

# Operátorok Slater determinánsok közötti mátrixelemei

Ebben a fejezetben az egy- és kételektron operátorok mátrix elemeit számoljuk ki Slater determinánsok között.

Tekintsünk egy független N elektron rendszert, amelynek Hamilton operátora

$$\hat{H} = \sum_i h(i)$$

alakú. Láttuk, hogy ebben az esetben a  $\hat{H}$ -nak a Pauli elvet is kielégítő sajátállapota a  $h(i)$  ortonormált sajátfüggvényeiből  $(\psi_1, \psi_2, \dots)$  álló Slater determináns

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_i(\mathbf{x}_i) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)|$$

A determinánsban tetszőleges N függvény lehet. Válasszuk ki az összes lehetséges függvény közül N darabot. Ezeket fogjuk referencia állapotoknak nevezni. A számolásokban rendszerint azt az N egyrészecske állapotot választják, ami a legmélyebb N elektron energiát adja. Cseréljünk ki a referencia állapotok közül egyet egy nem referencia állapotra. Az így kapott Slater determinánst egyszeresen gerjesztett,

$$\Psi_i^a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left| \psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \overset{i}{\psi}_a(\mathbf{x}_i) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N) \right|$$

ha két referencia állapotot cserélünk ki akkor kétszeresen gerjesztett determinánsnak

$$\Psi_{ij}^{ab} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left| \psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \overset{i}{\psi}_a(\mathbf{x}_i) \dots \overset{j}{\psi}_b(\mathbf{x}_j) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N) \right|$$

stb. nevezzük.

A következőkben egy- és kételektron operátorok mátrixelemeit számítjuk ki Slater determinánsok között.

## Átfedési integrálok

1. Két Slater determináns skalár szorzata

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (1)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \int \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} P_{\alpha} (\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N))^* \quad (2)$$

$$\sum_{\beta} (-1)^{p_{\beta}} P_{\beta} (\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \quad (3)$$

Ha két olyan n-szeres függvényt szorzat integrálját számoljuk amelyikben az argumentumok különböznek akkor az egyrészecske függvények ortogonalitása miatt nullát kapunk. Amennyiben a szorzatban szereplő azonos függvények argumentumai is megegyeznek az integrál egyet ad.

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \underbrace{(-1)^{p_{\alpha}} (-1)^{p_{\alpha}}}_1 \int \underbrace{P_{\alpha} (|\psi_1(\mathbf{x}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{x}_2)|^2 \dots |\psi_N(\mathbf{x}_N)|^2)}_1 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = \quad (4)$$

$$= \frac{1}{N!} N! = 1 \quad (5)$$

2. Különböző determinánsok

$$\langle \Psi | \Psi_i^a \rangle = 0 \quad (6)$$

$$\langle \Psi | \Psi_{ijk\dots}^{abc\dots} \rangle = 0 \quad (7)$$

## Egyelektron operátorok

Egyelektron operátorok

$$\hat{O}_1 = \sum_{m=1}^N h(m) \quad (8)$$

mátrixelemeit számoljuk ki ebben a szakaszban egymáshoz viszonyítva gerjesztetlen, egyszeresen és többszörösen gerjesztett Slater determinánsok között

1.

$$\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle \quad (9)$$

2.

$$\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi_i^a \rangle = \langle i | h | a \rangle \quad (10)$$

3.

$$\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi_{ij\dots}^{ab\dots} \rangle = 0 \quad (11)$$

## Kételektron operátorok

Kételektron operátorok

$$\hat{O}_2 = \sum_{\substack{m,n=1 \\ m < n}}^N v(m,n) \quad (12)$$

mátrixelemeit számoljuk ki ebben a szakaszban egymáshoz viszonyítva gerjesztetlen egyszeresen, kétszeresen és többszörösen gerjesztett Slater determinánsok között. A leggyakrabban előforduló kételektron operátor a Coulomb kölcsönhatás operátora, ahol

$$v(m,n) = \frac{1}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|} = \frac{1}{r_{mn}}$$

A mátrixelemek:

1.

$$\langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[ \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) v(1,2) \psi_i(1) \psi_j(2) d1d2 - \right. \quad (13)$$

$$\left. \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) v(1,2) \psi_i(2) \psi_j(1) d1d2 \right] \quad (14)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[ \underbrace{\langle ij | v(1,2) | ij \rangle}_{\text{Coulomb}} - \underbrace{\langle ij | v(1,2) | ji \rangle}_{\text{kicserélődési}} \right] = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle ij | ij \rangle \quad (15)$$

2.

$$\langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi_i^a \rangle = \sum_{j=1}^N \langle ij | aj \rangle \quad (16)$$

3.

$$\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle ij | ab \rangle \quad (17)$$

4.

$$\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi_{ij\dots}^{ab\dots} \rangle = 0 \quad (18)$$

## Kételektron integrálok szimmetriája

Egy általános kételektron integrál Coulomb kölcsönhatás esetén:

$$\langle ij|kl\rangle = \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} \right| kl \right\rangle = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(1) \psi_l(2) d1d2.$$

Ez az integrál változatlan marad, ha az integrálási változókat felcseréljük, azaz

$$\begin{aligned} \langle ij|kl\rangle &= \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(1) \psi_l(2) d1d2 \\ &= \int \psi_i^*(2) \psi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(2) \psi_l(1) d1d2 = \langle ji|lk\rangle. \end{aligned}$$

A másik nyilvánvaló szimmetria a

$$\begin{aligned} \langle ij|kl\rangle &= \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(1) \psi_l(2) d1d2 \\ &= \left( \int \psi_i(1) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k^*(1) \psi_l^*(2) d1d2 \right)^* = \langle kl|ij\rangle^* \end{aligned}$$