

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- Teorie funkcionalů hustoty (DFT)
- Kohn, Sham 1965
- funkcional = funkce jiné funkce - zde elektronové hustoty $n(\mathbf{r})$
- Born – Oppenheimerova aproximace – elektrony v pevné látce se pohybují v externím potenciálu elektrického pole od nehybných iontů
- vlnová funkce systému N elektronů $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$

• stacionární Schrödingerova rovnice:

$$\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) \psi + \sum_{i < j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \psi = E \psi$$

↑ kinetická energie elektronů ↑ potenciální energie elektronů v elektrickém poli iontů ↑ interakce elektron-elektron ↓ celková energie

- N – částicový problém

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- Teorie funkcionalů hustoty (DFT)
- Elektronová hustota

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

- Hohenber – Kohnovy teorémy
 1. základní stav mnohaelektronového systému je jednoznačně určen elektronovou hustotou
 2. elektronová hustota pro základní stav $n_0(\mathbf{r})$ minimalizuje funkcional energie

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- Teorie funkcionalů hustoty (DFT)
- vlnová funkce pro základní stav: $\psi_0 = \psi[n_0]$
- pozorovatelná O pro základní stav: $O[n_0] = \langle \psi[n_0] | \hat{O} | \psi[n_0] \rangle$
- energie základního stavu: $E[n_0] = \langle \psi[n_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \psi[n_0] \rangle$

$$\langle \psi[n_0] | \hat{V} | \psi[n_0] \rangle = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = V[n_0]$$

- funkcional energie: $E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$
- $n_0 \Rightarrow$ minimalizace funkcionalu energie

V_S je takový externí potenciál,
že $n_S(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$

- funkcional energie pro neinteragující systém elektronů: $E_S[n] = T[n] + V_S[n]$

orbitaly, které reprodukují
elektronovou hustotu

- Lagrangovy multiplikátory \Rightarrow Kohn-Shamova rovnice: $-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + V_S(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r})$

- elektronová hustota: $n(\mathbf{r}) = n_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- Teorie funkcionalů hustoty (DFT)
- Kohn – Shamova rovnice (N -částicový \rightarrow 1-částicový problém)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V_s(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

- efektivní 1-částicový potenciál

$$V_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[n(\mathbf{r})]$$

elektron-elektron interakce
(Hartree člen)

výměně-korelační
potenciál

nový
 $V_s(\mathbf{r})$

- elektronová hustota: $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$

- Kohn – Shamovu rovnici je nutné vyřešit self-konzistentně

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- Teorie funkciónálů hustoty (DFT)

- Aproximace V_{XC}

- LDA (local density approximation) $E_{XC}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n)n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$

výměně-korelační potenciál pro
homogenní elektronový plyn



- LSDA (local spin density approximation) $E_{XC}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$

- GGA (generalized gradient approximation) $E_{XC}^{GGA}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n, \nabla n)n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Teorie funkciónálů hustoty (DFT)**
- Kohn, Sham 1965
- funkciónál celkové energie

$$E[n] = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_0} \int \psi_i \nabla^2 \psi_i \, d\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\})$$

kinetická energie elektronů

interakce elektronů s ionty

interakce mezi elektrony

Coulombovská interakce mezi ionty v polohách $\{\mathbf{R}_I\}$

výměně-korelační interakce:
exchange-correlation potential

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Teorie funkcionalů hustoty (DFT)**

- **atomové jednotky** (Hartree atomic units a.u.)

- definujeme:

- klidová hmotnost elektronu : $m_0 = 1$

- elementární náboj : $e = 1$

- Redukovaná Planckova konstanta: $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$

- Coulombova konstanta: $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$

- hodnoty bezrozměrných konstant se nemění

- např. konstanta jemné struktury: $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \longrightarrow \quad c \approx 137$

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Teorie funkcionalů hustoty (DFT)**

- **atomové jednotky** (Hartree atomic units a.u.)

- definujeme:

- klidová hmotnost elektronu : $m_0 = 1$

- elementární náboj : $e = 1$

- Redukovaná Planckova konstanta: $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$

- Coulombova konstanta: $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$

- odvozené jednotky:

- délka: Bohr, Bohrov poloměr $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} = \frac{\hbar}{m_0c\alpha} = 0.529 \text{ \AA}$

- energie: Hartree $E_h = \frac{m_0e^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = \alpha^2m_0c^2 = 27.211 \text{ eV}$

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Teorie funkcionalů hustoty (DFT)**
- **atomové jednotky** (Hartree atomic units a.u.)
- definujeme:

• klidová hmotnost elektronu : $m_0 = 1$

• elementární náboj : $e = 1$

• Redukovaná Planckova konstanta: $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$

• Coulombova konstanta: $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$

- Schrödingerova rovnice:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{v SI})$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{v a.u.})$$

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Teorie funkciónálů hustoty (DFT)**

- Kohn, Sham 1965

- funkciónál celkové energie (v SI)

$$E[n] = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_0} \int \psi_i \nabla^2 \psi_i \, d\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\})$$

kinetická energie elektronů interakce elektronů s ionty interakce mezi elektrony Coulombovská interakce mezi ionty v polohách $\{\mathbf{R}_I\}$ výměnná-korelační interakce: exchange-correlation potential

- funkciónál celkové energie (v a.u.)

$$E[n] = -\sum_i \int \psi_i \nabla^2 \psi_i \, d\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\})$$

kinetická energie elektronů interakce elektronů s ionty interakce mezi elektrony Coulombovská interakce mezi ionty v polohách $\{\mathbf{R}_I\}$ Výměnná-korlační interakce: exchange-correlation potential

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- 2-komponentní teorie funkciónálů hustoty (2-DFT)
- energie základního stavu systému tvořeného elektrony a pozitrony

$$E[n_-, n_+] = F[n_-] + F[n_+] + \int V_{ext}(\mathbf{r})(n_-(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r}))d\mathbf{r} - \iint \frac{n_-(\mathbf{r})n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_c^{e-p}[n_-, n_+]$$

elektronová
hustota

pozitronová
hustota

externí potenciál

$e^- - e^+$ Coulombovská
interakce

$e^- - e^+$ korelační
energie

- jedno-komponentní funkciónály pro elektrony a pozitrony

$$F[n] = T[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n]$$

kinetická energie

korelační energie

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- 2-komponentní teorie funkcionalů hustoty (2-DFT)
- Kohn – Shamovy rovnice

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + \left[\frac{\partial E_{xc}[n_-]}{\partial n_-(\mathbf{r})} - \phi(\mathbf{r}) + \frac{\partial E_c^{e-p}[n_+, n_-]}{\partial n_-(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$
$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i^+(\mathbf{r}) + \left[\frac{\partial E_{xc}[n_+]}{\partial n_+(\mathbf{r})} + \phi(\mathbf{r}) + \frac{\partial E_c^{e-p}[n_+, n_-]}{\partial n_+(\mathbf{r})} \right] \psi_i^+(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^+ \psi_i^+(\mathbf{r})$$

- Coulombický potenciál

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{-n_-(\mathbf{r}') + n_+(\mathbf{r}') + n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

$n_0(\mathbf{r})$: hustota náboje od externího potenciálu $V_{ext}(\mathbf{r})$

$n_-(\mathbf{r}) = \sum_{\varepsilon \leq \varepsilon_F} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$: elektronová hustota

$n_+(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_+} |\psi_i^+(\mathbf{r})|^2$: pozitronová hustota

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **standardní schéma**

- n_+ zanedbatelně malá (zero positron density limit), $N_+ = 1$

- elektronová struktura se nejdříve vyřeší bez přítomnosti pozitronu $\frac{\partial E_c^{e-p}[n_-, n_+]}{\partial n_-(\mathbf{r})} \approx 0$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + \left[\frac{\partial E_{xc}[n_-]}{\partial n_-(\mathbf{r})} - \phi(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

- efektivní potenciál pro pozitron: $V_+(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + V_{corr}(n_-(\mathbf{r}))$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i^+(\mathbf{r}) + V_+(\mathbf{r})\psi_i^+(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^+ \psi_i^+(\mathbf{r})$$

limita $e^- - e^+$ korelačního potenciálu pro $n_+ \rightarrow 0$

$$\lim_{n_+ \rightarrow 0} \frac{\partial E_c^{e-p}[n_-, n_+]}{\partial n_+(\mathbf{r})}$$

$n_+(\mathbf{r}) = |\psi_i^+(\mathbf{r})|^2$: pozitronová hustota

- anihilační rychlost: $\lambda = \pi r_0^2 c \int n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) \gamma(n_-) d\mathbf{r}$

korelační funkce (enhancement factor)

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- aproximace $e^- - e^-$ výměnné interakce

- LDA - local density approximation $E_{xc}[n_-] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$

$$\frac{\partial E_{xc}[n_-]}{\partial n_-(\mathbf{r})} = \mu_{xc}(n_-)$$

elektronový korelační potenciál

$e^- - e^-$ korelace v homogením elektronovém plynu

VOLUME 45, NUMBER 7

PHYSICAL REVIEW LETTERS

18 AUGUST 1980

Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method

D. M. Ceperley

National Resource for Computation in Chemistry, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720

and

B. J. Alder

Lawrence Livermore Laboratory, University of California, Livermore, California 94550

(Received 16 April 1980)

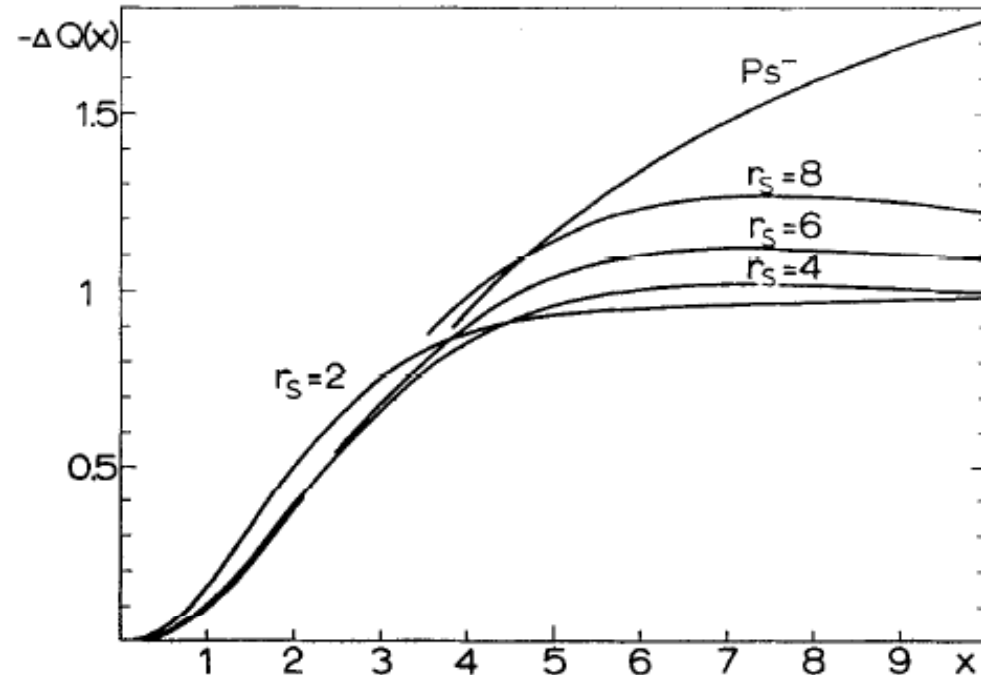
Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- aproximace $e^- - e^+$ korelace
- LDA - local density approximation

$$\lim_{n_+ \rightarrow 0} \frac{\partial E_c^{e-p}[n_-, n_+]}{\partial n_+} = V_{corr}(n_-)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n_-} \right)^{1/3}$$

ANNALS OF PHYSICS **121**, 343–389 (1979)



Electron Liquid in Collective Description. III. Positron Annihilation

J. ARPONEN AND E. PAJANNE

*Research Institute for Theoretical Physics, University of Helsinki,
Siltavuorenpenger 20C, SF-00170 Helsinki 17, Finland*

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- aproximace $e^- - e^+$ korelace

- LDA aproximace V_{corr}
$$n_- = \frac{3}{4\pi r_s^3}$$
$$V_{corr}(r_s)[\text{Ry}] = -1.56/\sqrt{r_s} + (0.051 \ln r_s - 0.081) \ln r_s + 1.14 \quad \text{pro } r_s \leq 0.302$$

$$V_{corr}(r_s)[\text{Ry}] = -0.92305 - \frac{0.05459}{r_s^2} \quad \text{pro } 0.302 \leq r_s \leq 0.56$$

$$V_{corr}(r_s)[\text{Ry}] = -0.6298 - \frac{13.1511}{(r_s + 2.5)^2} + \frac{2.8655}{r_s + 2.5} \quad \text{pro } 0.56 \leq r_s \leq 8.0$$

$$V_{corr}(n_-)[\text{Ry}] = -0.524 - 179856.2768 n_-^2 + 186.4207 n_- \quad \text{pro } r_s \geq 8.0$$

- Boroński, Nieminen (1986)

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 34, NUMBER 6

15 SEPTEMBER 1986

Electron-positron density-functional theory

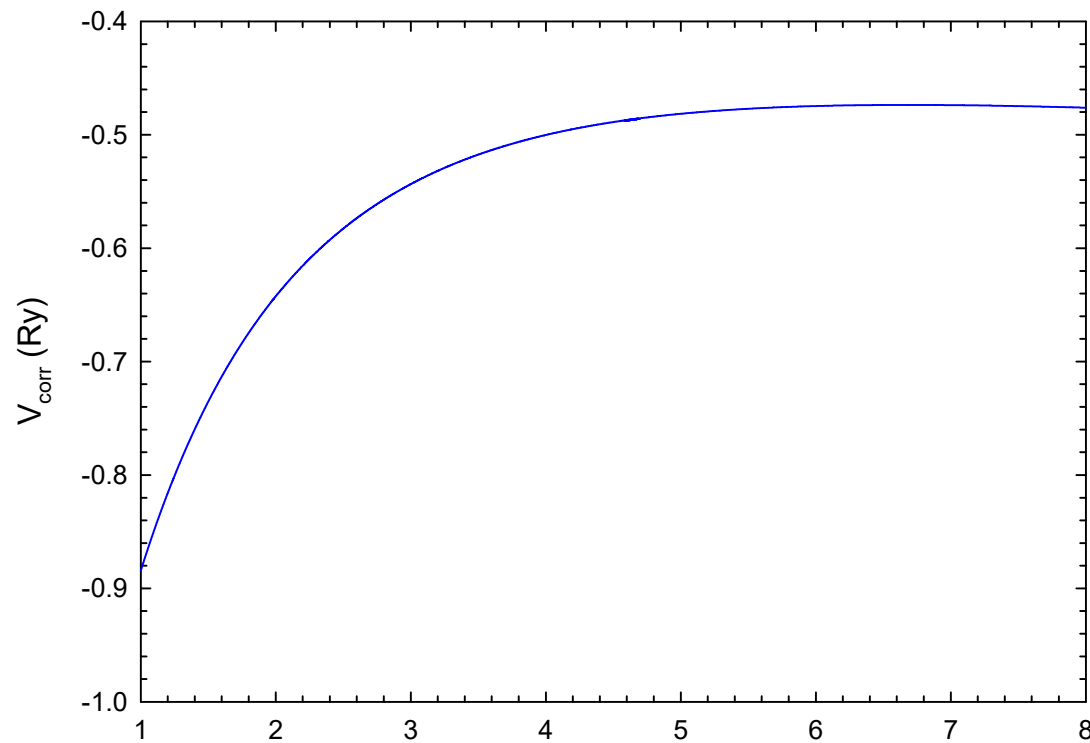
E. Boroński* and R. M. Nieminen

Department of Physics, University of Jyväskylä, 40100 Jyväskylä, Finland

(Received 28 October 1985)

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- aproximace $e^- - e^+$ korelačního potenciálu
- LDA aproximace V_{corr}

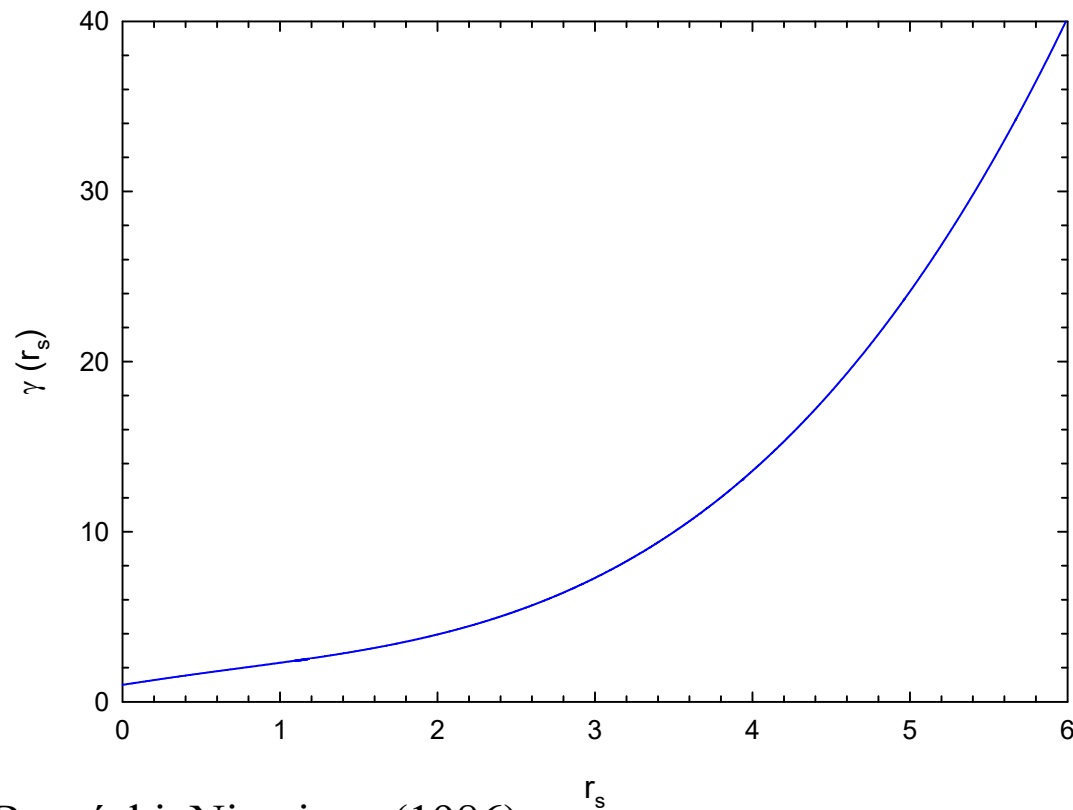


- Boroński, Nieminen (1986) r_s

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- aproximace $e^- - e^+$ korelačního koeficientu

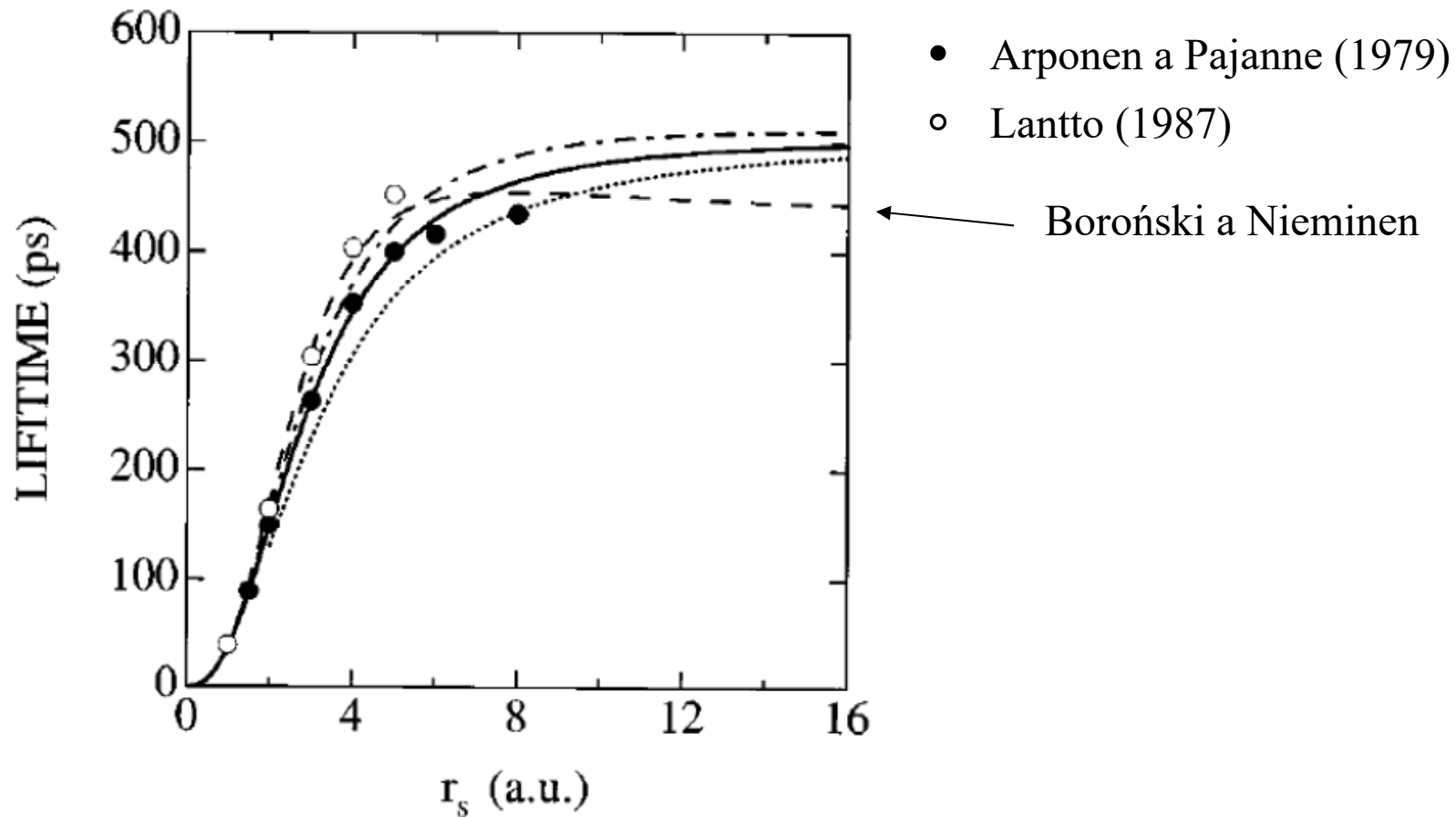
- LDA aproximace $\gamma(n_-)$ $\gamma(r_s) = 1 + 1.23 r_s + 0.8295 r_s^{3/2} - 1.26 r_s^2 + 0.3286 r_s^{5/2} + \frac{1}{6} r_s^3$



- Boroński, Nieminen (1986)

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- LDA aproximace
- doba života pozitronů v homogením elektronovém plynu



Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- aproximace $e^- - e^+$ korelačního koeficientu
- LDA aproximace $\gamma(n_)$ v polovodičích a izolantech
- korekce na neúplné stínění pozitronu

$$\gamma(r_s) = 1 + 1.23 r_s + 0.8295 r_s^{3/2} - 1.26 r_s^2 + 0.3286 r_s^{5/2} + \frac{1}{6} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) r_s^3$$

↓
vysokofrekvenční dielektrická konstanta

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 39, NUMBER 11

15 APRIL 1989-I

Screening of positrons in semiconductors and insulators

M. J. Puska* and S. Mäkinen

Department of Physics, University of Jyväskylä, SF-40100 Jyväskylä, Finland

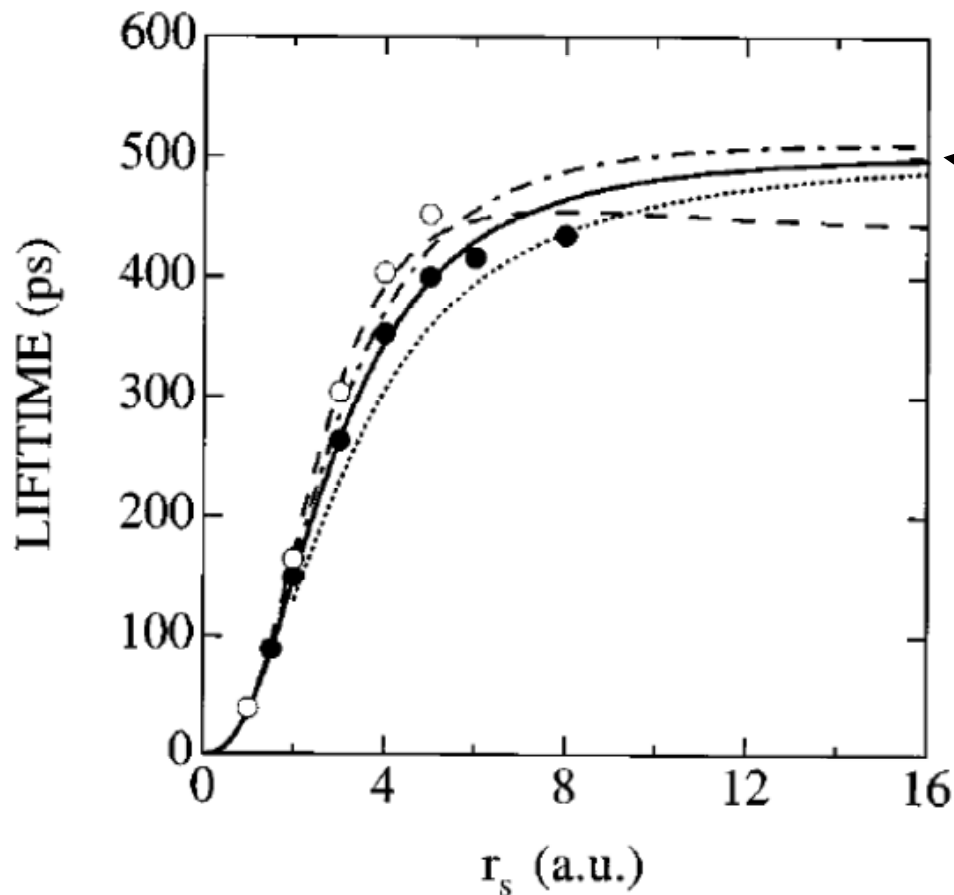
M. Manninen† and R. M. Nieminen

Laboratory of Physics, Helsinki University of Technology, SF-02150 Espoo, Finland

(Received 8 June 1988)

Ab-initio teoretické výpočty pozitronových parametrů

- aproximace $e^- - e^+$ korelačního koeficientu
- GGA aproximace $\gamma(n_-)$, Barbiellini (1995)



- Arponen a Pajanne (1979)

- Lantto (1987)

$$\gamma_{LDA}(r_s) = 1 + 1.23 r_s - 0.0742 r_s^2 + \frac{1}{6} r_s^3$$

$$\gamma_{GGA}(r_s) = 1 + (\gamma_{LDA} - 1) e^{-\alpha \varepsilon}$$

- parametr $\alpha = 0.22$

- gradientní korekce

$$\varepsilon = \frac{|\nabla n_-|^2}{(n_- q_{TF})^2} = \frac{|\nabla \ln n_-|^2}{q_{TF}^2}$$

- Thomasova-Fermiho rozptylová délka

$$q_{TF} = \sqrt{(4/\pi)p_F} \quad (\text{a.u.})$$