

## Az elektronkorreláció

A molekulák független részecske közelítés segítségével kapott energia sajátállapotai csak közelítései a rendszer valódi energia sajátállapotainak. Ennek az az oka, hogy az elektronok közötti kölcsönhatást egy átlagolt egyrészecske potenciál segítségével írjuk le a HF módszerben. Ezzel elhanyagoljuk az elektronok mozgása közötti pillanatnyi kapcsolatot, korreláció egy részét. Ebben a fejezetben a független részecske közelítésben kapott eredményeink javítására szolgáló módszerekkel ismerkedünk meg.

### Mennyire független az elektronok mozgása a független részecske közelítésben? Fermi és Coulomb lyuk.

Az előző fejezetben láttuk, hogy a független részecske közelítésben az elektronok a többi elektron kiátlagolt terében mozognak, közöttük kölcsönhatás nincs. Most azt vizsgáljuk meg, hogy pontos ez a kijelentés. Ehhez tekintsünk egy kételektronos rendszert.

#### Különböző spinű elektronok

Az első esetben tegyük fel, hogy a két elektron spinje különböző. A Pauli elv értelmében ezek az elektronok lehetnek ugyanazon a térpályán. A rendszer állapotát leíró Slater determináns ekkor

$$\begin{aligned}\Psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}_1, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \varphi(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) - \varphi(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \varphi(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2) [\alpha(\omega_1) \beta(\omega_2) - \alpha(\omega_2) \beta(\omega_1)].\end{aligned}$$

Tudjuk, hogy a koppenhágai értelmezés szerint az elektronok térbeli eloszlásához tartozó valószínűségi sűrűség:

$$\begin{aligned}P_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} \int |\Psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}_1, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \\ &= \frac{1}{2} |\varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2)|^2 \int |\alpha(\omega_1) \beta(\omega_2) - \alpha(\omega_2) \beta(\omega_1)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \\ &= |\varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2)|^2\end{aligned}$$

Annak a valószínűsége, hogy mindkét elektron ugyanabban a  $dV$  térfogatban van az  $\mathbf{r}_1$  helyen

$$P_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1) = |\varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_1)|^2,$$

ami nem tűnik el, így a két különböző spinű elektron tetszőlegesen közel kerülhet egymáshoz. Valódi kölcsönhatás esetében ez nem következhet be a Coulomb taszítás miatt. Egy elektron közelében a többi elektron tartózkodási valószínűsége lecsökken (és nullához tart, amint  $\mathbf{r}_1$  tart  $\mathbf{r}_2$ -höz), az elektron körül ún. *Coulomb lyuk* alakul ki.

#### Azonos spinű elektronok

Vizsgáljunk most két azonos spinű elektront. A Pauli elv teljesüléséhez két különböző térpályára ( $\varphi, \psi$ ) kell helyezni az elektronokat. A Slater determináns

$$\begin{aligned}\Psi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}_1, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \psi(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) - \varphi(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \psi(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) [\varphi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) - \varphi(\mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1)],\end{aligned}$$

az ebből származtatott tartózkodási valószínűség

$$P_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \int |\Psi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}_1, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2)|^2 d\omega_1 d\omega_2 = |\varphi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) - \varphi(\mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1)|^2$$

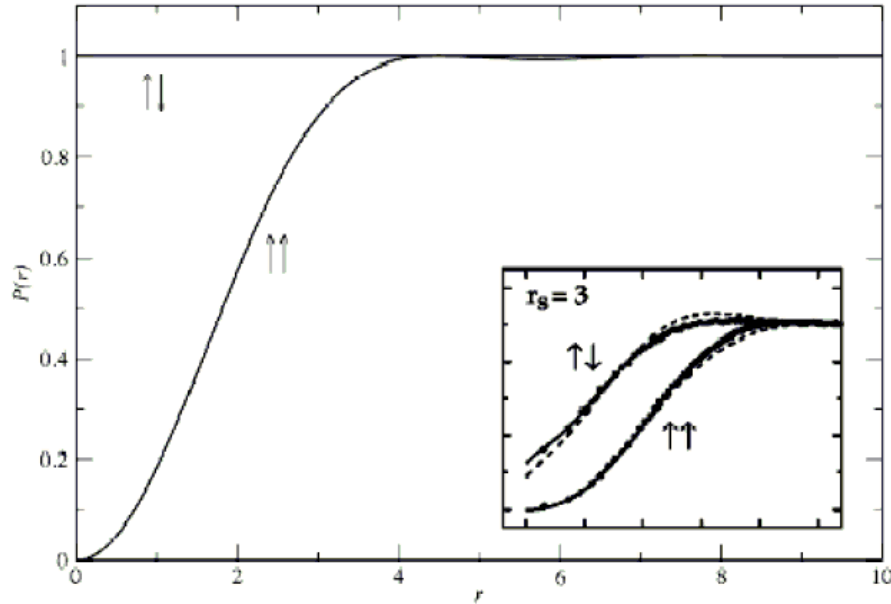
Az azonos helyen való tartózkodás valószínűsége

$$P_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = |\varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1) - \varphi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1)|^2 = 0,$$

azaz az azonos spinű részecskék nem tartózkodhatnak azonos helyen. Az elektron körül lecsökken az azonos spinű elektron tartózkodási valószínűsége, körülötte ún. *Fermi lyuk* alakul ki. A Fermi lyuk a Pauli elv következménye.

Azt mondhatjuk tehát, hogy a független részecske közelítésben is van kapcsolat, korreláció az azonos spinű elektronok mozgása között és csak a különböző elektronok mozgása teljesen független.

## Coulomb lyuk, Fermi lyuk



The probability density at a distance  $r$  from an electron in a uniform ideal electron gas (Baym, 1969; Wigner and Seitz, 1933). The total density is assumed to be unity. Since the system is uniform, the probabilities depend only on the interparticle distance  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Note the suppressed density of  $\uparrow$ -electrons near another  $\uparrow$ -electron – this is the “Fermi hole.” Inset: The same two probabilities for the case of an interacting (i.e. non-ideal) electron gas, obtained through different approximations [from (Gori-Giorgi et al., 2000)]. The suppressed density for two anti-parallel spins is entirely due to the Coulomb repulsion, and is known as the “Coulomb hole” (also called correlation hole by some authors). ([http://www.physics.brown.edu/physics/userpages/students/Artur\\_Adib/docs/dft.pdf](http://www.physics.brown.edu/physics/userpages/students/Artur_Adib/docs/dft.pdf))

## A molekula teljes energiájának és hullámfüggvényének korrelációs korrekciója

Az előző fejezetben láttuk, hogy a Hartree-Fock közelítésben az elektronok kölcsönhatását csak átlagolva vesszük figyelembe. Ez a tapasztalat szerint oda vezet, hogy a HF elméletből kapott eredmények jelentősen eltérnek a kísérleti adatoktól. Ez abból adódik, hogy az egzakt hullámfüggvényt a közelítő, független részecske állapottal helyettesítettük. A legáltalánosabb megfogalmazás szerint *elektronkorrelációnak* nevezük a kölcsönhatás azon részét, ami a HF közelítésből kimaradt. Így egy molekula teljes energiájának elektronkorrelációs korrekciója (*elektronkorrelációs energia*) az egzakt nemrelativisztikus alapállapotú és a HF energia közötti különbség:

$$E_{korr} = E_{egzakt} - E_{HF}.$$

Hasonló módon a hullámfüggvény elektronkorrelációs korrekciója

$$\Psi_{korr} = \Psi_{egzakt} - \Psi_{HF}.$$

Az alábbiakban tárgyalt módszerek alkalmasak ezen korrekciók közelítésére.