

A függetlenrészecske modell

A Schrödinger egyenlet megoldása szeparációval

A molekula elektron Hamilton operátorát írjuk az alábbi formába:

$$\hat{H} = h_0 + \sum_i h_1(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}},$$

ahol az első tag

$$h_0 = \sum_a \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}},$$

a mag-mag kölcsönhatás, a második a

$$h_1(i) = \frac{p_i^2}{2m} - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}$$

egyrészecske operátorok összege, a harmadik tag pedig az elektronok közötti kölcsönhatás operátora. Ha az utóbbi kölcsönhatást helyettesítjük egy valamiképp átlagolt potenciáltérrel úgy, hogy minden egyes elektron a többi elektron átlagolt terében mozogjon

$$\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \longrightarrow \sum_i v(i)$$

akkor a Hamilton operátorunk

$$\hat{H}_{\text{független}} = h_0 + \sum_i h(i)$$

alakú lesz, ahol

$$h(i) = h_1(i) + v(i)$$

A független részecske Hamilton operátor sajátérték problémájának megoldását kereshetjük szorzat alakban. A

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \overbrace{\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)}^{\text{Hartree szorzat}} \quad (1)$$

szorzat sajátállapota a $\hat{H}_{\text{független}}$ Hamilton operátornak, ha a $\psi_1, \dots, \psi_N$ függvények sajátállapotai a $h(i)$ operátornak $h\psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{x})$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{független}} \Psi &= \left(h_0 + \sum_i h(i) \right) \Psi = h_0 \Psi + \left(\sum_i h(i) \right) \psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_i(\mathbf{x}_i) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N) \\ &= h_0 \Psi + \sum_i \psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_{i-1}(\mathbf{x}_{i-1}) \psi_{i+1}(\mathbf{x}_{i+1}) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N) \underbrace{h(i) \psi_i(\mathbf{x}_i)}_{\varepsilon_i \psi_i(\mathbf{x}_i)} \\ &= h_0 \Psi + \sum_i \varepsilon_i \psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_i(\mathbf{x}_i) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N) = \left(h_0 + \sum_i \varepsilon_i \right) \Psi = \mathcal{E} \Psi \end{aligned}$$

Az (1) állapot azonban nem elégíti ki a Pauli elvet, de amint azt már láttuk, az antiszimmetrizáló operátor segítségével kiprojektálhatjuk belőle a megfelelő antiszimmetrikus komponenst. Ez a $\psi_1, \dots, \psi_N$ egyrészecske függvényeket tartalmazó Slater determináns kiszámolását jelenti. A Slater determináns kifejtésében szereplő valamennyi szorzat és így a Slater determináns maga is sajátállapota a $\hat{H}_{\text{független}}$ Hamilton operátornak.

Hartree-Fock közelítés

Az előző részben bevezettük a független részecske közelítést, láttuk, hogy független fermion rendszerre a Hamilton operátor sajátállapotai Slater determináns alakban kereshetőek. A *Hartree-Fock közelítés olyan független részecske közelítés, ami a lehető legjobban megközelíti a kölcsönható rendszer alapállapot energiáját.*

A HF egyenletek levezetése

Tegyük fel, hogy az N elektron rendszertünk hullámfüggvénye ortonormált egyrészecske függvényekből felépített Slater determináns,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)). \quad (2)$$

Határozzuk meg azokat az egyrészecske állapotokat, amelyekkel számolt teljes energia minimális lesz. Célunk eléréséhez a variációszámítást használjuk.

Az energia funkcionál

$$E[\Psi] = E(\psi_1(\mathbf{x}_1), \psi_2(\mathbf{x}_2), \dots, \psi_N(\mathbf{x}_N)) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3)$$

ennek első variációja:

$$\delta E = E(\psi_1 + \delta\psi_1, \psi_2 + \delta\psi_2, \dots, \psi_N + \delta\psi_N) - E(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \quad (4)$$

azon tagjaiból áll amelyek a $\delta\psi$ -kben elsőrendűek. A Hamilton operátor Slater determináns alakú állapotban számolt várható értéke,

$$\begin{aligned} E[\Psi] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= h_0 + \sum_{i=1}^N \underbrace{\int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) h_1(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}_{\langle i|h_1|i \rangle} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \underbrace{\int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1-P_{12}}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{\langle ij|\frac{1-P_{12}}{r_{12}}|ij \rangle = \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle = \langle ij||ij \rangle} \\ &= h_0 + \sum_{i=1}^N \langle i|h_1|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle ij||ij \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

A funkcionál variálását a

$$\langle i|j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

mellékfeltétellel végezzük, hogy kielégíthessük az ortonormáltsági feltételt. Az iménti feltételek közül csupán $\binom{N}{2} + N$ független hiszen

$$\langle j|i \rangle = \langle i|j \rangle^* = \delta_{ij}^* = \delta_{ij}. \quad (7)$$

A mellékfeltételt a Lagrange multiplikátoros módszerrel vesszük figyelembe, azaz az $E[\Psi]$ funkcionál feltételes variációja helyett az

$$\mathcal{E}[\Psi] = E[\Psi] - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} (\langle i|j \rangle - \delta_{ij}) \quad (8)$$

szabad variálását végezzük. (7) miatt az $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$, azaz a a Lagrange multiplikátorokból felépített mátrix hermitikus.

Számoljuk ki az $\mathcal{E}[\Psi]$ -ben fellépő mennyiségek variációját.

1.

$$\delta \langle i|j \rangle = \langle \delta i|j \rangle + \langle i|\delta j \rangle$$

$$\begin{aligned}
\delta E[\Psi] = & \underbrace{\sum_{i=1}^N \langle \delta i | h_1 | i \rangle}_{1} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \langle i | h_1 | \delta i \rangle}_{1'} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle \delta i j | i j \rangle - \langle \delta i j | j i \rangle)}_{2} + \\
& \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle i j | \delta i j \rangle - \langle i j | j \delta i \rangle)}_{2'} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle i \delta j | i j \rangle - \langle i \delta j | j i \rangle)}_{3} + \\
& \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle i j | i \delta j \rangle - \langle i j | \delta j i \rangle)}_{3'} = \\
& \sum_{i=1}^N \langle \delta i | h_1 | i \rangle + \sum_{i,j=1}^N (\langle \delta i j | i j \rangle - \langle \delta i j | j i \rangle) + c.c.
\end{aligned}$$

Az utolsó egyenlőségnél kihasználtuk, hogy a kifejezésben a megfelelő vesszőtlen és vesszős tagok egymás komplex konjugáltjai valamint, hogy a 2 és 3 tagok egyenlőek csakúgy mint a 2' és 3' tagok¹. Ezzel az $\mathcal{E}$ első variációja felhasználva ε_{ij} hermitikus voltát:

$$\delta \mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \langle \delta i | h_1 | i \rangle + \sum_{i,j=1}^N (\langle \delta i j | i j \rangle - \langle \delta i j | j i \rangle) - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} \langle \delta i | j \rangle + c.c. \quad (9)$$

Ezt a kifejezést átírva és a megfelelő részecskék indexét kiírva

$$\begin{aligned}
\delta \mathcal{E} = & \sum_{i=1}^N \langle \delta i(1) | \{ [h_1(1) + \sum_{j=1}^N \left\langle j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| j(2) \right\rangle_2 - \\
& \sum_{j=1}^N \left\langle j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \right| j(2) \right\rangle_2] | i(1) \rangle - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} | j \rangle \} + c.c.
\end{aligned}$$

A alsó indexben lévő kettes azt jelenti, hogy az integrálás csak a kettes részecske változóira történik és a kapott eredmény még függ az 1-es részecske változóitól.

$$\begin{aligned}
\left\langle j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| j(2) \right\rangle_2 &= \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\
\left\{ \left\langle j(2) \left| \frac{P_{12}}{r_{12}} \right| j(2) \right\rangle_2 \right\} | i(1) \rangle &= \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) = \left\langle j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| i(2) \right\rangle_2 | j(1) \rangle
\end{aligned}$$

A szélsőérték létezésének szükséges feltétele, hogy $\delta \mathcal{E} = 0$ legyen. Ennek a feltételnek teljesülnie kell $|\delta i(1)\rangle$ -re és $|i\delta i(1)\rangle$ -re egyaránt. Amiből a

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \left[\langle \delta i(1) | [\dots] | i(1) \rangle - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \langle \delta i(1) | j \rangle + \right. \\
& \left. (\langle \delta i(1) |)^* [\dots]^* (| i(1) \rangle)^* - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}^* \langle \delta i(1) | j \rangle^* \right] = 0
\end{aligned}$$

¹Az állítás az integrálási változók és az összegző indexek felcserélésével közvetlenül látható.

$$\sum_{i=1}^N \left[i \langle \delta i(1) | [...] | i(1) \rangle - i \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \langle \delta i(1) | j \rangle - i (\langle \delta i(1) |)^* [...]^* (| i(1) \rangle)^* + i \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}^* \langle \delta i(1) | j \rangle^* \right] = 0$$

egyenleteket kapjuk. A második egyenletet i -vel egyszerűsítve és a két egyenletet összeadva és kihasználva, hogy az egyenletnek tetszőleges $\langle \delta i(1) |$ -re teljesülni kell, a következőt kapjuk

$$\underbrace{\left[h_1(1) + \sum_{j=1}^N \left\langle j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| j(2) \right\rangle_2 - \sum_{j=1}^N \left\langle j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \right| j(2) \right\rangle_2 \right]}_{\hat{f}(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N)} | i(1) \rangle = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} | j(1) \rangle.$$

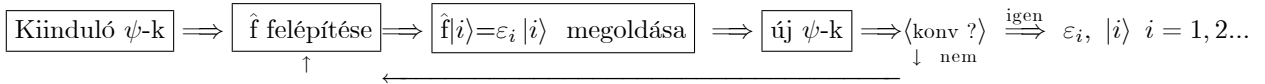
A szögletes zárójelben szereplő első tag a Hamilton operátorban is látott egyrészecske rész a második és harmadik tag pedig a keresett átlagolt egyrészecske potenciál. A második tagot *Coulomb* a harmadikat *kicserélődési potenciálnak* nevezzük. A kapcsos zárójelben lévő egyrészecske operátort *Fock operátornak* nevezzük és $\hat{f}(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N)$ -nel jelöljük. Az argumentumban feltüntetett egyrészecske függvények arra utalnak, hogy a Fock operátor függ a meghatározni kívánt egyrészecske állapotoktól. Az iménti egyenletünk ezzel

$$\hat{f}(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) | i \rangle = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} | j \rangle \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Azaz az $\hat{f}$ operátor egy tetszőleges $|\psi_i\rangle$ egyrészecske állapotot a $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ állapotok lineáris kombinációjába visz. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy N darab olyan egyrészecske állapotot kell keresnünk, amelyekből felépített Fock operátor az egyrészecske állapotok által kifeszített N dimenziós teret vázolatlanul hagyja ($\hat{f}$ invariáns altere). Az invariáns alter kiválasztására a legegyszerűbb módszer, ha megkeressük $\hat{f}$ sajátállapotait, azaz megoldjuk a

$$\hat{f}(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) | i \rangle = \varepsilon_i | i \rangle \quad (10)$$

sajátérték egyenletet és a sajátállapotok közül kiválasztunk N darabot. Ezek illetve ezek tetszőleges unitér transzformáltja kielégíti az eredeti egyenletünket. A (10) egyenletet kanonikus *Hartree-Fock* (HF) egyenletnek nevezzük. Mivel az $\hat{f}$ Fock operátor maga is függ a meghatározni kívánt egyrészecske állapotoktól a (10) egyenlet iteratív módon oldható meg, azaz először kiválasztunk valamilyen egyrészecske állapotokat amelyekkel felépítjük a Fock operátort majd megoldjuk a sajátérték problémáját. A kapott sajátállapotokból kiválasztjuk a legmélyebb teljes energiához tartozókat és újra kezdjük az eljárást. Mindaddig ismételjük ezeket a lépéseket amíg az egymást követő két lépésben kapott állapotok és sajátértékek már csak elhanyagolható mértékben különböznek egymástól. Ezt az eljárást *önkonzisztens tér* vagy az angol rövidítés alapján SCF (Self Consistent Field) módszernek nevezzük. Az eljárást az alábbi ábrán szemléltetjük.



A HF egyenlet megoldásával végtelen sok egyrészecske állapotot kapunk ezek közül csak a legmélyebb energiát adó N kerül bele a Slater determinánsba, ezeket *betöltött pályáknak* nevezzük, a kimaradókat pedig nem betöltött vagy *virtuális pályáknak*.

A HF egyenlet megoldásainak tulajdonságai. A Koopmans tétel

Tegyük fel, hogy az imént ismerttetett SCF eljárás segítségével megoldottuk a HF egyenletet. Ebben a fejezetben a Fock operátornak magának, sajátértékeinek és sajátállapotainak tulajdonságaival és jelentésével foglalkozunk.

A Fock operátor önadjungált

A Fock operátor önadjungáltsága következik abból, hogy amint azt láttuk a mátrixa (ami éppen az ε_{ij}) tetszőleges N dimenziós altéren önadjungált. Ennek következményei:

- A Fock operátor sajátértékei valósak
- A Fock operátor különböző sajátértékhez tartozó sajátállapotai ortogonálisak
- A degenerált sajátértékhez tartozó sajátaltérben kiválasztható ortogonális bázis.

Unitér invariancia

A HF egyenletek megoldásaiból kiválasztott N állapot és ezek tetszőleges unitér transzformáltja ugyanazt a Slater determináns állapotot adja (egy fázisfaktor erejéig). Legyen U unitér operátor és

$$\begin{aligned} U|\psi_i\rangle &= |\tilde{\psi}_i\rangle, \\ |\tilde{\psi}_i\rangle &= \sum_j U_{j,i} |\psi_j\rangle \end{aligned}$$

Ezekkel az állapotokkal a Slater determináns

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\tilde{\psi}_1 \tilde{\psi}_2 \dots \tilde{\psi}_N| = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \omega_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1, \omega_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1, \omega_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2, \omega_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \omega_2) & & \psi_N(\mathbf{r}_2, \omega_2) \\ \vdots & & \ddots & \\ \psi_1(\mathbf{r}_N, \omega_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N, \omega_N) & & \psi_N(\mathbf{r}_N, \omega_N) \end{bmatrix} U = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \underbrace{\det U}_{=e^{i\alpha}} \det |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N| \end{aligned}$$

A Koopmans tétel

A HF egyenletek megoldásából adódó sajátértékeknek próbálunk fizikai jelentést adni. Megmutatjuk hogy bizonyos megszorítások mellett ezek a sajátértékek az N részecske rendszer ionizációs energiájával illetve elektron affinitásával egyeznek meg.

Ionizációs energia. Tekintsünk egy N elektron rendszert, amelynek alapállapot energiája legyen E_N vegyünk el a rendszerből egy elektront és jelöljük a kapott $N-1$ elektron rendszer alapállapot energiáját E_{N-1} -gyel. Az elektron eltávolításához szükséges energiát ionizációs potenciálnak (I) nevezzük

$$I = E_{N-1} - E_N$$

Ennek a HF közelítésbeli kiszámításához két HF számolást kellene végeznünk, egyet az $N-1$, egyet az N elektron rendszerre. E helyett közelítsük az $N-1$ elektronos rendszer egyrészecske állapotait az N részecske megoldásokkal, azaz hanyagoljuk el a változást, amit az elektron eltávolítása okoz:

$$I = E_{N-1} - E_N \approx E_{N-1}^{HF(N-1)} - E_N^{HF(N)} \approx E_{N-1}^{HF(N)} - E_N^{HF(N)}$$

Az elektron eltávolítása a független részecske közelítésben azt jelenti, hogy a Slater determinánsból egy egyelektron állapotot, mondjuk az k -adikat kihagyjuk. Így az ionizációs energia:

$$\begin{aligned} I \approx E_{N-1}^{HF(N)} - E_N^{HF(N)} &= h_0 + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle i | h_1 | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle ij || ij \rangle \\ &- h_0 - \sum_{i=1}^N \langle i | h_1 | i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij || ij \rangle = \\ &- \langle k | h_1 | k \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle ik || ik \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle kj || kj \rangle. \end{aligned}$$

Az utolsó két tag egyenlő a kételektron integrálok szimmetriája miatt. Így

$$-\langle k | \left[h_1 + \sum_{i=1}^N \left\langle i | r_{12}^{-1} (1 - \hat{P}_{12}) | i \right\rangle_2 \right] | k \rangle = \varepsilon_k, \quad (11)$$

ahol elhagytuk az $i \neq k$ megszorítást mivel $\langle kk || kk \rangle = 0$. A szögletes zárójelben lévő mennyiség éppen a Fock operátor, aminek a várható értéke a $|k\rangle$ állapotban éppen ε_k . Azaz ebben a közelítésben a rendszer ionizációs energiája a Slater determinánsból kihagyott pályához tartozó egyrészecske energiával egyenlő.

Elektron affinitás. Adjunk az N elektronos rendszerhez egy elektront és jelöljük a kapott $N+1$ elektronos rendszer alapállapot energiáját E_{N+1} -gyel. Az elektron hozzáadásához szükséges energiát *elektron affinitásnak* (A) nevezzük

$$A = E_N - E_{N+1}$$

Az előbbihez hasonló módon belátható, hogy

$$A = -\varepsilon_a, \quad (12)$$

ahol az a -adik pályát vettük hozzá a Slater determinánshoz.