

3. Metódy výpočtu párových vlnkových

• Metóda korekčie vlnky

predpoklad: $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u(\vec{r} - \vec{R})$

↓
atomová vlnková funkcia
lokalizovaná pri $\vec{R}$

Norma: $\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d^3r u^*(\vec{r} - \vec{R}') u(\vec{r} - \vec{R})$

$$\boxed{\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \sum_{\vec{\rho}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \underbrace{\int d^3r u^*(\vec{r} - \vec{\rho}) u(\vec{r})}_{\text{norma } S(\vec{\rho})}}$$

Problema

$$\boxed{\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle = \sum_{\vec{\rho}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \underbrace{\int d^3r u^*(\vec{r} - \vec{\rho}) H u(\vec{r})}_{\text{norma } \varepsilon(\vec{\rho})}}$$

Teda $\varepsilon_k = \frac{\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle}{\langle \psi_k | \psi_k \rangle} = \frac{\sum_{\vec{\rho}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \varepsilon(\vec{\rho})}{\sum_{\vec{\rho}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} S(\vec{\rho})}$

Predpoklad: $u(\vec{r})$ má lokalizované atomové funkcie
preto $\varepsilon(\vec{\rho}), S(\vec{\rho})$ rýchlo klesajú s $\vec{\rho}$

Uvažujme jednoduchú kubickú mriežku. Predajme i ba

$$\varepsilon(0) = \int d^3r u^*(\vec{r}) H u(\vec{r}) \equiv \varepsilon_0$$

$$\varepsilon(\text{najbližšie susedstvo}) = \int d^3r u^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{nn}) H u(\vec{r}) \equiv \varepsilon_1 \quad \varepsilon_1 \ll \varepsilon_0$$

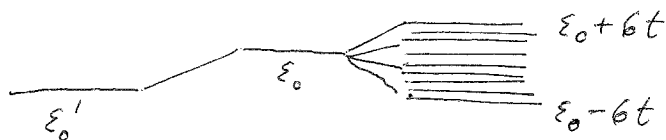
$$S(0) = \int d^3r u^*(\vec{r}) u(\vec{r}) = 1$$

$$S(\text{najbližšie susedstvo}) = \int d^3r u^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{nn}) u(\vec{r}) \equiv S_1 \quad S_1 \ll 1$$

Potom

$$\varepsilon_k = \frac{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}{1 + 2S_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}$$

$$\boxed{\varepsilon_k \approx \varepsilon_0 + \underbrace{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 S_1)}_{\text{staváme } -2t} (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}$$



atomový
orbitál $\longrightarrow$ pás
($N \times$ degenerovaný) $\longrightarrow$ rozložený stav
(N hodnôt)

• Metóda LCAO (linear combination of atomic orbitals)

ak sa máme pokúšať, treba zohľadniť viac atomových orbitálov $u_n(\vec{r})$ na každom atóme:

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n c_n u_n(\vec{r} - \vec{R})$$

• Kritika ktorej väty a LCAO:

spektrum je určené parametrami ε_1, S_1 , ktoré súvisia so štruktúrou atómu a potrebujeme ich integrovať medzi rôznymi bodmi mriežky. Tam sú atomové funkcie veľmi ťažké vyjadriť!

Na druhú stranu: parameterizácia

$$\boxed{\varepsilon_k = - \sum_{\vec{p}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}} t_{\vec{p}}}$$

je veľmi užitočná.

Praktické výpočty přímých úvah

- 2 problémy: 1. znát potenciál $V(\vec{r})$ v SchR
2. vyřešit $H\psi = \epsilon\psi$

Booth 1. se hodí venovat úskor

Tu se obměňuje na boot 2.

Metoda Wigner-Seitz (od cvičení)

vypočet dvou form je přímý podstatěji z orbitálů typu s

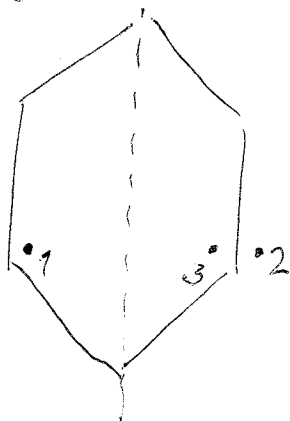
Analyt: $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r})$
 $\hookrightarrow$ uvažovat $\vec{r}$

Předpoklady:

1. potenciál v WS cele = potenciál ionu
2. WS cely $\rightarrow$ nahradit gntm ekvivalentního objemu

3. okrajová podmínka: $\left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{\text{polomer cely}} = 0$

$\downarrow$
vplyva z uvažované úvahy:



$$\psi(1) = \psi(3) \quad (\text{zrkadlenie})$$

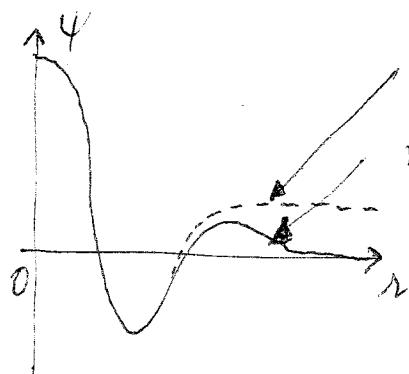
$$\psi(1) = \psi(2) \quad (\text{translač. invariancia})$$

$$\rightarrow \psi(2) = \psi(3)$$

At 2, 3 $\rightarrow$ hranica toho, potom

$$\text{musí být } \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$$

Priklad: 3s stav pre vodič



pln. funkcia v kryštali: menšia energia!
 rln. funkcia pre ión

Iné metódy

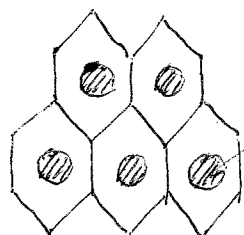
Väčšina metód je založená na rozklade $\psi_k = \sum_K c_{k+K} e^{i(k+K) \cdot r}$
 ↳ v princípe exaktné, v praxi potreba konvergencie

• fyzikálny dôvod:

v blízkeosti jadier, valenčné elektróny sa podobajú atómovým stavom, veľa nodov!

→ rovnaj do iných systémov funkcií, vzhľadom na odlišnosť vln:

• metóda APW (augmented plane waves)



potenciál $\neq 0$ (muffin-tin potential
 = fawicový potenciál)

mimo fawice: potenciál = 0

$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ → mimo fawice: $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$
 v fawici: riešenie Schr. } fawicové funkcie; toto sú
 augmented plane waves
 (vzťahované rovnice)

APW: rýchla konvergencia

• pseudopotenciál

nie sú na ión Schr. pre valenčné elektróny.

Tie sú popísané efektívnym potenciálom a efektívnou vlnovou funkciou.

Pseudopotenciál je často slabý. To umožňuje rýchlu konvergenciu rovníc.