

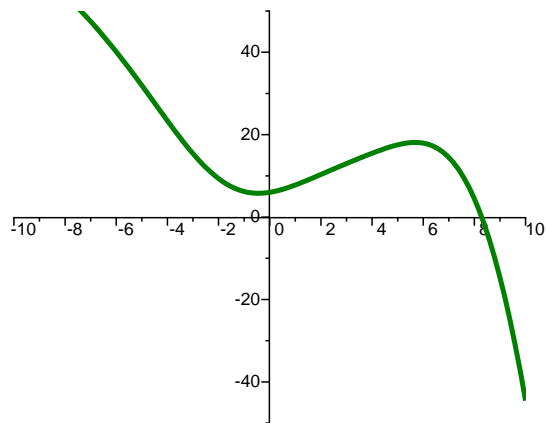
# „Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

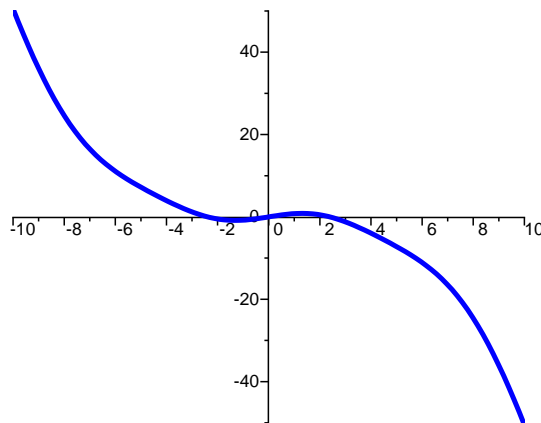
# Oś symetrii $x=0$

$f(x)$



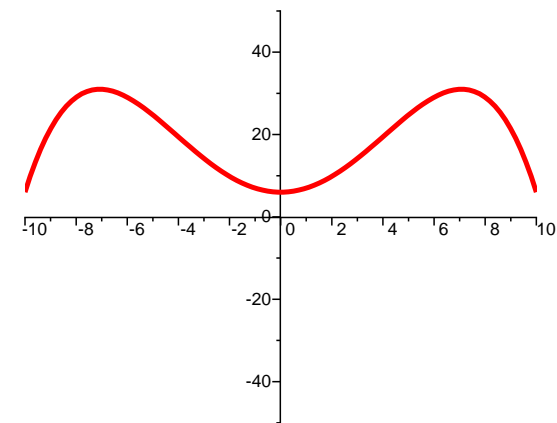
=

Część  
antysymetryczna



+

Część  
symetryczna



# Oś symetrii $x=0$

- Rozważmy grupę z symetrią odbicia  $x \rightarrow -x$
- Grupa ma 2 elementy:  $E, \sigma$
- Tabela charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych:

$C_s$	$E$	$\sigma$
$A'$	+1	+1
$A''$	+1	-1

Symetryczna:  $f(-x) = f(x)$

Antysymetryczna:  $f(-x) = -f(x)$

Część symetryczna:  $(f(x) + f(-x)) / 2$

Część antysymetryczna:  $(f(x) - f(-x)) / 2$

# Oś symetrii $x=0$

- Ogólnie rzutowanie obiektu (tu: funkcji) na daną reprezentację:

$$f^\Gamma(x) = \sum_a \chi^\Gamma(a) f(a(x))$$

$a$  – operacje symetrii w grupie  
 $\chi^\Gamma(a)$  – charaktery danej reprezentacji

$C_s$	E	$\sigma$
A'	+1	+1
A''	+1	-1

Symetryczna:  $f(-x) = f(x)$

Antysymetryczna:  $f(-x) = -f(x)$

Część symetryczna:  $(f(x)+f(-x)) / 2$

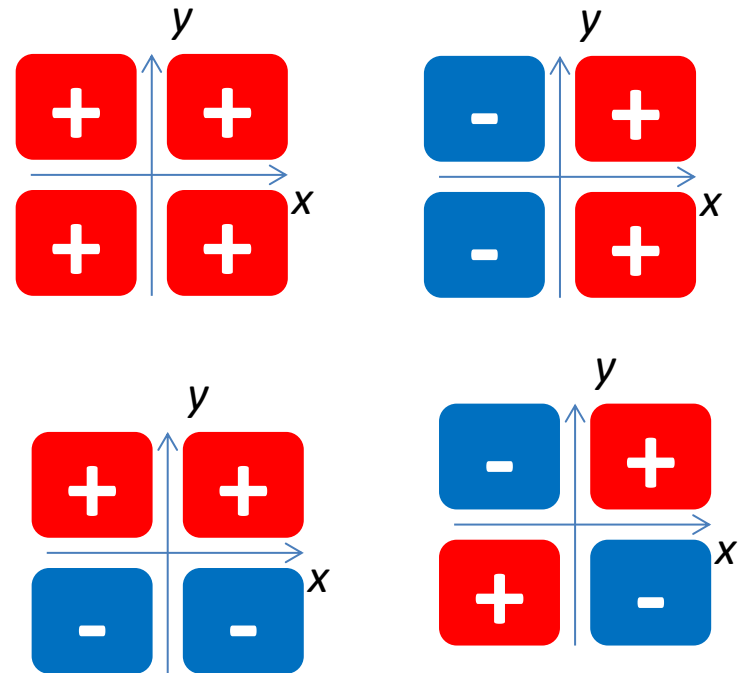
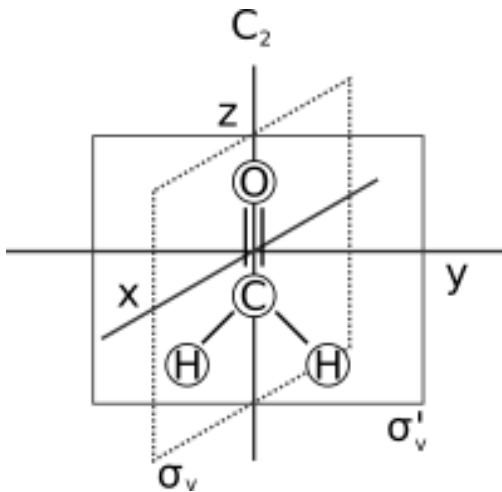
Część antysymetryczna:  $(f(x)-f(-x)) / 2$

# Funkcje zgodne z symetrią

- Grupa z 1 płaszczyzną symetrii ( $C_s$ ):
  - Funkcje antysymetryczne:  $f(x) = x$ , (również  $x^3$ ,  $\sin(x)$ , ...)
  - Funkcje symetryczne:  $x^2$

# Funkcje zgodne z symetrią

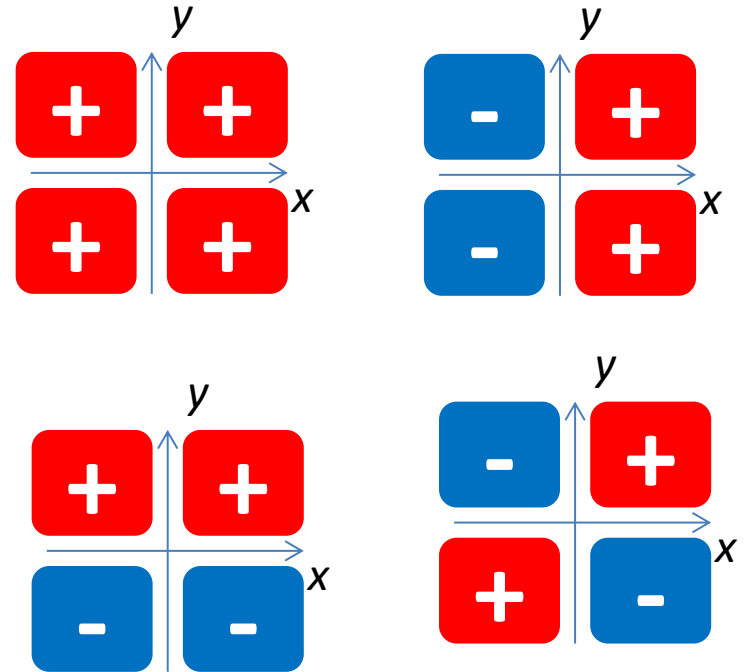
- Grupa z 2 płaszczyznami symetrii ( $C_{2v}$ )



# Funkcje zgodne z symetrią

- Grupa z 2 płaszczyznami symetrii ( $C_{2v}$ )

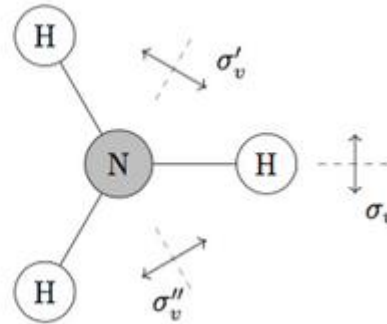
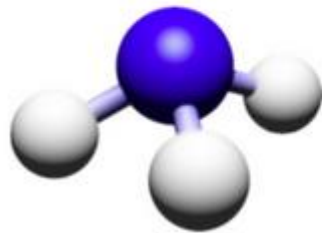
$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v$		
$A_1$	+1	+1	+1	+1	z	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	+1	+1	-1	-1		xy
$B_1$	+1	-1	+1	-1	x	xz
$B_2$	+1	-1	-1	+1	y	yz



$$f(\vec{r}) = x$$

# Funkcje zgodne z symetrią

- Grupa z 3-krotną osią symetrii ( $C_{3v}$ )



Zakładając, że reprezentacja jest 1-wymiarowa

$$f(C_3(\vec{r})) = \chi(C_3) \cdot f(\vec{r})$$

$$\sigma \rightarrow C_3 \rightarrow \sigma \rightarrow C_3$$

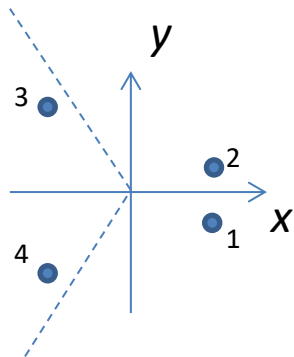
$$\chi(\sigma) \cdot \chi(C_3) \cdot \chi(\sigma) \cdot \chi(C_3) = 1$$

$$[\chi(C_3)]^2 = 1$$

$$C_3 \rightarrow C_3 \rightarrow C_3$$

$$\chi(C_3) \cdot \chi(C_3) \cdot \chi(C_3) = 1$$

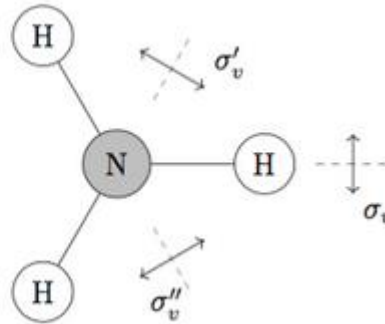
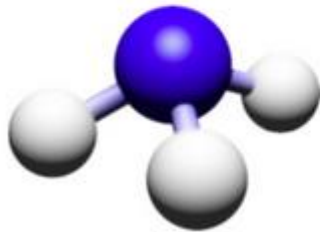
$$[\chi(C_3)]^3 = 1$$



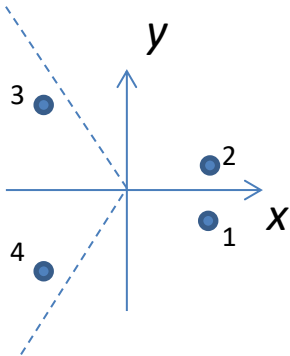


# Funkcje zgodne z symetrią

- Grupa z 3-krotną osią symetrii ( $C_{3v}$ )



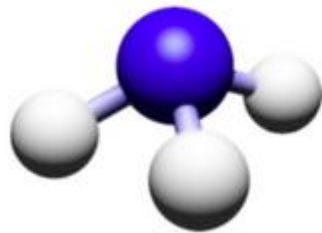
Zakładając, że reprezentacja jest 1-wymiarowa



$$\begin{bmatrix} f(C_3(\vec{r})) \\ g(C_3(\vec{r})) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f(\vec{r}) \\ g(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

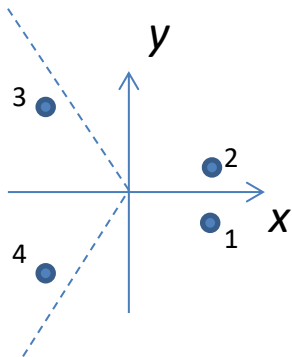
# Funkcje zgodne z symetrią

- Grupa z 3-krotną osią symetrii ( $C_{3v}$ )



$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	+1	+1	+1	z	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	+1	+1	-1		
E	+2	-1	0	(x, y)	$(x^2-y^2, xy)$ $(xz, yz)$

Zakładając, że reprezentacja jest 1-wymiarowa



## Dygresja:

Gdy charaktery są zespolone, często paruje się je w większą reprezentację (przywiedlną)

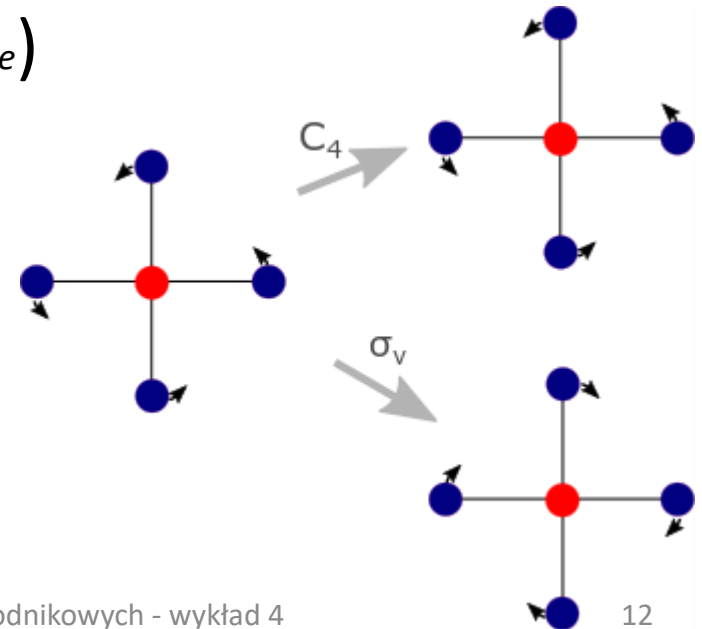
$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$A$	1	1	1
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$		

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$A$	1	1	1
$E$	2	-1	1

$$\epsilon = \exp(2\pi i/3) = -\frac{1}{2} + \frac{i\sqrt{3}}{2}$$

# Co „transformuje się wg reprezentacji”?

- Pole skalarne (np.  $V(\vec{r})$ )
- Pole wektorowe (np.  $\vec{E}(\vec{r})$ )
- Dowolna ich kombinacja (iloczyn, gradient, itp.)
- Operator (np. Hamiltonian – pełny Hamiltonian odpowiada reprezentacji pełnosymetrycznej, ale np. Hamiltonian zaburzenia niekoniecznie)
- Deformacja cząsteczki
- Generatory obrotów  $R_x, R_y, R_z$



# Charaktery reprezentacji

- Charaktery reprezentacji to *ślady macierzy reprezentacji*
- Dla wszystkich wzajemnie sprzężonych elementów grupy charaktery są takie same (tzn. dla wszystkich elementów danej klasy)
- Charaktery wszystkich macierzy  $I, A, B, \dots$  danej reprezentacji  $G$  tworzą *wektor charakterów reprezentacji*:

$$\vec{\chi}(\Gamma) = \begin{pmatrix} \chi(I) \\ \chi(A) \\ \chi(B) \\ \dots \end{pmatrix}$$

# Charaktery reprezentacji

## Własności wektorów charakterów reprezentacji

1. Dla każdej reprezentacji nieprzywiedlnej (i tylko dla nieprzywiedlnej)  $G$  kwadrat długości wektora charakterów tej reprezentacji jest równy rzędowi grupy,  $n$ :

$$|\vec{\chi}(\Gamma)|^2 = n$$

**użyteczne kryterium  
nieprzywiedlności  
reprezentacji!!!**

2. Wektory charakterów dwóch różnych reprezentacji nieprzywiedlnych są ortogonalne

$$\vec{\chi}(\Gamma_1) \cdot \vec{\chi}(\Gamma_2) = 0$$

# Charaktery reprezentacji

3. Wśród reprezentacji nieprzywiedlnych zawsze istnieje jednowymiarowa reprezentacja jednostkowa, dla której wektor charakterów złożony jest z samych jedynek (najczęściej nazywana jest ona reprezentacją  $A_1$ )
4. Rozkładu reprezentacji przywiedlnej  $\mathcal{Y}$  na nieprzywiedlne  $\Gamma_i$  można dokonać poprzez rozkład wektora charakterów reprezentacji przywiedlnej  $\mathcal{Y}$  na wektory charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych  $G_i$ :

$$\vec{\chi}(\mathcal{Y}) = \sum_i \alpha_i \cdot \vec{\chi}(\Gamma_i)$$

$\alpha_i$  określa ile razy w blokowej postaci  $\mathcal{Y}$  wystąpi blok macierzy reprezentacji  $\Gamma_i$

# Charaktery reprezentacji

Tabela charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych grupy  $C_{3v}$

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$E$	2	-1	-1	0	0	0

lub krócej:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma$	
$A_1$	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x,y), (R_x,R_y)$



# Teoria grup a mechanika kwantowa

Równanie Schrödingera opisujące dany układ fizyczny jest niezmiennicze względem operacji symetrii tego układu. Tak więc działanie tych operacji symetrii nie może zmieniać energii układu (nie wyprowadza poza dany poziom energetyczny)

Funkcje falowe związane z danym poziomem energetycznym układu przy operacjach symetrii przechodzą nawzajem na siebie, czyli wyznaczają pewną reprezentację (nieprzywiedlną !) grupy symetrii układu.

Wymiar reprezentacji określa liczbę różnych funkcji falowych o tej samej energii, a więc *degenerację stanu*.

*Bardzo często stany nazywa się nazwami nieprzywiedlnych reprezentacji, według których transformują się ich funkcje falowe.*

# Teoria grup a mechanika kwantowa

Teoria grup pozwala np.:

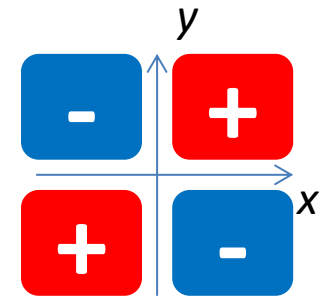
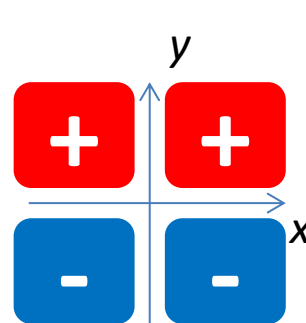
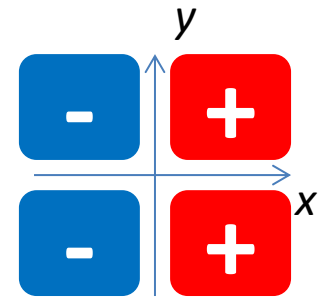
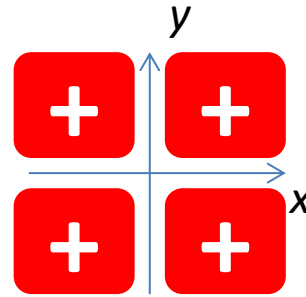
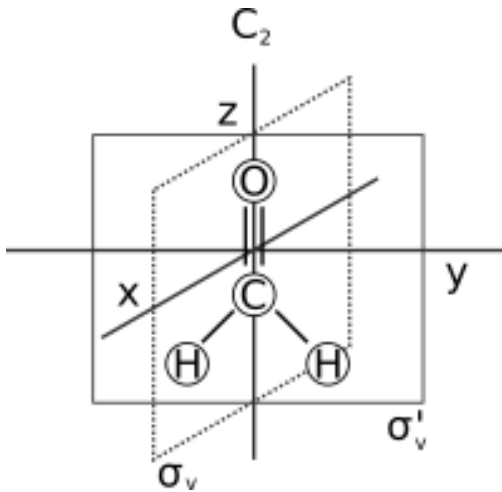
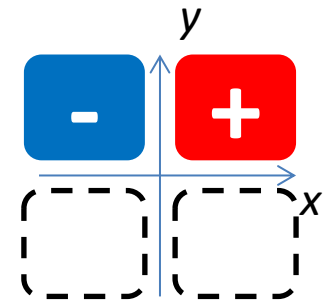
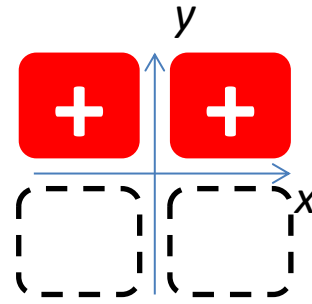
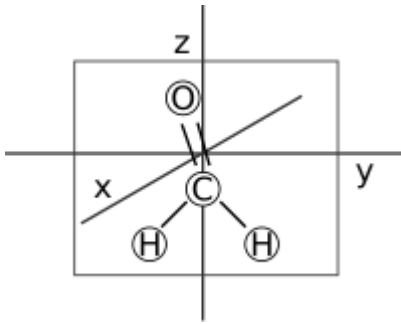
1. przewidzieć zerowanie się elementów macierzowych operatorów z funkcjami falowymi różnych stanów (a więc znaleźć np. reguły wyboru przejść optycznych)
2. przewidzieć schemat rozszczepień stanów zdegenerowanych pod wpływem zaburzenia obniżającego symetrię hamiltonianu

Ad. 1

- Stan początkowy ma określoną symetrię (repr.  $\Gamma_p$ )
- Hamiltonian zaburzenia ma określoną symetrię (repr.  $\Gamma_H$ )
- Przejście do stanu końcowego o symetrii  $\Gamma_k$  jest dozwolone gdy:

$$\Gamma_k \in \Gamma_H \times \Gamma_p$$

Pojedynczy foton o polaryzacji  $\vec{E}||x$   
transformuje się jak  $f(x) = x$

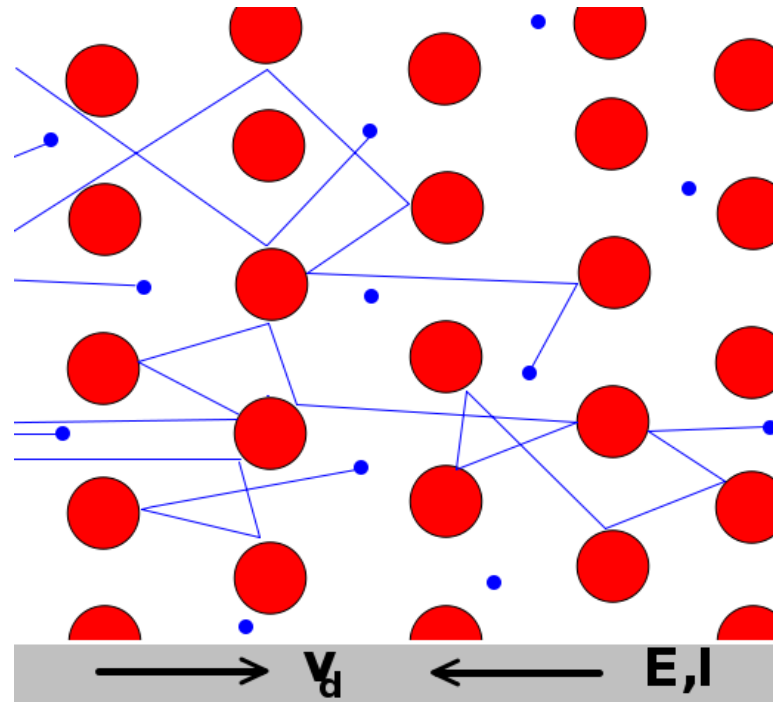


(w tym wypadku i tak wszystkie reprezentacje są 1-wymiarowe)

# **ELEMENTY MECHANIKI KWANTOWEJ CIAŁA STAŁEGO**

# Klasyczny model Drudego

Naiwny obrazek: sztywne kulki – elektrony zderzają się ze sztywnymi kulkami – rdzeniami atomowymi; rozproszenie jest izotropowe



[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electrona\\_in\\_crystallo\\_fluentia.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electrona_in_crystallo_fluentia.svg)

# Klasyczny model Drudego

- średnia droga swobodna  $l_{\acute{s}r}$  – rzędu odległości międzyatomowych
- średni czas pomiędzy zderzeniami:

$$\tau_{\acute{s}r} = \frac{l_{\acute{s}r}}{v_{\acute{s}r}}$$

- klasyczne równanie ruchu: 
$$\frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = -e\vec{E} - \frac{\langle \vec{p} \rangle}{\tau_{\acute{s}r}}$$

- w stanie ustalonym dostajemy:

$$\vec{j} = -en\vec{v}_u = -en\frac{\langle \vec{p} \rangle}{m} = \frac{e^2 n \tau_{\acute{s}r}}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}$$

- liczymy  $\tau_{\acute{s}r}$  dla miedzi:

–  $\sigma (300 \text{ K}) \approx 5,85 \cdot 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$

–  $n \approx 8,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$

–  $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$$\Rightarrow \tau_{\acute{s}r} \approx 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

# Klasyczny model Drudego

- jak obliczyć  $v_{\dot{s}r}$  ?
  - tak jak Drude – gaz doskonały (rozkład Boltzmann),  $T=300K$ :

$$v_{\dot{s}r} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1,2 \cdot 10^5 \text{ m/s} \quad \Rightarrow \quad l_{\dot{s}r} \approx 3 \text{ nm} = 30 \text{ \AA}$$

- tak jak Sommerfeld – zdegenerowany gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} \approx 1,6 \cdot 10^6 \text{ m/s} \quad \Rightarrow \quad l_{\dot{s}r} \approx 40 \text{ nm} = 400 \text{ \AA}$$

- to już jest znacznie więcej niż odległość między atomami, a w niskich temperaturach i czystych metalach  $l_{\dot{s}r}$  może być jeszcze znacznie większe (rzędu milimetrów)

***klasyczny obraz załamuje się***

# Dygresja – prawo Wiedemanna-Franza

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

- $k$  – przewodnictwo cieplne
- $\sigma$  – przewodnictwo elektryczne
- $L$  – liczba Lorentza

- Drude: 
$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$$

Sind nur einfache Kerne vorhanden, deren Ladung  $\pm e$  ist, so folgt:

$$(20) \quad \frac{\kappa}{\sigma} = \frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2 T,$$



# Dygresja – prawo Wiedemanna-Franza

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

- $k$  – przewodnictwo cieplne
- $\sigma$  – przewodnictwo elektryczne
- $L$  – liczba Lorentza

- Drude: 
$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$$

- Sommerfeld: 
$$L_{Sommerfeld} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$$

- Model Drudego kompletnie źle opisywał elektronowy wkład do ciepła właściwego

# Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N<K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} =$$
$$= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})$$

gdzie:  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$ ,  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots)$

- współrzędne obu podukładów – elektronowego i jądrowego (jonowego) są nietrywialnie przemieszane, sugerując, że separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa
- możliwe rozwiązanie: **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

# Przybliżenie Borna-Oppenheimera

1. Jony (sieć) drgają powoli w porównaniu z częstościami charakterystycznymi dla elektronów; można wobec tego przyjąć, że dla każdego chwilowego położenia jonów elektrony znajdują się w stanach kwantowych odpowiadających potencjałowi aktualnej konfiguracji jonów.
2. „Zamrażamy” więc jony w ich chwilowych położeniach i rozwiązujemy elektronowe równanie Schrödingera:

$$H_{el} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

otrzymujemy wieloelektronowe funkcje falowe  $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$  zależne od położenia wszystkich elektronów, *sparametryzowane chwilowymi położeniami wszystkich jąder* (jonów)  $\vec{R}$ . Wskaźnik  $k$  reprezentuje zbiór liczb kwantowych wieloelektronowego stanu kwantowego. Energie  $E_{el}^k(\vec{R})$  także zależą od parametrów  $\vec{R}$ .

# Przybliżenie Borna-Oppenheimera

3. Rozwiązania dla pełnego hamiltonianu układu elektronów i jąder (jonów) poszukujemy teraz w postaci (ewentualnie w postaci kombinacji liniowej takich rozwiązań odpowiadających różnym możliwym funkcjom  $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$ ):

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

4. Pamiętając, że operatory pędu dla jonów będą działały także na  $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$  otrzymujemy:

$$\begin{aligned} H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) &= \left( \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \\ &= \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) \left\{ \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right\} \Phi(\vec{R}) + \\ &\quad - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \left\{ 2\nabla_{\vec{R}_N} \Phi(\vec{R}) \cdot \nabla_{\vec{R}_N} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) + \Phi(\vec{R}) \Delta_{\vec{R}_N} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) \right\} \end{aligned}$$

# Przybliżenie Borna-Oppenheimera

5. Jeśli można zaniedbać drugą linijkę powyższego wzoru (różniczkowania wieloelektronowej funkcji falowej po współrzędnych jonów) – patrz J.M. Ziman, „Wstęp do teorii ciała stałego”, to otrzymujemy równanie na funkcję  $\Phi(\vec{R})$  w formie równania Schrödingera:

$$\left( \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right) \Phi(\vec{R}) = E^k \Phi(\vec{R})$$

tzn.  $\Phi(\vec{R})$  ma sens funkcji falowej opisującej ruch jąder (jonów) w potencjale wzajemnego ich oddziaływania  $G(\vec{R})$  oraz *adiabatycznego wkładu elektronów w energię ruchu jąder/jonów* (energię sieci)  $E_{el}^k(\vec{R})$

6. Człony zaniedbane dają sprzężenie pomiędzy podukładami elektronów i jąder (jonów) – *sprzężenie elektron-fonon*

# Ruch jonów (drgania sieci), przybliżenie harmoniczne

- Równowagowy układ położeń jąder/jonów (równowagowa wartość stałej sieci) odpowiada minimum efektywnego potencjału:

$$U_{eff}^k(\vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})$$

w którym poruszają się jądra (jony)

- Rozwijając  $U_{eff}$  wokół położenia równowagi  $\vec{R}_0$  (człon liniowy zniknie)

$$U_{eff}(\vec{R}) = U_{eff}(\vec{R}_0) + U'(\delta\vec{R})$$

otrzymujemy energię potencjalną sieci jako funkcję zawierającą człony co najmniej kwadratowe we względnych przesunięciach jonów  $\delta\vec{R}$ .

Ograniczenie się do członów kwadratowych daje nam obraz drgań sieci jako zbioru sprzężonych oscylatorów harmoniczných; dołożenie wyższych członów rozwinięcia daje efekty anharmoniczne (np. rozszerzalność termiczną, oddziaływanie fonon-fonon)

# Wieloelektronowe równanie Schrödingera

$$H_{el} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

*Jak je rozwiązać?*

# Wieloelektronowe równanie Schrödingera

- Jedna z metod: LCAO-MO z przybliżeniem Hartree-Focka – metoda samouzgodniona (rozwiązania iteracyjne), n-elektronowa funkcja falowa w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera, automatycznie zapewniającego antysymetryczność funkcji falowej ze względu na przestawienie dwóch dowolnych elektronów:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \varphi_2^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \end{vmatrix}$$

- każdy z jednoelektronowych spinorbitali  $\varphi_i^{sp}(\vec{r}_i, s_i)$  musi być inny – dwa spinorbitale mogą np. mieć tę samą część orbitalną, ale wtedy muszą się różnić spinem:

$$\varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad i \quad \varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$



# Wieloelektronowe równanie Schrödingera

- W metodzie „oddziaływania konfiguracji” poszukuje się rozwiązania zagadnienia wieloelektronowego w postaci kombinacji liniowej różnych możliwych wyznaczników Slatera (jeszcze trudniejsza rachunkowo)
- Dla dużej liczby elektronów metody te są niewykonalne!
- Sposób na efektywne zmniejszenie układów – np. metoda *super-cell*: relatywnie nieduży układ periodycznie powtarzany, co imituje układ duży i np. pozbywamy się w ten sposób wpływu „brzegów” (zerwane wiązania etc.) – rachunki defektów w kryształach, struktur pasmowych kryształów mieszanych etc.

# Metoda *super-cell*

Rachunki energii tworzenia defektów w  $\text{Al}_2\text{O}_3$

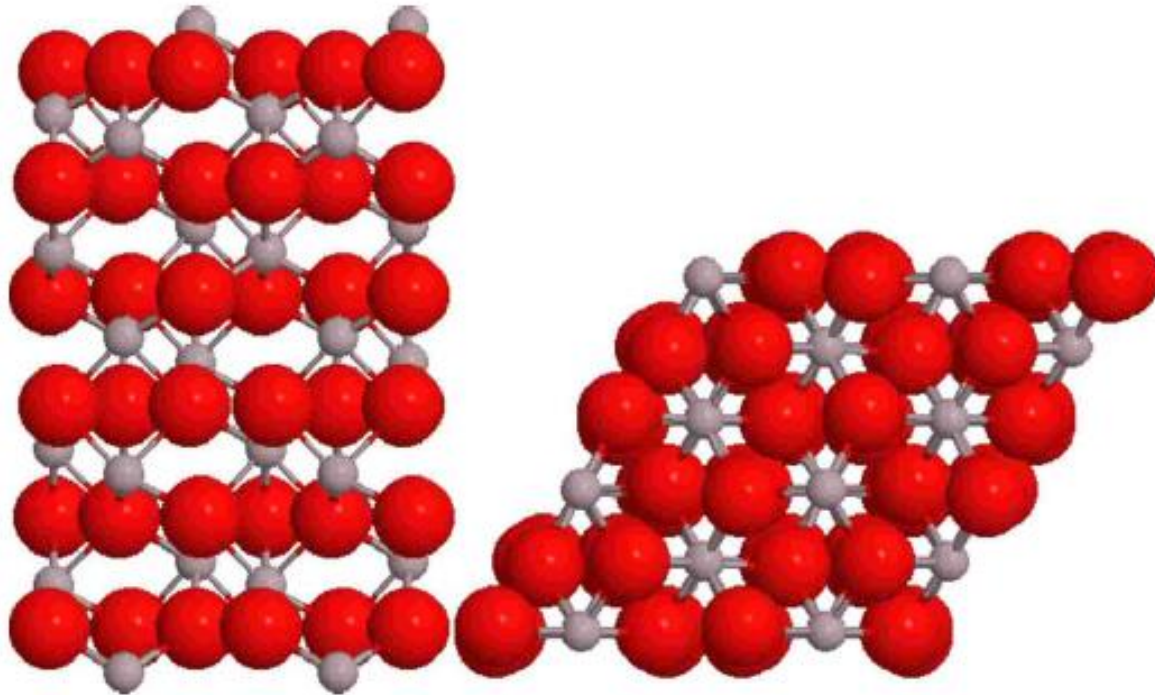


FIG. 1. (Color online) Supercell of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  containing  $2 \times 2 \times 1$  copies of the hexagonal unit cell with 120 atoms. Left: side view along the  $a$  axis. Right: top view down the  $c$  axis.

N. D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. Foulkes, and M. W. Finnis      PHYSICAL REVIEW B **79**, 024112 (2009)

# Teoria funkcjonału gęstości

## ELECTRONIC STRUCTURE OF MATTER – WAVE FUNCTIONS AND DENSITY FUNCTIONALS

Nobel Lecture, January 28, 1999

by

WALTER KOHN

Department of Physics, University of California, Santa Barbara, CA 93106-9530, USA

wave-number-dependent susceptibility of the uniform gas. This suggested the hypothesis that *a knowledge of the groundstate density of  $n(r)$  for any electronic system, (with or without interactions) uniquely determines the system.* This hypothesis became the starting point of modern DFT.

Hohenberg-Kohn

### A. The Density $n(r)$ as the Basic Variable

The Basic Lemma of HK. The groundstate density  $n(r)$  of a bound system of interacting electrons in some external potential  $v(r)$  determines this potential uniquely<sup>[1]</sup>.



the *ground state* properties of a many-electron system are uniquely determined by an *electron density* that depends on only 3 spatial coordinates