összefüggésekből az elektrongáz térfogategységre eső kinetikus energiája:

$$\chi_{\mathrm{K}}\varrho^{5/3} \,, \tag{2.13}$$

ahol

$$\begin{aligned} \chi_{\mathrm{K}} &= \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0 = 2.871 e^2 a_0 \,, && (2.14)\\ a_0 &= \frac{\hbar^2}{me^2} && (2.15) \end{aligned}$$

a legkisebb Bohr–pálya sugara, 1 atomi egység.

2.2 A Thomas–Fermi–modell

Mozogjanak az elektronok valamely $v(\mathbf{r})$ külső potenciál terében. Ez lehet pl. az atommagok által keltett tér. Osszuk fel a rendszert részrendszerekre úgy, hogy minden kis térfogatelembe még elég sok elektron essen, (ahhoz, hogy a statisztikus módszert alkalmazni lehessen) és egy–egy ilyen kis cellában a potenciál jó közelítéssel állandó legyen. Az egyes cellák elektronjait tekintsük abszolút nulla hőmersékleten lévő szabad elektrongáznak.

Egy–egy cella kinetikus energiasűrűségét a (2.13) összefüggés adja meg, a teljes kinetikus energia pedig

$$T_{\mathrm{TF}} = \chi_{\mathrm{K}} \int \varrho^{5/3} dr \tag{2.16}$$

alakba írható. A klasszikus elektrodinamika szerint a $\varrho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség által keltett potenciál

$$v_{\mathrm{Coulomb}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\varrho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}\ , \tag{2.17}$$

a Coulomb–energia pedig

$$J = \frac{1}{2}\int v_{\mathrm{Coulomb}}(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{2}\int \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\ . \tag{2.18}$$

A külső potenciáltól származó energia

$$E_k = \int v(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\ . \tag{2.19}$$

Jelöljük E–vel a (2.16), (2.18) és (2.19) tagok összegét:

$$E = T_{\mathrm{TF}} + J + E_k\ . \tag{2.20}$$

Keressük a (2.20) teljes energia minimumát a

$$\int \varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \tag{2.21}$$

mellékfeltétellel. (N az elektronok száma.) A variálás eredménye a

$$\frac{5}{3}\chi_{\mathrm{K}}\varrho^{2/3} + V = \mu \tag{2.22}$$

Euler–egyenlet, ahol

$$V = v + v_{\mathrm{Coulomb}} \tag{2.23}$$

és μ a kémiai potenciál. A (2.22) egyenletből a ϱ sűrűség

$$\varrho = \sigma_0(\mu - V)^{3/2} \, , \tag{2.24}$$

ahol

$$\sigma_0 = \left(\frac{3}{5\chi_{\mathrm{K}}}\right)^{3/2} = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2 e^3 a_0^{3/2}} \, . \tag{2.25}$$

Felhasználva a sűrűség és a potenciál között fennálló

$$\nabla^2(V - \mu) = 4\pi\varrho \tag{2.26}$$

Poisson–egyenlet, (2.24)–ből kapjuk a

$$\nabla^2(V - \mu) = 4\pi\sigma_0(V - \mu)^{3/2} \tag{2.27}$$

Thomas–Fermi–egyenlet.

A (2.27) Thomas–Fermi–egyenlethez elemi úton is eljuthatunk. A maximális p_μ impulzusú elektron energiája μ. Mivel itt potenciális energia is van,

$$\mu = \frac{p_\mu^2(\mathbf{r})}{2m} + V(\mathbf{r}) \, . \tag{2.28}$$

Felhasználva a Fermi–impulzus és a sűrűség közti (2.7) relációt éppen a

$$\frac{5}{3}\chi_{\mathrm{K}}\varrho^{2/3} + V = \mu \tag{2.29}$$

Euler–egyenlethez jutunk, majd a (2.26) Poisson-egyenlet segítségével a (2.27) Thomas–Fermi–egyenletet nyerjük.

2.3 A Thomas–Fermi–egyenlet gömbszimmetrikus potenciál esetén

Tekintsünk gömbszimmetrikus potenciált, azaz vizsgáljuk a Z rendszámú atom vagy ion esetét. Ekkor a külső potenciál

$$v = -\frac{Ze^2}{r} \, . \tag{2.30}$$

Írjuk a $\mu - V$ különbséget

$$\mu - V(r) = \frac{Ze^2}{r}\phi(r) \tag{2.31}$$

alakban, ahol a $\phi(r)$ függvény megjelenése azt mutatja, hogy az atom vagy az ion egy elektronja nem egyszerűen csak a csupasz (2.29) Coulomb–potenciált érzi. A többi elektron ugyanis leárnyékolja a magot, s így a tekintett elektron egy a (2.29)–től különböző, árnyékolt térben mozog. (2.30)–t (2.27)–be helyettesítve a

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\phi^{3/2}}{x^{1/2}} \tag{2.32}$$

Thomas–Fermi–egyenletet kapjuk, ahol bevezettük az

$$x = \frac{r}{b}\,, \tag{2.33}$$

$$b = \frac{1}{4}\left(\frac{9\pi^2}{2Z}\right)^{1/3} a_0 = \frac{0.88334}{Z^{1/3}}\, a_0 \tag{2.34}$$

univerzális változót.

A (2.31) Thomas–Fermi–egyenlet a megfelelő határfeltételek figyelembevételével numerikusan megoldható. A megoldásnak komoly hiányosságai vannak. Így pl. a mag környékén

$$\varrho \sim \frac{1}{r^{3/2}} \to \infty \quad \text{ha} \quad r \to 0\,. \tag{2.35}$$

A sűrűség aszimptotikus viselkedésére pedig

$$\varrho \sim \frac{1}{r^6} \to 0 \quad \text{ha} \quad r \to \infty \tag{2.36}$$

adódik. (Mint láttuk az (1.11) képlet szerint exponenciálisan kell a sűrűségnek lecsengenie.) Az $r^2\varrho(r)$ radiális sűrűség nem mutat héjstruktúrát. A modell szerint nem léteznek negatív ionok. További komoly hiányossága a Thomas–Fermi–modellnek, hogy nem ad számot a kémiai kötésről. A modell több különböző kiterjesztése, általánosítása ismeretes, melyekre azonban jelen jegyzetben nem térünk ki.
æ

3 A HOHENBERG–KOHN-ELMÉLET

3.1 A Hohenberg–Kohn–tételek

Legyen az N elektronból álló rendszerünk alapállapotban és hasson rá $v(\mathbf{r})$ külső potenciál. A magokat nyugalomban lévőknek tekintjük. A kvantummechanikában a különböző fizikai mennyiségeket általában a Ψ hullámfüggvény segítségével határozzák meg. Alapállapotban ez leggyakrabban az $E[\Psi]$ energiafunkcionál minimalizálásával történik. Adott elektronrendszer esetén a v külső potenciál megadása teljesen meghatározza a Hamilton–operátort, így az N elektronszám és a v külső potenciál végülis megadja az alapállapot valamennyi tulajdonságát.

Az első Hohenberg–Kohn–tétel szerint a $\varrho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség az az alapvető mennyiség, melynek segítségével az alapállapot valamennyi tulajdonsága jellemezhető. Pl. a ϱ ismeretében előállítható az N és a v is.

I. Hohenberg–Kohn–tétel: A ϱ elektronsűrűség egy triviális additív állandó erejéig egyértelműen meghatározza a v külső potenciált.

Mivel

$$\int \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \; , \tag{3.1}$$

a sűrűség megadja az elektronszámot. Mint már említettük N és v ismeretében előállítható a Hamilton–operátor, abból pedig a hullámfüggvény.

$$\varrho \longrightarrow v, \; N \longrightarrow E$$

A tétel a variációs elv segítségével nem degenerált alapállapot esetén nagyon egyszerűen, indirekt módon bizonyítható.

Bizonyítás:

Tegyük fel, hogy létezik két, v és v' egymástól nem csak additív állandóban különböző külső potenciál, melyek ugyanahhoz a ϱ elektronsűrűséghez vezetnek. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy két különböző Hamilton–operátorunk van $\hat{H}$ és $\hat{H}'$, melyekhez tartozó hullámfüggvények Ψ és Ψ' természetesen különbözőek, viszont a ϱ sűrűség ugyanaz: $\varrho' = \varrho$. Alkalmazzuk most a variációs elvet a $\hat{H}$ Hamilton–operátorra a Ψ' próbafüggvénnyel

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E_0' + \int \varrho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \; , \end{aligned} \tag{3.2}$$

ahol E_0 és E_0' a $\hat{H}$ és $\hat{H}'$ alapállapoti energiája. Itt felhasználtuk, hogy a $\hat{H}$ és $\hat{H}'$ Hamilton–operátorok csak a külső v ill v' potenciálban különböznek. (ld. (2.19)). Majd írjuk fel a variációs elvet a $\hat{H}'$ Hamilton–operátorral és legyen Ψ a próbafüggvény. Ekkor

$$\begin{aligned} E_0' &< \langle\Psi|\hat{H}'|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{H}' - \hat{H}|\Psi\rangle \\ &= E_0 - \int \varrho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \ . \end{aligned} \tag{3.3}$$

Összeadva a (3.2) es (3.3) egyenlőtlenségeket az $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$ ellentmondásra jutunk. Tehát nem létezik két, nem csak triviális additív állandóban különböző potenciál, melyhez ugyanaz a sűrűség tartozik.

A ϱ sűrűség tehát meghatározza N–t és v–t, valamint az összes alapállapoti jellemzőjét a rendszernek. Pl. a $T[\varrho]$ kinetikus energiát, a $V[\varrho]$ potenciális energiát, az $E[\varrho]$ teljes energiát. Írjuk a teljes energiát

$$\begin{aligned} E_v[\varrho] &= T[\varrho] + V_{ne}[\varrho] + V_{ee}[\varrho] \\ &= \int \varrho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{\mathrm{HK}}[\varrho] \ , \end{aligned} \tag{3.4}$$

alakba, ahol

$$V_{ne}[\varrho] = \int \varrho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \ , \tag{3.5}$$

és

$$F_{\mathrm{HK}}[\varrho] = T[\varrho] + V_{ee}[\varrho] \ . \tag{3.6}$$

A v index az E teljes energiában az energiának a külső potenciáltól való függését hangsúlyozza. A $V_{ee}[\varrho]$ elektron–elektron kölcsönhatási energiából leválasztható

$$V_{ee}[\varrho] = J[\varrho] + \text{ nem klasszikus rész} \ , \tag{3.7}$$

a $J[\varrho]$ klasszikus taszítási energia:

$$J[\varrho] = \frac{1}{2} \int \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \ . \tag{3.8}$$

A (3.7) képletben szereplő második tagnak nincs klasszikus megfelelője. Ez a tisztán kvantummechanikai rész, mely fő részét alkotja a később definiálandó kicserélődési–korrelációs energiának, alapvető jelentőségű.

A második Hohenberg–Kohn–tétel variációs elvet mond ki az $E[\varrho]$ energia-funkcionálra. Ez analóg a hullámfüggvényre vonatkozó variációs elvvel.

II. Hohenberg–Kohn–tétel: Tetszőleges olyan $\tilde{\varrho}(\mathbf{r})$ próba sűrűségfüggvényre, melyre fennáll, hogy $\tilde{\varrho}(\mathbf{r}) \geq 0$ és $\int \tilde{\varrho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ teljesül, hogy

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\varrho}] \ . \tag{3.9}$$

Bizonyítás:

Az első Hohenberg–Kohn–tétel alapján tudjuk, hogy a $\tilde{\varrho}(\mathbf{r})$ sűrűség meghatározza a hozzá tartozó $\tilde{v}(\mathbf{r})$ külső potenciált, a $\tilde{H}$ Hamilton–operátort, $\tilde{\Psi}$ hullámfüggvényt. Írjuk fel a variációs elvet a v külső potenciálhoz tartozó $\hat{H}$ Hamilton–operátorra a $\tilde{\Psi}$ próba függvénnyel.

$$\langle\tilde{\psi}|\hat{H}|\tilde{\psi}\rangle = \int \tilde{\varrho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{\varrho}] = E_v[\tilde{\varrho}] \geq E_v[\varrho] \ . \tag{3.10}$$

A variációs elv

$$\delta \left\{E_v[\varrho] - \mu[\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N]\right\} = 0 \tag{3.11}$$

a részecskeszám állandóságára vonatkozó mellékfeltétel figyelembe vételével a

$$\mu = \frac{\delta E_v[\varrho]}{\delta \varrho} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\mathrm{HK}}[\varrho]}{\delta \varrho} \tag{3.12}$$

Euler–egyenletre vezet, ahol a μ Lagrange–multiplikátor a kémiai potenciál (ill. az elektronegativitás negatívja) (ld. 5 fejezet).

A (3.12) Euler–egyenlet egzakt. Ha ismernénk az $F[\varrho]$ funkcionál egzakt alakját, akkor (3.12) egzakt egyenlet lenne a sűrűség meghatározására.

3.2 Az elektronsűrűség v– és N–előállíthatósága

Az előző részben arra a meglepő eredményre jutottunk, hogy az alapállapoti elektronsűrűség egyértelműen meghatároz valamennyi alapállapoti tulajdonságot. Vizsgáljuk most részletesebben ϱ és v kapcsolatát.

Valamely ϱ elektronsűrűséget v–ből előállíthatónak hívunk akkor, ha a v külső potenciált tartalmazó H Hamilton–operátornak van olyan alapállapoti antiszimmetrikus hullámfüggvénye, melyhez tartozó elektronsűrűség éppen ϱ. Valamely elektronsűrűség nem feltétlenül v–ből előállítható. Azaz lehet konstruálni olyan elektronsűrűséget, melyhez nem található olyan v külső potenciál, melyet tartalmazó Hamilton–operátor alapállapoti hullámfüggvényéhez tartozó elektronsűrűség éppen az adott elektronsűrűség lenne.

Az első Hohenberg–Kohn–tételt pontosítani kell: a tétel csak a v–ből előállítható sűrűségekre vonatkozik. Tehát egy–egyértelmű leképezés áll fenn az alapállapoti hullámfüggvények és a v–ből előállítható elektronsűrűségek között. Ezen leképezésen keresztül a v–ből előállítható sűrűség meghatározza a hozzátartozó alapállapot tulajdonságait. Azt mondhatjuk tehát, hogy valamennyi alapállapoti jellemzője a rendszernek az elektronsűrűség funkcionálja. Ezek a funkcionálok azonban csak v–ből előállítható elektronsűrűségekre vannak értelmezve. A (3.6) $F_{\mathrm{HK}}[\varrho]$ funkcionál

$$F_{\mathrm{HK}}[\varrho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \ , \tag{3.13}$$

ahol Ψ az alapállapoti hullámfüggvény, melyhez tartozó elektronsűrűség éppen a v–előállítható ϱ elektronsűrűség.

A második Hohenberg–Kohn–tétel egyszerűen azt állítja, hogy valamennyi v–ből előállítható sűrűségre

$$E_v[\varrho] \equiv F_{\mathrm{HK}}[\varrho] + \int v(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \geq E_v[\varrho_0] \ , \tag{3.14}$$

ahol $E_v[\varrho]$ a v külső potenciált tartalmazó Hamilton–operátor alapállapoti energiája és ϱ_0 a hozzá tartozó alapállapoti sűrűség.

A Hohenberg–Kohn–tételek tehát csak v–ből előállítható sűrűségekre alkalmazhatók. Nem használhatjuk a (3.14) variációs elvet, ha a sűrűség nem v–ből előállítható. Ráadásul ma még nem ismeretes, hogy milyen feltételeknek kell eleget tennie a sűrűségnek ahhoz, hogy v–ből előállítható legyen.

Szerencsére azonban, a Hohenberg–Kohn–tételek általánosíthatók úgy, hogy a v előállíthatóságánál gyengébb, az N–előállíthatóság is elegendő legyen. Egy sűrűség N–előállítható, ha az valamely antiszimmetrikus hullámfüggvényből nyerhető. Az N előállíthatóság feltétele teljesül minden épkézláb sűrűségre. Pontosabban fogalmazva, be lehet bizonyítani, hogy a ϱ sűrűség N előállítható, ha

$$\varrho(\mathbf{r}) \geq 0 \ , \tag{3.15}$$

$$\int \varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \tag{3.16}$$

és

$$\int |\nabla \varrho(\mathbf{r})^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty \ . \tag{3.17}$$

A Hohenberg–Kohn–tételeket Levy általánosította, ezzel foglalkozunk a következő részben.

3.3 A Levy–féle általánosítás: a korlátozott keresés módszere

Mint láttuk egy–egyértelmű megfeleltetés van a ϱ_0 alapállapoti sűrűség és a Ψ_0 alapállapoti hullámfüggvény között. Izgalmas kérdés, hogyan határozható meg Ψ_0 ϱ_0–ból. A fordított kérdés triviális: Ψ_0 ismeretében ϱ_0 az (1.2) képlet szerint számítható. Azonban végtelen számú olyan antiszimmetrikus (nem feltétlenül alapállapoti) hullámfüggvény létezhet, melyek mindegyikéhez ugyanaz a sűrűség tartozik. Hogyan választhatjuk ki közülük a Ψ_0 alapállapoti hullámfüggvényt? A választ Levy adta meg. Az alapállapotra vonatkozó energia minimum elv szerint

$$\langle \Psi_{\varrho_0} | \hat{H} | \Psi_{\varrho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \ . \tag{3.18}$$

ahol

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^{N} v(r_i) \ . \tag{3.19}$$

(3.18) úgy is írható, hogy

$$\begin{aligned} &\langle \Psi_{\varrho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\varrho_0} \rangle + \int v(\mathbf{r}) \varrho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq \\ &\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int v(\mathbf{r}) \varrho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ . \end{aligned} \tag{3.20}$$

Így

$$\langle \Psi_{\varrho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\varrho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \ , \tag{3.21}$$

azaz az ugyanazon ϱ_0 sűrűséghez tartozó hullámfüggvények közül a Ψ_0 alapállapoti hullámfüggvény teszi minimálissá a $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$ várható értéket. Ha a (3.21) képletet összehasonlítjuk a (3.13)–mal, látjuk, hogy v–előállítható sűrűségekre

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{HK}}[\varrho_0] &= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \\ &= \underset{\Psi \to \varrho_0}{\mathrm{Min}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \ . \end{aligned} \tag{3.22}$$

Ez az $F_{\mathrm{HK}}[\varrho_0]$ sűrűségfunkcionálnak a korlátozott keresés módszerével való definíciója. A $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$ átlagérték minimumát keressük mindazon hullámfüggvények körében, melyek valamennyien a ϱ_0 sűrűséggel rendelkeznek. $F_{\mathrm{HK}}[\varrho_0]$ éppen azzal a minimummal egyezik meg.

Az $F_{\mathrm{HK}}[\varrho_0]$ funkcionál (3.22) definíciója egyrészt új bizonyítását adja az első Hohenberg–tételnek, másrészt ez a bizonyítás nem korlátozódik nem–degenerált állapotra. A korlátozott keresés módszerével a degenerált hullámfüggvények egyikét kapjuk azt, amelyik sűrűsége ϱ_0.

A korlátozott keresés (contrained search) elnevezés onnan származik, hogy a Hamilton–operátor átlagértékének minimumát nem a teljes Hilbert–téren keressük, hanem a Hilbert–térnek csak azon részén, melyet kifeszítő hullámfüggvényekhez tartozó sűrűség ϱ_0.

A korlátozott keresés (3.22) képletében már nincs felhasználva a v előállíthatóság, tehát így az $F_{\mathrm{HK}}[\varrho_0]$ definícióját kiterjesztjük az N előállítható sűrűségekre:

$$F[\varrho] = \operatorname*{Min}_{\Psi\to\varrho}\langle\Psi|\hat{T}+\hat{V}_{ee}|\Psi\rangle \; . \tag{3.23}$$

Az alapállapoti energia meghatározása tehát két lépésben történik:

$$\begin{aligned} E_0 &= \operatorname*{Min}_{\Psi}\langle\Psi|\hat{T}+\hat{V}_{ee}+\sum_{i=1}^{n}v(\mathbf{r}_i)|\Psi\rangle \\ &= \operatorname*{Min}_{\varrho}\left\{\operatorname*{Min}_{\Psi\to\varrho}\langle\Psi|\hat{T}+\hat{V}_{ee}+\sum_{i=1}^{n}v(\mathbf{r}_i)|\Psi\rangle\right\} \\ &= \operatorname*{Min}_{\varrho}\left\{\operatorname*{Min}_{\Psi\to\varrho}\left[\langle\Psi|\hat{T}+\hat{V}_{ee}|\Psi\rangle+\int v(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\right]\right\} \; . \end{aligned} \tag{3.24}$$

Felhasználva $F[\varrho]$ (3.23) definícióját (3.24) így írható tovább

$$\begin{aligned} E_0 &= \operatorname*{Min}_{\varrho}\left\{F[\varrho]+\int v(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\right\} \\ &= \operatorname*{Min}_{\varrho}E[\varrho] \; , \end{aligned} \tag{3.25}$$

ahol

$$E[\varrho] = F[\varrho] + \int v(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \; . \tag{3.26}$$

Az $F[\varrho]$ funkcionál univerzális abban az értelemben, hogy független a $v(\mathbf{r})$ külső tértől. Azaz $F[\varrho]$ mindig ugyanaz,akármilyen atomot, iont vagy szilárdtestet nézünk.
æ

4 A SLATER–GÁSPÁR–KOHN–SHAM ELMÉLET

4.1 A kölcsönhatás–mentes rendszer

A 3. fejezetben láttuk, hogy az elektronrendszer alapállapoti sűrűsége a (3.12) Euler–egyenlet megoldásával határozható meg:

$$\frac{\delta F[\varrho]}{\delta \varrho} + v(\mathbf{r}) = \mu \ , \tag{4.1}$$

melyet az

$$E[\varrho] = F[\varrho] + \int \varrho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{4.2}$$

energiafunkcionál minimalizálásakor kaptunk a

$$\int \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \tag{4.3}$$

mellékfeltétel alkalmazásával.

A (4.2) energiafunkcionálban szereplő $F[\varrho]$–t azonban nem ismerjük és a 3.2. fejezetben ismertetett modelleknek komoly hiányosságai vannak. Hogyan lehetne ezeknél sokkal jobb modelleket kidolgozni? Az F funkcionálban

$$F[\varrho] = T[\varrho] + V_{ee}[\varrho] \tag{4.4}$$

szereplő, egzaktul nem ismert tagokból a T kinetikus energiát vegyük alaposabban szemügyre.

Képzeljünk el egy olyan rendszert, melyben az elektronok között nincs kölcsönhatás. Egy ilyen rendszer nagyon egyszerűen tárgyalható. A Hamilton operátora

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^{N} v_s(\mathbf{r}_i) \ , \tag{4.5}$$

ahol $v_s(\mathbf{r}_i)$ az a külső potenciál, melynek terében az elektronok mozognak. Egy ilyen rendszerre az egzakt alapállapoti hullámfüggvény

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{u_1, u_2 \ldots u_N\} \ , \tag{4.6}$$

melyet a

$$\hat{H}_s \Psi_s = E_s \Psi_s \tag{4.7}$$

Schrödinger–egyenletbe helyettesítve a

$$\hat{h}_s u_i = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right\} u_i \tag{4.8}$$

egyelektron egyenlethez jutunk. A (4.6) determináns hullámfüggvénnyel képezve a kinetikus energia operátor átlagértékét, a kölcsönhatásmentes rendszer kinetikus energiájára a

$$T_s = \left\langle \Psi_s \left| \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) \right| \Psi_s \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle u_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| u_i \right\rangle \tag{4.9}$$

adódik. A (4.6) hullámfüggvényhez tartozó sűrűség

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |u_i(\mathbf{r})|^2 \ . \tag{4.10}$$

Olyan kölcsönhatásmentes rendszert vizsgálunk, melyhez tartozó sűrűség megegyezik az eredeti kölcsönható rendszer sűrűségével. (Természetesen sem a Hamilton–operátor, sem a hullámfüggvény nem egyezik meg a két rendszerben.)

4.2 Az Euler–egyenlet

Nem ismerjük az egzakt T kinetikus energiafunkcionált, de ismerjük a kölcsönhatásmentes rendszer T_s energiafunkcionálját. Vegyük T helyett egyszerűen T_s–t az $F[\varrho]$ (4.4) képletében és a $T_c = T - T_s$ különbséget pedig kezeljük a V_{ee} taggal együtt

$$F[\varrho] = T_s + V_{ee} + T_c \ , \tag{4.11}$$

$$V_{ee} + T_c = J[\varrho] + E_{xc}[\varrho] \ , \tag{4.12}$$

azaz

$$F[\varrho] = T_s[\varrho] + J[\varrho] + E_{xc}[\varrho] \ . \tag{4.13}$$

Az $E_{xc}[\varrho]$–t kicserélődési–korrelációs energiafunkcionálnak hívjuk. Az $F[\varrho]$ funkcionálnak a kölcsönhatásmentes rendszer kinetikus energiafunkcionáljával felírt (4.13) alakjával a (3.4) energiafunkcionál az

$$E[\varrho] = \int \varrho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\varrho] + J[\varrho] + E_{xc}[\varrho] \tag{4.14}$$

alakot ölt. Ezen energiafunkcionál variálásával a (3.12) Euler–egyenlet

$$\mu = \frac{\delta E[\varrho]}{\delta\varrho} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\varrho]}{\delta\varrho} + \frac{\delta J[\varrho]}{\delta\varrho} + \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta\varrho} \tag{4.15}$$

alakban írható fel. Bevezetve a

$$v_{\text{SGKS}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \tag{4.16}$$

jelölést, ahol

$$v_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta J[\varrho]}{\delta \varrho} = \int \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}' \tag{4.17}$$

és

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho}\ , \tag{4.18}$$

a

$$\mu = v_{\text{SGKS}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\varrho]}{\delta \varrho} \tag{4.19}$$

Euler–egyenletre jutunk. Az $E_{xc}[\varrho]$ kicserélődési–korrelációs energiafunkcionál ϱ sűrűség szerinti v_{xc} funkcionálderiváltját kicserélődési–korrelációs potenciálnak nevezzük. Az Euler–egyenlet ezen új, (4.19) alakja még nem alkalmas közvetlenül a sűrűség meghatározására, mivel a T_s funkcionált nem a ϱ, hanem az u_i egyelektron függvények funkcionáljaként ismerjük. Ha a variálást az u_i–k szerint végezzük, akkor a Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenletekhez jutunk. Ezzel foglalkozunk a következő részben.

4.3 A Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenletek

Tekintsük a (4.14) energiát az u_i egyrészecske–függvények funkcionáljaként:

$$\begin{aligned} E[u_i] &= \sum_{i=1}^{N} \int v(\mathbf{r})|u_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \int u_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2\right] u_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \int \frac{|u_i(\mathbf{r})|^2 |u_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}\left[\varrho = \sum_{i=1}^{N} |u_i(\mathbf{r})|^2\right]\ . \end{aligned} \tag{4.20}$$

Az u_i egyrészecske–függvények ortonormáltak, azaz

$$\int u_i^*(\mathbf{x}) u_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}\ , \tag{4.21}$$

ezt már felhasználtuk a kinetikus energia (4.9) alakjának felírásakor is. A (4.21) feltételeket ε_{ij} Lagrange–multiplikátorok bevezetésével vesszük figyelembe, vagyis $E[u_i]$ helyett az

$$\Omega[u_i] = E[u_i] - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{ij} \int u_i^*(\mathbf{x}) u_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \tag{4.22}$$

funkcionált variáljuk. A variálás a

$$\hat{h}_{\mathrm{SGKS}} u_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\mathrm{SGKS}}(\mathbf{r}) \right] u_i = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{ij} u_j \tag{4.23}$$

egyenletekre vezet. $\hat{h}_{SGKS}$ önadjungált operátor, ε_{ij} önadjungált mátrix, így (4.23) helyett unitér transzformációval a

$$\left[-\frac{1}{2}\, \nabla^2 + v_{SGKS}(\mathbf{r}) \right] u_i = \varepsilon_i u_i \tag{4.24}$$

Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenletekhez jutunk.

Az elektronok a v_{SGKS} közös, effektív potenciáltérben mozognak. A Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenletek segítségével a kölcsönható rendszer leírását egy független részecskerendszer leírására vezettük vissza. A kölcsönhatást a v_{SGKS} potenciál foglalja magába. A Slater–Gáspár–Kohn–Sham–egyenletek a kölcsönható rendszer egzakt leírását jelentik. A kölcsönható rendszert tehát úgy tárgyaljuk, mint egy kölcsönhatásmentes rendszert, melyben az elektronok egy közös, effektív potenciáltérben mozognak.

Bár a Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenletekkel egzaktul leírhatók az elektronok, a gyakorlatban mégis kénytelenek vagyunk közelítésekhez folyamodni, mivel a (4.16) v_{SGKS} potenciálban szereplő v_{xc} kicserélődési–korrelációs potenciál egzakt alakja nem ismeretes. v_{xc} közelítésére sok lehetőség van. Ezek elemzésére itt nem térünk ki. Csupán a legegyszerűbb közelítő formuláról teszünk említést. Az ún. Hartree–Fock–Slater vagy X_α módszer keretében az elektronsűrűség 1/3–ik hatványával arányos közelitő potenciált vesznek:

$$v_{xc} \sim \varrho^{1/3} \ . \tag{4.25}$$

Megjegyezzük még, hogy a Slater–Gáspár–Kohn–Sham–elmélet kiterjeszthető többek között nem egész betöltési számokra és spinpolarizált esetre is. Ezek rövid összefoglalása a függelék 2. és 3. fejezetében található. æ

5 GLOBÁLIS JELLEMZŐK

5.1 A kémiai potenciál és az elektronegativitás

A sűrűségfunkcionál elméletben a rendszer E energiája a ϱ sűrűség funkcionálja $E[\varrho]$. A variációs elv a (3.11) Euler–egyenletre vezet, mely

$$\delta\{E[\varrho] - \mu(N(\varrho) - N)\} = 0 \tag{5.1}$$

alakban is felírható. A μ Lagrange–multiplikátor, mely a teljes elektronszám

$$N[\varrho] = \int \varrho d\mathbf{r} = N = \text{ áll.} \tag{5.2}$$

állandóságát biztosítja, a kémiai potenciál. Tekintsük most az alapállapot valamely más alapállapotba történő infinitézimális megváltozását:

$$dE = \mu dN + \int \varrho(\mathbf{r}) dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ , \tag{5.3}$$

ahol v a külső potenciál. A kémiai potenciál tehát

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \tag{5.4}$$

alakban is felírható. Az (5.4) képlet felírásakor természetesen fel kell tételezni, hogy E differenciálható függvénye az N–nek.

A kémiai potenciál állandó, ugyanazt az értéket veszi fel a tekintett atom, molekula vagy szilárdtest bármely pontjában. Világosan látszik a makroszkópikus termodinamika kémiai potenciáljával való analógia. Még izgalmasabb azonban az, hogy az elektronegativitást a kémiai potenciál segítségével lehet definiálni. A kémiában már régóta használt elektronegativitás egzakt definíciója a sűrűségfunkcionál elmélet keretében született meg. Eszerint

$$\chi = -\mu \ , \tag{5.5}$$

azaz az elektronegativitás a kémiai potenciál negatívja, vagyis egy és ugyanazon fogalomról van szó.

Egyszerűen belátható, hogy az elektronegativitás (5.5) definíciója nagyon jó közelítéssel megegyezik a Mulliken–féle elektronegativitás képlettel:

$$\chi_{\mathrm{M}} = \frac{I + A}{2} \ , \tag{5.6}$$

ahol az I ionizációs energia

$$I = E(N-1) - E(N) \tag{5.7}$$

egy elektron eltávolításához szükséges energia, míg az A elektronaffinitás

$$A = -E(N+1) + E(N) \tag{5.8}$$

egy elektron felvételekor felszabaduló energia. Fejtsük sorba az $E(N+1)$–t ill. az $E(N-1)$–t az $E(N_0)$ körül:

$$\begin{aligned} E(N+1) &= E(N_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{N_0} \Delta N_1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{N_0} (\Delta N_1)^2 \\ &\quad + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 E}{\partial N^3}\right)_{N_0} (\Delta N_1)^3 + \ldots \,, \end{aligned} \tag{5.9}$$

ill.

$$\begin{aligned} E(N-1) &= E(N_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{N_0} \Delta N_2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{N_0} (\Delta N_2)^2 \\ &\quad + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 E}{\partial N^3}\right)_{N_0} (\Delta N_2)^3 + \ldots \,, \end{aligned} \tag{5.10}$$

ahol

$$\Delta N_1 = N + 1 - N_0 \tag{5.11}$$

és

$$\Delta N_2 = N - 1 - N_0 \tag{5.12}$$

majd vegyük a különbségüket

$$E(N+1) - E(N-1) = 2\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{N_0} + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{N_0} (N - N_0) + \ldots \,. \tag{5.13}$$

Ha a sorbafejtést a semleges atom $N = N_0$ elektronszáma körül végezzük, akkor a másodrendű tag (5.13)–ban eltűnik. Így a Mulliken–féle elektronegativitás (5.6), (5.7), (5.8) és (5.13) alapján

$$\chi_M \approx \frac{\partial E}{\partial N} = -\chi = -\mu \,. \tag{5.14}$$

Tehát a Mulliken–féle elektronegativitás harmad– és magasabbrendű tagoktól eltekintve megegyezik a kémiai potenciál negatívjával.

A mélyebb megértés érdekében idézzük fel Mulliken gondolatmenetét is. Legyen S és T két kémiai elem. Melyiknek nagyobb az elektronegativitása? Ha az S–nek nagyobb, akkor ez vonz magához elektront a T–ből. Az ehhez szükséges energia $I_T - A_S$. A fordított esetben $I_S - A_T$ energiára van szükség, hogy a T vonjon el elektront S–ből. Nyilvánvalóan a két elemnek akkor egyezik meg az elektronegativitása, ha

$$I_T - A_S = I_S - A_T \tag{5.15}$$

vagy átrendezve

$$I_S + A_S = I_T + A_T \ . \tag{5.16}$$

Egy — valójában lényegtelen — 2–es faktortól eltekintve ez éppen az (5.6) definíciót adja.

Az elektronegativitást néhány atom esetére az 1. táblázat tünteti fel. A táblázatban közölt értékek az (5.6) Mulliken–féle képlettel adódtak a kísérleti ionizációs energiák és elektronegativitások felhasználásával.

Az elektronegativitás meghatározását a Kohn–Sham–elmélet keretében a függelék F4 fejezete tárgyalja. Itt csak az eredmények összefoglalására szorítkozunk. Nyílt héj esetén az elektronegativitás

$$\chi = -\frac{\partial E}{\partial n_i} = -\varepsilon_i \tag{5.17}$$

a legmagasabb betöltött pálya energiájának a negatívja. Zárt héj esetén a helyzet bonyolultabb, ilyenkor ugyanis két pálya is szerepet játszik a pozitív és a negatív ionok képződésében. Ekkor az elektronegativitás

$$\chi = -\frac{1}{2}\varepsilon_i^0 - \frac{1}{2}\varepsilon_j^0 \ , \tag{5.18}$$

ahol a 0 index azon állapotra utal, mely körül a sorbafejtés történik, ahol tehát az ε_i és ε_j egyelektron energiákat számítani kell. Az ezen állapothoz tartozó betöltési számok:

$$n_i^0 = \frac{1}{2}(n_i^{N+1} + n_i^{N-1}) \tag{5.19}$$

$$n_j^0 = \frac{1}{2}(n_j^{N+1} + n_j^{N-1}) \tag{5.20}$$

ahol az $N-1$ ill. $N+1$ indexek a pozitív ill. a negatív ionra utalnak.

1. Táblázat

Ionizációs energia, elektronaffinitás, elektronegativitás és keménység atomokra (eV egységben)

Atom	I	A	$\chi = \frac{I+A}{2}$	$\eta = \frac{I-A}{2}$
H	13.61	0.75	7.18	6.43
Li	5.4	0.62	3.01	2.39
Be	9.4	0.4	4.9	4.5
B	8.3	0.28	4.29	4.01
C	11.27	1.27	6.27	5.00
N	14.53	0.07	7.30	7.23
O	13.62	1.46	7.54	6.08
F	17.42	3.4	10.41	7.01
Na	5.15	0.55	2.85	2.30
Al	6.0	0.46	3.23	2.77
Si	8.15	1.39	4.77	3.38
P	10.5	0.74	5.62	4.88
S	10.36	2.08	6.22	4.14
Cl	12.98	3.62	8.30	4.68
K	4.34	0.50	2.42	1.92
Sc	6.54	0.14	3.34	3.20
Ti	6.82	0.08	3.45	3.37
V	6.7	0.5	3.6	3.1
Cr	6.78	0.66	3.72	3.06
Mn	7.44	0.0	3.72	3.72

1. Táblázat (Folytatás)

Atom	I	A	$\chi = \frac{I+A}{2}$	$\eta = \frac{I-A}{2}$
Fe	7.87	0.25	4.06	3.81
Co	7.9	0.7	4.3	3.6
Ni	7.65	1.15	4.40	3.25
Cu	7.73	1.23	4.48	3.25
Ga	6.1	0.3	3.2	2.9
Ge	8.0	1.2	4.6	3.4
As	9.8	0.8	5.3	4.5
Se	9.76	2.02	5.89	3.87
Br	11.81	3.37	7.59	4.22
Rb	4.19	0.49	2.34	1.85
Zr	6.85	0.43	3.64	3.21
Nb	7.0	1.0	4.0	3.0
Mo	7.0	0.8	3.9	3.1
Ru	7.5	1.5	4.5	3.0
Rn	7.46	1.14	4.30	3.16
Pd	8.34	0.56	4.45	3.89
Ag	7.57	1.29	4.43	3.14
In	5.9	0.3	3.1	2.8
Sn	7.35	1.25	4.30	3.05
Sb	8.65	1.05	4.85	3.80
Te	9.01	1.97	5.49	3.52
I	10.45	3.07	6.76	3.69

5.2 Az elektronegativitás kiegyenlítődésének elve

Mint az előző részben láttuk, a sűrűségfunkcionál elmélet keretében lehetővé válik a kémiában intuitíve régóta használt elektronegativitás fogalmának precíz kvantummechanikai definíciója. Ezzel egyúttal Sanderson elve, az elektronegativitás kiegyenlítődésének elve is megalapozható. Az elv szerint, ha két vagy több atom molekulává alakul, akkor az elektronegativitásuk kiegyenlítődik. Tehát az elektronegativitás, s így a kémiai potenciál is a molekula minden pontjában ugyanazt az értéket veszi fel. Sanderson elve a második Hohenberg–Kohn–tétel egyenes következménye. A tétel szerint ugyanis fennál a (3.12) Euler–egyenlet:

$$\frac{\delta E[\varrho]}{\delta \varrho} = \mu = \quad \text{állandó} \;, \tag{5.21}$$

ami éppen az elektronegativitás kiegyenlítődését jelenti.

Különböző magú kétatomos molekulák esetén különösen egyszerűen és szemléletesen alkalmazható az elv. A szabad atomok ionizációs energiájának és elektronaffinitásának (vagy elektronegativitásának) ismeretében nagyon könnyen meg lehet határozni a molekula elektronegativitását és a molekulában lévő atomok töltését ill. a töltésátvitelt. Jelölje a két szabad atom elektronegativitását $\chi_A^0 = \chi(Z_A, N_A^0)$ ill. $\chi_B^0 = \chi(Z_B, N_B^0)$. Z_A, Z_B ill. N_A^0, N_B^0 az A és B atomok rendszáma ill elektronszáma. Semleges atomok esetén $Z_A = N_A^0$ ill. $Z_B = N_B^0$. Az elektronegativitás kiegyenlítődésének elve szerint

$$\chi(Z_A, N_A) = \chi(Z_B, N_B) \;, \tag{5.22}$$

ahol N_A ill. N_B a molekulában lévő atomok elektronszáma. A töltésmegmaradás miatt

$$N_A + N_B = N_A^0 + N_B^0 = Z_A + Z_B \;. \tag{5.23}$$

Fejtsük sorba az elektronegativitást N^0 körül:

$$\chi(Z, N) = \chi(Z, N^0) - 2\eta(N - N^0) + \dots \;, \tag{5.24}$$

ahol

$$\eta = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \chi(Z, N)}{\partial N}\right)_{N=N^0} \;. \tag{5.25}$$

(5.24)–t (5.22)–be helyettesítve és megállva a sorbafejtésben az elsőrendű tagoknál

$$\chi_A^0 - 2\eta_A^0 Q = \chi_B^0 + 2\eta_B^0 Q \;, \tag{5.26}$$

ahol

$$Q = N_A - N_A^0 \tag{5.27}$$

az A atomról a B atomra történő töltésátvitel, melyre (5.26)–ból

$$Q = \frac{\chi_A^0 - \chi_B^0}{2(\eta_A^0 + \eta_B^0)} \tag{5.28}$$

adódik. Majd Q–t visszahelyettesítve (5.26)–ba az elektronegativitásra a

$$\chi = \chi_A^0 - \frac{\chi_A^0 - \chi_B^0}{1 + \frac{\eta_B^0}{\eta_A^0}} \tag{5.29}$$

képletet kapjuk. A 2. táblázat tünteti fel néhány molekula esetén az (5.28) képlettel számított töltésátvitelt. Az $X\alpha$–vel jelzett oszlopban az $X\alpha$ módszerrel számított értékek találhatók, míg a kísérleti értékek a kísérletileg meghatározott ionizációs energiákból és elektronaffinitásokból számított töltésátvitelt jelentenek. A 3. táblázat az (5.29) képlettel nyert elektronegativitás értékeket tartalmazza néhány kétatomos molekulára. (A jelölések megegyeznek a 2. táblázat jelölésével.)

2. Táblázat

Töltésátvitel

Molekula	$X\alpha$	Kísérleti
FCl	0.12	0.09
ClBr	0.05	0.04
FBr	0.17	0.12

3. Táblázat

Néhány kétatomos molekula elektronegativitása
(eV egységben)

Molekula	$X\alpha$	Kísérleti
BrF	8.62	8.74
ClF	9.32	9.22
BrCl	7.53	8.00
SO	7.54	6.78
SeO	7.05	7.18
PN	5.99	6.55
AsN	5.55	6.31

Tekintsük most az energiaváltozást. Az A és B atomok energiaváltozását

$$\Delta E_A = -(N_A - N_A^0)\chi_A^0 + \eta_A^0 (N_A - N_A^0)^2 + \dots \tag{5.30}$$

és

$$\Delta E_B = -(N_B - N_B^0)\chi_B^0 + \eta_B^0 (N_B - N_B^0)^2 + \dots \tag{5.31}$$

alakba írva, a teljes energia megváltozása:

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B \approx (\chi_B^0 - \chi_A^0)Q + (\eta_A^0 + \eta_B^0)Q^2 = -\frac{1}{4}\,\frac{(\chi_A^0 - \chi_B^0)^2}{(\eta_A^0 + \eta_B^0)}\ . \tag{5.32}$$

Az (5.28) és (5.29) képletek elsőrendben megadják a töltésátvitelt és a molekula elektronegativitását, (5.32) pedig másodrendben az energiaváltozást a szabad atomok elektronegativitásainak χ_A^0 ill χ_B^0 és ezek deriváltjainak η_A^0 ill η_B^0 segítségével. Ha az ionizációs energia és az elektronaffinitás áll rendelkezésünkre, akkor az elektronegativitást a Mulliken–féle kifejezéssel adhatjuk meg (ld. (5.6))

$$\chi_A = \frac{I_A + A_A}{2} \tag{5.33}$$

és hasonló kifejezés írható fel χ_B–re. η meghatározása érdekében vegyük az (5.7) és az (5.8) képletek különbségét ill. az (5.9) és (5.10) képletek összegét

$$I - A = E(N-1) + E(N+1) - 2E(N) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_N = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_N = 2\eta\ . \tag{5.34}$$

Az elektronegativitás deriváltjáról, melyre így

$$\chi' = -2\eta = -I + A \tag{5.35}$$

adódik, szól a következő, (5.3) rész.

5.3 Keménység és lágyság

Tekintsük a $\mu[N,v]$ kémiai potenciált és képezzük a deriváltját a részecskeszám szerint:

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_v \tag{5.36}$$

és ennek reciprokát

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_v \ . \tag{5.37}$$

η–t keménységnek, S–t lágyságnak hívjuk.

Tétel: Ha $E(N)$ konvex, akkor $\eta \geq 0$.

Bizonyítás: Egy $f(x)$ függvény konvex, ha $0 \leq \lambda \leq 1$–re

$$f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2) \leq \lambda f(x_1) + (1-\lambda) f(x_2) \tag{5.38}$$

Alkalmazzuk ezt az $E(N)$ függvényre, ha $\lambda = 1/2$, $x_1 = N + \Delta N$ és $x_2 = N - \Delta N$. Az igy adódó egyenlőtlenségből

$$E(N) \leq \frac{1}{2}E(N+\Delta N) + \frac{1}{2}E(N-\Delta N) \tag{5.39}$$

a

$$\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \geq 0 \ , \tag{5.40}$$

azaz az

$$\eta \geq 0 \tag{5.41}$$

egyenlőtlenség következik. Annak, hogy az E valóban konvex, nem ismert egzakt bizonyítása. Mindenesetre egyetlen ellenpéldát sem találtak eddig (5.41)–re. Ha (5.39)–be $\Delta N = 1$–t írunk, akkor az

$$E(N+1) - E(N) \geq E(N) - E(N-1) \ , \tag{5.42}$$

azaz az

$$I(N+1) \geq I(N) \tag{5.43}$$

egyenlőtlenségre jutunk. A tapasztalat megerősíti az (5.43) egyenlőtlenség helyességét. Példaként tekintsük az oxigén ionizációs energiáit, melyek a 4. táblázatban találhatók.

Az energiát az

$$E(N) = -\sum_{M=1}^{N} I(M) \tag{5.44}$$

összefüggés alapján lehet meghatározni.

4. Táblázat

Az oxigénatom ionizációs energiái

	Ionizációs energia (eV)
0^-	1.47
0	13.61
0^+	35.15
0^{++}	54.93
0^{3+}	77.39
0^{4+}	113.87
0^{5+}	138.08
0^{6+}	739.08
0^{7+}	871.12

Az előző részben már láttuk, hogy a keménység jó közelítéssel az

$$\eta \approx \frac{I - A}{2} \tag{5.45}$$

összefüggéssel adható meg. Az így számított értékeket atomokra az 1. táblázat tünteti fel.

A keménység fogalmának jobb megvilágítása érdekében tekintsük az

$$\dot{S} + \dot{S} \rightarrow S^+ + \ddot{S}^- \tag{5.46}$$

reakciót. Az az energia, mely egy elektronnak az egyik S–ről a másik S–re való átviteléhez szükséges

$$\Delta E_S = I_S - A_S \tag{5.47}$$

éppen a keménység. Kicsi vagy zérus keménység esetén könnyen megy át elektron S–től S–re, azaz S lágy.

A tradicionális kvantumkémia molekulapálya elméleteiben az $I - A$ különbség jó közelítéssel megegyezik a legalacsonyabb be nem töltött molekulapálya (LUMO) és a legmagasabb betöltött molekulapálya (HOMO) energiájának különbségével. Így

$$\eta = \frac{I - A}{2} \approx (\varepsilon_{\mathrm{LUMO}} - \varepsilon_{\mathrm{HOMO}}) \; . \tag{5.48}$$

Meg lehet mutatni, hogy a lágyság megadható a részecskeszám fluktuációval. Tekintsünk T hőmérsékletű, V térfogatú és μ kémiai potenciálú rendszert, mely egyensúlyban van egy nagy kiterjedésű hő– és részecsketartállyal. A vizsgált rendszer N részecskeszáma $\langle N \rangle$ körül változik. Az $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ szórásra a statisztikus fizikából jól ismert a következő összefüggés:

$$\frac{1}{kT}\left[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2\right] = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} \; . \tag{5.49}$$

Ez (ld. az (5.34) képletet) éppen a lágyság

$$\frac{1}{kT}\left[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2\right] = S \; . \tag{5.50}$$

Tehát a lágyság nagy értéke nagy részecskeszám fluktuációnak felel meg.

5.4 A maximális keménység és a minimális lágyság elvei. A HSAB elv

A keménység és a lágyság fogalmait Pearson vezette be

$$A + : B \rightarrow A : B \tag{5.51}$$

típusú sav–bázis reakciók vizsgálatára. Az A sav elektron akceptor a B bázis pedig elektrondonor. A savakat és bázisokat a következőképpen osztályozhatjuk:

	kemény	**lágy**
Savak	nagy pozitív töltésű	kis pozitív töltésű
	nehezen polarizálható	könnyen polarizálható
	kis méretű	nagy méretű
Bázisok	nagy elektronegativitású	kis elektronegativitású
	nehezen oxidálható	könnyen oxidálható
	nehezen polarizálható	könnyen polarizálható

A lágyság és a keménység tanulmányozása Pearsont a maximális keménység (ill. a minimális lágyság) elvének megfogalmazására indította: A molekulák úgy rendeződnek el, hogy a keménység a lehető legnagyobb legyen. Az elv egzakt bizonyítása nem ismert. Csak egy formális, a statisztikus mechanikán alapuló bizonyítása létezik.

Pearson megfogalmazott egy másik elvet is, a HSAB elvet (Az elnevezés a "Hard and Soft Acids and Basis" kezdőbetűiből jön), mely azt mondja ki, hogy a kemény savak kemény bázisokkal ill. a lágy savak lágy bázisokkal reagálnak szívesen.

Az A sav és a B lúg alkossa az AB molekulát. Mint az (5.2) részben láttuk az energia megváltozása másodrendben ((5.32) képlet):

$$\Delta E = -\frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} \ . \tag{5.52}$$

Bontsuk ezt két részre:

$$\Delta E = \Delta\Omega_A + \Delta\Omega_B \ , \tag{5.53}$$

ahol

$$\Delta\Omega_A = -\frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{4} \frac{\eta_A}{(\eta_A + \eta_B)^2} \tag{5.54}$$

és

$$\Delta\Omega_B = -\frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{4} \frac{\eta_B}{(\eta_A + \eta_B)^2} \ . \tag{5.55}$$

Feltéve, hogy $\mu_B - \mu_A$ és η_B adottak, milyen η_A–re lesz $\Delta\Omega_A$ minimum? Könnyen ellenőrizhető, hogy akkor, ha

$$\eta_A = \eta_B \ . \tag{5.56}$$

Ha viszont η_A rögzített, akkor $\Delta\Omega_B$ szintén az $\eta_B = \eta_A$ feltétel mellett minimális. Ilyenkor

$$\Delta\Omega_A = \Delta\Omega_B \ . \tag{5.57}$$

Tehát éppen a HSAB elvet kapjuk. Mindezt másképpen is megfogalmazhatjuk. Az AB molekulában az A vagy a B nyílt rendszer. Így a termodinamika szerint — már amennyiben lehet alkalmazni a termodinamikát egyetlen molekulára (!) — nem az energia, hanem az energia $\Omega = E - \mu(N - N^0)$ Legendre transzformáltja minimális.

Egyensúlyban, mikor μ mindenütt ugyanazt az értéket veszi fel, $\Delta\Omega_A$ és $\Delta\Omega_B$ is minimális. A közös kémiai potenciálra vonatkozó (5.29) képletet

$$\mu = \mu_A - \frac{\mu_A - \mu_B}{1 + \frac{\eta_B}{\eta_A}} = \frac{\frac{\mu_A}{\eta_A} + \frac{\mu_B}{\eta_B}}{\frac{1}{\eta_A} + \frac{1}{\eta_B}} = \frac{S_A\mu_A + S_B\mu_B}{S_A + S_B} \tag{5.58}$$

alakban is felírhatjuk. $\Delta\Omega_A$ is kifejezhető S_A–val:

$$\Delta\Omega_A = -\frac{1}{2} S_A(\mu - \mu_A)^2 \tag{5.59}$$

és hasonló képlet írható fel $\Delta\Omega_B$–re is. æ

6 LOKÁLIS JELLEMZŐK

6.1 Átmenet egyik alapállapotból egy másikba

Tekintsük most egy rendszer állapotváltozását egyik alapállapotából egy másikba. Fennáll a következő fundamentális egyenlet:

$$dE = \mu dN + \int \varrho(\mathbf{r}) dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \; . \tag{6.1}$$

(6.1) bizonyítása érdekében képezzük az $E[N, v]$ energia teljes deriváltját:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v dN + \int \left(\frac{\partial E}{\partial v(\mathbf{r})}\right)_N dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \; . \tag{6.2}$$

Ez természetesen megegyezik a (3.4) energiafunkcionál

$$E[\varrho] = F[\varrho] + \int v(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{6.3}$$

teljes differenciáljával:

$$dE = \int \left[\frac{\delta E}{\delta \varrho(\mathbf{r})}\right]_v d\varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \left[\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})}\right]_\varrho dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \; . \tag{6.4}$$

Fennáll továbbá az alapállapotra a (3.12) Euler–egyenlet

$$\left[\frac{\delta E}{\delta \varrho(\mathbf{r})}\right]_v = \mu = \text{áll.} \tag{6.5}$$

Figyelembe véve, hogy $\int \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ill. ebből következően

$$\int d\varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = dN \; , \tag{6.6}$$

(6.1) és (6.4) jobb oldalán az első tagok egyenlőségét beláttuk. A második tagok is megegyeznek, hiszen fennáll a

$$\left[\frac{\partial E}{\delta v(\mathbf{r})}\right]_\varrho = \left[\frac{\partial E}{\delta v(\mathbf{r})}\right]_N = \varrho(\mathbf{r}) \tag{6.7}$$

összefüggés. Ez a (6.3) képlet deriválásából következik.

A (6.1) fundamentális egyenlet analóg a termodinamika megfelelő fundamentális egyenletével. További analóg összefüggésekre is juthatunk. Tekintsük a kémiai potenciál teljes deriváltját

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v dN + \int \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})}\right]_N dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \; . \tag{6.8}$$

Felhasználva az 5.fejezetben bevezetett keménység definícióját

$$2\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v \tag{6.9}$$

a kémiai potenciál teljes deriváltja

$$d\mu = 2\eta dN + \int f(\mathbf{r}) dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \; . \tag{6.10}$$

Az $f(\mathbf{r})$ Fukui–függvényt az

$$f(\mathbf{r}) = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})}\right]_N \tag{6.11}$$

képlet definiálja. A deriválás és variálás sorrendjének felcserélésével

$$\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})}\right) = \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \tag{6.12}$$

a

$$\left(\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_N \tag{6.13}$$

Maxwell–relációt kapjuk.

6.2 Fukui–függvény, kémiai reaktivitás

Közeledjen az R reagens az S–hez. A (6.10) egyenlet írja le a kémiai potenciál megváltozását. $d\mu$ függ attól, hogy milyen irányból közeledik R az S szubsztrátumhoz. (6.10) első tagja csak globális jellemzőket tartalmaz, így ez nem lehet érzékeny az irányra. A második tagban azonban, az $f(\mathbf{r})$ Fukui–függvény pontról pontra változik, s így alkalmas lehet annak meghatározására, hogy mi a preferált irány. Feltételezzük, hogy abban az irányban történik a reakció, melyre az R reagens kezdeti $|d\mu|$–je maximális. Más szavakkal, ha az adott S szubsztrátumhoz az R reagens két különböző helyen is kapcsolódhat, akkor a kettő közül az az eset következik be nagyobb valószínűséggel, melyre $|d\mu|$ nagyobb, azaz a rendszer kémiai potenciáljának a "válasza" maximális. A reaktivitást tehát az $f(\mathbf{r})$ Fukui–függvény "méri".

Eddig az E energiát az N részecskeszám folytonos függvényének tekintettük. Valójában E–nek diszkontinuitása lehet N egész értékeinél. Így egész N–ekre 3 különböző kémiai potenciál adható meg:

$$\mu^- = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v^- , \quad \text{ha } N \ N_0 - \delta\text{–tól } N_0\text{–ig változik,} \tag{6.14}$$

$$\mu^+ = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v^+ , \quad \text{ha } N \ N_0\text{–tól } N_0 + \delta\text{–ig változik,} \tag{6.15}$$

és

$$\mu^0 = \frac{1}{2}(\mu^- + \mu^+) , \quad \text{ha } N \ N_0 - \delta\text{–tól } N_0 + \delta\text{–ig változik.} \tag{6.16}$$

Ehhez hasonlóan a Fukui–függvény

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v^- \qquad \text{elektrofil} \tag{6.17}$$

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v^+ \qquad \text{nukleofil} \tag{6.18}$$

és

$$f^0(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v^0 \qquad \text{semleges} \tag{6.19}$$

esetben. Az egyes esetekben rendre $\mu_S > \mu_R$, $\mu_S < \mu_R$ és $\mu_S \sim \mu_R$. Feltéve, hogy a negatív ill. pozitív ionok képződésekor csak a legmagasabb betöltött (HOMO) ill. a legalacsonyabb be nem töltött (LUMO) pályák változnak, megmutatható, hogy

$$f^-(\mathbf{r}) \approx \nu_{\mathrm{HOMO}}(\mathbf{r}) , \tag{6.20}$$

$$f^+(\mathbf{r}) \approx \nu_{\mathrm{LUMO}}(\mathbf{r}) \tag{6.21}$$

és

$$f^0(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{2}(\nu_{\mathrm{HOMO}}(\mathbf{r}) + \nu_{\mathrm{LUMO}}(\mathbf{r})) , \tag{6.22}$$

ahol ν_{HOMO} ill. ν_{LUMO} a legmagasabb betöltött ill. a legalacsonyabb be nem töltött pályák elektronsűrűségei.

6.3 Lokális lágyság

A Fukui–függvény mellett további lokális mennyiségek is definiálhatók. A lokális lágyságot az

$$s(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial \mu}\right]_{v(r)} \tag{6.23}$$

képlettel értelmezzük.(6.23)–t integrálva a globális lágyságot kapjuk:

$$S = \int s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ . \tag{6.24}$$

(ld. 5.34). A (6.11) Fukui–függvény és a lágyság közti kapcsolatot az

$$s(\mathbf{r}) = S f(\mathbf{r}) \tag{6.25}$$

összefüggés adja meg, mely közvetlenül belátható a

$$\left(\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_v = \left(\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v \left(\frac{\partial N(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_v \tag{6.26}$$

azonosság felhasználásával.

6.4 A keménység és a Fukui–függvény fémekre

$T = 0$ hőmérsékleten a fémek kémiai potenciálja éppen a Fermi–energiával egyezik meg

$$\mu = \varepsilon_F \ . \tag{6.27}$$

A Fermi-szint alatt minden energia nívó betöltött, felette egy sem

$$f(\varepsilon_i - \mu) = \begin{cases} 1 & \text{ha} \quad \varepsilon_i \leq \mu \\ 0 & \text{ha} \quad \varepsilon_i > \mu \ . \end{cases} \tag{6.28}$$

$g(\varepsilon)$–vel jelölve az állapotsűrűség függvényt az elektronszám

$$N = \int_0^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) \tag{6.29}$$

alakban írható fel. Innen

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{2\eta} = S = g(\varepsilon_F) + \int_0^{\mu} d\varepsilon \frac{\partial g(\varepsilon)}{\partial \mu} \approx g(\varepsilon_F) \ , \tag{6.30}$$

ha g–nek a μ–től való függése elhanyagolható. Azaz $T = 0$ hőmérsékleten az állapotsűrűség függvény a Fermi energiánál közelíthető a lágysággal ill. a keménység reciprokával.

Az elektronsűrűséget írjuk a

$$\varrho(\mathbf{r}) = \int_0^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon, \mathbf{r}) \tag{6.31}$$

alakban, ahol $g(\varepsilon, \mathbf{r})$ a lokális állapotsűrűség. Ebből a Fukui–függvényre

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \left(\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \varrho(\mathbf{r})}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{T,V} \\ &= 2\eta \left[g(\varepsilon_F, \mathbf{r}) + \int_0^{\mu} d\varepsilon \frac{\partial g(\varepsilon, \mathbf{r})}{\partial \mu}\right] \approx \frac{g(\varepsilon_F, r)}{g(\varepsilon_F)} \end{aligned} \quad (6.32)$$

adódik, feltéve, hogy a lokális állapotsűrűség μ–tól való függése kicsi. A Fukui–függvény tehát közelítőleg a normált lokális állapotsűrűség a Fermi–szinten. Megjegyezzük, hogy a Fukui–függvényre vonatkozó

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (6.33)$$

normálás az állapotsűrűségre vonatkozó

$$\int g(\varepsilon_F, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = g(\varepsilon_F) \quad (6.34)$$

normálással egyezik meg. A lokális lágyság és a Fermi–függvény közti (6.25) összefüggés felhasználásával

$$s(\mathbf{r}) = g(\varepsilon_F, \mathbf{r}) \ , \quad (6.35)$$

azaz a lokális lágyság megegyezik az állapotsűrűség függvénnyel a Fermi–szinten.

Megjegyezzük még, hogy a Fukui–függvény és a lokális lágyság kapcsolatba hozható a részecskesűrűség fluktuációval. Tekintsünk egy T hőmérsékletű, V térfogatú és μ kémiai potenciálú rendszert, mely egyensúlyban van egy nagy kiterjedésű hő– és részecsketartállyal. Meg lehet mutatni, hogy

$$s(\mathbf{r}) = Sf(\mathbf{r}) = \frac{1}{kT}\left[\langle \varrho(\mathbf{r}) N\rangle - \langle N\rangle\langle \varrho(\mathbf{r})\rangle\right] \ , \quad (6.36)$$

ahol k a Boltzmann–állandó. Tehát a lokális lágyság ill. a Fukui–függvény a részecskesűrűség fluktuációját jellemzi.

A fémek általában lágyak, $g(\varepsilon_F)$ nagy. A fém felületeken végbemenő kemoszorpció és katalitikus reakciók lágy–lágy kémiai reakcióknak tekinthetők. $g(\varepsilon_F)$ különösen nagy átmeneti fémekre.

6.5 Elektronegativitás és kémiai kötés

Vizsgáljuk most a kémiai potenciál és a teljes energia változását az A és B atomok közeledésekor úgy, hogy ne csak az elektronváltozást vegyük figyelembe (mint tettük azt az 5.2. fejezetben), hanem az effektív külső potenciál változását is. A kémiai potenciálra elsőrendben

$$\begin{aligned}
\mu_A &= \mu_A^0 + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial N_A}\right)_{v_A} \Delta N_A + \int \left[\frac{\delta \mu_A}{\delta v_A(\mathbf{r})}\right]_{N_A} \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \mu_A^0 + 2\eta_A^0 \Delta N + \int f_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ , \qquad (6.37)
\end{aligned}$$

$$\mu_B = \mu_B^0 - 2\eta_B^0 \Delta N + \int f_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad (6.38)$$

adódik, ahol a 0 index a szabad atomra utal. Figyelembe véve a kémiai potenciál kiegyenlítődésének elvét:

$$\mu_A = \mu_B \ , \qquad (6.39)$$

$$\Delta N = \frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0) + \int f_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int f_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{2(\eta_A^0 + \eta_B^0)} \qquad (6.40)$$

adja a töltésátvitelt. Az (5.28) képlettel összehasonlítva: $\Delta N \neq Q$. Látjuk, hogy nemcsak a kémiai potenciál különbség okozza a töltésátvitelt, hanem az effektív külső potenciál megváltozása is szerepet játszik benne.

Az energiaváltozás másodrendben az A atomra

$$\begin{aligned}
\Delta E_A &= \mu_A^0 \Delta N_A + \int \varrho_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&+ \frac{1}{2} \Big\{ 2\eta_A^0 (\Delta N_A)^2 + 2\Delta N_A \int f_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&+ \int\int \left(\frac{\delta \varrho_A(\mathbf{r})}{\delta v_A(\mathbf{r}')}\right)_{N_A} \Delta v_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Big\} \qquad (6.41)
\end{aligned}$$

és hasonló kifejezés a B–re. Figyelembe véve a (6.40) képletet a teljes energiaváltozás:

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \Delta E_A + \Delta E_B = \Big\{ \int \varrho_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \varrho_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \Big\} \\
&- (\eta_A^0 + \eta_B^0)(\Delta N)^2 + \Big\{ \int\int \left(\frac{\delta \varrho_A(\mathbf{r})}{\delta v_A(\mathbf{r}')}\right)_{N_A} \Delta v_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&+ \int\int \left(\frac{\delta \varrho_B(\mathbf{r}')}{\delta v_B(\mathbf{r})}\right)_{N_B} \Delta v_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Big\} \ . \qquad (6.42)
\end{aligned}$$

Ha a potenciálváltozásból eredő energiaváltozást elhanyagoljuk, visszakapjuk az (5.32) képletet. A (6.42) energiaváltozást tagok összegére bonthatjuk. Az (5.32) képletnek megfelelő tag

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{kovalens}} &= -(\eta_A^0 + \eta_B^0)(\Delta N)^2 \\ &= -\frac{[\mu_B^0 - \mu_A^0 + \int f_B(\mathbf{r})\Delta v_B(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int f_A(\mathbf{r})\Delta v_A(\mathbf{r})d\mathbf{r}]^2}{4(\eta_A^0 + \eta_B^0)} . \qquad (6.43)\end{aligned}$$

A (6.43) kovalens tag mindig negatív. Minél nagyobb abszolút értékű, annál nagyobb csökkenés következik be.

Ha A és B kemények, kis méretűek és nagy töltésűek, akkor a (6.42) ΔE energiaváltozásban az elektrosztatikus járulék dominál:

$$\Delta W_{\text{elektrosztatikus}} = \int \varrho_A(\mathbf{r})\Delta v_A(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \varrho_B(\mathbf{r})\Delta v_B(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \Delta V_{nn} . \qquad (6.44)$$

Végül a polarizációs energiaváltozás

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{polarizációs}} &= \int\int \left[\frac{\delta\varrho_A(\mathbf{r})}{\delta v_A(\mathbf{r}')}\right]_{N_A} \Delta v_A(\mathbf{r})\Delta v_A(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &+ \int\int \left[\frac{\delta\varrho_B(\mathbf{r})}{\delta v_B(\mathbf{r}')}\right]_{N_B} \Delta v_B(\mathbf{r})\Delta v_B(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \qquad (6.45)\end{aligned}$$

mindig negatív. Nagy abszolút értékű, ha A és B lágyak. A teljes energiaváltozás tehát

$$\Delta E = \Delta E_{\text{kovalens}} + \Delta W_{\text{elektrosztatikus}} + \Delta E_{\text{polarizációs}} \qquad (6.46)$$

tagok összegére bontható.

6.6 Lokális lágyság töltésátviteli folyamatokban

Tekintsünk egy T hőmérsékletű, μ kémiai potenciálú rendszert, mely egyensúlyban van egy hő– és részecske tartállyal. Jelölje $\langle N\rangle$ az N részecskeszám átlagértékét. Ekkor

$$\begin{aligned}d\langle N\rangle &= \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{v,T} d\mu + \int \left[\frac{\delta\langle N\rangle}{\delta v(\mathbf{r})}\right]_{\mu,T} dv(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= S d\mu - \int s(\mathbf{r})dv(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \int s(\mathbf{r})d(\mu - v(\mathbf{r}))d\mathbf{r} . \qquad (6.47)\end{aligned}$$

Vizsgáljuk az AB sav–lúg reakciót. Természetesen a kémiai potenciál

$$\mu_A = \mu_B = \mu_{AB} = \mu , \qquad (6.48)$$

az elektronszám változása pedig

$$dN_A = -dN_B = dN \ . \tag{6.49}$$

A (6.47) összefüggés alapján

$$2d\langle N\rangle = (S_A - S_B)d\mu + \int s_B(\mathbf{r})dv_B(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int s_A(\mathbf{r})dv_A(\mathbf{r})d\mathbf{r} \ . \tag{6.50}$$

Az A–ra ható külső potenciál megváltozása

$$dv_A(\mathbf{r}) = dv^n(\mathbf{r}) + \int \frac{d\varrho_B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}' \ , \tag{6.51}$$

ahol az első tag a magok mozgásának, a második pedig az elektronsűrűség megváltozásának a következménye. (6.23) alapján ez utóbbi kifejezhető s_B–vel:

$$\delta\varrho_B(\mathbf{r}) \approx \frac{\partial\varrho_B(\mathbf{r}')}{\partial\mu_B}\, d\mu_B = s_B(\mathbf{r}')d\mu_B \ . \tag{6.52}$$

Így a külső potenciál megváltozása

$$dv_A(\mathbf{r}) = dv^n(\mathbf{r}) + \int \frac{s_B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mu_B d\mathbf{r}' \ , \tag{6.53}$$

amit (6.47)–be helyettesítve a részecskeszám változásra

$$2d\langle N\rangle = \int \Delta s(\mathbf{r})\Delta(\mu - v^n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{6.54}$$

adódik, ahol

$$\Delta s(\mathbf{r}) = s_A(\mathbf{r}) - s_B(\mathbf{r}) \ . \tag{6.55}$$

$d\langle N\rangle$ az A–ból B–be történő töltésátvitelt írja le, míg a reagensek kicsit elmozdulnak a reakciókoordináta mentén. Azt, hogy a kémiai potenciál változása részecskeszám változást idéz elő, már korábban is láttuk. Most azonban az is kiderült, hogy a lágyság megváltozása hogyan befolyásolja a részecskeszám megváltozását. Minél nagyobb egy adott helyen a lokális lágyságok különbsége, annál nagyobb módosulás várható a részecskeszámban. æ

F FÜGGELÉK

F1 Funkcionál és szélsőértéke

Ebben a jegyzetben nemcsak függvényekkel, hanem elsősorban funkcionálokkal foglalkozunk. A funkcionál függvényhez számot rendel. Ha pl. tekintjük az

$$I[f] = \int_a^b f(x)dx \tag{F1}$$

integrált: ez az $f(x)$ függvényhez az I számot, ezen f függvénynek az a–tól b–ig vett integrálját rendeli. Más függvény esetén, más az integrál értéke, más értéket vesz fel a funkcionál. Az (F1) funkcionálnál bonyolultabb funkcionál is felírható. Tekintsük pl. az ún. Weizsäcker–féle kinetikus energia tagot. (Egyszerűség kedvéért vegyünk most gömbszimmetrikus rendszert. Ilyenkor ϱ csak az r radiális távolság függénye.)

$$T_w[\varrho, \varrho'] = \frac{1}{8} \int \frac{(\varrho')^2}{\varrho} \, d\mathbf{r} \ . \tag{F2}$$

Ez a T_w funkcionál nemcsak a ϱ–tól, hanem a ϱ deriváltjától is függ.

Funkcionál szélsőértékének meghatározása általában nehezebb feladat, mint függvény szélsőértékének megkeresése. Függvény szélsőértékének számításakor keresünk egy számot, pl. az az x_0 szám, ahol az f függvény értéke minimális vagy maximális ($f(x_0)$). Ezzel szemben funkcionál szélsőértékének meghatározásakor egy függvényt kell megkeresni. Az (F1) esetben azt az $f(x)$ függvényt, melyre az I minimum vagy maximum. Funkcionál szélsőértékének meghatározásával a variációszámítás foglalkozik.

Az F1 táblázatban a függvényt és a funkcionált hasonlítjuk össze.

F1. Táblázat

Függvény	**Funkcionál**
Az f függvény az x változó függvénye: $$y = f(x)\ .$$	Az F funkcionál a g függvény funkcionálja: $$F[g]\ .$$
Az x változó növekménye: $$\Delta x = x - x_1\ .$$	A g függvény növekménye: $$\Delta g = g(x) - g_1(x)\ .$$
Az f függvény lineáris, ha $$f(cx) = cf(x)\ .$$ tetszőleges c állandóra és $$f(x_1 + x_2) = f(x_1) + f(x_2)\ .\ .$$	Az F funkcionál lineáris, ha $$F[cg(x)] = cF[g(x)]$$ tetszőleges c állandóra és $$F[g_1(x) + g_2(x)] = F[g_1(x)] + F[g_2(x)]\ .$$
Ha az f függvény $$\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x)$$ növekménye felírható $$\Delta f = h(x)\Delta x + \alpha(x, \Delta x)\Delta x$$ alakban, ahol $h(x)$ nem függ Δx–től és $\alpha(x, \Delta x) \to 0$, ha $\Delta x \to 0$, akkor az f függvényt differenciálhatónak hívjuk.	Ha az F funkcionál $$\Delta F = F[g(x) + \delta g(x)] - F[g(x)]$$ növekménye felírható $$\Delta F = H[g(x), \delta g] + \beta[g(x), \delta g] \max\lvert\delta g\rvert$$ alakban, ahol a $H[g(x), \delta g]$ δg–ben lineáris funkcionál és $\beta(g(x), \delta g) \to 0$, ha $\max\lvert\delta g\rvert \to 0$, akkor H–t az F funkcionál variációjának hívjuk.
$$df = h(x)dx$$ a függvény differenciálja. $$f'(x) = h(x)$$ az f függvény differenciálhányadosa.	A H variációt $$H = \delta F = \int \frac{\delta F}{\delta g(x)}\, \delta g(x) dx$$ alakban írva, a $\frac{\delta F}{\delta g(x)}$ függvényt az F funkcionál funkcionálderiváltjának hívjuk.

F1. Táblázat

(Folytatás)

Függvény	**Funkcionál**
Az f függvény differenciálja: $$\frac{\partial}{\partial\alpha}\, f(x+\alpha\Delta x)\bigg|_{\alpha=0} \, .$$	Az F funkcionál variációja: $$\frac{\partial}{\partial\alpha}\, F[g+\alpha\varphi]\bigg|_{\alpha=0} \, .$$
Az f függvény differenciálja felírható $$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial\alpha}\, f(x+\alpha\Delta x)\bigg|_{\alpha=0} \\ &= f'(x+\alpha\Delta x)\big|_{\alpha=0} \\ &= f'(x)\Delta x = df(x) \end{aligned}$$ alakban.	Az F funkcionál variációja $$\begin{aligned} &\lim_{\alpha\to 0}\left[\frac{F[g+\alpha\varphi]-F[g]}{\alpha}\right] \\ &= \left\{\frac{d}{d\alpha}\left(F[g+\alpha\varphi]\right)\right\}_{\alpha=0} \\ &= \int \frac{\delta F}{\delta f(x)}\,\varphi(x)dx \end{aligned}$$ tetszőleges $\varphi(x)$ függvényre. Ha $\varphi(x)$–t éppen a $\delta(x-x_0)$ delta függvénynek választjuk, akkor éppen a $\frac{\delta F}{\delta f(x)}$ funkcionálderiváltat kapjuk.
Ha az f deriválható függvénynek maximuma vagy minimuma van az $x = x_0$ pontban, akkor ebben a pontban $$\delta f = 0\, .$$	Ha az F funkcionál maximumot vagy minimumot vesz fel a $g = g_0(x)$ függvénynél, akkor a funkcionál variációja ennél a függvénynél: $$\delta F = 0\, .$$

A funkcionálderivált tulajdonságai:

$$\frac{\delta}{\delta g(x)}(c_1 F_1 + c_2 F_2) = c_1 \frac{\delta F_1}{\delta g(x)} + c_2 \frac{\delta F_2}{\delta g(x)} \ , \tag{F3}$$

$$\frac{\delta}{\delta g(x)}(F_1\ F_2) = \frac{\delta F_1}{\delta g(x)} F_2 + F_1 \frac{\delta F_2}{\delta g(x)} \tag{F4}$$

tetszőleges c_1 és c_2 állandókra és F_1 és F_2 funkcionálokra. Ha a g függvény valamely h függvény funkcionálja: $g = g[h(x), x]$

$$\delta g(x) = \int \frac{\delta g(x)}{\delta h(x')}\ \delta h(x') dx' \ , \tag{F5}$$

$$\delta F = \int \int \frac{\delta F}{\delta g(x)}\ \frac{\delta g(x)}{\delta h(x')}\ \delta h(x') dx dx' \ , \tag{F6}$$

$$\frac{\delta F}{\delta h(x')} = \int \frac{\delta F}{\delta g(x)}\ \frac{\delta g(x)}{\delta h(x')}\ dx \ . \tag{F7}$$

Ez a funkcionálderiváltakra vonatkozó láncszabály. Ha történetesen F egyszerűen csak függvénye g-nek $F = F(g)$, akkor

$$\frac{\delta F(g(x))}{\delta g(x')} = \frac{dF}{dg}\ \delta(x - x') \ , \tag{F8}$$

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta g(x')}\ \delta g(x') dx' = \frac{dF}{dg}\ \delta g(x) \ . \tag{F9}$$

$F = g$ esetén

$$\frac{\delta g(x)}{\delta g(x')} = \delta(x - x') \ . \tag{F10}$$

Be lehet bizonyítani, hogy ha az F funkcionál valamely ϱ függvényt és annak deriváltját tartalmazó f függvény integrálja

$$F[\varrho] = \int f(x, \varrho, \varrho^{(1)}, \varrho^{(2)}, \ldots, \varrho^{(n)}) dx \ , \tag{F11}$$

akkor az F funkcionálderiváltja

$$\frac{\delta F}{\delta \varrho(x)} = \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \frac{d}{dx}\left(\frac{\partial f}{\partial \varrho^{(1)}}\right) + \frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{\partial f}{\partial \varrho^{(2)}}\right) - \ldots + (-1)^n \frac{d^n}{dx^n}\left(\frac{\partial f}{\partial \varrho^{(n)}}\right) \ , \tag{F12}$$

ahol $\varrho^{(1)}, \varrho^{(2)}, \ldots, \varrho^{(n)}$ a ϱ függvény első, második, $\ldots n$–edik deriváltja.

æ

F2 A Slater–Gáspár–Kohn–Sham-elmélet kiterjesztése nem egész betöltési számok esetére

Az elmélet kiterjeszthető nem egész betöltési számok esetére is. Ennek érdekében tekintsük a kinetikus energia következő alakját

$$T_s[\varrho] = Min\left[\sum_i n_i \int u_i^*(\mathbf{x})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)u_i(\mathbf{x})d\mathbf{x}\right] , \tag{F13}$$

ahol a Levy–féle korlátozott keresést végre kell hajtani minden lehetséges, azaz a

$$N = \sum_i n_i , \tag{F14}$$

$$0 \leq n_i \leq 1 \tag{F15}$$

feltételeket kielégítő betöltési számokra és minden u_i pályára, mely az adott

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \sum_\sigma |u_i(\mathbf{x})|^2 \tag{F16}$$

sűrűséget eredményezi. (A második $\sum$ a spinre való összegzést jelenti.)

A teljes energia funkcionál

$$E[\varrho] = T_s[\varrho] + J[\varrho] + E_{xc}[\varrho] + \int v(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{F17}$$

minimalizálása az u_i pályák variálásával

$$\frac{\delta}{\delta u_i(\mathbf{x})}\left\{E[\varrho] - \sum_i \varepsilon_i\left(\int |u_i(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} - 1\right)\right\} = 0 \tag{F18}$$

rögzített betöltési számok mellett a

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\mathrm{SGKS}}(\mathbf{r})\right\}u_i = \varepsilon_i u_i \tag{F19}$$

Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenletekre vezet.

Tekintsük az E teljes energiát mint a betöltési számok függvényét. Kiszámítva az E n_i szerinti parciális deriváltját a következő fontos (néha Janak tételnek hívott) tételt kapjuk:

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i \tag{F20}$$

Ez a tétel rendkívül hasznos sokféle számításban, pl. ionizációs energia, elektron-affinitás, stb meghatározásában. Ennek részletes tárgyalása a függelék 5. fejezetében található. æ

F3 Az elmélet általánosítása spinpolarizált esetre

A sűrűségfunkcionál elméletben eddig mindig skalár potenciált tekintettünk. Kiterjeszthető az elmélet ennél általánosabb vektorpotenciál esetére is. Konkrétan vizsgáljuk a $B(\mathbf{r})$ külső mágneses térben lévő elektronrendszert. Ilyenkor nem elegendő egyedül a teljes elektronsűrűség az elektronrendszer leírására. Szükség van még egy mennyiségre, a spinsűrűségre:

$$Q(\mathbf{r}) = \varrho_\uparrow(\mathbf{r}) - \varrho_\downarrow(\mathbf{r}) \ , \tag{F21}$$

mely a felfelé és a lefelé mutató spinű elektronok sűrűségének különbsége. A Hamilton–operátor

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} v(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_{i=1}^{N}\mathbf{B}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{s}_i \ , \tag{F22}$$

ahol

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2mc} \tag{F23}$$

a Bohr–magneton, $\mathbf{s}_i$ pedig az i–edik elektron spinje. A külső térrel való

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} v(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_{i=1}^{N}\mathbf{B}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{s}_i \tag{F24}$$

kölcsönhatást vizsgáljuk egyszerűség kedvéért z irányú $b(\mathbf{r})$ mágneses tér esetén. Ilyenkor $\hat{V}$ várható értéke felírható

$$\langle\Psi|\hat{V}|\Psi\rangle = \int v(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int b(\mathbf{r})\cdot m(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{F25}$$

alakban, ahol

$$m(\mathbf{r}) = \beta_e(\varrho_\uparrow(\mathbf{r}) - \varrho_\downarrow(\mathbf{r})) \tag{F26}$$

a mágnesezettség sűrűsége.

A Levy–féle korlátozott keresés elvét alkalmazva:

$$\begin{aligned} E_0 &= \operatorname*{Min}_{\Psi}\langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^{n} v(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e\sum_{i-1}^{N} b(\mathbf{r}_i)s_{zi}|\Psi\rangle \\ &= \operatorname*{Min}_{\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow}\left\{\operatorname*{Min}_{\Psi\to\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow}\langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|\Psi\rangle + \int[v(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}) - b(\mathbf{r})m(\mathbf{r})]d\mathbf{r}\right\} \\ &= \operatorname*{Min}_{\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow}\left\{F[\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow] + \int d\mathbf{r}[(v(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r}))\varrho_\uparrow(\mathbf{r}) \right. \\ &\qquad \left. +(v(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r}))\varrho_\downarrow(\mathbf{r})]\right\} \ , \end{aligned} \tag{F27}$$

ahol

$$F[\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow] = \underset{\Psi\to\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow}{\mathrm{Min}} \langle\Psi|\hat{T}+\hat{V}_{ee}|\Psi\rangle \ . \tag{F28}$$

A Slater–Gáspár–Kohn–Sham–egyenletek levezetése érdekében írjuk az F funkcionált

$$F[\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow] = T_s[\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow] + J[\varrho_\uparrow+\varrho_\downarrow] + E_{xc}[\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow] \tag{F29}$$

alakba.

A kölcsönhatásmentes kinetikus energiát a

$$\begin{aligned} T_s[\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow] \;=\;& \mathrm{Min}\Bigg[-\frac{1}{2}\sum_{i\uparrow} n_i \int d\mathbf{r}u_i^*(\mathbf{r})\nabla^2 u_i(\mathbf{r}) \\ & -\frac{1}{2}\sum_{i\downarrow} n_i \int d\mathbf{r}u_i^*(\mathbf{r})\nabla^2 u_i(\mathbf{r})\Bigg] \end{aligned} \tag{F30}$$

kifejezés értelmezi, ahol

$$\begin{aligned} \varrho_\uparrow(\mathbf{r}) &= \sum_{i\uparrow} n_i|u_i(\mathbf{r})|^2 \ , \\ \varrho_\downarrow(\mathbf{r}) &= \sum_{i\downarrow} n_i|u_i(\mathbf{r})|^2 \ . \end{aligned} \tag{F31}$$

Minimalizálva az

$$\begin{aligned} E[\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow] \;=\;& \sum_{i\uparrow} n_i \int d\mathbf{r}u_i^*(\mathbf{r})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_\uparrow(\mathbf{r})\right)u_i(\mathbf{r}) \\ & +\sum_{i\downarrow} n_i \int d\mathbf{r}u_i^*(\mathbf{r})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_\downarrow(\mathbf{r})\right)u_i(\mathbf{r}) \\ & +J[\varrho_\uparrow+\varrho_\downarrow] + E_{xc}[\varrho_\uparrow,\varrho_\downarrow] \end{aligned} \tag{F32}$$

energiát az $u_i(\mathbf{r})$ spinpályákra vonatkozó

$$\int |u_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \tag{F33}$$

mellékfeltételek mellett kapjuk a spinpolarizált Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenleteket:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\mathrm{SGKS}\uparrow}(\mathbf{r})\right]u_{i\uparrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\uparrow}u_{i\uparrow}(\mathbf{r}) \ , \tag{F34a}$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\mathrm{SGKS}\downarrow}(\mathbf{r})\right]u_{i\downarrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\downarrow}u_{i\downarrow}(\mathbf{r}) \ , \tag{F34b}$$

ahol

$$
\begin{aligned}
v_{\mathrm{SGKS}\uparrow}(\mathbf{r}) &= v_\uparrow(\mathbf{r}) + \int \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}' + v_{\mathrm{xc}\uparrow}(\mathbf{r}) \ , &\text{(F35a)}\\
v_{\mathrm{SGKS}\downarrow}(\mathbf{r}) &= v_\downarrow(\mathbf{r}) + \int \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}' + v_{\mathrm{xc}\downarrow}(\mathbf{r}) \ , &\text{(F35b)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
v_\uparrow(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r}) \ , &\text{(F36a)}\\
v_\downarrow(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r}) \ , &\text{(F36b)}
\end{aligned}
$$

$$
v_{\mathrm{xc}\uparrow}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\varrho_\uparrow, \varrho_\downarrow]}{\delta \varrho_\uparrow} \qquad \text{(F37a)}
$$

és

$$
v_{\mathrm{xc}\downarrow}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\varrho_\uparrow, \varrho_\downarrow]}{\delta \varrho_\downarrow} \ . \qquad \text{(F37b)}
$$

Az elektronszám természetesen

$$
N = N_\uparrow + N_\downarrow \qquad \text{(F38)}
$$

alakú, ahol

$$
\begin{aligned}
N_\uparrow &= \int \varrho_\uparrow(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ , &\text{(F39a)}\\
N_\downarrow &= \int \varrho_\downarrow(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ . &\text{(F39b)}
\end{aligned}
$$

Képezve a teljes energiának a betöltési számok szerinti parciális deriváltjait a spin-polarizált Janak tételt kapjuk:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial n_{i\uparrow}} &= \varepsilon_{i\uparrow} \ , &\text{(F40a)}\\
\frac{\partial E}{\partial n_{i\downarrow}} &= \varepsilon_{i\downarrow} \ . &\text{(F40b)}
\end{aligned}
$$

æ

F4 Az általánosított Hellmann–Feynman–tétel

Írjuk fel a molekula teljes energiáját

$$E = \sum_i n_i \int u_i^*(\mathbf{r}_1) f_1 u_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \varrho(\mathbf{r}_1)\varrho(\mathbf{r}_2) g_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \tag{F40b}$$

alakban, ahol R_{pq} a p–edik és a q–adik mag távolsága,

$$f_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_p \frac{Z_p}{R_{1p}} , \tag{F40b}$$

az egyrészecske–operátor,

$$g_{12} = \frac{1}{r_{12}} \tag{F40b}$$

pedig a kétrészecske–operátor.

$$R_{1p} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_p| . \tag{F40b}$$

A teljes elektronsűrűség

$$\varrho(\mathbf{r}) = \varrho_\uparrow(\mathbf{r}) + \varrho_\downarrow(\mathbf{r}) , \tag{F40b}$$

ahol

$$\varrho_\uparrow(\mathbf{r}) = \sum_{i\uparrow} n_i u_i^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) \tag{F40b}$$

a felfelé mutató elektronok sűrűsége. Az általánosított Hellmann–Feynman–tételt a teljes energiának valamely valós λ paraméter szerinti parciális deriváltja adja:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \sum_i n_i \int u_i^*(\mathbf{r}_1) \frac{\partial f_1}{\partial \lambda} u_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_i \varepsilon_i \frac{\partial n_i}{\partial \lambda} + \sum_{p<q} \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\frac{Z_p Z_q}{R_{pq}}\right) . \tag{F40b}$$

Bár az u_i spinpályák függnek a λ–tól, a $\dfrac{\partial u_i}{\partial \lambda}$ tagokat tartalmazó integrálok eltűnnek, mert a spinpályákat a variációs elvből nyerjük:

$$\begin{aligned} & \sum_{i\uparrow} \int \frac{\partial u_i^*(\mathbf{r}_1)}{\partial \lambda} \left\{ f_1 + \int \varrho(\mathbf{r}_2) g_{12} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho_\uparrow} \right\} u_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ + \ & \sum_{i\downarrow} \int \frac{\partial u_i^*(\mathbf{r}_1)}{\partial \lambda} \left\{ f_1 + \int \varrho(\mathbf{r}_2) g_{12} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho_\downarrow} \right\} u_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \sum_{i\uparrow} \int u_i^*(\mathbf{r}_1) \left\{ f_1 + \int \varrho(\mathbf{r}_2) g_{12} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho_\uparrow} \right\} \frac{\partial u_i^*(\mathbf{r}_1)}{\partial \lambda} d\mathbf{r}_1 \\
&+ \sum_{i\downarrow} \int u_i^*(\mathbf{r}_1) \left\{ f_1 + \int \varrho(\mathbf{r}_2) g_{12} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho_\downarrow} \right\} \frac{\partial u_i^*(\mathbf{r}_1)}{\partial \lambda} d\mathbf{r}_1 \\
&= \sum_i n_i \int \left[\frac{\partial u_i^*(\mathbf{r}_1)}{\partial \lambda} \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1) + \varepsilon_i u_i^*(\mathbf{r}_1) \frac{\partial u_i(\mathbf{r}_1)}{\partial \lambda} \right] d\mathbf{r}_1 \\
&= \sum_i n_i \varepsilon_i \frac{\partial}{\partial \lambda} \int u_i^*(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 0 \; . \qquad \text{(F40b)}
\end{aligned}
$$

Felhasználtuk, hogy a spinpályák normáltak

$$
\int u_i^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \qquad \text{(F40b)}
$$

és a Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenleteket

$$
\left[f_1 + \int \varrho(\mathbf{r}_2) g_{12} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho_\uparrow} \right] u_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1) \qquad \text{(F40b)}
$$

(és hasonló egyenletek a lefelé mutató spinű elektronokra.)

Az (F47) általánosított Hellmann–Feynman–tételben középen szereplő tag az n_i betöltési számok λ szerinti deriváltjából származnak:

$$
\begin{aligned}
&\sum_{i\uparrow} \frac{\partial n_i}{\partial \lambda} \int u_i^*(\mathbf{r}_1) \left\{ f_1 + \int \varrho(\mathbf{r}_2) g_{12} d\mathbf{r}_2 + v_{xc\uparrow}(\mathbf{r}_1) \right\} u_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\
+ &\sum_{i\downarrow} \frac{\partial n_i}{\partial \lambda} \int u_i^*(\mathbf{r}_1) \left\{ f_1 + \int \varrho(\mathbf{r}_2) g_{12} d\mathbf{r}_2 + v_{xc\downarrow}(\mathbf{r}_1) \right\} u_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\
= &\sum_i \frac{\partial n_i}{\partial \lambda} \int u_i^*(\mathbf{r}) \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i \varepsilon_i \frac{\partial n_i}{\partial \lambda} \; . \qquad \text{(F40b)}
\end{aligned}
$$

Speciálisan Z rendszámú atom esetén a Hellmann–Feynmann–tétel alakja

$$
\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \sum_i n_i \int u_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial f_1}{\partial \lambda} u_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i \varepsilon_i \frac{\partial n_i}{\partial \lambda} \; , \qquad \text{(F40b)}
$$

ahol

$$
f_1 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \; . \qquad \text{(F40b)}
$$

Az általánosított Hellmann–Feynman–tétel főbb speciális esetei:

(1) $$\lambda = n_j \qquad \text{(F40b)}$$

Ha a λ paraméter valamelyik betöltési szám, akkor a

$$\frac{\partial E}{\partial n_j} = \varepsilon_j \tag{F40b}$$

Janak–tételhez jutunk: a teljes energiának a betöltési szám szerinti parciális deriváltjai az egyrészecske energiákat adják (ld. (F20)).

(2) $$\lambda = N \tag{F40b}$$

Ha a λ paraméter az elektronszámmal egyezik meg

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_Z \tag{F40b}$$

a kémiai potenciált, ill. az elektronegativitást kapjuk. Az általánosított Hellmann–Feynman–tételből

$$\chi = -\mu = -\sum_i \varepsilon_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial N}\right)_Z \tag{F40b}$$

adódik. Két esetet különböztethetünk meg:

a) Az első esetben csak egyetlen — a j–edik — spinpálya betöltési száma változik, miközben a pozitív ionból negatív ion lesz. Ekkor az elektronegativitás

$$\chi = -\varepsilon_j \ . \tag{F40b}$$

A Slater–féle átmeneti állapot módszer (ld. a függelék 5. fejezetét) eltekintve a harmad– és magasabb rendű tagoktól ugyanerre az eredményre vezet.

b) A második esetben két spinpálya — a j–edik és a k–adik — betöltési száma változik. Mivel ilyenkor n_j és n_k nem folytonos függvénye N–nek, az (F58) kifejezés nem alkalmazható. Szerencsére a Slater–féle átmeneti állapot módszer ilyenkor is használható (ld. a függelék 5. fejezetét).

(3) $$\lambda = Z_p \ . \tag{F40b}$$

Ha a λ paraméter a p–edik mag rendszáma

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial Z_p} &= -\sum_i n_i \int u_i^*(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{R_{1p}}\, d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \sum_i \varepsilon_i \frac{\partial n_i}{\partial Z_p} + \sum_q \frac{Z_q}{R_{pq}} \ .\end{aligned} \tag{F40b}$$

A továbbiakban tekintsünk Z rendszámú, N elektronszámú atomot. Ekkor állandó N esetén

$$\left.\frac{\partial E}{\partial Z}\right|_N = -\sum_i n_i \int u_i^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) \frac{1}{r}\, d\mathbf{r} \ , \tag{F40b}$$

mely kapcsolatba hozható a diamágneses árnyékoló faktorral:

$$\sigma = \frac{1}{6} a^2 \sum_i u_i^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) \frac{1}{r}\, d\mathbf{r} \ , \tag{F40b}$$

ahol a a finomszerkezeti állandó. Ez a Lamb–formula. Így

$$\left.\frac{\partial E}{\partial Z}\right|_N = -\frac{6}{a^2}\, \sigma \ . \tag{F40b}$$

Vezessük be az

$$I = Z - N \tag{F40b}$$

ionizációs fokot. Állandó ionizációs fok mellett

$$\left.\frac{\partial E}{\partial Z}\right|_I = -\sum_i n_i \int u_i^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) \frac{1}{r}\, d\mathbf{r} + \sum_i \varepsilon_i \frac{\partial n_i}{\partial N}\, \frac{\partial N}{\partial Z} \ . \tag{F40b}$$

Felhasználva, hogy

$$\frac{\partial N}{\partial Z} = 1 \tag{F40b}$$

és összevetve a (2) esettel kapjuk, hogy

$$\left.\frac{\partial E}{\partial Z}\right|_I = -\frac{6}{a^2}\, \sigma + \mu \ , \tag{F40b}$$

vagy az elektronegativitással kifejezve

$$\left.\frac{\partial E}{\partial Z}\right|_I = -\frac{6}{a^2}\, \sigma - \chi \ . \tag{F40b}$$

Ez a formula elvileg felhasználható az elektronegativitás kiszámítására, a gyakorlatban azonban nem túl célszerű vele dolgozni, mert két nagy szám különbsége adja a χ–t, s így nehéz pontos eredményt elérni.

Szorozzuk be balról az (F34) Slater–Gáspár–Kohn–Sham-egyenleteket u_i^*–gal és az n_i betöltési számmal, integráljuk, majd összegezzük i–re:

$$T_s + \int v(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + 2J + \sum_\sigma \int \varrho_\sigma(\mathbf{r}) v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_s \ , \tag{F40b}$$

ahol

$$E_s = \sum_i n_i \varepsilon_i \ . \tag{F40b}$$

Felhasználva a teljes energia kifejezését

$$E_s = E + J - E_{xc} + \sum_\sigma \int \varrho_\sigma(\mathbf{r}) v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ . \tag{F40b}$$

Írjuk fel a kvantummechanikai viriáltételt

$$E = -T \tag{F40b}$$

a nemkölcsönható kinetikus energia segítségével:

$$E = -T_s - T_c \ , \tag{F40b}$$

ahol T_c a kölcsönható és nemkölcsönható kinetikus energiák különbsége. Az egyrészecske energiák összegére

$$E_s = 3E - \int v(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 2E_{xc} + T_c + \sum_\sigma \int \varrho_\sigma(\mathbf{r}) v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{F40b}$$

adódik. Az általánosított Hellmann–Feynmann–tétel (F47) alakjából a mag–elektron energia:

$$E_{ne} = \int v(r) \varrho(\mathbf{r}) = Z \left(\frac{\partial E}{\partial Z} \right)_N \ . \tag{F40b}$$

A Z rendszámú atom teljes energiája jó közelítéssel felírható

$$E = CZ^\beta \tag{F40b}$$

alakban, amiből deriválással az

$$E_{ne} = \beta E \tag{F40b}$$

Fraga–relációt kapjuk. β empirikus értéke 2.38 ± 0.04. Így végül az egyelektron-energiák összege

$$E_s = (3 - \beta) E + T_c + \sum_\sigma \int \varrho_\sigma(\mathbf{r}) v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 2E_{xc} \tag{F40b}$$

az általánosított Rudenberg–formulát adja. Az eredeti Ruedenberg–formula alakja

$$E_s = \frac{2}{3} E \ , \tag{F40b}$$

azaz az E teljes energia az egyelektron–energiák összegének másfélszerese.

A sűrűségfunkcionál elméletben az (F80) Ruedenberg formula nem ad jó közelítést a teljes energiára, mert bár T_c kicsi, az (F79) képlet utolsó két tagja már nem elhanyagolható.

(4) $\lambda = X_p$ valamely mag egyik koordinátája

$$\frac{\partial E}{\partial X_p} = -\sum_i n_i \int u_i^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial X_p}\left(\frac{Z_p}{R_{1p}}\right) d\mathbf{r} - \sum_{q\neq p} \frac{\partial}{\partial X_p}\left(\frac{Z_p Z_q}{R_{pq}}\right) . \tag{F40b}$$

Elvégezve a kijelölt deriválásokat a jól ismert elektrosztatikus tételt kapjuk:

$$\frac{\partial E}{\partial X_p} = Z_p \int \varrho(\mathbf{r}_1) \frac{X_p - x_1}{R_{1p}^3}\, d\mathbf{r}_1 - Z_p \sum_{q\neq p} Z_q \frac{X_q - X_p}{R_{pq}^3} , \tag{F40b}$$

mely azt fejezi ki, hogy a magokra ható erők az elektronsűrűség ismeretében a klasszikus elektrodinamika segítségével számítandók ki. æ

F5 A Slater–féle átmeneti állapot módszer. Ionizációs energia, gerjesztési energia, elektronaffinitás és elektronegativitás számítása a Kohn–Sham-elméletben.

Vizsgáljuk a teljes energiát mint a betöltési számok függvényét. Fejtsük hatványsorba egy tetszőleges állapot körül, melyben az i–edik héj betöltési száma n_{i0}. A felfelé és a lefelé mutató spinű elektronokra a betöltési szám az i–edik héjban $n_{i\uparrow}$ és $n_{i\downarrow}$:

$$n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \ , \qquad \text{(F40b)}$$

$$\mu_i = n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \ , \qquad \text{(F40b)}$$

illetve

$$n_{i\uparrow} = \frac{1}{2}(n_i + \mu_i) \ , \qquad \text{(F40b)}$$

$$n_{i\downarrow} = \frac{1}{2}(n_i - \mu_i) \ . \qquad \text{(F40b)}$$

Spinpolarizálatlan esetet tekintve $n_{i\uparrow}$ megegyezik $n_{i\downarrow}$–lal. Ha nincs mágneses tér, μ előjelváltása nem okozhat változást az eredményben, így a sorfejtésben μ páratlan hatványai nem lépnek fel.

$$\begin{aligned} E = {} & E_0 + \sum_i (n_i - n_{i0}) \left.\frac{\partial E}{\partial n_i}\right|_0 + \frac{1}{2!}\sum_{ij}(n_i - n_{i0})(n_j - n_{j0}) \left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j}\right|_0 \\ & + \frac{1}{3!}\sum_{ijk}(n_i - n_{i0})(n_j - n_{j0})(n_k - n_{k0}) \left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k}\right|_0 \\ & + \frac{1}{2!}\sum_{ij}\mu_i\mu_j \left.\frac{\partial^3 E}{\partial \mu_i \partial \mu_j}\right|_0 + \frac{1}{2!}\sum_{ijk}(n_i - n_{i0})\mu_j\mu_k \left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial \mu_j \partial \mu_k}\right|_0 \\ & + \dots \ . \end{aligned} \qquad \text{(F40b)}$$

A 0 index azt az állapotot jelöli, melynél a parciális deriváltakat számítjuk. A számítások szerint a sor gyorsan konvergál, így általában meg lehet állni a harmadrendű tagoknál.

Tegyük fel most, hogy valamennyi $\mu_i = 0$, azaz spinpolarizálatlan esetet vizsgálunk. Tekintsük a gerjesztés esetét. A kezdeti állapotban az i–edik és j–edik betöltési számok legyenek n_i és n_j, a végállapotban pedig $n_i - 1$ és $n_j + 1$. Értelmezzünk a kezdeti és végállapot között egy közbülső, átmeneti állapotot $n_i^0 = n_i - \frac{1}{2}$ és $n_j^0 = n_j + \frac{1}{2}$ betöltési számokkal. Ezen közbülső állapot közül sorbafejtve a kezdeti és végállapot energiáját, a gerjesztési energia:

$$E^{\text{kezdeti}} - E^{\text{vég}} = \left.\frac{\partial E}{\partial n_i}\right|_0 - \left.\frac{\partial E}{\partial n_j}\right|_0 + \frac{1}{24}\left(\left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3}\right|_0 - 3\left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_j^2 \partial n_i}\right|_0 \right.$$
$$\left. + 3\left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_i \partial n_j^2}\right|_0 - \left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3}\right|_0\right) + \ldots \approx \varepsilon_i - \varepsilon_j \; . \tag{F40b}$$

A másodrendű tag nem jelenik meg, a harmadrendű pedig csak kis korrekciót ad. Tehát a gerjesztési energia jó közelítéssel megegyezik a közbenső állapot i–edik és j–edik sajátértékei közti különbséggel.

A teljes energia sorfejtését ionizációra alkalmazva az ionizációs energia

$$I = -\left.\frac{\partial E}{\partial n_i}\right|_0 + \frac{1}{24}\left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3}\right|_0 \approx -\varepsilon_i \; , \tag{F40b}$$

ahol a közbülső, átmeneti állapotra $n_i^0 = n_i - \frac{1}{2}$, ha az i–edik héjról távozik egy elektron. A harmadrendű tag csak kis korrekciót ad, ezért attól el lehet tekinteni.

Az ionizációs energiához hasonló módon az elektronaffinitást is meg lehet határozni.

$$A = -\left.\frac{\partial E}{\partial n_j}\right|_0 - \frac{1}{24}\left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_j^3}\right|_0 \approx -\varepsilon_j \; , \tag{F40b}$$

ahol a közbülső állapotra $n_j^0 = n_j + \frac{1}{2}$, ha a j–edik héjra lép be egy elektron.

Tekintsük most az elektronegativitást. Az elektronegativitás Mulliken–féle kifejezése

$$\chi = \frac{A + I}{2} \; , \tag{F40b}$$

ahol I az első ionizációs energia. N elektronnal rendelkező atomra

$$I = E(N-1) - E(N) \tag{F40b}$$

az első ionizációs energia,

$$A = E(N) - E(N+1) \tag{F40b}$$

pedig az elektronaffinitás. Így az elektronegativitás

$$\chi = \frac{I + A}{2} = \frac{1}{2}\left[E(N-1) - E(N+1)\right] \; . \tag{F40b}$$

Két esetet különböztetünk meg. Első esetben ugyanazon i–edik héjról távozik el az elektron, mint amelyikre belép. A semleges állapotnak megfelelő közbülső állapot körül sorbafejtve az $E(N-1)$ és $E(N+1)$ teljes energiákat

$$E(N-1) = E(N) - \left.\frac{\partial E}{\partial n_i}\right|_0 + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\right|_0 - \frac{1}{3!}\left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3}\right|_0 + \dots , \qquad \text{(F40b)}$$

$$E(N+1) = E(N) + \left.\frac{\partial E}{\partial n_i}\right|_0 + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\right|_0 + \frac{1}{3!}\left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3}\right|_0 + \dots . \qquad \text{(F40b)}$$

Az elektronegativitás

$$\chi = -\left.\frac{\partial E}{\partial n_i}\right|_0 - \frac{1}{3!}\left.\frac{\partial^3 E}{\partial n_i^3}\right|_0 \approx -\varepsilon_i , \qquad \text{(F40b)}$$

azaz a harmadrendű és annál magasabbrendű tagoktól eltekintve a semleges atomi állapot abszolút értékben legkisebb egyelektron–energiájának a negatívja.

Második esetben nem ugyanazon héjról távozik el az elektron, mint amelyikre belép. Jelöljük i–vel és j–vel a két érintett héjat és újból fejtsük sorba az $E(N-1)$ és $E(N+1)$ teljes energiákat valamely alkalmas közbülső állapot körül. A héjak betöltési számai legyenek n_i^{N-1}, n_j^{N-1}, n_i^{N+1}, n_j^{N+1}, ill. n_i^0, n_j^0.

$$\begin{aligned} E(N-1) &= E_0 + \left.\frac{\partial E}{\partial n_i}\right|_0 (n_i^{N-1} - n_i^0) + \left.\frac{\partial E}{\partial n_j}\right|_0 (n_j^{N-1} - n_j^0) \\ &+ \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\right|_0 (n_i^{N-1} - n_i^0)^2 + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j}\right|_0 (n_i^{N-1} - n_i^0)(n_j^{N-1} - n_j^0) \\ &+ \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2}\right|_0 (n_j^{N-1} - n_j^0)^2 + \dots , \qquad \text{(F40b)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(N+1) &= E_0 + \left.\frac{\partial E}{\partial n_i}\right|_0 (n_i^{N+1} - n_i^0) + \left.\frac{\partial E}{\partial n_j}\right|_0 (n_j^{N+1} - n_j^0) \\ &+ \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\right|_0 (n_i^{N+1} - n_i^0)^2 + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j}\right|_0 (n_i^{N+1} - n_i^0)(n_j^{N+1} - n_j^0) \\ &+ \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2}\right|_0 (n_j^{N+1} - n_j^0)^2 + \dots , \qquad \text{(F40b)} \end{aligned}$$

ahol a harmadrendű tagoktól eltekintettünk. Ha a közbülső állapot betöltési számai

$$n_i^0 = \frac{n_i^{N+1} + n_i^{N-1}}{2} \qquad \text{(F40b)}$$

és

$$n_j^0 = \frac{n_j^{N+1} + n_j^{N-1}}{2} , \qquad \text{(F40b)}$$

és figyelembe vesszük, hogy

$$n_i^{N-1} - n_i^{N+1} = n_j^{N-1} - n_j^{N+1} = -1 \tag{F40b}$$

az elektronegativitás a harmadrendű tagoktól eltekintve a

$$\chi = -\frac{1}{2}\varepsilon_i - \frac{1}{2}\varepsilon_j \tag{F40b}$$

összefüggéssel adható meg, ahol ε_i és ε_j a közbülső állapot egyelektron–energiái. æ

F6 Viriáltételek a sűrűségfunkcionál elméletben

F6.1 Viriáltétel

A kvantummechanikában Coulomb–potenciál esetén a viriáltétel egyensúlyi magkoordináták esetén

$$T = -E \ , \tag{F40b}$$

azaz a kinetikus energia és a teljes energia abszolút értékben megegyeznek. A közelítő hullámfüggvények "jósága" megítélhető abból, hogy a viriáltétel milyen pontossággal teljesül.

Az (F104) viriáltétel természetesen a sűrűségfunkcionál elméletben is fennáll. A Slater–Gáspár–Kohn–Sham-elmélet a kölcsönhatásmentes kinetikus energiát adja meg

$$T_s = T - T_c \ . \tag{F40b}$$

A viriáltétel tehát

$$T_s + T_c = -E \ . \tag{F40b}$$

Mivel $T_c > 0$,

$$T_s < -E \ . \tag{F40b}$$

A Slater–Gáspár–Kohn–Sham–egyenletekből levezethetők a viriáltétel más alakjai is. Vegyük a (4.24) Slater–Gáspár–Kohn–Sham–egyenletek gradiensét

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 u_i + v_{\text{SGKS}} u_i = \varepsilon_i u_i \tag{F40b}$$

szorozzuk be $\mathbf{r}$–rel és u_i^*–gal

$$\int u_i^* \mathbf{r} \cdot \nabla \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 u_i \right) d\mathbf{r} \quad + \quad \int u_i^* u_i \mathbf{r} \cdot \nabla v_{\text{SGKS}} d\mathbf{r} \\ + \quad \int u_i^* (v_{\text{SGKS}} - \varepsilon_i) \mathbf{r} \cdot \nabla u_i d\mathbf{r} = 0 \; . \qquad \text{(F40b)}$$

A (4.24) egyenletek és a

$$\sum_j x_j \left(u_i^* \frac{\partial^3 u_i}{\partial x_k^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 u_i^*}{\partial x_k^2} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = -2 u_i^* \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[(u_i^*)^2 \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\sum_j x_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j}}{u_i^*} \right) \right] \text{(F40b)}$$

identitás felhasználásával kapjuk az egyrészecske viriáltételt:

$$T_s^i = \frac{1}{2} \int u_i^* u_i \mathbf{r} \cdot \nabla v_{\text{SGKS}} d\mathbf{r} \; . \qquad \text{(F40b)}$$

Majd összegezve az egyrészecske függvényekre a

$$T_s = \frac{1}{2} \int \varrho \mathbf{r} \cdot \nabla v_{\text{SGKS}} d\mathbf{r} \qquad \text{(F40b)}$$

viriáltételt kapjuk. Az (F112) egyenlet jobboldala tovább írható. Felhasználva a Slater–Gáspár–Kohn–Sham-potenciál (4.16) képletet, azonos átalakítások után nyerjük a következő alakot

$$2T_s \;=\; -J - U_{\text{ne}} + \int \varrho \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc} d\mathbf{r} \\ - \sum_q \mathbf{R}_q \cdot \nabla_q \left[\sum_{p \neq q} \frac{Z_p Z_q}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q|} - \int \varrho(\mathbf{r}) \frac{Z_q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_q|} d\mathbf{r} \right] \; , \qquad \text{(F40b)}$$

ahol Z_q és $\mathbf{R}_q$ a q–adik mag rendszámát és koordinátavektorát jelöli

$$U_{ne} = -\sum_p \int \frac{Z_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|} \; \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad \text{(F40b)}$$

pedig a mag–elektron energia. Egyensúlyi magkoordináták esetén

$$2T_s = -J - U_{ne} + \int \varrho \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc} d\mathbf{r} \qquad \text{(F40b)}$$

adódik. Majd az (F106) képlet felhasználásával nyerjük a

$$T_c + E_{xc} = -\int \varrho \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc} d\mathbf{r} \qquad \text{(F40b)}$$

Levy–Perdew–relációt, ill. a (4.11) képlet segítségével

$$F + T = -\int \varrho \mathbf{r} \cdot \nabla \frac{\delta F}{\delta n} \; d\mathbf{r} \qquad \text{(F40b)}$$

a Levy–Perdew–reláció másik alakját kapjuk.

Ha a korrelációt elhanyagoljuk és csak a kicserélődést vesszük figyelembe az (F116) összefüggés a

$$E_x = -\int \varrho \mathbf{r} \cdot \nabla v_x d\mathbf{r} \tag{F40b}$$

képletre redukálódik, ahol E_x a kicserélődési energia, v_x pedig ennek funkcionálderiváltja, a kicserélődési potenciál. Ebben a speciális esetben az (F115) viriáltétel alakja

$$2T_s = -U \ , \tag{F40b}$$

ahol

$$U = U_{ne} + J + E_x \tag{F40b}$$

a teljes potenciális energia.

F6.2 Differenciális viriáltétel

Tekintsünk gömbszimmetrikus rendszert (atomot vagy iont). A (4.24) Slater–Gáspár–Kohn–Sham–egyenletek a

$$-\frac{1}{2}P_k'' + \frac{l_k(l_k+1)}{2r^2}\, P_k + VP_k = \varepsilon_k P_k \tag{F40b}$$

radiális egyenletekre redukálódnak. P_k a radiális hullámfüggvény. (F121)–ből komplex konjugálással, szorzással és kivonással kapjuk a

$$\begin{aligned} & P_k^*(r')'' P_k(r) - P_k^*(r') P_k''(r) \\ = \;& 2\left[V(r') - V(r) + \frac{l_k(l_k+1)}{2}\left(\frac{1}{(r')^2} - \frac{1}{r^2}\right)\right] P_k^*(r') P_k(r) \end{aligned} \tag{F40b}$$

egyenletet. Definiáljuk a

$$\varrho(r', r) \;=\; \sum_k \varrho_k(r', r) \ , \tag{F40b}$$

$$\varrho_k(r', r) \;=\; P_k^*(r') P_k(r) \tag{F40b}$$

radiális sűrűségmátrixot, melyre az (F122)–ból a

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varrho(r,r')}{\partial (r')^2} - \frac{\partial^2 \varrho(r,r')}{\partial r^2} \;&=\; 2[V(r') - V(r)]\varrho(r,r') \\ & \quad + \sum_k l_k(l_k+1)\left[\frac{1}{(r')^2} - \frac{1}{r^2}\right] \varrho_k(r,r') \end{aligned} \tag{F40b}$$

differenciálegyenlet adódik. Vezessük be a

$$\xi = \frac{1}{2}(r' + r) \tag{F40b}$$

és

$$\eta = \frac{1}{2}(r' - r) \tag{F40b}$$

új változókat, melyekkel az (F125) egyenlet

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varrho(\xi,\eta)}{\partial\xi\partial\eta} &= 2[V(\xi+\eta) - V(\xi-\eta)]\varrho(\xi,\eta) \\ &\quad + \sum_k l_k(l_k+1)\left[\frac{1}{(\xi+\eta)^2} - \frac{1}{(\xi-\eta)^2}\right]\varrho_k(\xi,\eta) \end{aligned} \tag{F40b}$$

alakot ölt. Fejtsük sorba a $\varrho(\xi,\eta)$ sűrűségmátrixot az $\eta = 0$ körül

$$\varrho(\xi,\eta) = \varrho(\xi) + \sum_{j=1}^{\infty} \eta^{2j} a_{2j}(\xi) \ , \tag{F40b}$$

ill.

$$\varrho_k(\xi,\eta) = \varrho_k(\xi) + \sum_{j=1}^{\infty} \eta^{2j} b_{2j}(\xi) \ , \tag{F40b}$$

ahol

$$\varrho(\xi) \equiv \varrho(\xi, 0) \ , \tag{F40b}$$

ill.

$$\varrho_k(\xi) \equiv \varrho_k(\xi, 0) \tag{F40b}$$

és helyettesítsük be az (F128) egyenletbe

$$\frac{da_2}{d\xi} = 2\frac{dV}{d\xi} - 2\sum_k \frac{l_k(l_k+1)}{\xi^3}\ \varrho_k(\xi) \ . \tag{F40b}$$

A kinetikus energiára a

$$\begin{aligned} T &= -\frac{1}{2}\int \left(\frac{\partial^2 \varrho(r',r)}{\partial r^2}\right)_{r'=r} dr + \frac{1}{2}\sum_k l_k(l_k+1)\int \frac{\varrho_k(r',r)}{r^2} dr \\ &= -\frac{1}{4}\int \left[\frac{1}{2}\varrho'' + a_2 - 2\sum_k \frac{l_k(l_k+1)}{r^2}\ \varrho_k\right] dr \end{aligned} \tag{F40b}$$

összefüggést kapjuk. A t kinetikus energiasűrűséget a

$$T = \int t(r) dr \tag{F40b}$$

képlet értelmezi. (Megjegyezzük még, hogy t ezen definíciója nem egyértelmű. t–hez hozzáadhatunk bármilyen olyan függvényt, melynek integrálja eltűnik.) (F133–F135)–ból a kinetikus energiasűrűségre

$$t = -\frac{1}{8}\varrho'' - \frac{1}{2}\int \varrho V' dr + \frac{1}{2}\sum_k l_k(l_k+1)\left[\frac{\varrho_k}{r^2} + \int \frac{\varrho_k}{r^3} dr\right] \tag{F40b}$$

adódik. Ezt differenciálva kapjuk a

$$t' = -\frac{1}{8}\varrho''' - \frac{1}{2}\varrho V' + \frac{1}{2}\sum_k l_k(l_k+1)\left(\frac{\varrho_k'}{r^2} - \frac{\varrho_k}{r^3}\right) \tag{F40b}$$

differenciális viriáltételt. Ha speciálisan csak s elektronokat tekintünk, azaz $l_k = 0$ minden k–ra, a differenciális viriáltétel

$$t' = -\frac{1}{8}\varrho''' - \frac{1}{2}\varrho V' \tag{F40b}$$

alakot ölt.

F6.3 Lokális viriáltétel

A sűrűségfunkcionál elméletben formális termodinamikai analógiák fedezhetők fel (pl. Gibbs–Duhem–egyenletek, Maxwell–relációk). Hasznosnak bizonyultak a kémiai potenciál, a lokális hőmérséklet és nyomás fogalmai. Sőt lokális viriáltétel is levezethető.

A levezetés kiinduló pontja a sűrűségfunkcionál elmélet Euler–egyenlete

$$\frac{\delta T_s}{\delta \varrho} + v^* + v_{xc} = \mu \ , \tag{F40b}$$

ahol T_s a nemkölcsönható kinetikus energia, μ pedig a kémiai potenciál. A teljes klasszikus elektrosztatikus potenciál

$$v^* = v + \phi \tag{F40b}$$

alakban írható, ahol v a rendszerre ható külső potenciál,

$$v_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\varrho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{F40b}$$

pedig a Coulomb–potenciál. A v_{xc} kicserélődési–korrelációs energia az E_{xc} kicserélődési–korrelációs energia funkcionál deriváltja

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho} \ . \tag{F40b}$$

Az (F139) Euler–egyenlet gradiensét ϱ–val szorozva kapjuk a

$$\mathrm{div}\hat{\sigma} - \varrho \nabla v^{*} = 0 \tag{F40b}$$

"klasszikus" alakú egyenletet, mely a rendszer sztatikus egyensúlyának feltétele. A $\hat{\sigma}$ feszültség tenzor két részből tevődik össze:

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_s + \hat{\sigma}_{xc} \ . \tag{F40b}$$

A kinetikus rész definíciója:

$$\mathrm{div}\hat{\sigma}_s = -\varrho \nabla \frac{\delta T_s}{\delta \varrho} \ , \tag{F40b}$$

míg a kicserélődési–korrelációs részt a

$$\mathrm{div}\hat{\sigma}_{xc} = -\varrho \nabla v_{xc} \tag{F40b}$$

összefüggés értelmezi. Definiáljuk a nyomást

$$p = p_s + p_{xc} \ , \tag{F40b}$$

$$p_s = -\frac{1}{3}\, tr\hat{\sigma}_s \tag{F40b}$$

és

$$p_{xc} = -\frac{1}{3}\, tr\hat{\sigma}_{xc} \tag{F40b}$$

alakban. A feszültségtenzor kinetikus része

$$(\hat{\sigma}_s)_{\mu\nu} = \frac{1}{8}[\nabla^2 \varrho \delta_{\mu\nu} + \nabla_\mu \nabla_\nu \varrho] - \frac{1}{4} \sum_i \frac{(\nabla_\mu \varrho_i)(\nabla_\nu \varrho_i)}{\varrho_i} \ , \tag{F40b}$$

a hozzátartozó nyomás pedig

$$p_s = \frac{2}{3}\, t_s \ , \tag{F40b}$$

ahol

$$t_s = -\frac{1}{4}\nabla^2 \varrho + \frac{1}{8} \sum_j \frac{(\nabla \varrho_j)^2}{\varrho_j} \tag{F40b}$$

a kinetikus energiasűrűség. (ϱ_j a j–edik pálya sűrűsége.)

Megjegyezzük, hogy a (F150) és (F152) egyenletek nem az egyedül lehetséges kifejezések, sem $\hat{\sigma}_s$ sem t_s nem egyértelműen definiált.

Az (F143)–(F152) egyenletekből kapjuk a lokális viriáltételt:

$$2t_s = 3(p - p_{xc}) \; . \tag{F40b}$$

Abban a speciális esetben, amikor a feszültségtenzor kicserélődési–korrelációs része diagonális

$$\hat{\sigma}_{xc} = -p_{xc}\hat{1} \; , \tag{F40b}$$

a lokális viriáltétel

$$2t_s = 3p + 3\int_{\mathbf{r}}^{\infty} \varrho(\mathbf{r}')\nabla_{\mathbf{r}'} v_{xc}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \tag{F40b}$$

alakban írható. Az ún. lokális közelítésben pedig a

$$2t_s = 3(p + \varepsilon_{xc} - \varrho v_{xc}) \tag{F40b}$$

kifejezést kapjuk, ahol $\varepsilon_{xc}(\varrho)$ a kicserélődési–korrelációs energiasűrűség. Ghosh, Berkowitz és Parr bevezették a lokális hőmérséklet fogalmát az ideális gáz kinetikus energia kifejezésével:

$$t_s = \frac{3}{2}\varrho kT \; , \tag{F40b}$$

ahol k a Boltzmann–állandó.

A lokális hőmérséklet kifejezésével a lokális viriáltétel alakja:

$$p \;\; = \;\; \varrho kT + \varrho v_{xc} - \varepsilon_{xc} \tag{F40b}$$

vagy

$$p \;\; = \;\; \varrho kT + \varrho^2 \frac{de_{xc}}{d\varrho} \; , \tag{F40b}$$

ahol $\varepsilon_{xc} = \varrho e_{xc}$. A lokális viriáltétel szerint a "valódi" rendszer "ideálistól" való eltérése a kicserélődési–korrelációs effektusoknak köszönhető.

F6.4 A viriáltétel integrális alakjai

Integrálva a teljes térre a lokális viriáltétel (F153) kifejezését, felhasználva az (F145) és (F149) képleteket a

$$2T_s = 3\int pd\mathbf{r} + \int \varrho\mathbf{r}\cdot\nabla v_{xc}d\mathbf{r} \tag{F40b}$$

integrális alakot kapjuk. Az (F116) Levy–Perdew–reláció segítségével az integrális viriáltétel alakja:

$$3 \int p d\mathbf{r} = 2T_s + E_{xc} + T_c \ . \tag{F40b}$$

Szétbontva a kicserélődési–korrelációs energiát

$$E_{xc} = E_x + E_c \tag{F40b}$$

E_x kicserélődési és E_c korrelációs energiára, az integrális viriáltétel

$$3 \int p d\mathbf{r} = 2T_s + E_x + E_c + T_c \tag{F40b}$$

alakot ölt. A

$$T_c \approx -E_c \tag{F40b}$$

közelítéssel a

$$3 \int p d\mathbf{r} = 2T_s + E_x \tag{F40b}$$

közelítő kifejezés adódik.

Az (F161) integrális viriáltétel baloldala az egyrészecske–energiák összegével hozható kapcsolatba. Jelöljük Δ–val az (F80) Rudenberg–formulától való eltérést:

$$\Delta = E - \frac{3}{2}\, E_s \ . \tag{F40b}$$

Az (F105), (F106), (F161) és (F166) összefüggésekből az

$$\int p d\mathbf{r} = -E_s - \frac{2}{3}\, \Delta + \frac{1}{3} E_{xc} - \frac{1}{3}\, T_c \tag{F40b}$$

képletet nyerjük. A nyomás integráljának az egyrészecske–energiaösszegtől való

$$\delta = \int p d\mathbf{r} + E_s \tag{F40b}$$

eltérésére

$$\delta = \frac{1}{3}(E_{xc} - T_c - 2\Delta) \tag{F40b}$$

adódik. A δ / E_s kis mennyiség ($\leq 10^{-2}$).

F6.5 Regionális viriáltétel

Az F6.1 részben a viriáltétel levezetésekor az integrálást a teljes térre végeztük el. Most tekintsünk egy tetszőleges Ω térfogatot és erre integráljunk. Vegyük az (F108) Slater–Gáspár–Kohn–Sham–egyenletek gradiensét, szorozzuk $\mathbf{r}$–rel, majd u_i^*–gal és integráljuk az Ω térfogatra

$$\begin{aligned}\int_\Omega u_i^* \mathbf{r}\cdot\nabla\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 u_i\right) d\mathbf{r} \;&+\; \int_\Omega u_i^* u_i \mathbf{r}\cdot\nabla v_{\mathrm{KS}} d\mathbf{r} \\ &+\; \int u_i^*(v_{\mathrm{KS}}-\varepsilon_i)\mathbf{r}\cdot\nabla u_i d\mathbf{r} = 0\ . \end{aligned} \qquad \text{(F40b)}$$

Az (F111) azonosság segítségével az i–edik elektron Ω térfogatra vonatkozó

$$T_s^i(\Omega) \;=\; \int_\Omega u_i^*(\mathbf{r})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 u_i(\mathbf{r})\right) d\mathbf{r} \qquad \text{(F40b)}$$

kinetikus energiájára

$$\begin{aligned} 2T_s^i(\Omega) \;=\; &\int_\Omega \varrho_i \mathbf{r}\cdot\nabla v_{\mathrm{KS}} d\mathbf{r} - \frac{1}{4}\int_\Omega \nabla\left\{\nabla\varrho_i + (\mathbf{r}\cdot\nabla)(\nabla\varrho_i)\right. \\ &\left. -2[\nabla u_i(\mathbf{r}\cdot\nabla u_i^*) + \nabla u_i^*(\mathbf{r}\cdot\nabla u_i)]\right\} d\mathbf{r} \end{aligned} \qquad \text{(F40b)}$$

adódik, mely a Green–tétellel

$$2T_s^i(\Omega) = \int_\Omega \varrho_i \mathbf{r}\cdot\nabla v_{\mathrm{KS}} d\mathbf{r} - A^i(\Omega) \qquad \text{(F40b)}$$

alakot ölt, ahol

$$\begin{aligned} A^i(\Omega) \;=\; &\frac{1}{4}\oint_{\mathcal{F}} \left\{\nabla\varrho_i + (\mathbf{r}\cdot\nabla)(\nabla\varrho_i)\right. \\ &\left. -2[\nabla u_i(\mathbf{r}\cdot\nabla u_i^*) + \nabla u_i^*(\mathbf{r}\cdot\nabla u_i)]\right\} d\mathcal{F}\ . \end{aligned} \qquad \text{(F40b)}$$

Megjegyezzük, hogy a kinetikus energia más definíciója is lehetséges. A teljes térre vonatkozó kinetikus energia mindig ugyanaz, a regionális kinetikus energiára viszont más definícióval más értéket kapunk.

$\mathcal{F}$ az Ω térfogat felületét jelöli. Az egyrészecske regionális viriáltétel

$$2T_s^i(\Omega) = -U^i(\Omega) \qquad \text{(F40b)}$$

alakba írható, ahol

$$U^i(\Omega) = -\int_\Omega \varrho_i \mathbf{r}\cdot\nabla v_{\mathrm{KS}} d\mathbf{r} + A^i(\Omega)\ . \qquad \text{(F40b)}$$

Összegezve a spinpályákra (F175)–ból a regionális viriáltétel

$$2T_s(\Omega) = -U(\Omega) \qquad \text{(F40b)}$$

alakját nyerjük, ahol

$$\begin{aligned} U(\Omega) &= \sum_i U^i(\Omega) = \oint_{\mathcal{F}} \hat{\sigma}_s \mathbf{r} \cdot d\mathcal{F} - \int_\Omega \varrho \mathbf{r} \cdot \nabla v_{\text{KS}} d\mathbf{r} \qquad \text{(F40b)} \\ A(\Omega) &= \sum_i A^i(\Omega) = \oint_{\mathcal{F}} \hat{\sigma}_s \mathbf{r} \cdot d\mathcal{F} = \frac{1}{4} \oint_{\mathcal{F}} \Big\{ \nabla\varrho + (\mathbf{r}\cdot\nabla)(\nabla\varrho) \\ & -2\sum_i [\nabla u_i (\mathbf{r}\cdot\nabla u_i^*) + \nabla u_i^* (\mathbf{r}\cdot\nabla u_i)] \Big\} d\mathcal{F} \; . \qquad \text{(F40b)} \end{aligned}$$

Az Ω térfogat tetszőleges lehet. Ha speciálisan úgy választjuk meg, hogy

$$\nabla\varrho \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \; , \qquad \forall \mathbf{r} \in \mathcal{F} \; , \qquad \text{(F40b)}$$

ahol $\mathbf{n}$ a felületből kifelé mutató egységvektor, akkor (F179) jobboldalán csak az u_i pályákat tartalmazó tagok maradnak meg.

A regionális viriáltétel másik alakját a lokális viriáltétel (F153) képletéből kapjuk. (F153)–t integrálva az Ω térfogatra

$$\begin{aligned} 3\int_\Omega p d\mathbf{r} &= 2T_s(\Omega) + 3\int_\Omega p_{xc} d\mathbf{r} \\ &= 2T_s(\Omega) - \int_\Omega \varrho \mathbf{r}\cdot\nabla v_{xc} d\mathbf{r} - \oint_{\mathcal{F}} \hat{\sigma}_{xc} \cdot d\mathcal{F} \; , \qquad \text{(F40b)} \end{aligned}$$

majd egyszerű átalakítással a

$$\begin{aligned} 2T_s &= -\oint_{\mathcal{F}} \hat{\sigma}_s \mathbf{r}\cdot d\mathcal{F} - \int_\Omega \varrho v d\mathbf{r} + \int_\Omega \varrho \sum_\alpha R_\alpha \cdot \nabla_\alpha [Z_\alpha / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|] d\mathbf{r} \\ &+ \int_\Omega \varrho \mathbf{r}\cdot\nabla\phi d\mathbf{r} + \int_\Omega \varrho \mathbf{r}\cdot\nabla v_{xc} d\mathbf{r} \; . \qquad \text{(F40b)} \end{aligned}$$

képlethez jutunk. Írjuk fel a teljes energiát

$$E(\Omega) = T_s(\Omega) + \int_\Omega \varrho v d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int \varrho\phi d\mathbf{r} + E_{xc}(\Omega) \qquad \text{(F40b)}$$

és vezessük be a

$$T_c(\Omega) \equiv -E(\Omega) - T_s(\Omega) \qquad \text{(F40b)}$$

mennyiséget. Az (F181–184) összefüggések a Levy–Perdew-reláció általánosításához

$$T_c(\Omega) + E_{xc}(\Omega) = -\int_\Omega \varrho \mathbf{r} \nabla v_{xc} d\mathbf{r} + B(\Omega) \qquad \text{(F40b)}$$

vezetnek, ahol

$$\begin{aligned} B(\Omega) &= \oint_{\mathcal{F}} \hat{\sigma}_s \mathbf{r}\cdot d\mathcal{F} - \int_\Omega \varrho \sum_\alpha \mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla_\alpha \left(\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \right) d\mathbf{r} \\ & - \int_\Omega \varrho \mathbf{r}\cdot\nabla\phi d\mathbf{r} - \frac{1}{2}\int_\Omega \varrho\phi d\mathbf{r} \; . \qquad \text{(F40b)} \end{aligned}$$

Végül, tekintsük a regionális viriáltételt lokális közelítésben:

$$2T_s(\Omega) = 3\int_\Omega p d\mathbf{r} + E_{xc}(\Omega) - 3\int_\Omega \varrho v_{xc} d\mathbf{r} \ , \tag{F40b}$$

mely a lokális viriáltétel (F156) alakjából következik.

Speciálisan az $X\alpha$ módszerben a regionális viriáltétel:

$$3\int_\Omega p d\mathbf{r} = 2T_s(\Omega) + E_{X\alpha}(\Omega) \ , \tag{F40b}$$

ahol

$$E_{X\alpha} = \int e_{X\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ , \tag{F40b}$$

$$e_{X\alpha} = -c\varrho^{4/3} \ . \tag{F40b}$$

Megjegyezzük, hogy ebben az esetben a lokális viriáltétel (ld. (F156))

$$3p = 2t_s + e_{X\alpha} \ . \tag{F40b}$$

F6.6 Spinviriáltétel

Az eddig tárgyalt viriáltételek a kinetikus, a potenciális és a teljes energia között teremtettek kapcsolatot. A spinviriáltétel a felfele és lefele mutató elektronok kinetikus, potenciális és teljes energiája közötti kapcsolatot adja meg. Levezetéséhez induljunk ki az (F34) spinpolarizált Slater–Gáspár–Kohn–Sham egyenletekből. Az F6.1 és F6.5 részekben ismertetett módon jutunk a

$$2T_{si\sigma} = \int d\mathbf{r} \nu_{i\sigma} \mathbf{r} \cdot \nabla v_\sigma \tag{F40b}$$

egyrészecske viriálegyenletekhez, ahol

$$\nu_{i\sigma} = u^*_{i\sigma} u_{i\sigma} \tag{F40b}$$

az egyelektron–sűrűségek,

$$T_{si\sigma} = -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r} u^*_{i\sigma} \nabla^2 u_{i\sigma} \tag{F40b}$$

az egyrészecske kinetikus energiák, v_σ pedig a Slater–Gáspár–Kohn–Sham– potenciál ($\sigma :\uparrow, \downarrow$). Összegezve a spinpályákra (F193) a

$$2T_{s\sigma} = \int d\mathbf{r} \varrho_\sigma \mathbf{r} \cdot \nabla v_\sigma \tag{F40b}$$

viriálegyenletekre vezet, ahol

$$\varrho_\sigma = \sum_{i(\sigma)} \nu_{i\sigma} \tag{F40b}$$

és

$$T_{s\sigma} = \sum_{i(\sigma)} T_{si\sigma} \tag{F40b}$$

a σ spinű elektronok sűrűsége és kinetikus energiája. Az (F195) egyenleteket összeadva a viriáltétel szokásos alakjához jutunk

$$2T_s = 2(T_{s\uparrow} + T_{s\downarrow}) = \sum_\sigma \int \varrho_\sigma \mathbf{r} \cdot \nabla v_\sigma d\mathbf{r} \ , \tag{F40b}$$

még különbségük a spinviriáltételt adja

$$2(T_{s\uparrow} - T_{s\downarrow}) = \int d\mathbf{r} (\varrho_\uparrow \mathbf{r} \cdot \nabla v_\uparrow - \varrho_\downarrow \mathbf{r} \cdot \nabla v_\downarrow) \ . \tag{F40b}$$

A spinviriáltétel független a viriáltételtől. Szemben a viriáltétellel a spinviriáltételnek nincs klasszikus megfelelője, ez teljesen kvantummechanikai tétel.

Írjuk fel a spinviriáltételt molekulára. (F199)–be behelyettesítve a

$$v_\sigma = v_{ne} + v_{\text{Coulomb}} + v_{xc\sigma} \tag{F40b}$$

molekulapotenciált a spinviriáltétel alakja

$$2\Delta T_s = -\Delta V \ , \tag{F40b}$$

ahol

$$\Delta T_s = T_{s\uparrow} - T_{s\downarrow} \ , \tag{F40b}$$

$$\Delta V = V_\uparrow - V_\downarrow = w_\uparrow - w_\downarrow + y_{\uparrow\uparrow} - y_{\downarrow\downarrow} + q_{\uparrow\downarrow} + x_\uparrow - x_\downarrow \ , \tag{F40b}$$

$$v_{ne} = \sum_p \frac{-Z_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|} \tag{F40b}$$

és

$$v_{\text{Coulomb}} = \int \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}' \ . \tag{F40b}$$

(F203) jobboldalán az első két tag

$$w_\uparrow - w_\downarrow = \Delta w = -\int \eta \sum_p \left\{ \frac{Z_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|} + \mathbf{R}_p \cdot \nabla_p \frac{Z_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|} \right\} d\mathbf{r} \tag{F40b}$$

a mag–elektron kölcsönhatásból származik, ahol

$$\eta(\mathbf{r}) = \varrho_\uparrow(\mathbf{r}) - \varrho_\downarrow(\mathbf{r}) \tag{F40b}$$

a (spin)mágnesezettségi sűrűség. (F203)–ban a harmadik és negyedik tag a felfelé és lefelé mutató elektronok taszítási energiája

$$y_{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{2}\int \frac{\varrho_\uparrow(\mathbf{r}_1)\varrho_\uparrow(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ , \tag{F40b}$$

$$y_{\downarrow\downarrow} = \frac{1}{2}\int \frac{\varrho_\downarrow(\mathbf{r}_1)\varrho_\downarrow(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ . \tag{F40b}$$

A további tagok

$$q_{\uparrow\downarrow} = \int \frac{\varrho_\uparrow(\mathbf{r}_1)\varrho_\downarrow(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}\,(\mathbf{r}_1^2 - \mathbf{r}_2^2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{F40b}$$

és

$$x_\sigma = -\int \varrho_\sigma \mathbf{r}\cdot\nabla v_{xc\sigma} d\mathbf{r} \ . \tag{F40b}$$

Annak érdekében, hogy a spinviriáltételt a teljes energia különbséggel fejezhessük ki, írjuk a teljes energiát

$$E = E_\uparrow + E_\downarrow \tag{F40b}$$

alakba, ahol

$$E_\sigma = T_{s\sigma} - \int \varrho_\sigma(\mathbf{r}) \sum_p \frac{Z_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|}\, d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int \varrho_\sigma(\mathbf{r}) v_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc\sigma} \ . \tag{F40b}$$

Az E_{xc} kicserélődési–korrelációs energiát

$$E_{xc\sigma} = \frac{1}{2}\int \frac{1}{r_{12}}\, \varrho_\sigma(\mathbf{r}_1)\varrho_{xc\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 \ . \tag{F40b}$$

kifejezhetjük a

$$\varrho_{xc\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\sigma'} \varrho_{\sigma'}(\mathbf{r}_2) h_{xc\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{F40b}$$

átlagos kicserélődési–korrelációs lyuksűrűséggel, ahol $h_{xc\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ az átlagos párkorrelációs függvény. Kombinálva az (F201) és (F212) összefüggéseket a spinviriáltétel új alakját nyerjük:

$$\Delta E + \Delta T^s = \Delta E_{xc} - q_{\uparrow\downarrow} - \Delta x + \int \eta \sum_p \mathbf{R}_p \cdot \nabla_p \frac{Z_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_p|}\, d\mathbf{r} \ , \tag{F40b}$$

ahol

$$\Delta E = E_\uparrow - E_\downarrow \tag{F40b}$$

és

$$\Delta E_{xc} = E_{xc\uparrow} - E_{xc\downarrow} \ . \tag{F40b}$$

Az (F198) és (F212) képletből következik az

$$E + T_s = E_{xc} + \sum_\sigma \int \varrho_\sigma(\mathbf{r})\mathbf{r}\cdot\nabla v_{xc\sigma}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{F40b}$$

viriáltétel. (F105) felhasználásával a módosított Levy–Perdew-relációt kapjuk

$$E_{xc} + T_c = -\sum_\sigma \int \varrho_\sigma(\mathbf{r})\mathbf{r}\cdot\nabla v_{xc\sigma}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \ . \tag{F40b}$$

Végezetül levezetjük a spinviriáltételt mágneses tér esetén. Vegyük fel a z tengelyt a $b(\mathbf{r})$ mágneses tér irányában és írjuk a Slater–Gápár–Kohn–Sham-potenciált

$$v_\sigma = v_{ne} + v_{\text{Coulomb}} + v_{xc\sigma} + v_{b\sigma} \tag{F40b}$$

alakban, ahol

$$v_{b\uparrow} \ = \ \beta b(\mathbf{r}) \tag{F40b}$$

és

$$v_{b\downarrow} \ = \ -\beta b(\mathbf{r}) \ . \tag{F40b}$$

(F221)–t az (F199) képletbe helyettesítve a spinviriáltétel

$$2\Delta T_s = -\Delta U + B \tag{F40b}$$

alakját kapjuk, ahol az új tag

$$B = \beta \int d\mathbf{r}\,\varrho(\mathbf{r})\mathbf{r}\cdot\nabla b(\mathbf{r}) \tag{F40b}$$

a $b(\mathbf{r})$ mágneses tér viriálja. Állandó b mágneses tér esetén B eltűnik. A teljes energia felbontható két részre:

$$E_\sigma = T_{s\sigma} - \int \varrho_\sigma(\mathbf{r})\sum_p \frac{Z_p}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_p|}\,d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int \varrho_\sigma(\mathbf{r})v_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc\sigma} + E_{B\sigma} \ , \tag{F40b}$$

ahol az új tagok

$$E_{B\uparrow} \;=\; \beta \int d\mathbf{r}\varrho_\uparrow(\mathbf{r})b(\mathbf{r}) \qquad \text{(F40b)}$$

és

$$E_{B\downarrow} \;=\; -\beta \int d\mathbf{r}\varrho_\downarrow(\mathbf{r})b(\mathbf{r}) \; . \qquad \text{(F40b)}$$

A spinviriáltétel új alakja:

$$\Delta E + \Delta T_s = \Delta E_{xc} - q_{\uparrow\downarrow} - \Delta x + \int \eta(\mathbf{r}) \sum_p \mathbf{R}_p \cdot \nabla_p \frac{Z_p}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_p|}\, d\mathbf{r} - \Delta E_B + B \; , \qquad \text{(F40b)}$$

ahol

$$\Delta E_B = E_{B\uparrow} - E_{B\downarrow} = \beta \int d\mathbf{r}\varrho(\mathbf{r})b(\mathbf{r}) \; . \qquad \text{(F40b)}$$

Az (F220) Levy–Perdew-reláció helyett az

$$E_B + E_{xc} + T_c = -\sum_\sigma \int \varrho_\sigma \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc\sigma} - \beta \int \eta(\mathbf{r})\mathbf{r} \cdot \nabla b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad \text{(F40b)}$$

összefüggésre jutunk, ahol

$$E_B = E_{B\uparrow} + E_{B\downarrow} = \beta \int d\mathbf{r}\eta(\mathbf{r})b(\mathbf{r}) \; . \qquad \text{(F40b)}$$

æ

F7 Hierarchia–egyenletek energiafunkcionálokra

Mint a korábbi fejezetekben többször is szóltunk róla, a kinetikus és a kicserélődési–korrelációs energiafunkcionálok, s így a teljes energiafunkcionál egzakt alakja nem ismeretes. Ezért is érdekes minden, az energia–funkcionálokra vonatkozó egzakt reláció. Vélhetően ezek segítségével az eddigieknél jobb közelítő formulák érhetők el. Ilyen egzakt összefüggések az energiafunkcionálokra vonatkozó hierarchia–egyenletek.

F7.1 Teljes energia

Tekintsük először a teljes energia funkcionált:

$$E = \int d\mathbf{r}\varrho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + F[\varrho] = \int d\mathbf{r}\varrho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + T[\varrho] + V_{ee}[\varrho] \; . \qquad \text{(F40b)}$$

Az

$$\Omega = E - \mu N = F[\varrho] + \int \varrho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - \mu]d\mathbf{r} \tag{F40b}$$

mennyiség minimalizálása a

$$\left.\frac{\delta\Omega}{\delta\varrho}\right|_{v,\mu} = \left.\frac{\delta F}{\delta\varrho}\right|_{v,\mu} + v(\mathbf{r}) - \mu = 0 \tag{F40b}$$

Euler–Lagrange–egyenlethez vezet, ahol a μ Lagrange–multiplikátor, (a kémiai potenciál) a

$$\int d\mathbf{r}\,\varrho(\mathbf{r}) = N \tag{F40b}$$

mellékfeltétel miatt jelenik meg. (F235) funkcionálderiváltja

$$\left.\frac{\delta F[\mathbf{r};\varrho]}{\delta\varrho}\right|_{v,\mu} = \mu - v(r) \equiv -u(\mathbf{r})\ . \tag{F40b}$$

Képezzük a Levy–Perdew-reláció

$$F[\varrho] + T[\varrho] = -\int d\mathbf{r}\,\varrho(\mathbf{r})\mathbf{r}\cdot\nabla\frac{\delta F}{\delta\varrho} \tag{F40b}$$

alakjának funkcionálderiváltját

$$\frac{\delta F}{\delta\varrho} + \frac{\delta T}{\delta\varrho} = -\mathbf{r}\cdot\nabla\frac{\delta F}{\delta\varrho} - \int d\mathbf{r}_1\varrho(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1\cdot\nabla_1\eta(\mathbf{r},\mathbf{r}_1;\varrho)\ , \tag{F40b}$$

ahol

$$\eta(\mathbf{r},\mathbf{r}_1;\varrho) = \frac{\delta^2 F[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} = -\frac{\delta u(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} = \frac{\delta^2\Omega}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} \tag{F40b}$$

az ún. keménység kernel. η pozitív definit, mert Ω minimumot vesz fel az Euler–Lagrange–egyenlet meghatározta ϱ sűrűségnél. Az (F239) egyenlet a teljes energia hierarchia első egyenlete. A hierarchia második egyenletét (F239) funkcionálderiváltjából kapjuk:

$$\begin{aligned}\eta(\mathbf{r},\mathbf{r}_1;\varrho) \quad &+ \quad \frac{\delta^2 T[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} = -(\mathbf{r}\cdot\nabla + \mathbf{r}_1\cdot\nabla_1)\eta(\mathbf{r},\mathbf{r}_1;\varrho) \\ &- \quad \int d\mathbf{r}_2\varrho(\mathbf{r}_2)\mathbf{r}_2\cdot\nabla_2\frac{\delta^3 F[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)\delta\varrho(\mathbf{r}_2)}\ .\end{aligned} \tag{F40b}$$

A hierarchia magasabb rendű tagjai hasonló módon nyerhetők.

F7.2 Kinetikus energia

Egyenletek hierarchiáit vezethetjük le a kölcsönhatásmentes rendszer kinetikus energiájára. A levezetés kiindulópontja a

$$T_s[\varrho] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\,\varrho(\mathbf{r})\mathbf{r}\cdot\nabla v_{\text{SGKS}} \tag{F40b}$$

viriálreláció, mely a

$$\frac{\delta T_s[\varrho]}{\delta\varrho} + v_{\text{SGKS}} - \mu = 0 \tag{F40b}$$

Euler–Lagrange–egyenlet segítségével

$$T_s[\varrho] = -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\,\varrho(\mathbf{r})\mathbf{r}\cdot\nabla\frac{\delta T_s[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})} \tag{F40b}$$

alakot ölt. Képezve (F244) funkcionálderiváltját, kapjuk a (nemkölcsönható) kinetikus energiafunkcionállal kapcsolatos hierarchia első egyenletét:

$$\frac{\delta T_s[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2}\mathbf{r}\cdot\nabla\frac{\delta T_s[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})} - \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}_1\varrho(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1\cdot\nabla_1\frac{\delta^2 T_s[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)}\,. \tag{F40b}$$

A második funkcionálderivált a hierarchia második egyenletét szolgáltatja:

$$\begin{aligned}\frac{\delta^2 T_s[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} &= -\frac{1}{2}(\mathbf{r}\cdot\nabla + \mathbf{r}_1\cdot\nabla_1)\frac{\delta^2 T_s[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)}\\ &\quad -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}_2\varrho(\mathbf{r}_2)\mathbf{r}_2\cdot\nabla_2\frac{\delta^3 T_s[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)\delta\varrho(\mathbf{r}_2)}\,.\end{aligned} \tag{F40b}$$

A további egyenletek hasonló módon származtathatók. Ezek az egyenletek csak a kinetikus energiafunkcionált és annak funkcionálderiváltjait tartalmazzák.

F7.3 Kicserélődési–korrelációs energia

A kicserélődési–korrelációs energiafunkcionálhoz kapcsolódó hierarchia egyenletek az

$$E_{xc}[\varrho] + T_c[\varrho] = -\int d\mathbf{r}\,\varrho(\mathbf{r})\mathbf{r}\cdot\nabla v_{xc}(\mathbf{r};\varrho) \tag{F40b}$$

Levy–Perdew-relációból vezethetők le. A hierarchia első egyenlete (F247) funkcionálderiváltjából következik:

$$\begin{aligned}v_{xc}(\mathbf{r};\varrho) + \frac{\delta T_c[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})} &= -\quad \mathbf{r}\cdot\nabla v_{xc}(\mathbf{r};\varrho)\\ &\quad -\int d\mathbf{r}_1\varrho(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1\cdot\nabla\frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)}\,.\end{aligned} \tag{F40b}$$

Újabb deriválással pedig a második egyenletet nyerjük:

$$\frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} + \frac{\delta^2 T_c[\varrho]}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} = - (\mathbf{r}\cdot\nabla + \mathbf{r}_1\cdot\nabla_1)\frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} - \int d\mathbf{r}_2\varrho(\mathbf{r}_2)\mathbf{r}_2\cdot\nabla_2\frac{\delta^2 v_{xc}(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)\delta\varrho(\mathbf{r}_2)}\ . \qquad \text{(F40b)}$$

További deriválások a hierarchia magasabb rendű tagjaihoz vezetnek.

F7.4 A kicserélődési energia

A kicserélődési energiára vonatkozó

$$E_x[\varrho] = -\int d\mathbf{r}\varrho(\mathbf{r})\mathbf{r}\cdot\nabla v_x(\mathbf{r};\varrho) \qquad \text{(F40b)}$$

Levy–Perdew-relációból következik a hierarchia első egyenlete:

$$v_x(\mathbf{r};\varrho) = -\mathbf{r}\cdot\nabla v_x(\mathbf{r};\varrho) - \int d\mathbf{r}_1\varrho(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1\cdot\nabla_1\frac{\delta v_x(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)}\ , \qquad \text{(F40b)}$$

második egyenlete:

$$\frac{\delta v_x(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} = -(\mathbf{r}_1\cdot\nabla + \mathbf{r}_1\cdot\nabla_1)\frac{\delta v_x(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} - \int d\mathbf{r}_2\varrho(\mathbf{r}_2)\mathbf{r}_2\cdot\nabla_2\frac{\delta^2 v_x(\mathbf{r};\varrho)}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)\delta\varrho(\mathbf{r}_2)}\ , \text{(F40b)}$$

és további egyenletek is nyerhetők. A kinetikus energia hierarchiához hasonlóan a kicserélődési energia hierarchia egyenletei is csak egyetlen (a kicserélődési) funkcionált és annak funkcionálderiváltjait tartalmazzák.

F7.5 Kinetikus és kicserélődési energia lokális közelítésben

A lokális közelítés azt jelenti, hogy az energiasűrűség egyszerűen függvénye a sűrűségnek, azaz

$$t(\mathbf{r}) \ = \ t(\varrho(\mathbf{r})) \qquad \text{(F40b)}$$

és

$$e_x(\mathbf{r}) \ = \ e_x(\varrho(\mathbf{r}))\ . \qquad \text{(F40b)}$$

A kinetikus energia első funkcionálderiváltja:

$$\frac{\delta T_s}{\delta\varrho(\mathbf{r})} = \frac{dt}{d\varrho}\ , \qquad \text{(F40b)}$$

második funkcionálderiváltja:

$$\frac{\delta^2 T_s}{\delta\varrho(\mathbf{r})\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} = \frac{d^2t}{d\varrho^2}\ \delta(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)\ . \tag{F40b}$$

(F255)–t és (F256)–t behelyettesítve a hierarchia első egyenletébe (F245)

$$\frac{dt}{d\varrho} = -\frac{1}{2}\mathbf{r}\cdot\nabla\frac{dt}{d\varrho} + \frac{1}{2}\ \frac{d^2t}{d\varrho^2}\ \nabla(\mathbf{r}\varrho) \tag{F40b}$$

adódik. A lokalitás felhasználásával

$$\nabla\frac{dt}{d\varrho} = \frac{d^2t}{d\varrho^2}\ \nabla\varrho \tag{F40b}$$

a

$$\frac{dt}{d\varrho} = \frac{3}{2}\ \varrho\frac{d^2t}{d\varrho^2} \tag{F40b}$$

differenciálegyenletre jutunk, melynek megoldása a

$$t = c\varrho^{5/3} \tag{F40b}$$

Thomas–Fermi kinetikus energiasűrűség.

A kicserélődési potenciál és funkcionálderiváltja:

$$v_x = \frac{de_x}{d\varrho} \tag{F40b}$$

$$\frac{\delta v_x(\mathbf{r})}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} = \frac{d^2e_x}{d\varrho^2}\ \delta(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)\ . \tag{F40b}$$

A hierarchia első egyenletére (F251)

$$\frac{de_x}{d\varrho} = -\mathbf{r}\cdot\nabla\frac{de_x}{d\varrho} + \frac{d^2e_x}{d\varrho^2}\ \nabla(\varrho\mathbf{r}) \tag{F40b}$$

adódik, ami a

$$\nabla\frac{de_x}{d\varrho} = \frac{d^2e_x}{d\varrho^2}\ \nabla\varrho \tag{F40b}$$

azonossággal

$$\frac{de_x}{d\varrho} = 3\varrho\frac{d^2e_x}{d\varrho^2} \tag{F40b}$$

alakba írható. Az (F264) differenciálegyenlet megoldása

$$e_x \;=\; a\varrho^{4/3} \tag{F40b}$$

ill.

$$v_x \;=\; \frac{4}{3}\,a\varrho^{1/3} \tag{F40b}$$

a Slater–Gáspár–Kohn–Sham-féle kicserélődési energiasűrűség ill. potenciál.

F7.6 A hierarchia csonkítása

Vizsgáljuk a kicserélődést és csonkítsuk az egyenleteket úgy, hogy

$$\frac{\delta v_x(\mathbf{r})}{\delta\varrho(\mathbf{r}_1)} = 0\ . \tag{F40b}$$

Ehhez a hierarchia első egyenlete

$$v_x = -\mathbf{r}\cdot\nabla v_x \tag{F40b}$$

alakú. Felhasználva az

$$\mathbf{r}\cdot\nabla = r\frac{\partial}{\partial r} \tag{F40b}$$

identitást a

$$v_x = -r\frac{\partial v_x}{\partial r} \tag{F40b}$$

egyenletet kapjuk, melynek megoldása

$$v_x = \frac{B}{r}\ , \tag{F40b}$$

ill.

$$E_x = B\int \varrho\frac{1}{r}d\mathbf{r}\ . \tag{F40b}$$

(B állandó.) Általánosítva ezt az eredményt: k–ad rendben csonkítva a hierarchiát, azaz nullává téve a kicserélődési energia $(k+1)$–dik funkcionálderiváltját, a kicserélődési energia

$$E_x^k = B_k\langle r^{-(1/k)}\rangle^k \tag{F40b}$$

alakot ölt, ahol

$$\langle r^{-1/k} \rangle = \int r^{-1/k} \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \ . \tag{F40b}$$

Hasonló eljárás a kinetikus energiára is alkalmazható. A hierarchia k–adrendű csonkítása a

$$T_s^k = C_k \langle r^{-(2/k)} \rangle^k \tag{F40b}$$

eredményre vezet. Dehesa, Galves és Porras megmutatták, hogy (F274) ill. (F276) a kicserélődési és kinetikus energiák felső ill. alsó határaival arányosak:

$$E_x \ \leq \ B_k \langle r^{-1/k} \rangle^k \tag{F40b}$$

$$T_s \ \geq \ C_k \langle r^{-2/k} \rangle^k \ , \tag{F40b}$$

ahol B_k és C_k állandók. æ

F8 Skálázás

Legyen $\Phi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ a $\hat{H}$ Hamilton–operátor egy normált sajátfüggvénye. A koordinátanyújtás vagy skálázás azt jelenti, hogy az $\mathbf{r}_i$ koordinátákat $\alpha\mathbf{r}_i$-re változtatjuk, ahol α tetszőleges valós szám. A skálázott hullámfüggvény:

$$\Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_N) := \alpha^{3N/2} \Phi(\alpha\mathbf{r}_1, \ldots, \alpha\mathbf{r}_N) \ . \tag{F40b}$$

Az $\alpha^{3N/2}$ faktor a normálást hivatott biztosítani. A Rayleigh–Ritz-variációs elv szerint

$$\frac{d}{d\alpha} \langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle \ |_{\alpha=1} = 0 \ . \tag{F40b}$$

Könnyen meggyőződhetünk arról, hogy a kinetikus és a potenciális energia skálázása:

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{T} | \Phi_\alpha \rangle \ = \ \alpha^2 \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \ , \tag{F40b}$$

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{V}_{ee} | \Phi_\alpha \rangle \ = \ \alpha \langle \Phi | \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle \ , \tag{F40b}$$

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{V} | \Phi_\alpha \rangle \ = \ \alpha \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \ , \tag{F40b}$$

ahol

$$\hat{T} \ = \ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 \tag{F40b}$$

a kinetikus energia,

$$\hat{V}_{ee} \;=\; \sum_{i<j}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(F40b)}$$

az elektron–elektron kölcsönhatási energia,

$$\hat{V} \;=\; \sum_{i=1}^{N} v(\mathbf{r}_i) \qquad \text{(F40b)}$$

pedig a külső potenciál operátora. A skálázott hullámfüggvényekhez tartozó skálázott sűrűség:

$$\varrho_\alpha(\mathbf{r}) \;=\; \alpha^3 \varrho(\alpha\mathbf{r}) \,. \qquad \text{(F40b)}$$

A Hohenberg–Kohn-tétel szerint az alapállapoti hullámfüggvény és így a kinetikus és az elektron–elektron potenciális energiák is egyértelmű, univerzális funkcionáljai a sűrűségnek

$$T[\varrho] \;=\; \langle \Phi[\varrho] | \hat{T} | \Phi[\varrho] \rangle \,, \qquad \text{(F40b)}$$

$$V_{ee}[\varrho] \;=\; \langle \Phi[\varrho] | \hat{V}_{ee} | \Phi[\varrho] \rangle \,. \qquad \text{(F40b)}$$

Vajon az (F281)-(F283) skálatörvények fennálnak-e a $T[\varrho]$ és $V_{ee}[\varrho]$ funkcionálokra? Ezen kérdés megválaszolásához induljunk ki a Levy-féle korlátozott keresés módszeréből

$$\begin{aligned} T[\varrho_\alpha] + V_{ee}[\varrho_\alpha] &= F[\varrho_\alpha] = \underset{\Psi \to \varrho_\alpha}{\mathrm{Min}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi_{\varrho_\alpha} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\varrho_\alpha} \rangle < \langle \Phi_{\varrho_\alpha} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{\varrho_\alpha} \rangle \quad \alpha \neq 1 \,, \text{(F40b)} \end{aligned}$$

ahol a Ψ_{ϱ_α} hullámfüggvény kielégíti a

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}) \Psi_{\varrho_\alpha} \;=\; E_{\varrho_\alpha} \Psi_{\varrho_\alpha} \qquad \text{(F40b)}$$

Schrödinger-egyenletet. Az (F281)-(F283) összefüggésekből

$$T[\varrho_\alpha] + V_{ee}[\varrho_\alpha] < \alpha^2 T[\varrho] + \alpha V_{ee}[\varrho] \,, \quad \alpha \neq 1 \qquad \text{(F40b)}$$

egyenlőtlenség következik. Φ_α és Ψ_α különböznek $\alpha \neq 1$ esetén, hiszen Φ_α a következő Schrödinger-egyenletet elégíti ki:

$$\begin{aligned} E\Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) &= \hat{H}(\alpha\mathbf{r}_1, \ldots, \alpha\mathbf{r}_N)[\alpha^{3N/2}\Phi(\alpha\mathbf{r}_1, \ldots, \alpha\mathbf{r}_N)] \\ &= \left(\frac{1}{\alpha^2}\hat{T} + \frac{1}{\alpha}\hat{V}_{ee} + \frac{1}{\alpha}\hat{V} \right) \Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \,. \qquad \text{(F40b)} \end{aligned}$$

Így

$$(\hat{T} + \alpha\hat{V}_{ee} + \alpha\hat{V})\Phi_\alpha \;=\; (\alpha^2 E)\Phi_\alpha \,, \qquad \text{(F40b)}$$

vagyis a Φ_α hullámfüggvény a $\langle\Psi|\hat{T}+\alpha\hat{V}_{ee}|\Psi\rangle$ funkcionált minimalizálja. Ez a

$$\langle\Phi_\alpha|\hat{T}+\alpha\hat{V}_{ee}|\Phi_\alpha\rangle < \langle\Psi_{\varrho_\alpha}|\hat{T}+\alpha\hat{V}_{ee}|\Psi_{\varrho_\alpha}\rangle \;, \quad \alpha\neq 1 \;. \tag{F40b}$$

egyenlőtlenségre vezet, melyből az (F281)-(F283) összefüggések felhasználásával kapjuk, hogy

$$\alpha^2(T[\varrho]+V_{ee}[\varrho]) < T[\varrho_\alpha]+\alpha V_{ee}[\varrho_\alpha] \;, \quad \alpha\neq 1 \;. \tag{F40b}$$

(F293) és (F259) a következő egyenlőtlenségeket adja:

$$T[\varrho_\alpha] \;<\; \alpha^2 T[\varrho] \;, \quad \alpha > 1 \;, \tag{F40b}$$

ill.

$$T[\varrho_\alpha] \;>\; \alpha^2 T[\varrho] \;, \quad \alpha < 1 \;, \tag{F40b}$$

és

$$V_{ee}[\varrho_\alpha] \;<\; \alpha V_{ee}[\varrho] \;, \quad \alpha < 1 \;, \tag{F40b}$$

ill.

$$V_{ee}[\varrho_\alpha] \;>\; \alpha V_{ee}[\varrho] \;, \quad \alpha > 1 \;. \tag{F40b}$$

Szemben a nemkölcsönható kinetikus energiával, a T_s kölcsönható kinetikus energia

$$T_s[\varrho_\alpha] \;=\; \alpha^2 T_s[\varrho] \tag{F40b}$$

skálatörvénynek tesz eleget. ($V_{ee}=0$ esetén ugyanis $\Phi_\alpha=\Psi_{\varrho_\alpha}$.)

A kicserélődési és a korrelációs energiák vizsgálatához először idézzük fel definíciójukat:

$$E_x[\varrho] \;=\; \langle\Phi_\varrho^{\min}|\hat{V}_{ee}|\Phi_\varrho^{\min}\rangle - J[\varrho] \tag{F40b}$$

$$E_c[\varrho] \;=\; \langle\Psi_\varrho^{\min}|\hat{T}+\hat{V}_{ee}|\Psi_\varrho^{\min}\rangle - \langle\Phi_\varrho^{\min}|\hat{T}+\hat{V}_{ee}|\Phi_\varrho^{\min}\rangle \;, \tag{F40b}$$

ahol $\Phi_\varrho^{\min}$ a kölcsönhatásmentes rendszer hullámfüggvénye, azaz az az antiszimmetrikus hullámfüggvény, melyhez tartozó sűrűség ϱ és minimalizálja a $\hat{T}$ kinetikus energiát

$$T_s[\varrho] \;=\; \langle\Phi_\varrho^{\min}|\hat{T}|\Phi_\varrho^{\min}\rangle \;. \tag{F40b}$$

Az E_x kicserélődési energiára teljesül az

$$E_x[\varrho_\alpha] \;=\; \alpha E_x[\varrho] \tag{F40b}$$

egyenlőség, viszont

$$E_c[\varrho_\alpha] \neq \alpha E_c[\varrho] \ . \tag{F40b}$$

A korrelációs energiára nem áll fenn olyan egyszerű skálatörvény, mint a kicserélődési energiára. A korrelációs energiára az

$$E_c[\varrho_\alpha] \ < \ \alpha E_c[\varrho] \ , \quad \alpha < 1 \tag{F40b}$$

ill.

$$E_c[\varrho_\alpha] \ > \ \alpha E_c[\varrho] \ , \quad \alpha > 1 \tag{F40b}$$

egyenlőtlenségeket kapjuk (F299), (F300) és (F305) segítségével. E_c eltérő módon skálázódik kis és nagy α értékekre. Az (F303) definícióból a korrelációs energiára

$$\begin{aligned} E_c[\varrho_\alpha] &= \langle \Psi^{\min}_{\varrho_\alpha} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^{\min}_{\varrho_\alpha} \rangle - \langle \Phi^{\min}_{\varrho_\alpha} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi^{\min}_{\varrho_\alpha} \rangle & \text{(F40b)} \\ &= \alpha^2 [\langle \Psi^{\min,\lambda}_{\varrho} | \hat{T} | \Psi^{\min,\lambda}_{\varrho} \rangle - \langle \Phi^{\min}_{\varrho} | \hat{T} | \Phi^{\min}_{\varrho} \rangle] \\ &\quad + \alpha [\langle \Psi^{\min,\lambda}_{\varrho} | \hat{V}_{ee} | \Psi^{\min,\lambda}_{\varrho} \rangle - \langle \Phi^{\min}_{\varrho} | \hat{V}_{ee} | \Phi^{\min}_{\varrho} \rangle] & \text{(F40b)} \end{aligned}$$

adódik, mert

$$\Psi^{\min}_{\varrho_\alpha} \ = \ \alpha^{3N/2} \Psi^{\min,\lambda}_{\varrho} (\alpha \mathbf{r}_1, \ldots, \alpha \mathbf{r}_N) \ , \quad \lambda = \alpha^{-1} \ . \tag{F40b}$$

Láttuk ugyanis, hogy a $\Psi^{\min,\lambda}_{\varrho_\alpha}$ hullámfüggvény, melyhez tartozó sűrűség ϱ a $\langle \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} \rangle$ mennyiséget teszi minimálissá. Ebből következik, hogy az $\alpha^{3N/2} \Psi^{\min,\lambda}_{\varrho} (\alpha \mathbf{r}_1, \ldots, \alpha \mathbf{r}_N)$, melyhez tartozó sűrűség ϱ_λ, a $\langle \hat{T} + \lambda \alpha \hat{V}_{ee} \rangle$ átlagértéket minimalizálja. (Azaz $\lambda = \alpha^{-1}$ esetén a $\langle T + \hat{V}_{ee} \rangle$ átlagot.)

λ kis értéke esetén a $\Psi^{\min,\lambda}_{\varrho}$ perturbációs sorbafejtését

$$\Psi^{\min,\lambda}_{\varrho} (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \ = \ \Phi^{\min}_{\varrho} (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k g_k (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_k) \tag{F40b}$$

(F310)-be helyettesítve kapjuk, hogy

$$E_c[\varrho_\alpha] \ = \ a[\varrho] + b[\varrho] \alpha^{-1} + c[\varrho] \alpha^{-2} + \ldots \ . \tag{F40b}$$

Ebből

$$\lim_{\alpha \to \infty} E_c[\varrho_\alpha] > -\infty \ . \tag{F40b}$$

Kis α esetében ($\alpha \to 0$ ill. $\lambda \to \infty$) (F310)-ből következik, hogy

$$\lim_{\alpha \to 0} \frac{E_c[\varrho_\alpha]}{\lambda} \ = \ -g[\varrho] \ , \tag{F40b}$$

ahol $g[\varrho] > 0$, mivel $\langle\Psi_\varrho^{\min,\lambda}|\hat{V}_{ee}|\Psi_\varrho^{\min,\lambda}\rangle - \langle\Phi_\varrho^{\min}|\hat{V}_{ee}|\Phi_\varrho^{\min}\rangle$ negatív állandó értékhez tart.

Az egzakt korrelációs energiafunkcionál kielégíti az (F314) és (F315) relációkat. Nyilvánvalóan a jó közelítő funkcionáloknak is teljesíteniük kell ezeket és a további, a skálázás során nyerhető követelményeket. æ

Ajánlott irodalom

[1] Callaway J. – March N.H.: Density functional methods: Theory and applications. Solid State Phys. **38** 135–221 (1984)

[2] Dahl J.P. – Avery J.: Local Density Approximation in Quantum Chemistry and Solid State Physics (Plenum Press, New York, 1984)

[3] Dreizler R.M. – Providencia J. de: Density Functional Methods in Physics (Plenum Press, New York, 1985)

[4] Dreizler R.M. – Gross E.K. Density functional theory: An Approach to the Quantum Many- Body Problem (Springer–Verlag, Berlin, 1990)

[5] Gombás Pál: Az atom statisztikus elmélete (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1955)

[6] Keller J. – Gázquez J.L.: Density Functional Theory (Springer–Verlag, Berlin, 1983)

[7] Lundgvist S. – March N.H.: Theory of the Inhomogeneous Electron Gas (Plenum Press, New York, 1983)

[8] March N.H.: Self–Consistent Fields in Atoms (Pergamon Press, Oxford, 1975)

[9] March N.H.: Electron Density Theory of Atoms and Molecules (Academic Press, New York, 1989)

[10] Parr R.G. – Yang W.: Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Univ. Press, New York, 1989)

æ