
Bevezető fejezetek a molekulák elektronszerkezetének elméleti leírásába

Jegyzet

Bogár Ferenc

E-mail: bogar@sol.cc.u-szeged.hu

Honlap: <http://ovrisc.mdche.szote.u-szeged.hu/~bogar>

Cím: MTA-SZTE Supramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport, Szeged Dóm tér 8.



A jegyzet a TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KONV-2010-0005 pályázat támogatásával készült

Bevezető

Ez a jegyzet a fizikusok mesterképzésének keretében elhangzó „Atom és molekulafizika” kurzus második részének előadásaihoz készült és elsősorban az atomok és molekulák elektronszerkezetének leírására szolgáló elméleti módszerek alapjait tárgyalja. A tárgyalás során felhasználjuk a „Kvantummechanika” és a jelen kurzus első részében elhangzottakat. Az itt leírtak hozzásegíthetnek a spektroszkópia egyes területeinek jobb megértéséhez és elméleti megalapozását adják számos, az atomok és molekulák elektronszerkezetét leíró számítógépes módszernek.

A jegyzet tárgyalásmódjában Kapuy Ede és Török Ferenc „Az atomok és molekulák kvantumelmélete” [1] című könyvének példáját igyekszik követni és számos helyen felhasználja az ott leírtakat. E mellett számos más forrást is felhasználtunk, ilyenek Bransden és Joachan „Physics of atoms and molecules” [2], Weissblut „Atoms and molecules” [3] továbbá Atkins P.W., Friedman R.S., „Molecular quantum mechanics” [4] című könyve. A sűrűségfunkcionál elmélet alapjainak tárgyalásánál Dreizler és Gross „Density Functional Theory” [5] című munkája valamint Nagy Ágnes egyetemi jegyzete [6] szolgált forrásul. A kémiai kötés energetikai változásainak leírásáról szóló fejezet Cohen-Tannoudji, Diu és Laloe „Quantum mechanics” [7] című könyvének megfelelő fejezete alapján készült.

1 Fizikai mennyiségek, állapotok

Atomok és molekulák fizikai mennyiségeihez rendelt operátorok

A kvantummechanika mint matematikai modell alapvető építőelemei a rendszer leírására szolgáló fizikai mennyiségekhez rendelt operátorok. Mint azt a kvantummechanika posztulátumaiban rögzítettük ezek az operátorok a megfelelő klasszikus mechanikai mennyiségekből állnak elő oly módon, hogy az impulzust (p) és koordinátát (q) a megfelelő operátorral helyettesítjük a klasszikus fizikai mennyiséget definiáló $O(p, q)$ függvényben

$$\hat{O} = O(\hat{p}, \hat{q}) \quad (1.1)$$

Egyrészecske operátorok

Tekintsünk egy N részecskéből álló rendszert. Jelölje részecskék koordinátáit $\mathbf{r}_i$, az impulzusát $\mathbf{p}_i$ és a spinmomentumát $\mathbf{s}_i$. A rendszer leírására szolgáló $\hat{O}_1$ operátor egyrészecske operátor, ha előáll

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{o}_1^{(i)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{s}_i) \quad (1.2)$$

ahol $\hat{o}_1^{(i)}$ csak egyetlen részecske koordinátájától és impulzusától (pálya és spinmomentumától) függ. A leggyakrabban előforduló egyrészecske operátorok:

- *Teljes impulzus*

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \quad (1.3)$$

- *Teljes kinetikai energia*

$$\hat{\mathbf{T}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i}. \quad (1.4)$$

- *Potenciális energia*, ami a rendszernek a környezetével való kölcsönhatását írja le

$$V^K = \sum_{i=1}^N v_i(\mathbf{r}_i). \quad (1.5)$$

- *Teljes pályamomentum*

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i, \quad (1.6)$$

ahol $\hat{\mathbf{l}}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$.

- *Teljes spinmomentum*

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad (1.7)$$

- *Teljes impulzusmomentum*

$$\hat{\mathbf{J}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{J}}_i, \quad \hat{\mathbf{J}}_i = \hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{S}}_i \quad (1.8)$$

Gyakorlat

1. Mutassuk meg hogy a fent definiált teljes pálya, a teljes spin és a teljes impulzusmomentum kielégítik az impulzusmomentumtól megszokott felcserélési relációkkal!

Kétrészecske operátorok

Az N részecske rendszerünk leírására szolgáló $\hat{O}_2$ operátor kétrészecske operátor, ha előáll az alábbi formában

$$\hat{O}_2 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N o_2^{(ij)}(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{S}}_i, \hat{\mathbf{r}}_j, \hat{\mathbf{p}}_j, \hat{\mathbf{S}}_j) \quad (1.9)$$

A legfontosabb ilyen operátor a részecskék közötti belső kölcsönhatás potenciális energia operátora, ami a részecskék közötti távolságtól függ

$$V^B = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N v_{ij}(|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|). \quad (1.10)$$

Ilyen például a Q_i töltésű részecskék közötti Coulomb kölcsönhatás potenciális energia operátora

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{Q_i Q_j}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}. \quad (1.11)$$

A Hamilton operátor

A teljes energia operátora, vagy más néven a Hamilton operátor fontos szerepet játszik a kvantummechanikában. Alakja nem-relativisztikus esetben a következő:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^B + \hat{V}^K. \quad (1.12)$$

Atomok és molekulák kvantummechanikai állapotai

A kvantummechanikában az azonos részecskék megkülönböztetésére nincs mód. A klasszikus mechanikában a kezdeti állapot ismeretében bármikor megadhatjuk a részecske állapotát, ami lehetővé teszi két vagy több részecske folyamatos megkülönböztetését. A kvantummechanikabeli megkülönböztethetlenség abból adódik, hogy a helyet és az impulzust nem lehet egyszerre szórásmentesen mérni így a klasszikus azonosítási eljárás nem működik. Az alábbiakban megvizsgáljuk, hogy milyen következményekkel jár ez egy N részecske rendszer állapotaira nézve.

Két azonos részecske ($N = 2$)

Jelölje $\hat{\Lambda}_1$ ($\hat{\Lambda}_2$) a 1-es (2-es) részecskét jellemző egyszerre mérhető fizikai mennyiségek operátorainak teljes rendszerét (CSCO). A hozzájuk tartozó sajátértékek legyenek λ_1, λ_2 . Tegyük fel továbbá, hogy $\hat{\Lambda}_1, \hat{\Lambda}_2$ a kétrészecske rendszer CSCO-ja is. A rendszer állapotterének bázisvektorai így $|\lambda_1, \lambda_2\rangle$ alakban írhatók. A részecskék megkülönböztethetlensége miatt az összes fizikai mennyiség operátorának olyannak kell lennie, hogy alakja ne változzon meg akkor, ha a két részecskét felcseréljük. Matematikailag ez azt jelenti, hogy ha a $\hat{P}_{21}$ operátort a következő módon definiáljuk

$$\hat{P}_{21} |\lambda_1, \lambda_2\rangle = |\lambda_2, \lambda_1\rangle, \quad (1.13)$$

(azaz a $\hat{P}_{21}$ operátor a két részecskét felcseréli), akkor ez az operátor felcserélhető lesz a rendszer tetszőleges fizikai mennyiségét leíró operátorral így a Hamilton operátorral is.

$$H\hat{P}_{21} = \hat{P}_{21}H,$$

ami azt jelenti, hogy létezik közös sajátállapot rendszerük, azaz a rendszer stacionárius állapotai a $\hat{P}_{21}$ operátor sajátállapotai is egyben.

Vizsgáljuk meg $\hat{P}_{21}$ sajátállapotait

$$\hat{P}_{21} |\psi\rangle = p |\psi\rangle, \quad (1.14)$$

ahol p és $|\psi\rangle$ a $\hat{P}_{21}$ sajátértéke és sajátállapota. Hattassuk az egyenlet mindkét oldalára újra a $\hat{P}_{21}$ operátort

$$\begin{aligned} \underbrace{\hat{P}_{21}^2}_{1} |\psi\rangle &= \underbrace{p\hat{P}_{21}}_{p|\psi\rangle} |\psi\rangle \\ |\psi\rangle &= p^2 |\psi\rangle \end{aligned}$$

azaz

$$p^2 = 1; \quad p = \pm 1.$$

A $+1$ sajátértékhez tartozó sajátállapot a részecskék cseréjére nem változik, *szimmetrikus*, míg a -1 -hez tartozó előjelet vált, *antiszimmetrikus*. Természetesen nem minden függvény rendelkezik határozott szimmetria tulajdonsággal, azaz sorolható be a fenti két csoport valamelyikébe. Könnyen belátható, hogy a

$$\begin{aligned} \hat{S}_2 &= \frac{1}{2} (1 + \hat{P}_{21}), \\ \hat{A}_2 &= \frac{1}{2} (1 - \hat{P}_{21}), \end{aligned}$$

szimmetrizáló illetve antiszimmetrizáló operátorok segítségével a kétrészecske rendszerhez tartozó Hilbert tér tetszőleges $|f(1, 2)\rangle$ elemének előállíthatjuk a szimmetrikus vagy antiszimmetrikus komponensét.

$$\begin{aligned} |f_S(1, 2)\rangle = S_2 |f(1, 2)\rangle &= \frac{1}{2} (|f(1, 2)\rangle + \hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle) = \frac{1}{2} (|f(1, 2)\rangle + |f(2, 1)\rangle) \\ |f_A(1, 2)\rangle = \hat{A}_2 |f(1, 2)\rangle &= \frac{1}{2} (|f(1, 2)\rangle - \hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle) = \frac{1}{2} (|f(1, 2)\rangle - |f(2, 1)\rangle) \end{aligned}$$

Vizsgáljuk meg, hogy valóban rendelkeznek-e a megfelelő szimmetriával ezek az állapotok

$$\begin{aligned} \hat{P}_{21} |f_S(1, 2)\rangle &= \frac{1}{2} (\hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle + \overbrace{\hat{P}_{21}^2}^1 |f(1, 2)\rangle) = |f_S(1, 2)\rangle, \\ \hat{P}_{21} |f_A(1, 2)\rangle &= \frac{1}{2} (\hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle - \overbrace{\hat{P}_{21}^2}^1 |f(1, 2)\rangle) = -|f_A(1, 2)\rangle. \end{aligned}$$

Azaz mindkét esetben a megfelelő szimmetria tulajdonságot kapjuk. Adjuk össze a szimmetrikus és antiszimmetrikus komponenseket

$$|f_S(1, 2)\rangle + |f_A(1, 2)\rangle = \frac{1}{2} (|f(1, 2)\rangle + \hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle) + \frac{1}{2} (|f(1, 2)\rangle - \hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle) = |f(1, 2)\rangle,$$

azaz a szimmetrikus és antiszimmetrikus komponensek visszaadják az $|f(1, 2)\rangle$ függvényt. Minden kétrészecske állapot felbontható szimmetrikus és antiszimmetrikus komponensek összegére.

Kettőnél több azonos részecske ($N > 2$)

Ha a rendszerünk kettőnél több részecskét tartalmaz akkor is igaz, hogy azok tetszőleges felcserélése nem okozhat változást az elméletből származtatott fizikai kijelentésekben.

Ahhoz, hogy az N részecskés esetet vizsgálhassuk általánosítsuk párcsere operátorunkat a következő módon. Legyen

$$\hat{P}_\alpha = \begin{pmatrix} 1, & 2, \dots & N \\ \alpha_1 & \alpha_2 \dots & \alpha_N \end{pmatrix} \quad \alpha = 1, \dots, N!$$

permutációs operátor, ami a részecskék eredeti sorrendjét $(1, 2, \dots, N)$ úgy változtatja meg, hogy $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ -et kapjunk. Ezen operátorok mindegyike felcserélhető a Hamilton operátorral de egymással nem. Ez azt jelenti, hogy nincs a permutációs operátoroknak és a Hamilton operátornak közös sajátfüggvény rendszere, így a két részecske esetén alkalmazott gondolatmenetünk közvetlenül nem általánosítható. Kijelölhető azonban az N részecske állapottérnek olyan alterei, amelyek a permutációs operátorok közös sajátállapotaiból állnak. Az alábbiakban projektor operátorok segítségével konstruálunk meg két ilyen alteret.

Tudjuk, hogy a $\hat{\mathcal{P}}_\alpha$ permutáció felbontható $\hat{p}_{\alpha_i}$ párcserék (transzpozíciók) szorzatára

$$\hat{\mathcal{P}}_\alpha = \prod_i^{p_\alpha} \hat{p}_{\alpha_i}$$

úgy, hogy a felbontásban szereplő transzpozíciók száma (p_α) nem egyértelmű ugyan, de a párossága vagy páratlansága viszont az.

A kétrészecskés esetet általánosítva definiálhatunk

- Szimmetrizáló operátort:

$$\hat{S}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}$$

- Antiszimmetrizáló operátort

$$\hat{A}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha}$$

Az összegzés mindkét esetben az N elem összes permutációjára történik. Mielőtt felhasználnánk ezeket az operátorokat vizsgáljuk meg a tulajdonságaikat.

Az $\hat{A}_N$ és $\hat{S}_N$ tulajdonságai:

1. Projektorok, azaz

$$\hat{A}_N^2 = \hat{A}_N, \quad \hat{S}_N^2 = \hat{S}_N. \quad (1.15)$$

Állításunk bizonyításához először lássuk be, hogy $\hat{P}_{\alpha} \hat{A}_N = (-1)^{p_{\alpha}} \hat{A}_N$ és $\hat{P}_{\alpha} \hat{S}_N = \hat{S}_N$. N elem összes permutációja csoportot alkot. Az $\hat{A}_N$ és $\hat{S}_N$ definíciójában a csoport összes eleme szerepel, ezeket egy permutációval megszorozva visszakapjuk a csoport összes elemét (esetleg nem az eredeti sorrendben). Így az $\hat{S}_N$ -ben szereplő összeg változatlan marad, $\hat{A}_N$ -ben szereplő pedig egy $(-1)^{p_{\alpha}}$ faktort kap.

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\alpha} \hat{S}_N &= \sum_{\beta} \hat{P}_{\alpha} \hat{P}_{\beta} = \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} = \hat{S}_N \\ \hat{P}_{\alpha} \hat{A}_N &= \sum_{\beta} \hat{P}_{\alpha} (-1)^{p_{\beta}} \hat{P}_{\beta} = (-1)^{p_{\alpha}} \sum_{\beta} (-1)^{p_{\beta}+p_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha} \hat{P}_{\beta} \\ &= (-1)^{p_{\alpha}} \sum_{\beta} (-1)^{p_{\beta}} \hat{P}_{\beta} = (-1)^{p_{\alpha}} \hat{A}_N \end{aligned}$$

Az imént belátott állításunkat az összeg minden tagjára alkalmazva kapjuk (1.15) bizonyítását.

2. $\hat{A}_N$ és $\hat{S}_N$ ortogonálisak, azaz

$$\hat{A}_N \hat{S}_N = \hat{S}_N \hat{A}_N = 0$$

Írjuk át a szorzatot

$$\hat{A}_N \hat{S}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha} \hat{S}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{S}_N = \frac{1}{N!} \hat{S}_N \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}},$$

a második egyenlőségénél kihasználtuk az iménti pontban bizonyítottakat. Az utolsó szumma nullát ad ugyanis a páros és páratlan permutációk száma megegyezik. Ezt beláthatjuk ha a permutációknak egy transzpozíciókra felbontását megszorozzuk egy tetszőleges transzpozícióval. A páros permutációk a páratlanokba mennek és viszont, amiből következik, hogy a számuk megegyezik.

3. $\hat{A}_N$ és $\hat{S}_N$ hermitikusak

Tetszőleges $\hat{P}_{\alpha}$ unitér operátor ugyanis, ha Ψ a rendszer tetszőleges állapota akkor, a részecskék megkülönböztethetlensége miatt $(\hat{P}_{\alpha} \Psi, \hat{P}_{\alpha} \Psi) = (\Psi, \Psi)$. Ebből következik, hogy $\hat{P}_{\alpha}^{\dagger} = \hat{P}_{\alpha}^{-1}$, de mivel az összes permutáció csoportot alkot az inverzek szintén. Így

$$\hat{S}_N^{\dagger} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}^{\dagger} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}^{-1} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} = \hat{S}_N$$

Legyen $|\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle$ a Hilbert tér egy eleme. Hattassuk rá a szimmetrizáló operátort és vizsgáljuk meg a kapott állapot viselkedését egy tetszőleges párcsere hatására

$$\hat{P}_{ij}\hat{S}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle$$

a $\hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha}$ szorzat az N elem egy másik permutációját adja, mivel azonban az eredeti permutációk különbözőek voltak az újabb párcsere beiktatásával kapottak is azok lesznek azaz $\frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}$ amivel

$$\hat{P}_{ij}\hat{S}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle = \hat{S}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle$$

azaz a kapott állapot valóban szimmetrikus.

Az antiszimmetrizáló operátor esetében

$$\hat{P}_{ij}\hat{A}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle =$$

a $\hat{P}_{\beta} = \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha}$ permutáció eggyel több transzpozíciót tartalmaz mint ami a $\hat{P}_{\alpha}$ felbontásában szerepel így $p_{\beta} = p_{\alpha} + 1$, amivel

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle = -\frac{1}{N!} \sum_{\beta} (-1)^{p_{\beta}} \hat{P}_{\beta} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle.$$

Fontos megjegyezni hogy a szimmetrikus (antiszimmetrikus) állapotok alteret alkotnak az állapottérben, azaz szimmetrikus (antiszimmetrikus) állapotok tetszőleges lineáris kombinációja is szimmetrikus (antiszimmetrikus).

Alapvető eltérés a kétrészecskes esettől, hogy $\hat{A}_N + \hat{S}_N \neq \hat{1}$, ha $N > 2$ így a Hilbert tér tetszőleges eleme nem bontható fel egy szimmetrikus és egy antiszimmetrikus állapot összegére. Azaz vannak a Hilbert térnek olyan elemei amelyek sem a szimmetrikus sem az antiszimmetrikus altérhez nem tartoznak Ezeket kizárva olyan állapotokat kapunk, amelyek a permutációs operátorok közös sajátállapotai és így eleget tesznek a megkülönböztethetlenségből adódó szimmetria követelménynek is.

A kvantummechanikában mint modellben ezt a **szimmetrizálási posztulátum** rögzíti, amely szerint:

N azonos részecskéből álló fizikai rendszer állapota tetszőleges két részecske felcserélése esetén előjelet vált (antiszimmetrikus) vagy változatlan marad (szimmetrikus). Az antiszimmetrikus állapotú részecskéket fermionoknak, a szimmetrikusokat bozonoknak nevezzük.

A szimmetrizálási posztulátumot felhasználva vizsgáljuk meg, hogyan viselkedik egy állapot *több részecske egyidejű cseréjére*:

$$\hat{P}_{\alpha} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle = \prod_{i=1}^{p_{\alpha}} \hat{p}_{\alpha_i} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle = \left\{ \begin{matrix} (-1)^{p_{\alpha}} \\ 1 \end{matrix} \right\} |\lambda_{\alpha_1}, \lambda_{\alpha_2}, \dots, \lambda_{\alpha_N}\rangle,$$

a kapcsos zárójel felső sora a fermionokra az alsó a bozonokra vonatkozik. Több részecske egyidejű felcserélésére a fermion rendszer állapota előjelet vált, ha a permutáció paritása páratlan és változatlan marad, ha páros. Bozon rendszer esetében az állapot változatlan marad.

Ha a rendszerünk *több különböző fajta részecskét* is tartalmaz, akkor az állapot az azonos, nem megkülönböztethető részecskék felcserélésére határozott szimmetriát mutat, azaz a fermionok ese-

tében antiszimmetrikus a bozonok esetében szimmetrikus lesz a szimmetrizálási posztulátumnak megfelelően. Két különböző fajta részecske felcserélése esetén viszont nem rendelkezik ezzel a szimmetria tulajdonsággal.

Azt, hogy pontosan melyek azok a részecskék amelyek bozon-ként vagy fermionként viselkednek további posztulátumban határozzuk meg.

A rendelkezésre álló kísérleti tapasztalatok szerint a feles spinű részecskék fermionok, az egész spinűek bozonok.

Megjegyezzük hogy a relativisztikus kvantumtérelmélet keretein belül ez a posztulátum levezethető (Pauli W., Phys. Rev. **58**, 716, 1940), de a hagyományos kvantummechanika keretein belül ez újabb, kísérleteken alapuló „posztulátum”.

Megmaradó mennyiségek, kvantumszámok

A Hamilton operátor központi szerepet játszik a sokrészecske rendszerek tárgyalásában. Ennek egyik oka, hogy a Hamilton operátor a rendszer teljes energia operátora, a sajátértékeinek meghatározása lehetőséget ad a különböző anyagok spekroszkópiái tulajdonságainak előrejelzésére. Másrészt a Hamilton operátor szerepel a Schrödinger egyenletben, így meghatározza a rendszer időfejlődését is. A Hamilton operátorhoz kötődnek az állapotok jellemzésére használt megmaradó mennyiségek, az ún. ‘jó kvantumszámok’ is.

Legyen a rendszer Hamilton operátora $\hat{H}$ és legyen $\hat{O}$ egy fizikai mennyiség operátora, ami nem függ explicit módon az időtől. Legyen $\Psi(t)$ a rendszer tetszőleges állapota. Vizsgáljuk meg az $\hat{O}$ várhatóértékének időbeli változását a $\Psi(t)$ állapotban

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle &= \overbrace{\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \right| \hat{O} | \Psi(t) \rangle}^{\frac{i}{\hbar} \langle \Psi(t) | \hat{H} \hat{O} | \Psi(t) \rangle} + \overbrace{\left\langle \Psi(t) \right| \hat{O} \left| \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \right\rangle}^{\langle \Psi(t) | \hat{O} | -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi(t) \rangle} + \overbrace{\left\langle \Psi(t) \right| \frac{\partial}{\partial t} \hat{O} | \Psi(t) \rangle}^{=0} = \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi(t) | \hat{H} \hat{O} - \hat{O} \hat{H} | \Psi(t) \rangle \end{aligned}$$

Ez a derivált tetszőleges állapotban eltűnik, ha $\hat{H} \hat{O} - \hat{O} \hat{H} = [\hat{H}, \hat{O}] = 0$. Azaz a Hamilton operátorral felcserélhető fizikai mennyiségek várható értéke időben állandó. Ezek az ún. megmaradó mennyiségek, amelyekből alkotott teljes rendszert az állapotok azonosítására használjuk.

Szabad atomok és molekulák Schrödinger egyenlete

Tekintsünk egy kvantummechanikai rendszert amely N_n magból és N_e elektronból áll. Koordinátáikat jelölje rendre $\mathbf{R}_a$, $a = 1, \dots, N_n$ és $\mathbf{r}_i$, $i = 1, \dots, N_e$. Külső erők hiányában a rendszer nem-relativisztikus Hamilton operátora

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}^B, \quad (1.16)$$

$\hat{T}_e$ az elektron kinetikai energia:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \quad (1.17)$$

m az elektron tömeg, $\mathbf{p}_i$ az i -edik elektron impulzus operátora. Az utolsó kifejezést az elektron kinetikai energia koordináta reprezentációs alakja.

$\hat{T}_n$ a magok kinetiai energia operátora

$$\hat{T}_n = \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\Delta_a}{m_a}, \quad (1.18)$$

m_a az a -adik mag tömege, $\mathbf{p}_a$ az a -adik atommag impulzus operátora..

$\hat{V}^B$ a rendszer részecskéi közötti kölcsönhatás operátora

$$\hat{V}^B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j=1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a<b=1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (1.19)$$

Atomi egységek

Az imént felírt Hamilton operátorban számos konstans szerepel. Az írásmód egyszerűsítése miatt bevezetjük az ún. atomi egységeket, amelyeket úgy definiálunk, hogy a Hamilton operátorban szereplő $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, $\hbar$, m konstansok mérőszáma 1 legyen. Ebben a mértékegység rendszerben a hosszúság egysége a bohr

$$1\text{bohr} = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529177249 \times 10^{-10} \text{méter}, \quad (1.20)$$

az energia egysége

$$1\text{hartree} = \frac{e^2}{a_0^2} = 27.2113961 \text{ eV} = 4.3597482 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad (1.21)$$

ahol a_0 az ún. Bohr sugár ($a_0 = 0.529177249 \times 10^{-10} \text{ m}$).

A tömeg egysége az elektron tömege

$$1 \text{ atomi tömegegység} = 9.1093897 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

A Hamilton operátor atomi egységekben

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\Delta_a}{m_a} + \sum_{i<j=1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{a<b=1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (1.22)$$

2 Az atommagok és elektronok mozgásának szétválasztása

Tudjuk, hogy a kvantummechanikai sokrészecske probléma - a klasszikus mechanikaihoz hasonlóan - néhány egyszerű esettől eltekintve nem megoldható. Az atomi és molekuláris rendszerek kvantummechanikai leírása ezért közelítő módszerek alkalmazását jelenti. Bonyolultabb rendszerek esetén azonban a közelítő módszerek alkalmazása is komoly nehézségekbe ütközik. Az első széleskörűen alkalmazott közelítés az atommagok és elektronok mozgásának szétválasztása. Ez a szétválasztás azon alapul, hogy a magok jóval lassabban mozognak a rájuk ható elektromágneses tér hatására mint az elektronok. Ennek az az oka, hogy a magok tömege három nagyságrenddel nagyobb mint az elektronoké (a proton tömege 1836-szorosa az elektron tömegének). A nagy tömegkülönbség azzal a következménnyel jár, hogy az elektronok nagyon gyorsan követik a magkonfiguráció változását. Az alábbiakban matematikai formába öntjük az iménti állításunkat.

Bontsuk a teljes Hamilton operátort két részre

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n,$$

ahol

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}^B$$

az ún. elektron Hamilton operátor. Célunk a teljes Hamilton operátor sajátérték problémájának

$$\hat{H} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

közelítő megoldása. $\mathbf{R}$ az összes mag, $\mathbf{r}$ az összes elektron koordinátáit jelöli. Oldjuk meg az elektron Hamilton operátor sajátérték problémáját egy tetszőleges, de rögzített magkonfigurációra

$$\hat{H}_e \Psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_\lambda \Psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}).$$

Az így kapott állapotfüggvényben a magkoordináták paraméterként szerepelnek. A kapott állapotok bázist alkotnak a rögzített magok terében mozgó elektronok állapotterén, így a $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ állapot a tetszőleges rögzített $\mathbf{R}$ magkonfiguráció esetében kifejezhető ezen a bázison:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Feltéve, hogy ezt a sorfejtést minden $\mathbf{R}$ magkonfigurációra elvégezzük megkapjuk a magok mozgását leíró $\chi_{\lambda}(\mathbf{R})$ függvényeket és így a teljes hullámfüggvényt is. A $\chi_{\lambda}(\mathbf{R})$ meghatározásához helyettesítsük be a teljes hullámfüggvény iménti kifejtését (2.2) a teljes Hamilton operátor sajátérték egyenletébe (2.1)

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \left\{ \hat{H}_e + \hat{T}_n \right\} \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \\ &= \sum_{\lambda} \left\{ \hat{T}_n \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) E_{\lambda} \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} = \end{aligned}$$

- A mag kinetikai energia operátora, amint azt már láttuk

$$\hat{T}_n = - \sum_a \frac{\nabla_a^2}{2m_a}$$

számoljuk ki a ∇_a^2 hatását a $\chi_\lambda(\mathbf{R}) \Psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ szorzatra

$$\begin{aligned} \nabla_a^2 (\chi \Psi) &= \nabla_a \nabla_a (\chi \Psi) = \nabla_a \{ (\nabla_a \chi) \Psi + \chi (\nabla_a \Psi) \} = \\ &= (\Delta_a \chi) \Psi + 2 (\nabla_a \chi) (\nabla_a \Psi) + \chi (\Delta_a \Psi) \end{aligned}$$

Az iménti számolást folytatva

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \sum_\lambda \chi_\lambda(\mathbf{R}) \Psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_\lambda \left[- \sum_a \frac{1}{2m_a} (\Psi_\lambda \Delta_a \chi_\lambda + 2 (\nabla_a \chi_\lambda) (\nabla_a \Psi_\lambda) + \chi_\lambda (\Delta_a \Psi_\lambda)) \right] + \\ &\quad \sum_\lambda E_\lambda \chi_\lambda(\mathbf{R}) \Psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \end{aligned}$$

Szorozzuk meg az egyenlet mindkét oldalát $\Psi_\kappa^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ -rel és integráljunk az elektron koordinátákra

$$\mathcal{E} \chi_\kappa = \sum_a -\frac{1}{2m_a} \Delta_a \chi_\kappa + E_\kappa \chi_\kappa + \sum_\lambda \underbrace{\left[\sum_a -\frac{1}{2m_a} \{ 2 \langle \Psi_\kappa | \nabla_a | \Psi_\lambda \rangle \nabla_a + \langle \Psi_\kappa | \Delta_a | \Psi_\lambda \rangle \} \right]}_{B_{\kappa\lambda}} \chi_\lambda.$$

A kapcsos zárójellel jelölt tagokra bevezetjük a $B_{\kappa\lambda}$ elnevezést, amivel az

$$\mathcal{E} \chi_\kappa = \hat{T}_n \chi_\kappa + E_\kappa \chi_\kappa + \sum_\lambda B_{\kappa\lambda} \chi_\lambda \quad \kappa = 1, 2, \dots$$

egyenletrendszert kapjuk a magok állapotfüggvényére. Válasszuk külön a $\kappa = \lambda$ tagot a szummából

$$\mathcal{E} \chi_\kappa = \left(\hat{T}_n + E_\kappa + B_{\kappa\kappa} \right) \chi_\kappa + \sum_{\lambda, \lambda \neq \kappa} B_{\kappa\lambda} \chi_\lambda.$$

A jobb oldal utolsó tagja összezsátolja a különböző magfüggvényekre vonatkozó egyenleteket. Ha ezt elhanyagoljuk akkor az egyenletrendszer nem lesz csatolt többé. Ez az ú.n. *adiabatikus közelítés*. A *Born-Oppenheimer közelítésben* a nem diagonális elemek mellett a B diagonális elemeit is elhanyagoljuk. Ebben a közelítésben a mag állapotokra az

$$\mathcal{E} \chi_\kappa(\mathbf{R}) = \left(\hat{T}_n + E_\kappa(\mathbf{R}) \right) \chi_\kappa(\mathbf{R})$$

egyenletet kapjuk, amiben a magkoordináta függő elektron energia játssza a potenciális energia szerepét. A közelítés nem alkalmazható abban az esetben, ha a különböző elektronállapotok energia felületei ($E_\kappa(\mathbf{R})$) közel kerülnek vagy metszik egymást. A Born-Oppenheimer közelítést széleskörűen alkalmazzák a molekula rezgések, kémiai reakciók és az elektromágneses sugárzás által kiváltott molekula átalakulások kvantummechanikai tárgyalásában.

Megjegyzés. Az imént kapott magállapotok tartalmazzák a molekula tömegközéppontjának haladó mozgását valamint a molekula forgó mozgását is. A Born-Oppenheimer közelítés úgy is levezethető, hogy előbb a molekula haladó és forgó mozgását leválasztjuk megfelelő a molekulához rögzített

koordináta rendszerre való áttéréssel.

3 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

$$\hat{H}_{f\ddot{u}ggetlen} = h_0 + \sum_i h(i)$$

alakú lesz, ahol

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

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

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \overbrace{\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)}^{\text{Hartree szorzat}} \quad (3.1)$$

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

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

Antiszimmetrizált független részecske állapot, Slater determináns

Az (3.1) állapot a független részecske Hamilton operátor sajátállapota de nem elégíti ki a szimmetrizálási posztulátumot. Amint azt már láttuk az 1. fejezetben, az antiszimmetrizáló operátor segítségével a Hartree szorzatból kiprojektálhatjuk a megfelelő antiszimmetrikus komponenst.

$$\hat{A}_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha} [\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)],$$

ami éppen a determináns definíciója azaz

$$\hat{A}_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

az ilyen módon előállított hullámfüggvényt hívjuk *Slater determinánsnak*. A Slater determináns kifejtésében szereplő valamennyi szorzat és így a Slater determináns maga is sajátállapota a $\hat{H}_{\text{független}}$ Hamilton operátornak.

Abban az esetben, ha a determinánsban két függvény megegyezne a determináns eltűnne. Ebből következik, hogy *független részecske közelítés, vagy szigorúan független részecskék esetén egy kvantummechanikai rendszeren belül nem lehet két azonos fermion (pl. két elektron) ugyanabban az egyrészecske kvantumállapotban*. Ezt szokás **Pauli elvnek** nevezni, ami azonban - mint látjuk - valójában nem új elv, hanem az antiszimmetrizálási posztulátum következménye.

Megjegyzés:

Abban az esetben ha a Slater determinánsban szereplő függvények ortogonálisak és normáltak, az iménti definícióval adott hullámfüggvény normája $1/N!$ lesz. Ha egységre normált hullámfüggvényt akarunk előállítani a prefaktort $1/\sqrt{N!}$ -ra kell cserélni.

Hartree-Fock közelítés

Az előző részben bevezettük a független részecske közelítést, láttuk, hogy független fermion rendszerre a Hamilton operátor sajátállapotai Slater determináns alakban kereshetők. *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 rendszerünk hullámfüggvénye ortonormált egyrészecske függvényekből felépített Slater determináns,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)). \quad (3.2)$$

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

Az energia funkcionál

$$E[\Psi] = E(\psi_1(\mathbf{x}_1), \psi_2(\mathbf{x}_2), \dots, \psi_N(\mathbf{x}_N)) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.3)$$

ennek első variációja:

$$\delta E = E(\psi_1 + \delta\psi_1, \psi_2 + \delta\psi_2, \dots, \psi_N + \delta\psi_N) - E(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \quad (3.4)$$

azon tagjaiból áll amelyek a $\delta\psi$ -kben elsőrendűek.

A Hamilton operátor Slater determináns alakú állapotban számolt várható értéke,

$$\begin{aligned} E[\Psi] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= h_0 + \sum_{i=1}^N \underbrace{\int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) h_1(\mathbf{x}_1) \psi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1}_{\langle i|h_1|i \rangle} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \underbrace{\int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1-P_{12}}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2}_{\langle ij|\frac{1-P_{12}}{r_{12}}|ij \rangle = \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle = \langle ij||ij \rangle} \\ &= h_0 + \sum_{i=1}^N \langle i|h_1|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle ij||ij \rangle - \langle ij||ji \rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Itt felhasználtuk a egy és kételektron operátorok Slater determinánsok közötti mátrixelemeinek számítására vonatkozó Slater-Condon szabályokat (lsd. Appendix). A funkcionál variálását a

$$\langle i|j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (3.6)$$

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

$$\langle j|i \rangle = \langle i|j \rangle^* = \delta_{ij}^* = \delta_{ij}. \quad (3.7)$$

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

$$\mathcal{E}[\Psi] = E[\Psi] - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} (\langle i|j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.8)$$

szabad variálását végezzük. (3.7) miatt az $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$, azaz a a Lagrange multiplikátorokból felépített mátrix hermitikus.

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

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

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

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:

$$\delta \mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \langle \delta i | h_1 | i \rangle + \sum_{i,j=1}^N (\langle \delta i j | i j \rangle - \langle \delta i j | j i \rangle) - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} \langle \delta i | j \rangle + c.c. \quad (3.9)$$

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 változótól.

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

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

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

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

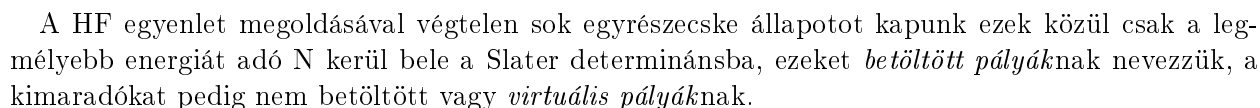
egyenleteket kapjuk. A második egyenletet i -vel egyszerűsítve és a két egyenletet összeadva és kihasználva, hogy az egyenletnek tetszőleges $\langle \delta i(1) \rangle$ -re teljesülni kell, a következőt kapjuk

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 potenciál*nak 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

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 vátozatlanul hagyja ($\hat{f}$ invariáns altere). Az invariáns altér kiválasztására a legegyszerűbb módszer, ha megkeressük $\hat{f}$ sajátállapotait, azaz megoldjuk a

sajátérték egyenletet és a sajátállapotok közül kiválasztunk N darabot. Ezek illetve ezek tetszőleges unitér transzformáltja kielégíti az eredeti egyenletünket. A (3.10) egyenletet kanonikus *Hartree-Fock* (HF) egyenletnek nevezzük.

Mivel az $\hat{f}$ Fock operátor maga is függ a meghatározni kívánt egyrészecske állapotoktól a (3.10) 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 *önkon-*
zisztens tér vagy az angol rövidítés alapján SCF (Self Consistent Field) módszernek nevezzük. Az eljárást az alábbi ábrán szemléltetjük.



A HF egyenlet megoldásainak tulajdonságai. A Koopmans tétel

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

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

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

Ezekkel az állapotokkal a Slater determináns

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

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

$$- \langle k | \left[h_1 + \sum_{i=1}^N \left\langle i | r_{12}^{-1} (1 - \hat{P}_{12}) | i \right\rangle_2 \right] | k \rangle = \varepsilon_k, \quad (3.11)$$

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 energiának -1-szeresével egyenlő

$$I = -\varepsilon_k$$

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

$$A = \varepsilon_a, \quad (3.12)$$

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

Nyílt és zárthéjú rendszerek

UHF módszer

Spinpálya, térpálya

A HF egyenlet levezetésénél $\psi(\mathbf{x})$ általános spinpályákat használtunk. Ezek olyan egyelektron állapotok, amelyek alakja $\psi(\mathbf{x}) = |\varphi^\alpha(\mathbf{r})\rangle |\alpha(\omega)\rangle + |\varphi^\beta(\mathbf{r})\rangle |\beta(\omega)\rangle$, ahol $\mathbf{r}$ az elektron tér és ω a spinváltozója, az $\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$ spinsajátállapotok (*spinfüggvények*), $\varphi(\mathbf{r})$ pedig az úgynevezett *térpálya*. Az általános spinpályák helyett rendszerint az egyrészezske spin z komponenséhez tartozó sajátállapotokat választunk:

$$|\psi(\mathbf{x})\rangle = |\varphi^\sigma(\mathbf{r})\rangle |\sigma(\omega)\rangle \quad (3.13)$$

ahol a $\sigma(\omega)$ a $\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$ spinfüggvények valamelyike. Ezeket *spinpályáknak* nevezzük

Megszorítás nélküli HF egyenlet

Legyen a molekulánkban N_α alfa és N_β béta spinű elektron ($N_\alpha + N_\beta = N$). Építsük fel a Slater determinánsunkat (3.13) alakú egyrészezske állapotokból:

$$|\Psi\rangle_{UHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left(\varphi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1), \dots, \varphi_{N_\alpha}^\alpha(\mathbf{r}_{N_\alpha}) \alpha(\omega_{N_\alpha}), \right. \\ \left. \varphi_{N_\alpha+1}^\beta(\mathbf{r}_{N_\alpha+1}) \beta(\omega_{N_\alpha+1}), \dots, \varphi_{N_\alpha+N_\beta}^\beta(\mathbf{r}_{N_\alpha+N_\beta}) \beta(\omega_{N_\alpha+N_\beta}) \right).$$

A fenti Slater determinánssal kapott kanonikus HF egyenleteket tovább egyszerűsíthetjük a spinváltozókat tartalmazó integrálások elvégzésével. Tekintsünk először egy $|\psi_i(\mathbf{x})\rangle = |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r})\rangle |\alpha(\omega)\rangle$ alakú spinpályát. Az előző fejezetben láttuk, hogy a HF egyenlet alakja

$$\hat{f}(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) |\psi_i(\mathbf{x})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\mathbf{x})\rangle,$$

ahol

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

Ide behelyettesítve a spinpálya iménti alakját (3.13), a következőt kapjuk:

$$\left[h_1(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \right\rangle_2 \right. \\ + \sum_{j=N_\alpha+1}^{N_\alpha+N_\beta} \left\langle \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \right\rangle_2 - \\ \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \right\rangle_2 - \\ \left. \sum_{j=N_\alpha+1}^{N_\alpha+N_\beta} \left\langle \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \right| \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \right\rangle_2 \right] |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1)\rangle = \varepsilon_i^\alpha |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1)\rangle$$

Az egyenlet első két sorában az ω_2 változó kiintegrálva, az $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ összefüggéseket felhasználva csak térfüggvényeket tartalmazó kifejezést kapunk. A harmadik sorban lévő taggal hasonlóan járhatunk el miután a $\varphi_j^\alpha \alpha \iff \varphi_i^\alpha \alpha$ cserét elvégeztük. Az utolsó sorban lévő kifejezés

esetében a $\hat{P}_{12}$ operátor alkalmazása után egy alfa spinfüggvény jelenik meg az integrálban. Mivel $\langle \beta | \alpha \rangle = 0$, ez a tag eltűnik. A kapott egyenlet:

$$\left[h_1(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 + \sum_{j=N_\alpha+1}^{N_\alpha+N_\beta} \left\langle \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 - \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 \right] |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1)\rangle = \varepsilon_i^\alpha |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1)\rangle$$

alakú lesz, ahol az alsó indexbe írt kettes most már csak az $\mathbf{r}_2$ térváltozóra való integrálást jelöli. Szorozzuk meg az egyenletünk mindkét oldalát balról $\langle \alpha(\omega_1) |$ -gyel. A

$$\left[h_1(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 + \sum_{j=N_\alpha+1}^{N_\alpha+N_\beta} \left\langle \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 - \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 \right] |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1)\rangle = \varepsilon_i^\alpha |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (3.14)$$

egyenletet kapjuk a $|\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1)\rangle$ térfüggvényekre.

Egy $|\psi_i(\mathbf{x})\rangle = |\varphi_i^\beta(\mathbf{r})\rangle |\beta(\omega)\rangle$ ($i = N_\alpha + 1, \dots, N_\alpha + N_\beta$) spinpályából kiindulva a

$$\left[h_1(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 + \sum_{j=N_\alpha+1}^{N_\alpha+N_\beta} \left\langle \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 - \sum_{j=N_\alpha+1}^{N_\alpha+N_\beta} \left\langle \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \right| \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 \right] |\varphi_i^\beta(\mathbf{r}_1)\rangle = \varepsilon_i^\beta |\varphi_i^\beta(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (3.15)$$

egyenletet kapjuk. A $|\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1)\rangle$ és $|\varphi_i^\beta(\mathbf{r}_1)\rangle$ térfüggvényekre két különböző egyenletet kaptunk. A különbség a kicserélődési tag alakjában van. Jelöljük a (3.14), (3.15) egyenletek szögletes zárójeleiben lévő Fock operátorokat rendre $\hat{f}^\alpha, \hat{f}^\beta$ -val.

Így a két egyenlet

$$\begin{aligned} \hat{f}^\alpha |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1)\rangle &= \varepsilon_i^\alpha |\varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1)\rangle \\ \hat{f}^\beta |\varphi_i^\beta(\mathbf{r}_1)\rangle &= \varepsilon_i^\beta |\varphi_i^\beta(\mathbf{r}_1)\rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

alakú lesz. Mindkét Fock operátor függ az α és β spinhez tartozó térpályáktól is, ezért ezek a csatolt egyenletek szimultán SCF eljárással oldhatók meg. Azaz először kiindulunk valamilyen kezdeti térpályákból ezek segítségével megoldjuk mindkét egyenletet, a kapott térpályákkal újra felépítjük a $\hat{f}^\alpha, \hat{f}^\beta$ operátorokat, újra megoldjuk az egyenleteket és az eljárást addig ismétljük míg a két egymást követő iterációban kapott sajátfüggvények és sajátértékek már elegendően közel vannak egymáshoz.

A most felírt egyenleteket megszorítás nélküli HF, vagy az angol elnevezésük (*Unrestricted HF*) alapján UHF egyenleteknek nevezzük.

Megjegyzés:

- Az UHF egyenlet megoldásaként kapott determináns hullámfüggvény sajátfüggvénye a molekula teljes spinjének a z-komponensének (S_z) mégpedig nem feltétlenül a 0 sajátértékhez tartozó. Ebből adódik, hogy ez a módszer alkalmas nem 0 összspinű rendszerek tárgyalására
- $|\Psi\rangle_{UHF}$ általában nem sajátfüggvénye az $\mathbf{S}^2$ -nek
- Az UHF módszert gyakran DODS-nek is nevezik, ami az angol Different Orbital for Different Spin kifejezésből ered.
- Az UHF egyenletek megoldásakor kapott sajátállapotokat atom vagy *molekulapályáknak* nevezzük.

RHF módszer

Az imént tárgyalt UHF módszer speciális esete a megszorításos HF módszer (, aminek az elnevezése az angol Restricted HF-ből származik). Vegyük az UHF egyenleteknek azt a speciális esetét, amikor $N_\alpha = N_\beta = \mathcal{N}$, azaz az alfa és béta spinű elektronok száma megegyezik. Ez egyben azt is jelenti, hogy a molekula páros számú elektront tartalmaz, mivel $N = 2\mathcal{N}$. Legyen továbbá

$$|\varphi_i^\alpha(\mathbf{r})\rangle = |\varphi_{\mathcal{N}+i}^\beta(\mathbf{r})\rangle \quad i = 1 \dots \mathcal{N},$$

ami azt jelenti, hogy minden térpálya kétszeresen van betöltve α és β spinű elektronnal. Ebben az esetben a két UHF egyenlet (3.16) megegyezik és így elegendő az egyiket megoldani. Ezt az egyenletet megszorításos HF egyenletnek nevezzük.

Megjegyzés:

- Az RHF egyenlet megoldásaként kapott determináns hullámfüggvény $|\Psi\rangle_{RHF}$ sajátfüggvénye a molekula teljes spinjének a z-komponensének (S_z) mégpedig a 0 sajátértékhez tartozó.
- $|\Psi\rangle_{RHF}$ sajátfüggvénye az $\mathbf{S}^2$ -nek, 0 sajátértékkel.
- A 'megszorításos' elnevezés onnan adódik, hogy megköveteljük, hogy minden térpálya kétszeresen legyen betöltve. A 'megszorítás nélküli' elnevezés arra utal, hogy az UHF módszerben ezt a kényszert nem alkalmazzuk.

Véges bázis bevezetése: A Hartree-Fock-Roothaan-Hall egyenlet

Amint azt láttuk a spinfüggés leválasztása után a HF egyenlet

$$\hat{f}^\sigma |\varphi_i^\sigma(\mathbf{r}_1)\rangle = \varepsilon_i^\sigma |\varphi_i^\sigma(\mathbf{r}_1)\rangle \quad \sigma = \alpha, \beta$$

alakú. Ez egy integro-differenciálegyenlet RHF esetben illetve két csatolt egyenletből álló egyenletrendszer UHF esetben, ami numerikus módszerekkel megoldható egyszerűbb rendszerekre, de nagyobb molekulákra nem. C.C. J. Roothaan (1951) véges bázis bevezetésével algebrai sajátérték problémává alakította a feladatot és ezzel nagyobb molekulákra is alkalmazhatóvá tette a HF módszert.

Válasszuk ki az egyrészecske állapotot egy alterét egy véges bázis kijelölésével $\{|\chi_\nu\rangle\}_{\nu=1,2,\dots,K}$, ahol K az alter dimenziója. A bázisról sem az ortogonalitást sem a normáltságot nem tételezzük fel. Fejtsük ki az egyrészecske állapot térfüggő részét ezen a bázison

$$|\varphi_i^\sigma(\mathbf{r}_1)\rangle = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i}^\sigma |\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\rangle \quad i = 1, \dots, K$$

és írjuk be a kifejtést a HF egyenletbe:

$$\hat{f}^\sigma \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i}^\sigma |\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\rangle = \varepsilon_i^\sigma \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i}^\sigma |\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\rangle.$$

Szorozzuk meg mindkét oldalt balról $\langle\chi_\mu|$ -vel

$$\sum_{\nu=1}^K \underbrace{\langle\chi_\mu|\hat{f}^\sigma|\chi_\nu\rangle}_{f_{\mu\nu}^\sigma} c_{\nu i}^\sigma = \varepsilon_i^\sigma \sum_{\nu=1}^K \underbrace{\langle\chi_\mu|\chi_\nu\rangle}_{S_{\mu\nu}} c_{\nu i}^\sigma,$$

ahol az $f_{\mu\nu}^\sigma = \langle\chi_\mu|\hat{f}^\sigma|\chi_\nu\rangle$ a *Fock mátrix* ($\mathbf{f}^\sigma$), $S_{\mu\nu} = \langle\chi_\mu|\chi_\nu\rangle$ az *átfedési mátrix* ($\mathbf{S}$) eleme.

Ezzel az egyenlet

$$\mathbf{f}^\sigma \underline{c}_i^\sigma = \varepsilon_i^\sigma \mathbf{S} \underline{c}_i^\sigma \quad i = 1, 2, \dots, K$$

alakú lesz, ahol $\underline{c}_i^\sigma$ a kifejtési együtthatókat tartalmazó vektor. Szokásos ezeket az együtthatókat egy $\mathbf{c}^\sigma$ mátrixba foglalni, amelynek oszlopaiban vannak a különböző $\underline{c}_i^\sigma$ -k, amivel

$$\mathbf{f}^\sigma \mathbf{c}^\sigma = \varepsilon^\sigma \mathbf{S} \mathbf{c}^\sigma, \quad \sigma = \alpha, \beta, \quad (3.17)$$

ahol ε^σ diagonális mátrix

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1^\sigma & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2^\sigma & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K^\sigma \end{bmatrix}.$$

Ezek az egyenleteket szokás *Pople-Nesbet egyenletek*nek is nevezni.

Felhasználva a Fock operátor korábbi

$$\begin{aligned} \hat{f}^\sigma = h_1(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 + \sum_{j=N_\alpha+1}^{N_\alpha+N_\beta} \left\langle \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\beta(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 - \\ \sum_{j=1} \left\langle \varphi_j^\sigma(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \right| \varphi_j^\sigma(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 \quad \sigma = \alpha, \beta \end{aligned}$$

alakját felírhatjuk a Fock mátrix elemeit.

Az első tag mátrixeleme

$$\langle \chi_\mu | h_1 | \chi_\nu \rangle,$$

a másodiké

$$\begin{aligned} \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) | \left\{ \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left\langle \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 \right\} | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle \chi_\mu | \left\{ \sum_{j=1}^{N_\alpha} \sum_{\lambda, \kappa=1}^K c_{\lambda j}^{\alpha*} c_{\kappa j}^\alpha \left\langle \chi_\lambda(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_\kappa(\mathbf{r}_2) \right\rangle_2 \right\} | \chi_\nu \rangle = \\ \sum_{\lambda, \kappa=1}^K \sum_{j=1}^{N_\alpha} c_{\lambda j}^{\alpha*} c_{\kappa j}^\alpha \left\langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\lambda(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\kappa(\mathbf{r}_2) \right\rangle = \sum_{\lambda, \kappa=1}^K \sum_{j=1}^{N_\alpha} c_{\lambda j}^{\alpha*} c_{\kappa j}^\alpha \langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle, \end{aligned}$$

a további tagok mátrixelemei hasonlóan számolhatók. Ezt felhasználva a Fock mátrix elemei:

$$\begin{aligned} f_{\mu\nu}^\alpha = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{\kappa, \lambda=1}^K \left\{ \sum_{i=1}^{N_\alpha} c_{\kappa i}^\alpha c_{\lambda i}^{\alpha*} [\langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle - \langle \mu\lambda | \kappa\nu \rangle] + \sum_{i=1}^{N_\beta} c_{\kappa i}^\beta c_{\lambda i}^{\beta*} \langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle \right\} \\ f_{\mu\nu}^\beta = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{\kappa, \lambda=1}^K \left\{ \sum_{i=1}^{N_\beta} c_{\kappa i}^\beta c_{\lambda i}^{\beta*} [\langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle - \langle \mu\lambda | \kappa\nu \rangle] + \sum_{i=1}^{N_\alpha} c_{\kappa i}^\alpha c_{\lambda i}^{\alpha*} \langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle \right\}. \end{aligned}$$

Vezessük be a

$$P_{\kappa\lambda}^\alpha = \sum_{i=1}^{N_\alpha} c_{\kappa i}^\alpha c_{\lambda i}^{\alpha*}, \quad P_{\kappa\lambda}^\beta = \sum_{i=1}^{N_\beta} c_{\kappa i}^\beta c_{\lambda i}^{\beta*}$$

jelöléseket. A $\mathbf{P}^\alpha$, $\mathbf{P}^\beta$ az ú.n. töltéssűrűség-kötésrend mátrix. Így a Fock mátrix elemei

$$\begin{aligned} f_{\mu\nu}^\alpha = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{\kappa, \lambda=1}^K \left\{ P_{\kappa\lambda}^\alpha [\langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle - \langle \mu\lambda | \kappa\nu \rangle] + P_{\kappa\lambda}^\beta \langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle \right\} \\ f_{\mu\nu}^\beta = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{\kappa, \lambda=1}^K \left\{ P_{\kappa\lambda}^\beta [\langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle - \langle \mu\lambda | \kappa\nu \rangle] + P_{\kappa\lambda}^\alpha \langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle \right\} \end{aligned}$$

alakúak lesznek. Megfigyelhetjük, hogy a Fock mátrix függ a meghatározandó kifejtési együtthatóktól. Ezek az egyenletek is iteratív módon oldhatók meg. A kiinduló egyrészecske függvények megadása itt a kiinduló kifejtési együtthatók megadását jelenti. Az iterációk során kapott újabb együtthatók segítségével mindig újabb Fock mátrixok építhetünk fel mindaddig, amíg az egymást követő lépésekben kapott értékek elegendően közel kerülnek egymáshoz.

RHF esetben a két Fock operátor megegyezik, a mátrixelemek a következő alakúak lesznek:

$$f_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{\kappa, \lambda=1}^K \{P_{\kappa\lambda} [2 \langle \mu\lambda | \nu\kappa \rangle - \langle \mu\lambda | \kappa\nu \rangle]\},$$

a HF egyenlet pedig

$$\mathbf{f}\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{c}. \quad (3.18)$$

Ezt az egyenletet *Hartree-Fock-Roothaan-Hall egyenlet*nek nevezzük.

A véges bázis bevezetésével kapott egyenleteink általánosított sajátérték egyenletek, ha $S_{\nu\mu} \neq \delta_{\nu\mu}$, ami azt jelenti, hogy a bázis nem ortonormált. A $\{|\chi_\nu\rangle\}_{\nu=1,2,\dots,K}$ bázis mindig ortonormálttá tehető egy megfelelő $\mathbf{A}$ transzformáció segítségével

$$|\chi'_\nu\rangle = \sum_{\mu} A_{\mu\nu} |\chi_\mu\rangle \quad \langle \chi'_\nu | \chi'_\mu \rangle = \delta_{\nu\mu} \quad \mu, \nu = 1, 2, \dots, K.$$

Az ortonormáltsági feltételből:

$$\delta_{\mu\nu} = \langle \chi'_\mu | \chi'_\nu \rangle = \sum_{\lambda} A_{\mu\kappa}^* A_{\lambda\nu} \langle \chi_\kappa | \chi_\lambda \rangle$$

amit írhatunk $\mathbf{A}^+ \mathbf{S} \mathbf{A} = \mathbf{1}$ alakba is. Az $\mathbf{A}$ megválasztása nem egyértelmű. Egy lehetséges eljárás a *Löwdin féle szimmetrikus ortogonalizáció*, ahol $\mathbf{A} = \mathbf{S}^{-1/2}$. Mivel $\mathbf{S}^{-1/2}$ önadjungált $(\mathbf{S}^{-1/2})^+ = \mathbf{S}^{-1/2}$, azaz az így választott $\mathbf{A}$ kielégíti az iménti feltételt $(\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{1})$.

Keressük meg a (3.18) egyenletek alakját az $\mathbf{A}$ segítségével kapott ortogonális bázisban. Az új bázisban a molekulapályák kifejtési együtthatói

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\nu=1}^K c'_{\nu i} |\chi'_\nu\rangle$$

ezt az $\mathbf{A}$ segítségével az eredeti bázisra visszaírva

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K c'_{\nu i} A_{\mu\nu} |\chi_\mu\rangle.$$

Másrészt az eredeti bázisban

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} |\chi_\mu\rangle.$$

Az utóbbi két kifejezésből

$$c_{\mu i} = \sum_{\nu=1}^K A_{\mu\nu} c'_{\nu i},$$

ami a korábban már használt jelöléssel $\underline{c}_i = \mathbf{A} \underline{c}'_i$ vagy $\mathbf{c} = \mathbf{A} \mathbf{c}'$. Ez a Löwdin ortogonalizáció esetén: $\mathbf{c} = \mathbf{A} \mathbf{c}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{c}'$ alakú lesz, amit beírva a HFR egyenletbe

$$\mathbf{f} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{c}' = \varepsilon \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{c}'$$

majd mindkét oldalt $\mathbf{S}^{-1/2}$ -gyel szorozva

$$\underbrace{\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{f} \mathbf{S}^{-1/2}}_{\mathbf{f}'} \mathbf{c}' = \varepsilon \underbrace{\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2}}_{\mathbf{1}} \mathbf{c}'$$

a $\mathbf{f}' \mathbf{c}' = \varepsilon \mathbf{c}'$ valódi mátrix sajátérték problémát kapjuk. A bázis ortogonalizációjával a Pople-Nesbet egyenletek is valódi sajátérték egyenletté alakíthatók.

$$\mathbf{f}'^\sigma \mathbf{c}'^\sigma = \varepsilon^\sigma \mathbf{c}'^\sigma, \quad \sigma = \alpha, \beta$$

LCAO-MO

A Hartree-Fock-Roothaan egyenletet a HF egyenletből úgy kaptuk hogy az egyrészecske állapotot megkötöttük egy véges alterére. Az egyelektron függvények véges alterének kiválasztása közelítés. A kapott eredmények minősége erősen függ ettől a választástól. Egy molekula leírásához az egyrészecske függvényeknek azt az alterét választjuk ki, amit a molekulát felépítő atomok egyrészecske függvényei feszítenek ki. Ez az ún. LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) módszer. Mivel valódi atomi egyrészecske pályákat nehéz volna használni, ezért olyan függvényeket alkalmazunk, amelyek jellegükben hasonlítanak hozzájuk. A főként a korai számolásokban voltak használatosak a Slater függvények (napjainkban újra azok), amelyek alakja láthatóan hasonlít a hidrogén megoldásokra:

$$\chi(\mathbf{r}) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

ahol N normáló faktor, r, θ, φ gömbi polárkoordináták n, l, m pedig kvantumszámok.

A leginkább elterjedt bázisfüggvény típus a köbös harmonikusokkal szorzott Gauss függvényekből áll:

$$\chi(\mathbf{r}) = (x - C)^l (y - R_y)^m (z - R_z)^n e^{-\zeta_i (\mathbf{r} - \mathbf{R})^2},$$

ahol l, m, n nem negatív egészek, $\mathbf{R} = (R_x, R_y, R_z)$ a Gauss függvény középpontja (rendszerint valamelyik atom helye). A megfelelő exponenseket atomi számolások segítségével választják ki.

A Gauss és Slater függvények összehasonlítása

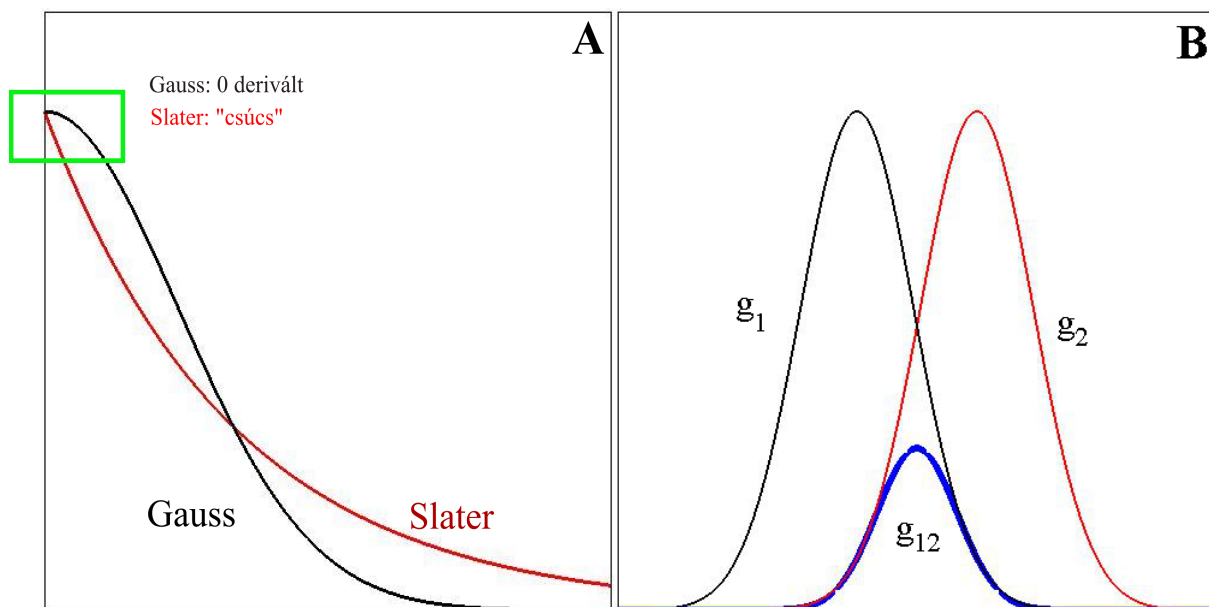
Amint az a 3.1.A ábrán látható a Gauss típusú bázisfüggvények lényegesen eltérő sajátságokat mutatnak a Slater típusúaktól mind az atommag közelében ($r \approx 0$) mind az atomtól távoli tartományokban (nagy r). Az atommag helyén a Gauss függvény deriváltja zéró míg a Slateré az exponens által meghatározott nem nulla érték. A magtól távolodva a Gauss függvény jóval gyorsabban lecseng mint a Slater.

Miért használunk mégis Gauss függvényeket?

- Két Gauss függvény szorzata is Gauss függvény, ami jelentősen egyszerűsíti elsősorban a két-elektron integrálok számítását. Példaként két s típusú ($l = m = n = 0$) Gauss függvény ($g_1(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ és $g_2(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$) szorzatából kapott Gauss függvény (3.1.B) a következő:

$$g_1(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_1) g_2(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_2) = e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)^2} e^{-\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)^2} = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)^2} e^{-(\alpha+\beta)(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{12})^2}$$

$$\mathbf{R}_P = \frac{\alpha \mathbf{R}_1 + \beta \mathbf{R}_2}{\alpha + \beta}$$



3.1. ábra. **A)** Két ugyanolyan exponensű Gauss és Slater függvény **B)** Két s-típusú Gauss függvény szorzata

- Minden integrál kiszámolható analitikusan vagy visszavezethető egy numerikusan könnyen számolható integrálra

$$F_m(W) = \int_0^1 t^{2m} e^{-Wt^2} dt$$

- A Slater és Gauss függvények közötti eltérés részben korrigálható úgy, hogy nem különálló Gauss függvényeket használunk bázisfüggvényként, hanem több különböző exponensű függvény rögzített együtthatójú lineáris kombinációját, az ú.n. kontrahált Gauss függvényeket. Egy ilyen kontrakció kisebb és nagyobb exponensű összetevőket is tartalmaz, amelyek jobban közelítik a Slater függvények viselkedését a magtól távoli illetve közeli tartományokban is.

4 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 mennyire 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 (φ , ψ) kell helyeznünk 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

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

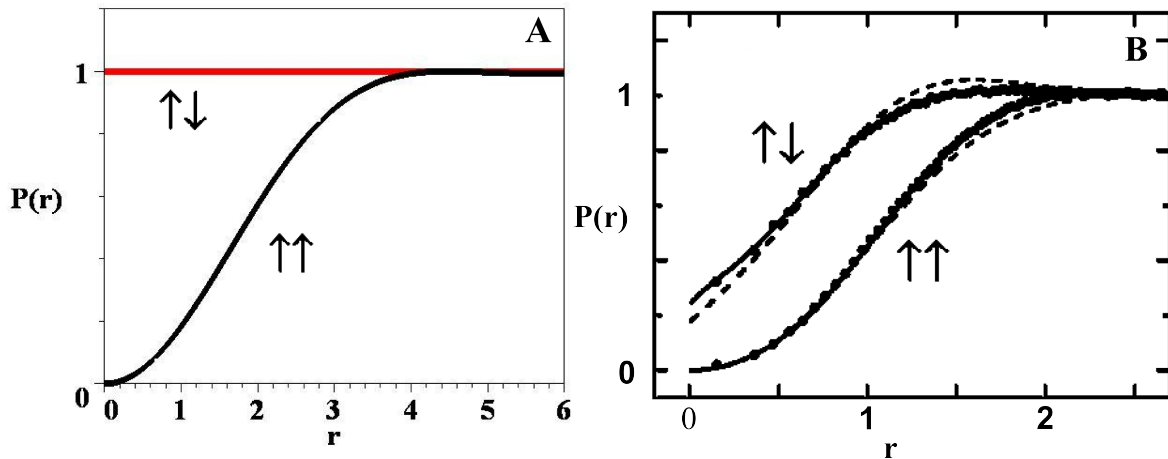
Az azonos helyen való tartózkodás valószínűsége

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

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



4.1. ábra. A szabad (A) és kölcsönható (B) homogén elektrongáz párkorrelációs függvénye

Az iménti gondolatmenet alátámasztására a szabad homogén elektrongáz párkorrelációs függvényét (P) ábrázoltuk a 4.1.A ábrán. A homogenitás miatt a $P = P(r)$, azaz csak az elektrontól mért távolságtól függ. A párkorrelációs függvény az a valószínűségi sűrűség, ami azt adja meg, hogy egy elektrontól r távolságban milyen valószínűséggel találunk elektront. Látható, hogy az iménti gondolatmenetünknek megfelelően, a különböző spinű elektronok nem „érezik” egymás jelentését, míg az azonos spinűek tartózkodási valószínűsége lecsökken egymás közelében.

Kölcsönható elektrongáz esetében a $P(r)$ módosul megjelenik a Coulomb lyuk is, mint az 4.1.B a ábrán látható, amit Gori-Giorgi és munkatársának (Gori-Giorgi P és Sacchetti F., Phys. Rev. B, **61**, 7353, 2000) közleményéből idézünk. Ez az ábra egy a szerzők által kidolgozott modell eredményeit mutatja be egy rögzített elektronsűrűségű rendszerre.

A molekula teljes energiájának és hullámfüggvényének korrekációs 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* nevezzük 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:

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

Hasonló módon a hullámfüggvény elektronkorrelációs korrekciója

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

Az alábbiakban tárgyalt módszerek alkalmasak ezen korrekciók közelítésére.

Többtest perturbációs számítás

Tekintsünk egy N elektronos molekulát, amelynek Hamilton operátora

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{h}(\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta, \alpha\neq\beta} \frac{1}{r_{\alpha\beta}}, \quad (4.1)$$

energia sajátérték egyenlete

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Célunk az alapállapot $|\Psi_0\rangle$ és a hozzá tartozó energia E_0 meghatározása. Próbáljuk alkalmazni a korábban ismertetett Rayleigh-Schrödinger (RS) perturbációs számítást. Az első lépés a teljes Hamilton operátor $\hat{H}$ felosztása perturbálatlan Hamilton operátorra $\hat{H}_0$ és perturbációra $\hat{W}$, ezt nevezzük particionálásnak. A $\hat{H}_0$ sajátértékproblémájának megoldása

$$\hat{H}_0 |\Phi_i\rangle = \mathcal{E}_i |\Phi_i\rangle.$$

Az RS perturbációs számítás alapállapotú energiakorrekciói $E_0 = \mathcal{E}_0 + \sum_{i=1}^{\infty} E_0^{(i)}$

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_0 \rangle \quad (4.2)$$

$$E_0^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{R} \hat{W} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \hat{W} | \Phi_0 \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_i}; \quad (4.3)$$

és alapállapot korrekciói $|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{i=1}^{\infty} |\Psi_0^{(i)}\rangle$,

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \hat{R}\hat{W}|\Phi_0\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\Phi_i\rangle \frac{\langle \Phi_i | \hat{W} | \Phi_0 \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_i}. \quad (4.4)$$

Møller-Plesset particionálás

Tegyük fel, hogy ismerjük a $\hat{H}$ Hamilton operátorú rendszer energia sajátérték problémájának megoldását HF közelítésben. Jelölje $\hat{f}$ a Fock operátort, amivel a Hartree-Fock egyenlet

$$\hat{f}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.5)$$

Tudjuk, hogy a tetszőleges, N darab egyrészecske állapotból felépített Φ_K Slater determinánsok mind sajátállapotai a Fock operátorok $\sum_{\alpha} \hat{f}(\alpha)$ összegének, azaz

$$\underbrace{\left[\sum_{\alpha} \hat{f}(\alpha) \right]}_{\hat{H}_0} \hat{A}(\varphi_1 \dots \varphi_N) = \underbrace{\left[\sum_i \varepsilon_i \right]}_{\mathcal{E}_i} \underbrace{\hat{A}(\varphi_1 \dots \varphi_N)}_{\Phi_K}. \quad (4.6)$$

Az összegben szereplő Fock operátorok csak abban különböznek, hogy melyik részecskére hatnak (α : részecske index). Válasszuk perturbálatlan Hamilton operátornak a Fock operátorok összegét.

$$\hat{H}_0 = \sum_{\alpha} \hat{f}(\alpha) \quad (4.7)$$

ennek alapállapot energiája ($\mathcal{E}_0$) az N legmélyebb egyrészecske energia összege lesz, alapállapota ($|\Phi_0\rangle$) pedig az ezen energiákhoz tartozó sajátállapotokból felépített Slater determináns, ami egybeesik a HF alapállapottal $|\Phi_0\rangle = |\Phi_{HF}\rangle$. A perturbáció a teljes és a perturbálatlan Hamilton operátor különbsége

$$\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{1}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_j \left\langle j \left| \frac{1}{r_{\alpha 2}} (1 - \hat{P}_{\alpha 2}) \right| j \right\rangle_2.$$

A Hamilton operátornak ezt a felosztását *Møller-Plesset particionálásnak* nevezzük. Láthatjuk, hogy a perturbáció a $\hat{H}$ -ban szereplő kételektron kölcsönhatás potenciáljának és a $\hat{H}_0$ -ban szereplő közelítő potenciálnak a különbsége (Az egyelektron operátorok a két Hamilton operátorban megegyeznek.)

A perturbáció operátorának ismeretében felírhatjuk az alapállapot RS perturbációs számítás szerinti energia korrekcióit. Első rendben

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle - \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle.$$

Ha az elsőrendű korrekciót hozzáadjuk a perturbálatlan probléma alapállapot energiájához

$$\mathcal{E}_0 + E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle,$$

éppen a HF alapállapot energiát kapjuk. Az elsőrendű energiakorrekció fenti kifejezéséből az is látható, hogy a Fock operátorok összegében szereplő átlagolt elektron-elektron kölcsönhatás várható

értéke éppen kétszerese a HF energia elektron-elektron kölcsönhatási járulékának.

Az első elektronkorrelációs energia járulékot a másodrendű energia korrekció adja

$$E_0^{(2)} = \sum_{K \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_K \rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_K},$$

ahol K az összes lehetséges Slater determinánst jelöli. Bontsuk szét az összegzést a Φ_K determinánsok gerjesztettségi foka szerint.

$$E_0^{(2)} = \underbrace{\sum_{K'} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_{K'} \rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{K'}}}_0 + \sum_{K''} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_{K''} \rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{K''}} + \underbrace{\sum_{K'''} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_{K'''} \rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{K'''}}}_0 + \dots,$$

a vesszők a különbözőképpen gerjesztett determinánsokat jelöli. Az első tag eltűnik a Brillouin tétel miatt (a bizonyítás a fejezet végén). A kétszeresen magasabban gerjesztett tagok eltűnnek a Slater-Condon szabályok miatt, így csak a kétszeresen gerjesztett gerjesztett determinánsok jelennek meg a másodrendű energia korrekció kifejezésében.

A Slater determinánsokat és a perturbációt beírva az energia korrekció:

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{|\langle ab | rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{\langle ab | rs \rangle \langle rs | ab \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{\langle ab | rs \rangle \langle rs | ba \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

ahol a, b betöltött r, s virtuális pályát jelöl.

Az alapállapot hullámfüggvény elsőrendű korrekcióját szintén felírhatjuk a RS perturbációs számítás segítségével

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{K''} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_{K''} \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{K''}} |\Phi_{K''}\rangle.$$

Az elsőrendű korrekcióban csak a kétszeresen gerjesztett determinánsok szerepelnek (az $E_0^{(2)}$ esetben látott módon igazolható), aminek érdekes következménye van. Tetszőleges egyrészecke operátor ($\hat{A}$) várhatóértékét kiszámolva az elsőrendig korrigált hullámfüggvénnyel a legalacsonyabb rendű el nem tűnő korrekció másodrendű lesz a perturbációban.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 + \Psi_0^{(1)} | \hat{A} | \Phi_0 + \Psi_0^{(1)} \rangle &= \overbrace{\langle \Phi_0 | \hat{A} | \Phi_0 \rangle}^{A_{HF}} + \overbrace{\langle \Phi_0 | \hat{A} | \Psi_0^{(1)} \rangle + \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{A} | \Phi_0 \rangle}_0 \\ &\quad + \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{A} | \Psi_0^{(1)} \rangle. \end{aligned}$$

Az első tag a HF várhatóérték, a második és harmadik tag eltűnik a determináns szabályok miatt. Az utolsó tag adja az első perturbációs korrekciót. Ez a magyarázata annak a tapasztalatnak, hogy a HF módszer jó eredményeket szolgáltat az egyrészecke tulajdonságokra (pl dipól momentum).

Megjegyzések:

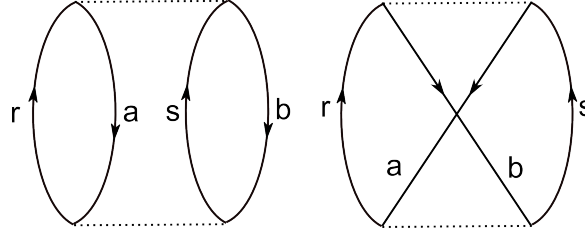
- A magasabb rendű korrelációs korrekciók kiszámítása igen bonyolult feladat, már a képletek felírása is nehézségekbe ütközik. Ennek egyszerűsítésére dolgozták ki az ú.n. diagram technikát, ami a képletek grafikus reprezentációját jelenti. A diagram rajzolási és képletekké való átírási szabályai túlmutatnak az előadás anyagán. Csak egy egyszerű példával próbáljuk

érzékelteni a módszert. A másodrendű energia korrekció járulékait az alájuk rajzolt diagramoknak felelnek meg.

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle rs || ab \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle rs || ba \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

A másodrendű energia korrekciókat reprezentáló Goldstone diagramok



- A Brillouin tétel bizonyítása

A Slater-Condon szabályok segítségével írjuk fel a Hamilton operátor mátrixelemét a HF alapállapot és egy egyszeresen gerjesztett determináns között.

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_a^r \rangle = \langle a | \hat{h} | r \rangle + \sum_b \langle ab || rb \rangle = \langle a | \underbrace{\left[\hat{h} + \sum_b \langle b || b \rangle_2 \right]}_{\hat{f}} | r \rangle = \langle a | \hat{f} | r \rangle = 0$$

ez éppen a Fock operátor mátrixeleme egy betöltött és egy virtuális pálya között, ami nulla. Ez Brillouin tétel. Bontsuk fel a $\hat{H}$ -t, $\hat{H}_0$ és $\hat{W}$ összegére, amiből:

$$0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_a^r \rangle = \underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_a^r \rangle}_0 + \langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_a^r \rangle,$$

ahol az első tag nulla mivel mindkét állapot a $\hat{H}_0$ sajátállapota és különböző egyrészecske állapotokból épülnek fel. Az iménti állításunkkal összevetve $\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_{K'} \rangle = 0$ -t kapunk, amit korábban felhasználtunk.

Konfigurációs kölcsönhatás módszere (CI: Configuration Interaction)

Tekintsünk egy N elektronos molekulát, amelynek Hamilton operátora $\hat{H}$, energia sajátérték egyenlete

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Célunk az alapállapot $|\Psi_0\rangle$ és a hozzá tartozó energia E_0 meghatározása. Tekintsük egyrészecske függvények egy ortonormált rendszerét $\{|\varphi_i\rangle\}_i$, ami általában (de nem feltétlenül) a HF egyenlet megoldásaiból áll. A továbbiakban a $|\varphi_i\rangle$ -k a Fock operátor sajátállapotait jelentik. Tegyük fel, hogy az állapotok energia szerint rendezettek és a HF alapállapot

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi_{HF}\rangle. \quad (4.8)$$

Az alapállapot Slater determinánsban szereplő betöltött pályákat $a, b, c, \dots$ a kimaradó virtuálisokat pedig $p, q, r, \dots$ indexszel jelöljük. Tudjuk, hogy az egyrészecske állapotokból felépített összes Slater determináns *bázist* alkot az N elektronos állapottéren, így minden állapot, $|\Psi_0\rangle$ is kifejezhető rajta. Vezessünk be $\hat{C}_a^p$, $\hat{C}_{ap}^{pq}$, ... operátorokat, amelyek a HF Slater determinánsban az $a, b, \dots$ indexű pályákat a $p, q, \dots$ indexűekre cserélik. Ezzel

$$|\Phi_a^p\rangle = \hat{C}_a^p |\Phi_0\rangle, \quad |\Phi_{ab}^{pq}\rangle = \hat{C}_{ab}^{pq} |\Phi_0\rangle, \dots$$

Ha a determinánsokat csoportosítjuk a gerjesztettségük szerint a következő, kifejtést kapjuk:

$$|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \underbrace{\sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\infty} c_a^p \hat{C}_a^p |\Phi_0\rangle}_{\hat{C}_1} + \underbrace{\sum_{a,b=1}^N \sum_{p,q=1}^{\infty} c_{ab}^{pq} \hat{C}_{ab}^{pq} |\Phi_0\rangle}_{\hat{C}_2} + \dots \quad (4.9)$$

A $\hat{C}_i$ $i = 1, 2, 3, \dots$ operátorok a HF alapállapotból előállítják az i -szeresen gerjesztett determinánsokra vett vetületét a $|\Psi_0\rangle$ állapotnak.

$$|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i |\Phi_0\rangle \quad (4.10)$$

Helyettesítsük be a $\hat{H}$ sajátérték egyenletébe $|\Phi_0\rangle$ fenti alakját:

$$\hat{H} \left[1 + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i \right] |\Phi_0\rangle = E_0 \left[1 + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i \right] |\Phi_0\rangle, \quad (4.11)$$

majd a kapott egyenletet szorozzuk meg balról $\langle \Phi_0 |$ -l. A Slater determinánsokkal számolt mátrixelemekre vonatkozó szabályok felhasználásával

$$\underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}_{E_{HF}} + \underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{C}_1 | \Phi_0 \rangle}_{=0} + \langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{C}_2 | \Phi_0 \rangle + \dots = E_0 \underbrace{\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle}_1. \quad (4.12)$$

Az első tag éppen a HF energia lesz, a második tag a Brillouin tétel miatt eltűnik, a kétszeresenél magasabban gerjesztett determinánsok szintén nulla járulékot adnak, amivel

$$E_{korr} = E_0 - E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{C}_2 | \Phi_0 \rangle. \quad (4.13)$$

Azaz a korrelációs energia kiszámításához elegendő lenne a $\hat{C}_2$ -ben szereplő együtthatókat ismerni.

Ezeket sajnos csak a többi együttthatóval együtt lehet meghatározni.

Ehhez szorozzuk meg a (4.11) egyenletet rendre a különbözőképpen gerjesztet Slater determinánsokkal $\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} | = a_p^+ a_a a_q^+ a_b \dots | \Phi_0 \rangle$

$$\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} | \hat{H} \left[1 + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i \right] | \Phi_0 \rangle = E_0 \underbrace{\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} | \left[1 + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i \right] | \Phi_0 \rangle}_{c_{ab\dots}^{pq\dots}} \quad a, b \in \text{betöltött}, p, q \in \text{virtuális} \quad (4.14)$$

a jobb oldalon a $\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} |$ -re vonatkozó kifejtési együttthatót kapjuk. A bal oldalon azok a mátrixelemek maradnak meg, amelyekben $\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} |$ -től legfeljebb két pályában különböző Slater determinánsok fordulnak elő a Hamilton operátor jobb oldalán. Ezzel az eljárással egy *lineáris egyenletrendszer* kapunk a c_a^p , c_{ab}^{pq} , ... kifejtési együttthatókra, amelyet meg kell oldanunk a kívánt $\hat{C}_2$ meghatározásához.

Az imént leírtakat megfogalmazhatjuk a következőképpen is. Írjuk fel a $\hat{H}$ mátrixát az egyrészecske állapotokból felépített Slater determinánsokból álló bázison. Ez egy $\binom{M}{N}$ dimenziós mátrix lesz, ahol M az egyrészecske állapotok száma, N a betöltött állapotok száma. Ennek a mátrixnak kell meghatároznunk a legkisebb sajátértékét és a hozzá tartozó sajátvektort.

Az állapottér szűkítése: megszakított CI sorfejtés

Tegyük fel, hogy a CI kifejtésünkben csak a legfeljebb kétszeresen gerjesztett determinánsok szerepelnek

$$|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\infty} c_a^p |\Phi_a^p\rangle + \sum_{a,b=1}^N \sum_{p,q=1}^{\infty} c_{ab}^{pq} |\Phi_{ab}^{pq}\rangle. \quad (4.15)$$

$|\Psi_0\rangle$ -t a Hamilton operátor sajátérték egyenletébe helyettesítjük, amit megszorozva $\langle \Phi_0 |$, $\langle \Phi_a^p |$, $\langle \Phi_{ab}^{pq} |$ tetszőleges determinánsokkal az alábbi egyenleteket kapjuk

$$\begin{aligned} E_0 &= E_{HF} + \sum_{ab,pq} c_{ab}^{pq} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ab}^{pq} \rangle \\ E_0 c_c^r &= \underbrace{\langle \Phi_c^r | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}_{=0} + \sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\infty} c_a^p \langle \Phi_c^r | \hat{H} | \Phi_a^p \rangle + \sum_{a,b=1}^N \sum_{p,q=1}^{\infty} c_{ab}^{pq} \langle \Phi_c^r | \hat{H} | \Phi_{ab}^{pq} \rangle \\ E_0 c_{cd}^{rs} &= \langle \Phi_{cd}^{rs} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\infty} c_a^p \langle \Phi_{cd}^{rs} | \hat{H} | \Phi_a^p \rangle + \\ &\quad \sum_{a,b=1}^N \sum_{p,q=1}^{\infty} c_{ab}^{pq} \langle \Phi_{cd}^{rs} | \hat{H} | \Phi_{ab}^{pq} \rangle. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Méret extenzivitás

A molekulafizikai modellek helyességének egyik fontos kritériuma az ún. méret extenzivitás. Tekintsük a két független részrendszerből álló rendszert A,B (pl. két távoli molekula). Legyen a Hamilton operátoruk $\hat{H}_A, \hat{H}_B$. Alkalmazzuk az egyes részrendszerekre külön-külön a módszerünket és számítsuk ki az $|\Psi_A\rangle, |\Psi_B\rangle$ alapállapotokat és a hozzájuk tartozó E_A, E_B energiákat. Alkalmazzuk a módszert együttesen a két nem kölcsönható részből álló egyesített rendszerre és számítsuk ki a teljes rendszer $|\Psi_{AB}\rangle$ alapállapotát és a hozzá tartozó energiát E_{AB} . Mivel a két rendszer között

nincs kölcsönhatás

$$E_{AB} = E_A + E_B$$

valamint a közös állapot az részrendszerek állapotainak antiszimmetrizált szorzata kell, hogy legyen

$$\left| \tilde{\Psi}_{AB} \right\rangle = \hat{A} \left[\left| \Psi_A \right\rangle \left| \Psi_B \right\rangle \right]. \quad (4.17)$$

Egy módszert (*méret*) *extenzívnek* nevezünk, ha az egyes részrendszerekre külön-külön alkalmazva kiszámolt teljes energia az egyesített rendszerre kapott teljes energiával egyezik meg. Ez másként fogalmazva azt jelenti hogy, ha a módszer méret extenzív akkor

$$\left| \Psi_{AB} \right\rangle = \left| \tilde{\Psi}_{AB} \right\rangle \quad (4.18)$$

Vizsgáljuk meg, hogy ez a feltétel teljesül-e a CI módszerre. Vizsgáljuk először a megszakított CI sor esetét

$$\left| \Psi_A \right\rangle = (1 + \hat{C}_{1A} + \hat{C}_{2A}) \left| \Phi_{0A} \right\rangle \quad (4.19)$$

$$\left| \Psi_B \right\rangle = (1 + \hat{C}_{1B} + \hat{C}_{2B}) \left| \Phi_{0B} \right\rangle \quad (4.20)$$

$$\left| \tilde{\Psi}_{AB} \right\rangle = (1 + \hat{C}_{1A} + \hat{C}_{1B} + \hat{C}_{1A}\hat{C}_{1B} + \hat{C}_{2A} + \hat{C}_{2B} +$$

$$\hat{C}_{1A}\hat{C}_{2B} + \hat{C}_{2A}\hat{C}_{1B} + \hat{C}_{2A}\hat{C}_{2B}) \left| \Phi_{0AB} \right\rangle \quad (4.22)$$

a kifejezés második sorában található operátorok miatt a kifejtésben három és négyszeres gerjesztések is megjelennek. Míg a

$$\left| \Psi_{AB} \right\rangle = (1 + \hat{C}_{1AB} + \hat{C}_{2AB}) \left| \Phi_{0AB} \right\rangle \quad (4.23)$$

csak maximum kétszeres gerjesztéseket tartalmaz. Így nem teljesülhet az extenzivitás feltétele.

Az extenzivitás a CI sor megszakítása miatt sérült. Abban az esetben, ha nem szakítjuk meg a CI kifejtést a módszer méret extenzív lesz.

Csatolt klaszter módszer (CC: Coupled Cluster)

A kétszer gerjesztett konfigurációs kölcsönhatás módszerénél fellépő méret extenzivitási probléma abból adódott, hogy a szeparált részrendszerek állapotainak szorzataként előálló állapotban magasabb gerjesztések is előfordultak, mint mikor a módszert az egyesített rendszerre alkalmaztuk. Ez a probléma nem jelenik meg, ha az állapotot eleve úgy állítjuk elő, hogy a gerjesztések összes lehetséges szorzata is előforduljon benne. Írjuk fel $\hat{H}$ alapállapotát a következő alakban

$$\left| \Psi_0 \right\rangle = e^{\hat{T}} \left| \Phi_0 \right\rangle,$$

ahol a

$$\hat{T} = \overbrace{\sum_{a,p} t_{ap}^p a_p^+ a_a}^{\hat{T}_1} + \overbrace{\sum_{\substack{a < b \\ p < q}} t_{ab}^{pq} a_p^+ a_a a_q^+ a_b}^{\hat{T}_2} + \dots,$$

és $\left| \Phi_0 \right\rangle$ a HF alapállapot. Itt felhasználtuk az ú.n. keltő (a^+) és eltüntető (a^-) operátorokat amelyek a sokrészecske elmélet másod kvantált formalizmusának alapvető szereplői (lásd Appendix).

A részletek ismertetése nélkül a tárgyalt módszer megértéséhez elegendő annyit tudni, hogy a $a_p^+ a_a$ operátor pár hatása egy determináns állapotra annyi hogy a benne szereplő a -adik pályát a p -edikre cseréli. Másként fogalmazva az a -adik pályáról eltüntet a p -edikre kelt egy elektront:

$$a_p^+ a_a |\Phi_0\rangle = |\Phi_a^p\rangle$$

A $\hat{T}_i$ operátor i -szeresen gerjesztett *klaszter operátornak* nevezzük. A CI módszerhez hasonlóan ez is az állapot kifejtése lesz a Slater determinánsokon. A különbség megértéséhez írjuk ki az exponenciális operátor néhány tagját

$$e^{\hat{T}} = \mathbf{1} + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots$$

ahol

$$\hat{T} = \sum_i \hat{T}_i, \quad \hat{T}^2 = \sum_{ij} \hat{T}_i \hat{T}_j, \quad \hat{T}^3 = \sum_{ijk} \hat{T}_i \hat{T}_j \hat{T}_k, \dots,$$

amivel

$$e^{\hat{T}} = \mathbf{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3, \dots$$

Összehasonlítva a CI-beli alapállapot kifejtéssel

$$|\Psi_0\rangle = \left[\mathbf{1} + \sum_i \hat{C}_i \right] |\Phi_0\rangle$$

az alábbi megfeleltetést kapjuk:

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \hat{T}_1 \\ \hat{C}_2 &= \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \\ \hat{C}_3 &= \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \\ &\vdots \end{aligned}$$

Írjuk be $e^{\hat{T}}$ -t a $\hat{H}$ sajátérték egyenletébe

$$\hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E_0 e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (4.24)$$

Szorozzuk meg ezt a kifejezést balról $\langle \Phi_0 |$ -al

$$\overbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}^{E_{HF}} + \overbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{T}_1 | \Phi_0 \rangle}^0 + \langle \Phi_0 | \hat{H} (\hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0,$$

ahol kihasználtuk a HF energia definícióját, a Brillouin tételt továbbá azt, hogy a Hamilton operátor mátrixelemei eltűnnek ha, a bal oldali állapot kettőnél több egyrészecske állapotban különbözik a jobb oldalitól. Az egyenletet átrendezve a korrelációs energiára

$$E_{kor} = E_0 - E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} (\hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle$$

kifejezést kapjuk. Ebben a kifejezésben a $\hat{T}_2$ -ben szereplő t_{ab}^{pq} mellett a $\hat{T}_1$ -beli t_a^p együtthatók $t_a^p t_b^q$ szorzatai is szerepelnek.

Ezek meghatározásához szorozzuk meg az iménti (4.24) egyenletet rendre a $\langle \Phi_a^p |$, $\langle \Phi_{ab}^{pq} |$ stb. determinánsokkal

$$\begin{aligned} E_0 t_a^p &= \langle \Phi_a^p | \hat{H} \left(\hat{\mathbf{1}} + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \right) | \Phi_0 \rangle \\ E_0 t_{ab}^{pq} &= \langle \Phi_{ab}^{pq} | \hat{H} (\hat{\mathbf{1}} + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \\ &\quad \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + 4 \times \text{gerjesztett tagok}) | \Phi_0 \rangle \\ &\vdots \end{aligned}$$

az egyenletek felírásánál kihasználtuk, hogy a kétrészecske operátor mátrixelemei eltűnnek ha a bal oldali állapot kettőnél több egyrészecske állapotban különbözik a jobb oldalitól. A t együtthatókra egy csatolt nemlineáris (!) egyenletrendszert kapunk. Ezek a *csatolt klaszter egyenletek*.

Az állapottér szűkítése: megszakított CC sorfejtés

Tegyük fel, hogy

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2,$$

azaz csak a kétszeresen gerjesztett klaszter operátorokat hagyjuk meg, ez azt jelenti, hogy

$$e^{\hat{T}} = \hat{\mathbf{1}} + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \dots$$

Az exponenciális operátor kifejezésében most csak a $\hat{T}_1$, $\hat{T}_2$ operátorok és ezek szorzatai szerepelnek. A teljes CC egyenletek levezetéséhez hasonlóan beírva a $\hat{H}$ sajátérték egyenletébe és a különbözőképpen gerjesztett determinánsokkal skalárisan szorozva kapjuk az egyszeresen és kétszeresen gerjesztett CC egyenleteket (CCSD=CC Single Double), amelyek csak a t_a^p , t_{ab}^{pq} együtthatók szorzatait tartalmazzák, így ezek az egyenletek is nemlineárisak.

5 Nem hullámfüggvény alapú módszerek

Tekintsünk egy szabad, N elektronos molekulát N_m maggal. A Hamilton operátor rögzített magok esetében

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W},$$

ahol $\hat{T}$ a kinetikai energia,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\Delta_i,$$

$\hat{W}$ az elektron-elektron kölcsönhatás operátora.

$$\hat{W} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$\hat{V}$ a mag-elektron kölcsönhatás

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_m} \frac{-Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} = \sum_{i=1}^N v(i) \quad v(i) = \sum_{a=1}^{N_m} \frac{-Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}.$$

Ez utóbbi operátort a későbbiekben tárgyalandó *sűrűség funkcionál elméletben külső potenciálnak* szokás nevezni, mivel az elektronok "szempontjából" a magok tere külső tér. A $\hat{T}$ és $\hat{W}$ operátorok alakja csupán az elektronszámtól függ, míg a $v(i)$ potenciál molekuláról-molekulára változhat.

A Hamilton operátor megadásához tehát ismernünk kell a rendszerünk elektronszámát és a külső potenciált. A Hamilton operátor ismeretében meghatározhatjuk a sajátállapotokat. A sajátállapotok ismeretében tetszőleges $\hat{O}$ fizikai mennyiség várhatóértéke meghatározható mint az állapot funkcionálja

$$O[\Psi] = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle.$$

Bonyolultabb rendszerek kvantummechanikai tárgyalásánál a fő problémát a hullámfüggvény változóinak nagy száma okozza. Egy N elektronos rendszer hullámfüggvénye, $|\Psi(\mathbf{r}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{r}_N, \omega_N)\rangle$ még rögzített magok esetében is $4N$ változós. A következőkben megvizsgáljuk, hogy találhatunk-e olyan, kevesebb változótól függő függvényt vagy függvényeket, amelyek ismeretében az egy- és kételektron mennyiségek várhatóértékei előállíthatóak.

Sűrűségmátrixok

Elsőrendű redukált sűrűségmátrix, elektron sűrűség

Tekintsünk egy egyelektron fizikai mennyiséget

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{x}_i),$$

ahol $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i)$ az i -edik részecske tér és spinváltozóját jelöli. Számoljuk ki $\hat{V}$ várhatóértékét egy $|\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle$ állapotban.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \\ &= \sum_{i=1}^N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) v(\mathbf{x}_i) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_i, \dots, d\mathbf{x}_N = \\ &= \sum_{i=1}^N \left\{ \int v(\mathbf{x}_i) \left[\int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \boxed{\mathbf{x}'_i}, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N \right] \right\}_{\mathbf{x}'_i = \mathbf{x}_i} d\mathbf{x}_i \end{aligned}$$

Az utóbbi átírást az tette lehetővé, hogy a Ψ^* $\mathbf{x}_i$ változóját $\mathbf{x}'_i$ -re változtattuk (lásd a keretben). A szögletes zárójelben lévő mennyiség N -szeresét *elsőrendű redukált sűrűségmátrix*nak nevezzük.

$$\gamma_S(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \boxed{\mathbf{x}'_i}, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N.$$

Mivel az elektronok megkülönböztethetetlenek mindegy, hogy melyik $\mathbf{x}$ marad ki az integrálásból, a γ_S változatlan marad. Ezért szokás $\gamma_S(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ -t írni. Ezzel az iménti várhatóérték.

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int v(\mathbf{x}_i) \gamma_S(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i) |_{\mathbf{x}'_i = \mathbf{x}_i} d\mathbf{x}_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int v(\mathbf{x}) \gamma_S(\mathbf{x}, \mathbf{x}') |_{\mathbf{x}' = \mathbf{x}} d\mathbf{x} = \int v(\mathbf{x}) \gamma_S(\mathbf{x}, \mathbf{x}') |_{\mathbf{x}' = \mathbf{x}} d\mathbf{x}$$

Ha a v operátor spinfüggetlen $v(\mathbf{x}) = v(\mathbf{r})$

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int v(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |_{\mathbf{r}' = \mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

ahol

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \gamma_S(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{r}', \omega') |_{\omega = \omega'} d\omega.$$

A $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ speciális jelentéssel bír

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \omega_1, \dots, \mathbf{r}_N, \omega_N) \Psi(\mathbf{r}, \omega_1, \dots, \mathbf{r}_N, \omega_N) d\omega_1, d\mathbf{r}_2, d\omega_2, \dots, d\mathbf{r}_N, d\omega_N = \rho(\mathbf{r}),$$

$\rho(\mathbf{r})$ az *elektronsűrűség*, az integrál megadja, hogy az $\mathbf{r}$ hely környezetében mekkora valószínűséggel található elektron, N pedig az elektronok száma.

Vizsgáljuk meg a V várhatóértékét abban az esetben, mikor v szorzó operátor

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int v(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |_{\mathbf{r}' = \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |_{\mathbf{r}' = \mathbf{r}} v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Másodrendű redukált sűrűségmátrix

Egy kételektron operátor

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{w}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$$

várható értéke

$$\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle =$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \int \Psi^* (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{w}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \\ & \Psi (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_i, \dots, d\mathbf{x}_j, \dots, d\mathbf{x}_N = \\ & \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left\{ \int \hat{w}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \left[\int \Psi^* (\mathbf{x}_1, \dots, \boxed{\mathbf{x}'_i}, \dots, \boxed{\mathbf{x}'_j}, \dots, \mathbf{x}_N) \right. \right. \\ & \left. \left. \Psi (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N \right] \right\}_{\substack{\mathbf{x}'_i = \mathbf{x}_i \\ \mathbf{x}'_j = \mathbf{x}_j}} d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j. \end{aligned}$$

A szögletes zárójelben lévő mennyiség $N(N-1)/2$ -szeresét *másodrendű redukált sűrűségmátrix*-nak nevezzük.

$$\Gamma_S (\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}'_i, \mathbf{x}'_j) = \frac{N(N+1)}{2} \int \Psi^* (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}'_i, \dots, \mathbf{x}'_j, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N.$$

A várhatóértéket ezzel felírva

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \int \hat{w}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \frac{2}{N(N-1)} \Gamma_S (\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}'_i, \mathbf{x}'_j) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_i = \mathbf{x}_i \\ \mathbf{x}'_j = \mathbf{x}_j}} d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j = \\ & \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \int \hat{w}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \frac{2}{N(N-1)} \Gamma_S (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ & \int \hat{w}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Gamma_S (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned}$$

Ha az operátorunk nem függ a spintől $\hat{w}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \hat{w}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ minden i, j -re, akkor bevezetve a

$$\Gamma (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int \Gamma_S (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \Big|_{\substack{\omega_1 = \omega'_1 \\ \omega_2 = \omega'_2}} d\omega_1 d\omega_2$$

spinfüggetlen sűrűség mátrixot a várható érték

$$\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle = \int w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Gamma (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \Big|_{\substack{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

alakú lesz.

Megjegyzés:. A másodrendű sűrűségmátrixból származtatható az elsőrendű:

$$\gamma (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = \int \Gamma (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \Big|_{\mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2$$

Ezek alapján egy spinfüggetlen Hamilton operátor várható értéke felírható a három változós ρ , a hat változós γ elsőrendű és a 12(6) változós Γ másodrendű sűrűségmátrixok segítségével. Az energia várhatóértéke egy N elektronos rendszer Ψ állapotában

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\frac{1}{2} \int \Delta_{\mathbf{r}} \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

A Γ variációs meghatározása, N reprezentálhatósági probléma

Egy atom vagy molekula energiáját egy $|\Psi(\mathbf{r}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{r}_N, \omega_N)\rangle$ állapotban felírhatjuk a $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ ismeretében (a γ és ρ előállítható Γ -ból). Kézenfekvő az ötlet, hogy az energia Γ szerinti variálásával határozzuk meg az alapállapothoz tartozó redukált sűrűségmátrixot. Ez sajnos közvetlenül nem működik, mert nem minden 12 változós függvény lehet másodrendű redukált sűrűségmátrix. Csak azok jöhetnek szóba amelyek a fent látott definíció szerint hullámfüggvényből előállíthatók (N reprezentálhatók). De ha ezt a feltételt közvetlenül alkalmazzuk akkor nem csökkentettük a változók számát. Ezért valamilyen más formában kell szűkítenünk a variációs számításnál használt függvények körét. Számos matematikai feltételt ismerünk a Γ tulajdonságaira vonatkozóan, ám egyelőre nem tudunk pontosan megadni, hogy milyen matematikai megszorítást jelent az N reprezentálhatóság a Γ alakjára nézve. A nehézségek ellenére számos ígéretes eredmény született az utóbbi időben ezen a területen (Contracted Schrödinger Equation, Density Matrix Functional Theory).

A sűrűségfunkcionál elmélet (DFT: Density Functional Theory)

A Hohenberg-Kohn tételek

Felvetődik a kérdés, hogy lehet-e tovább redukálni a változók számát és felállíthatunk-e egy olyan modellt, ahol a $4N$ változós hullámfüggvény helyett a mindössze három változós sűrűség segítségével adhatjuk meg a rendszerünket jellemző fizikai mennyiségek várhatóértékeit $O[\rho]$. Ehhez azt kellene belátnunk, hogy az állapotok és a sűrűségek között kölcsönösen egyértelmű a kapcsolat, hiszen ekkor

$$O[\Psi] = O[\rho_\Psi]$$

is kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés lenne.

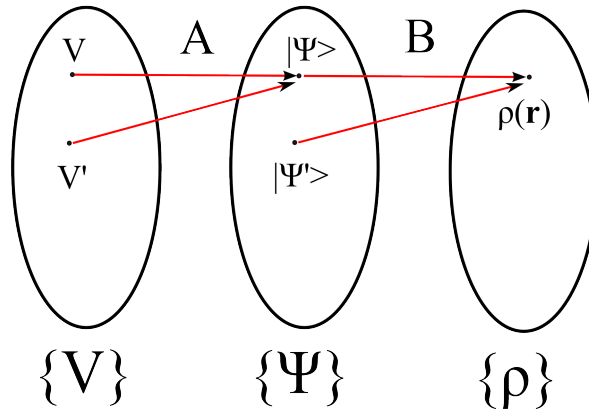
Sajnos teljes általánosságban nem tudjuk bebizonyítani az iménti állítást. Egy N elektronos rendszer alapállapotára vonatkozóan viszont következik *Hohenberg és Kohn* első tételéből (1964).

I. Hohenberg-Kohn tétel

Tekintsünk egy N elektronos rendszert, rögzített v külső potenciállal. Tegyük fel, hogy a rendszer alapállapota nem degenerált.

I. HK tétel: *A $\rho(\mathbf{r})$ alapállapotú elektronsűrűség egy additív állandó erejéig kölcsönösen egyértelmű kapcsolatban van a $v(\mathbf{r})$ külső potenciállal.*

Bizonyítás: A tételt csak nem degenerált alapállapotra bizonyítjuk. Legyen $\{V\}$ az összes lehetséges $v(\mathbf{r})$ külső potenciálokból kapott $V (= \sum_{i=1}^N v(i))$ -k halmaza ($V \in \{V\}$), V az összes legfeljebb konstansban különböző potenciált jelöli. Legyen $\{\Psi\}$ a V -vel felépített Hamilton operátorok alapállapotainak (Ψ) halmaza ($\Psi \in \{\Psi\}$). Legyen továbbá a $\{\rho\}$ a $\{\Psi\}$ elemeiből az előző fejezetben látott módon felépített elektronsűrűségek ($\rho(\mathbf{r})$) halmaza. Jelölje A a $\{V\}$ -ből $\{\Psi\}$ -be, B a $\{\Psi\}$ -ből $\{\rho\}$ -ba vivő leképezéseket a következő ábrán látható módon.



Tételünket úgy is megfogalmazhatjuk, hogy bizonyítandó, hogy a $C = BA$ leképezés kölcsönösen egyértelmű azaz invertálható. Ez úgy látható be, hogy megmutatjuk, hogy A és B is kölcsönösen egyértelmű.

1. A kölcsönösen egyértelmű:

Tegyük fel, hogy létezik V és V' amelyekre $AV = AV' = \Psi$. Ekkor a Ψ a $\{\Psi\}$ definíciója

miatt a V és V' -vel felépített Hamilton operátorok alapállapota is. Ebből következik, hogy

$$\begin{aligned}(T + W + V) |\Psi\rangle &= E |\Psi\rangle \\ (T + W + V') |\Psi\rangle &= E' |\Psi\rangle\end{aligned}$$

kivonva a második egyenletet az elsőből

$$(V - V') |\Psi\rangle = (E - E') |\Psi\rangle,$$

amiből, kihasználva, hogy $V - V'$ szorzó operátor $V = V' + \text{állandó}$ következik azaz $V = V'$.

2. B kölcsönösen egyértelmű (indirekt bizonyítás):

Tegyük fel, hogy van két különböző alapállapot ($|\Psi\rangle$ és $|\Psi'\rangle$), amire

$$B |\Psi\rangle = \rho, \text{ és } B |\Psi'\rangle = \rho.$$

Az imént bebizonyítottuk, hogy $|\Psi\rangle$ -hez és $|\Psi'\rangle$ -hez is kölcsönösen egyértelműen tartozik egy V illetve V' . Írjuk fel a V -t tartalmazó Hamilton operátor $H = T + W + V$ alapállapot energiáját

$$\begin{aligned}E_{alap} &= \langle \Psi | T + W + V | \Psi \rangle \leq \langle \Psi' | T + W + V | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H - V' + V' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle = E'_{alap} - \langle \Psi' | V' - V | \Psi' \rangle = E'_{alap} - \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\end{aligned}$$

A határozott egyenlőtlenség abból adódik, hogy $|\Psi'\rangle$ nem lehet H alapállapota mivel feltettük, hogy $|\Psi\rangle$ nem-degenerált. Hasonló módon

$$E'_{alap} < E_{alap} - \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Összeadva a kapott két egyenlőtlenséget $E_{alap} + E'_{alap} < E_{alap} + E'_{alap}$. Ellentmondásra jutotunk azaz $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$. Ezzel bebizonyítottuk a tételünket.

Megjegyzés:

- A bizonyításban kihasználtuk az alapállapot energiájának minimális voltát, így a bizonyítás nem működik nem-alapállapotra.
- Tudjuk, hogy egy O fizikai mennyiség várható értéke az alapállapotban felírható mint Ψ funkcionálja $\langle \Psi | O | \Psi \rangle = O[\Psi]$. A B invertálhatósága miatt $O[\Psi] = O[\rho_\Psi]$, azaz egy fizikai mennyiség várhatóértéke az alapállapotban megadható mint az alapállapot sűrűség funkcionálja. Speciálisan a Hamilton operátor esetében

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[\rho_\Psi] = T[\rho_\Psi] + W[\rho_\Psi] + V[\rho_\Psi]$$

II. Hohenberg-Kohn tétel:

Vegyünk egy V külső potenciált. Legyen E_0 a hozzá tartozó alapállapot energiája, $|\Psi_0\rangle$ az alapállapot és ρ_0 az alapállapot elektronsűrűsége. $E_0 = E[\rho_0]$.

II. HK tétel: Tetszőleges $\rho(\mathbf{r}) \in \{\rho\}$ sűrűségekre

$$E[\rho] \geq E[\rho_0]$$

Bizonyítás:

A B invertálhatósága miatt tetszőleges ρ sűrűséghez kölcsönösen egyértelműen tartozik egy Ψ , amire

$$\underline{E}[\rho] = E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E[\Psi_0] = \underline{E}[\rho_0]$$

Megjegyzés:

- Ez a tétel azt jelenti, hogy az alapállapot sűrűség meghatározható az $E[\rho]$ energia funkcionál ρ szerinti variálásával.
- A tétel bizonyításában kihasználtuk, hogy $\rho(\mathbf{r}) \in \{\rho\}$, azaz a variációt csak olyan sűrűségeken végezhetjük, amiket külső potenciálból származtattunk (v -reprezentálható sűrűségek). Hogy ez milyen matematikai feltételeket ró a sűrűségekre nem tudjuk. Azonban a HK tétel kiterjeszthető olyan sűrűségekre, amelyek antiszimmetrikus hullámfüggvényekből származtathatóak (N-reprezentálhatóak). Ezt a függvények széles köre teljesíti és matematikailag is könnyen megfogalmazható. Egy sűrűség N-reprezentálható, ha

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

$$\int \left| \nabla \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{2}} \right|^2 d\mathbf{r} < \infty.$$

A Kohn-Sham egyenlet**A sűrűségre vonatkozó Euler egyenlet**

A második HK tétel miatt az

$$E[\rho] = T[\rho] + W[\rho] + V[\rho]$$

funkcionál variálásával megkaphatjuk az alapállapot energiát és sűrűséget. Figyelembe kell vennünk a ρ -ra vonatkozó mellékfeltételeket is. A levezetést spinmentes esetre végezzük, de könnyen általánosíthatjuk spinnel rendelkezőre is. Feltéve, hogy a pozitivitás és a $\int \left| \nabla \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{2}} \right|^2 d\mathbf{r} < \infty$ teljesül, mellékfeltételként csupán az $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ marad, amit a Lagrange multiplikátoros módszer segítségével veszünk figyelembe. Az

$$\mathcal{E}[\rho] = T[\rho] + W[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \left\{ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right\}$$

funkcionál már szabadon variálható. A szélsőérték feltétele

$$\frac{\delta \mathcal{E}[\rho]}{\delta \rho} = 0,$$

ami részletesebben kiírva a

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta W[\rho]}{\delta \rho} + v(\mathbf{r}) - \mu = 0$$

egyenletre vezet. A probléma az, hogy bár tudjuk, hogy a kinetikai ($T[\rho]$) és az elektron-elektron kölcsönhatási energia ($W[\rho]$) is felírható a ρ funkcionáljaként, *alakjuk nem ismert*, így a funkcionális deriválást sem tudjuk elvégezni. Ez azt jelenti, hogy ebben az alakban az egyenlet nem használható. W Kohn és L.J. Sham (1965) (a független részecske, Hartree-Fock egyenletek analógiája alapján) a gyakorlatban alkalmazható alakra írta át a fenti egyenletet. Ahhoz, hogy lássuk az átírás okait, vizsgáljuk meg, hogy hogyan néz ki egy független részecske rendszerre az energia funkcionál.

Független részecske rendszer

Egy nem-kölcsönható rendszer Hamilton operátora

$$H_{NK} = \sum_{i=1}^N h_{NK}(\mathbf{r}_i), \quad h_{NK}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\Delta \mathbf{r}_i}{2} + v(r_i) + v_{NK}(\mathbf{r}_i).$$

alakú, ahol $-\frac{\Delta \mathbf{r}_i}{2}$ a kinetikai energia, $v(r_i)$ a külső potenciál, $v_{NK}(\mathbf{r}_i)$ pedig az átlagolt elektron-elektron kölcsönhatás. A teljes Hamilton operátor sajátállapota felírható Slater determináns alakban:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N)$$

A determinánsban lévő egy-elektron állapotok a $h_{NK}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$ egyenlet megoldásai, az elektron sűrűség pedig

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \omega_1, \dots, \mathbf{r}_N, \omega_N) \Psi(\mathbf{r}, \omega_1, \dots, \mathbf{r}_N, \omega_N) d\omega_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N, d\omega_N = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}),$$

alakú lesz. A H_{NK} Hamilton operátor várható értékét a Ψ determináns állapotban kiszámolva

$$\begin{aligned} E_{NK}[\rho] &= T_{NK}[\rho] + V[\rho] + V_{NK}[\rho] = \\ \langle \Psi | H_{NK} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\Delta}{2} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v_{NK}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Azaz a potenciális energia funkcionálok alakja itt ismert amennyiben a v_{NK} ismert. A kinetikai energia itt sem írható fel mint a ρ funkcionálja de kifejezhető az egy-részecske állapotokkal. Az alapállapotú sűrűségre vonatkozó egyenlet a ρ -ra kirótt $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ feltétel figyelembe vételével:

$$\frac{\delta T_{NK}[\rho]}{\delta \rho} + v(\mathbf{r}) + v_{NK}(\mathbf{r}) - \mu = 0,$$

ahol μ Lagrange multiplikátor.

Kohn-Sham egyenlet származtatása

Írjuk át a funkcionálunkat a következő módon:

$$E[\rho] = T_{NK}[\rho] + V[\rho] + W[\rho] + T[\rho] - T_{NK}[\rho].$$

Ez megegyezik a független rendszer funkcionáljával, ha

$$V_{NK}[\rho] = W[\rho] + T[\rho] - T_{NK}[\rho].$$

Ennek a funkcionálnak az alakja továbbra sem ismert. A sűrűségfunkcionál elméleti kutatások célja éppen az volt és még ma is az, hogy ez az alakot felderítsék. Az egyszerűség kedvéért szokás a V_{NK} -ban szereplő $W[\rho]$ -ből leválasztani az ismert alakú Coulomb tagot

$$W_{Coul}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

amivel

$$V_{NK}[\rho] = W_{Coul}[\rho] + \underbrace{W[\rho] - W_{Coul}[\rho] + T[\rho] - T_{NK}[\rho]}_{W_{KK}[\rho]}.$$

Itt a kapcsos zárójel feletti tagokat ($W_{KK}[\rho]$) kicserélődési-korrelációs energiának nevezzük. Ezzel az energia funkcionálunk

$$E[\rho] = T_{NK}[\rho] + V[\rho] + W_{Coul}[\rho] + W_{KK}[\rho].$$

A $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ kényszer alkalmazásával a

$$\frac{\delta T_{NK}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta W_{coul}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta W_{KK}[\rho]}{\delta \rho} + v(\mathbf{r}) - \mu = 0$$

Euler egyenletet kapjuk. A második funkcionális deriválást már el tudjuk végezni

$$\frac{\delta W_{coul}[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

de a maradék kettőt továbbra sem. Vezessük be a

$$v_{KK} = \frac{\delta W_{KK}[\rho]}{\delta \rho}$$

jelölést és tegyük fel, hogy a $v_{KK}(\mathbf{r})$ alakja ismert (ez a kutatások célja). Ekkor csupán a T_{NK} maradt. Ez mint a ρ funkcionálja ugyan nem ismert de a független részecske pályák segítségével kiszámolható.

Már láttuk, hogy a független részecske rendszer sűrűsége felírható

$$\rho = \sum_{i=1}^N \varphi_i^* \varphi_i$$

alakban. Ezzel az $E[\rho]$ energia funkcionál átírható a φ_i $i = 1, 2, \dots, N$ egy-részecske függvények funkcionáljává $E[\varphi_1, \dots, \varphi_N]$. Ennek az a legfőbb előnye, hogy a φ -k segítségével fel tudjuk írni a kinetikai energia funkcionál alakját. A sűrűsége szabott mellékfeltétel teljesül, ha megköveteljük az egy-részecske állapotok ortonormáltságát. Így a HF módszernél látott módon az alábbi funkcionált kapjuk:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\rho] &= \mathcal{E}[\varphi_1, \dots, \varphi_N] \\ &= \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^* \left(-\frac{\Delta}{2} \right) \varphi_i d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ &\quad \sum_{i=1}^N \int v \varphi_i^* \varphi_i d\mathbf{r} + \sum_{i=1}^N \int v_{KK} \varphi_i^* \varphi_i d\mathbf{r} - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} \left(\int \varphi_i^* \varphi_i d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right), \end{aligned}$$

amiből az egy-elektron pályák variálásával a HF egyenletek levezetéséhez hasonló módon a

$$\left\{ \Delta_{\mathbf{r}_1} + \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v(\mathbf{r}_1) + v_{KK}(\mathbf{r}_1) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1)$$

Kohn-Sham egyenleteket kapjuk. A kapcsos zárójelben szereplő mennyiség a Kohn-Sham operá-

tor, amely maga is függ a meghatározandó egy-elektron pályáktól. Az egyenlet a HF egyenlethez hasonlóan az önkonzisztens tér (SCF) néven ismert iterációs eljárással oldható meg.

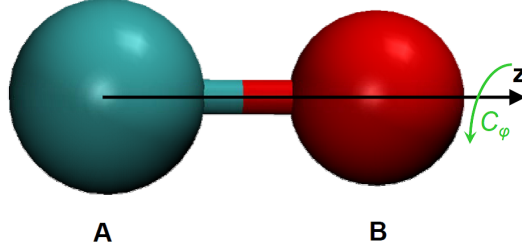
Kicserélődési-korrelációs funkcionálok

Az egyenletben szereplő W_{KK} kicserélődési-korrelációs funkcionál pontos alakja nem ismert így a $v_{KK}(\mathbf{r}_1)$ -é sem, sok közelítése létezik. Itt most csak csak néhányat említünk:

- A szabad elektrogázra kapott kicserélődési potenciál az ú.n. X_α potenciált (Slater, Gáspár), ahol $v_{KK} \sim \rho^{\frac{1}{3}}$ $W_{KK} \sim \rho^{\frac{4}{3}}$.
- A $W_{KK} = W_{KK}(\rho, \nabla\rho)$ alakú ú.n. gradiens korrigált funkcionálok (*GGA*: Generalized Gradient Approach).
- Az HF szerű kicserélődési és más kicserélődési-korrelációs tagok rögzített együtthatós összekeveréséből kapott ú.n. *hibrid* funkcionálok.

6 Kéttatomos molekulák elektronszerkezete

Általános eset: *heteronukleáris kéttatomos molekula* (pl. CO)



Szimmetria csoport $C_{\infty v}$: I , C_φ , σ_v . $[H, C_\varphi] = 0$, $[H, \sigma_v] = 0$. A C_φ -hez tartozó megmaradó mennyiség az L_z ($[H, L_z] = 0$), az impulzus momentum ($\mathbf{L}$) molekula tengely irányú komponense. Az L^2 és az $\mathbf{L}$ másik két komponense nem megmaradó.

Legyen a molekula Hamilton operátorának sajátérték egyenlete

$$H\Phi = E\Phi.$$

L_z és H felcserélhetőségéből következik, hogy a két operátornak van közös sajátfüggvény rendszere.

$$L_z\Phi = M\Phi, \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

ezt írjuk át a következő alakba

$$L_z\Phi = \pm\Lambda\Phi, \quad \Lambda = |M| = 0, 1, 2, \dots$$

Hogy ennek a jelölésnek értelmet adjunk, vizsgáljuk meg az $L_z (= [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]_z)$ sajátállapotok viselkedését a σ_v tükrözés hatására. Az egyszerűség kedvéért válasszunk egy speciális tükörsíkot $\sigma_v = \sigma_{xz}$. Induljunk ki a

$$L_z\Phi = +\Lambda\Phi$$

$$\sum_{k=1}^N -i(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k})\Phi = +\Lambda\Phi$$

sajátérték egyenletből, ahol N a molekula elektronjainak száma. Hattassuk mindkét oldalra a σ_{xz} operátort, ami ellentétesre változtatja az y koordináta előjelét:

$$\underbrace{\sum_{k=1}^N -i \left[x_k \frac{\partial}{\partial (-y_k)} - (-y_k) \frac{\partial}{\partial x_k} \right]}_{-L_z} \sigma_{xz}\Phi = +\Lambda \sigma_{xz}\Phi,$$

amivel

$$L_z(\sigma_{xz}\Phi) = -\Lambda(\sigma_{xz}\Phi).$$

Azaz a σ_{xz} (általános esetben a σ_v) az L_z Λ -hoz tartozó két sajátállapotát egymásba viszi. Ez két állapot a H -nak kétszeresen degenerált sajátértékhez tartozó sajátállapota, hiszen

$$\begin{aligned} \sigma_v / \quad & H\Phi_\Lambda = E\Phi_\Lambda \\ & \sigma_v H\Phi_\Lambda = E\sigma_v \Phi_\Lambda \\ & H(\underbrace{\sigma_v \Phi_\Lambda}_{\Phi_{-\Lambda}}) = E(\underbrace{\sigma_v \Phi_\Lambda}_{\Phi_{-\Lambda}}) \\ & H\Phi_{-\Lambda} = E\Phi_{-\Lambda}. \end{aligned}$$

A molekula állapotait a Λ sajátértékekkel címkézzük

$$\begin{array}{ccccccc} \Lambda : & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots & \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \dots & \end{array}$$

Külső tér jelenlétében vagy a molekula forgásával való csatolás miatt a Λ szerinti degeneráció felhasad (Λ doubling).

Térjünk vissza a $\Lambda = 0$ (Σ) állapotokhoz, aminek nincs ellentétes előjelű párja. Vizsgáljuk meg, hogyan viselkedik ez az állapot a σ_v tükrözés hatására. Használjuk ki, hogy a H $\Lambda = 0$ -hoz tartozó altere egydimenziós és a σ_v invariánsan hagyja, továbbá hogy $\sigma_v^2 = 1$. Ebből

$$\sigma_v^2 \Phi_{\Lambda=0} = s^2 \Phi_{\Lambda=0} = \Phi_{\Lambda=0}$$

ahonnan $s = \pm 1$. Azaz egy Σ állapot a molekula tengelyt tartalmazó tükör síkra történő tükrözés hatására vagy változatlan marad (Σ^+ állapot) vagy előjelet vált (Σ^- állapot).

Ha a molekulát felépítő két atom azonos (*homonukleáris kétatomos molekula*), akkor három újabb szimmetriaművelet jelenik meg. A molekula szimmetriacsoportja a $D_{\infty h}(I, C_\infty, \sigma_v, \hat{i}, \hat{i}C_\infty, \hat{i}\sigma_v)$ lesz, ahol $\hat{i}$ a molekula atomjait összekötő szakasz felezőpontjára vonatkozó inverzió operátora. Mivel $\hat{i}^2 = 1$ az energia sajátállapotok ennek a szimmetriaműveletnek a hatására legfeljebb előjelet válthatnak.

$$\begin{array}{llll} \hat{i}\Phi = \Phi & \text{páros} & \textit{gerade} & \text{pl } \Sigma_g, \Pi_g \\ \hat{i}\Phi = -\Phi & \text{páratlan} & \textit{ungerade} & \text{pl } \Sigma_u \end{array}$$

Ezek alapján a kétatomos molekula állapotát a hozzá tartozó Λ -nak megfelelő nagy görög betűvel jelöljük, a bal felső sarokba írjuk a multiplicitást, a jobb alsóba pedig a paritást jelölő u vagy g betűt:

$$^{2S+1}\Lambda_p.$$

Σ állapot esetén ehhez járul még a jobb felső sarokba írt $+/-$ is.

Megjegyzés: Független részecske közelítés esetén az egyrészecske függvényeket hasonló módon címkézhetjük, azzal a különbséggel, hogy kis görög betűket használunk

Kiválasztási szabályok

Az elektronátmenetekre vonatkozó kiválasztási szabályokat a

$$\langle \Lambda_i, S_i, p_i | \mu | \Lambda_f, S_f, p_f \rangle$$

integrál segítségével határozhatjuk meg. Ahol az i a kiinduló, f a végállapotot jelenti az átmenet esetén.

Azonos magú kétatomos molekulákra:

$$\Lambda_i - \Lambda_f = 0, \pm 1$$

$$\Sigma^+ \longrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \longrightarrow \Sigma^- : \quad \text{megengedett}$$

$$\Sigma^+ \longrightarrow \Sigma^-, \Sigma^- \longrightarrow \Sigma^+ : \quad \text{tiltott}$$

$$g \longrightarrow u, u \longrightarrow g : \quad \text{megengedett}$$

$$g \longrightarrow g, u \longrightarrow u : \quad \text{tiltott}$$

A kiválasztási szabályok származtatásánál kihasználtuk, hogy μ molekulatengely irányú, így a σ_v változatlanul hagyja, valamint, hogy μ az inverzió hatására előjelet vált. Heteronukleáris kétatomos molekulák esetén ugyanezek a kiválasztási szabályok az inverzióhoz kapcsolódók kivételével.

7 A kémiai kötés eredete; viriál tétel¹

Probléma felvetés

Ha egy molekula atommagjai közötti távolság csökken, akkor a közöttük fellépő elektrosztatikus taszításhoz tartozó energia nő. Ugyanez igaz az elektronokra is. A mag-elektron vonzás energiája csökken, ha az elektronok közelebb kerülnek a magokhoz. A molekula teljes energiájához hozzájárul még a kinetikai energia is, aminek változását nem ismerjük. A teljes energiáról ugyanakkor tudjuk, hogy mélyebb lesz miközben egy molekula kialakul. A következőkben azt vizsgáljuk meg, hogy ez az energia mélyülés hogyan tevődik össze a kinetiai és potenciális energia változásából.

Néhány hasznos tétel

A homogén függvényekre vonatkozó Euler tétel

Egy n -változós $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ függvény homogén és homogenitásának foka s , ha teljesül rá, hogy

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^s f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (7.1)$$

Példa:

- A 3D harmonikus oszcillátor potenciálja

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2)$$

homogén, a homogenitás foka 2.

- A két töltött részecske elektrosztatikus kölcsönhatását leíró Coulomb potenciál

$$\frac{q_a q_b}{r_{ab}} = \frac{q_a q_b}{\sqrt{(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2}}$$

-1-ed fokú homogén függvény.

Tétel: Az $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ s -ed fokú homogén függvény kielégíti az alábbi összefüggést

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = s f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Bizonyítás:

A homogén függvény (7.1) definíciójának mindkét oldalát differenciáljuk λ szerint. A bal oldal

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i} \frac{\partial \lambda x_i}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i},$$

¹Ez a fejezet Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F. Quantum mechanics, című könyvének megfelelő fejezete alapján készült

a jobb oldal

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda^s f(x_1, x_2, \dots, x_n) = s \lambda^{s-1} f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

$\lambda = 1$ -et helyettesítve az utolsó két kifejezésből kapjuk a tételt.

Hellman-Feynman tétel

Legyen $H(\lambda)$ a valós λ paramétertől függő Hamilton operátor, amelynek normált sajátállapota $|\psi(\lambda)\rangle$, a hozzá tartozó sajátérték pedig $E(\lambda)$:

$$\begin{aligned} H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle &= E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle \\ \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle &= 1 \end{aligned} \tag{7.2}$$

Tétel:

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle$$

Bizonyítás:

$H(\lambda)$ sajátérték egyenletéből

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle,$$

amit λ szerint deriválva

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left[\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \right] \underbrace{H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle}_{E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle} + \underbrace{\langle \psi(\lambda) | H(\lambda)}_{E(\lambda) \langle \psi(\lambda) |} \left[\frac{d}{d\lambda} |\psi(\lambda)\rangle \right].$$

Ahol felhasználtuk a Hamilton operátor (7.2) sajátérték egyenletét.

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\{ \left[\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \right] |\psi(\lambda)\rangle + \langle \psi(\lambda) | \left[\frac{d}{d\lambda} |\psi(\lambda)\rangle \right] \right\}.$$

A kapcsos zárójelben lévő mennyiség éppen $\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle$, ami a $|\psi(\lambda)\rangle$ normáltsága miatt zéró, így kapjuk a tétel állítását.

A $[H, A]$ kommutátor várhatóértéke a H sajátállapotán

Legyen $|\psi\rangle$ az önadjungált H operátor E sajátértékhez tartozó, normált sajátállapota. Ekkor tetszőleges A operátorra:

$$\langle \psi | [H, A] | \psi \rangle = 0. \tag{7.3}$$

A bizonyítás egyszerűen:

$$\langle \psi | HA - AH | \psi \rangle = E \langle \psi | A | \psi \rangle - E \langle \psi | A | \psi \rangle = 0,$$

ahol kihasználtuk a $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ összefüggést.

A viriál tétel molekulákra

Molekula potenciális energia operátora

Tekintsünk egy molekulát, ami N elektront és M atommagot tartalmaz. Az elektronok koordinátáit jelölje $\mathbf{r}_i$, $i = 1, \dots, N$ (összefoglaló jelölésként index nélküli $\mathbf{r}$ -t fogunk használni az összes elektron koordináta jelölésére). Az atommagok koordinátáit jelölje $\mathbf{R}_a$, $a = 1, \dots, M$ (röviden $\mathbf{R}$). A molekula

elektron Hamilton operátorának sajátérték egyenlete, amint azt a Born-Oppenheimer közelítésnél láttuk

$$H(\mathbf{R})|\psi(\mathbf{R})\rangle = E(\mathbf{R})|\psi(\mathbf{R})\rangle. \quad (7.4)$$

Az itt szereplő $H(\mathbf{R})$ és $|\psi(\mathbf{R})\rangle$ az elektronkoordináták függvénye (amit explicit módon nem jelezünk az egyenletben) de paraméterként tartalmazza az $\mathbf{R}$ magkoordinátákat (ezt explicit módon is feltüntettük). Az elektron Hamilton operátor alakja

$$H(\mathbf{R}) = T_e + V(\mathbf{R}),$$

ahol $T_e = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ az elektronok kinetikai energiájának operátora,

$$V(\mathbf{R}) = V_{ee} + V_{ne}(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R})$$

pedig a molekula részecskéi közötti Coulomb kölcsönhatás potenciális energia operátora, aminek tagjai az elektron-elektron (V_{ee}), mag-elektron (V_{ne}) és a mag-mag kölcsönhatás. A $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ Coulomb potenciál lévén, -1 -ed fokú homogén függvény, így alkalmazhatjuk rá az Euler tételt:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \nabla_i V + \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a V = -V, \quad (7.5)$$

ahol ∇_i az elektron, ∇_a a magkoordinátákra ható gradiens operátor.

A viriál tétel

Alkalmazzuk a (7.3) összefüggést a molekula Hamilton operátorára és az elektronkoordináták és impulzusok ($\mathbf{p}_i$) szorzatából felépített

$$A = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{p}_i$$

operátorra. Ehhez számoljuk ki a $[H, A]$ kommutátort.

$$\begin{aligned} [H, A] &= \left[H, \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{p}_i \right] = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \{ [H, r_{i\alpha}] p_{i\alpha} + r_{i\alpha} [H, p_{i\alpha}] \} \\ &= i\hbar \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\mathbf{p}_i^2}{m} + \mathbf{r}_i \nabla_i V \right\} \end{aligned} \quad (7.6)$$

A második egyenlőségénél az operátorszorzat kommutátorának kiszámítására vonatkozó szabályt használtuk. Az utolsó kifejezés levezetéséhez pedig az alábbiakat:

- A $[H, r_{i\alpha}]$ kommutátor

$$\begin{aligned} [H, r_{i\alpha}] &= [T_{ee}, r_{i\alpha}] = \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=x,y,z} \left[\frac{p_{j\beta}^2}{2m}, r_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=x,y,z} -\frac{1}{2m} [r_{i\alpha}, p_{j\beta}^2] \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=x,y,z} -\frac{1}{2m} \left\{ p_{j\beta} \underbrace{[r_{i\alpha}, p_{j\beta}]}_{i\hbar\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}} + \underbrace{[r_{i\alpha}, p_{j\beta}]}_{i\hbar\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}} p_{j\beta} \right\} = -i\hbar \sum_{i=1}^N \frac{p_{i\alpha}}{m} \end{aligned}$$

- A $[H, p_{i\alpha}]$ kommutátor

$$[H, p_{i\alpha}] = [V, p_{i\alpha}] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial r_{i\alpha}}.$$

A (7.6)-ban szereplő $\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m}$ tag éppen az elektron kinetikai energia operátor -2 -szerese, így

$$[H, A] = i\hbar \left\{ -2T_{ee} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \nabla_i V \right\}$$

A (7.5) összefüggés alapján a $[H, A]$ kommutátor kifejtésének utolsó tagja

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \nabla_i V = -V - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a V,$$

amit az előző egyenletbe helyettesítve

$$[H, A] = i\hbar \left\{ -2T_{ee} - V - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a V \right\}.$$

(7.3) szerint ennek a kommutátornak zéró a H tetszőleges sajátállapotán számolt várhatóértéke, amiből

$$2 \langle T_{ee} \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \langle \nabla_a V \rangle.$$

Kihasználva, hogy H -ban csak a V függ a magkoordinátáktól, a jobb oldalon V -t H -ra cserélhetjük

$$2 \langle T_{ee} \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \langle \nabla_a H \rangle,$$

amiből a Hellman-Feynman tétel alkalmazásával kapjuk a molekulákra vonatkozó viriál tételt

$$2 \langle T_{ee} \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a E(\mathbf{R}).$$

Felhasználva, hogy $\langle T_{ee} \rangle + \langle V \rangle = E(\mathbf{R})$ kaphatjuk a tétel más alakjait

$$\begin{aligned} \langle T_{ee} \rangle &= -E(\mathbf{R}) - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a E(\mathbf{R}), \\ \langle V \rangle &= 2E(\mathbf{R}) + \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a E(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (7.7)$$

Azaz kiszámolhatjuk egy molekula kinetiai vagy potenciális energiájának várhatóértékét, ha ismerjük a molekula teljes energiáját egy adott elektron állapotban, mint a magkoordináták függvényét.

A kémiai kötés kialakulását kísérő energiaváltozások

A viriál tétel segítségével vizsgáljuk meg, hogyan változik a kinetikai és potenciális energia miközben végtelen távoli atomokból összeáll egy molekula. Ehhez számoljuk ki (7.7) felhasználásával a $\langle T_{ee} \rangle$ és $\langle V \rangle$ energia várhatóértékeket a nemkölcönható atomjaira bontott molekulára. Használjuk fel,

hogy ebben az esetben az energia nem függ a magok távolságától, így a magkoordináták szerinti derivált nulla lesz.

$$\begin{aligned}\langle T_{ee} \rangle_{\infty} &= -E(\infty) \\ \langle V \rangle_{\infty} &= 2E(\infty)\end{aligned}$$

Számoljuk ki ezeket a várhatóértékeket a molekula egyensúlyi állapotában ($\mathbf{R}_0$) is. Az egyensúlyi állapot energia minimum, így az energia gradiens itt is eltűnik, azaz

$$\begin{aligned}\langle T_{ee} \rangle_0 &= -E(\mathbf{R}_0) \\ \langle V \rangle_0 &= 2E(\mathbf{R}_0).\end{aligned}$$

Ebből a molekula kialakulását kísérő energia változások

$$\begin{aligned}\Delta T &= \langle T_{ee} \rangle_0 - \langle T_{ee} \rangle_{\infty} = E(\infty) - E(\mathbf{R}_0) > 0 \\ \Delta V &= \langle V \rangle_0 - \langle V \rangle_{\infty} = -2(E(\infty) - E(\mathbf{R}_0)) < 0.\end{aligned}$$

Azaz a molekula kialakulásakor a kinetikai energia nő, ugyanakkor a potenciális energia kétszer ennyivel csökken

$$\Delta V = -2\Delta T.$$

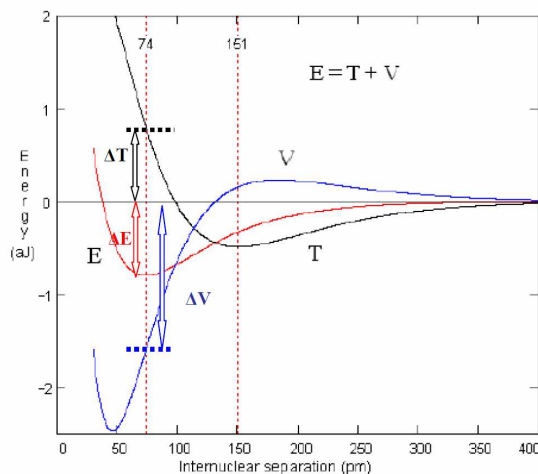
Ez összenergia csökkenéshez, azaz stabil molekulaszerkezet kialakulásához vezet.

Egyszerű példa: hidrogén molekula

A H_2 molekula geometriája jellemezhető egyetlen változóval, a két atommag R távolságával. Így az $E(R)$ egyváltozós függvény lesz, az energia gradiens pedig egyszerű R -szerinti derivált. A viriál tétel alakja így leegyszerűsödik

$$\begin{aligned}\langle T_{ee} \rangle &= -E(R) - R \frac{dE(R)}{dR}, \\ \langle V \rangle &= 2E(R) + R \frac{dE(R)}{dR}.\end{aligned}$$

Az energia görbe ebben az esetben kiszámolható.



A hidrogén molekula kinetikai, potenciális és teljes energiája

a magtávolság (R) függvényében (F. Rioux, Chem. Educator **2003**, 8, 13)

8 Appendix

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. Válasszunk 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. Cseréljük ki a referencia állapotok közül egyet egy nem referencia állapotra. Az így kapott Slater determinánst egyszerűen 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

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (8.1)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \int \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} P_{\alpha} (\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N))^* \quad (8.2)$$

$$\sum_{\beta} (-1)^{p_{\beta}} P_{\beta} (\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \quad (8.3)$$

Ha két olyan n -szeres függvénysszorzat 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.

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \underbrace{(-1)^{p_{\alpha}} (-1)^{p_{\alpha}}}_1 \underbrace{\int P_{\alpha} \left(|\psi_1(\mathbf{x}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{x}_2)|^2 \dots |\psi_N(\mathbf{x}_N)|^2 \right) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N}_1 = \quad (8.4)$$

$$= \frac{1}{N!} N! = 1 \quad (8.5)$$

2. Különböző determinánsok

$$\langle \Psi | \Psi_i^a \rangle = 0 \quad (8.6)$$

$$\langle \Psi | \Psi_{ijk\dots}^{abc\dots} \rangle = 0 \quad (8.7)$$

Egyelektron operátorok

Egyelektron operátorok

$$\hat{O}_1 = \sum_{m=1}^N h(m) \quad (8.8)$$

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

1.

$$\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle \quad (8.9)$$

2.

$$\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi_i^a \rangle = \langle i | h | a \rangle \quad (8.10)$$

3.

$$\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi_{ij\dots}^{ab\dots} \rangle = 0 \quad (8.11)$$

Kételektron operátorok

$$\hat{O}_2 = \sum_{\substack{m,n=1 \\ m < n}}^N v(m, n) \quad (8.12)$$

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.

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[\int \psi_i^* (1) \psi_j^* (2) v (1, 2) \psi_i (1) \psi_j (2) d1d2 - \int \psi_i^* (1) \psi_j^* (2) v (1, 2) \psi_i (2) \psi_j (1) d1d2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[\underbrace{\langle ij | v(1, 2) | ij \rangle}_{Coulomb} - \underbrace{\langle ij | v(1, 2) | ji \rangle}_{\text{kiecsereleldesi}} \right] = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle ij | | ij \rangle\end{aligned}\quad (8.13)$$

2.

$$\langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi_i^a \rangle = \sum_{j=1}^N \langle ij | | aj \rangle \quad (8.14)$$

3.

$$\langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle ij | | ab \rangle \quad (8.15)$$

4.

$$\langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi_{ij\dots}^{ab\dots} \rangle = 0 \quad (8.16)$$

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

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

A második kvantálás formalizmusa. Betöltési szám reprezentáció

Tekintsünk egy azonos fermionokból álló független részecske rendszert (mint pl. HF közelítésben egy molekula). Legyen $\{|\varphi_i\rangle\}$ ortonormált bázis az egyrészecske állapotterén (pl. energia sajátállapotok). Tegyük fel, hogy ezek az állapotok valamilyen szempont (mondjuk növekvő egyrészecske energia) szerint rendezettek. Egy N részecskét tartalmazó rendszer állapotterét ($\mathcal{E}_N$) úgy kaphatjuk meg, hogy antiszimmetrizált tenzorszorzatát képezzük az egyrészecske állapotternek ($\mathcal{E}_1$)

$$\mathcal{E}_N = A \left(\mathcal{E}_1^{\otimes N} \right)$$

Ezt az állapotteret az $A \left[|\varphi_{\alpha_1}\rangle \otimes |\varphi_{\alpha_2}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_{\alpha_N}\rangle \right]$ antiszimmetrizált tenzorszorzatok feszítik ki, amelyek koordináta reprezentációban a jól ismert Slater determinánsok lesznek. Képezzük a direkt összegét az így kapott állapottereknek

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{E}_N, \quad (8.17)$$

Az $\mathcal{F}$ teret *Fock tér*nek nevezzük, és bázisának elemeit $|n_1, n_2, n_3, n_4, \dots\rangle$ -gyel jelöljük, ahol $n_1, n_2, n_3, n_4, \dots$ stb. a sorba rendezett egyrészecske állapotok *betöltési számai*. Fermionok esetén ezek a betöltési számok a 0 vagy 1 értéket vehetik fel a Pauli elv miatt. $\mathcal{E}_0$ az egy dimenziós nulla részecskés állapotter, amit a normált ún. *vákuumállapot* $|0\rangle$ feszít ki. A Fock tér bázisának fontos tulajdonsága, hogy amennyiben a kiinduló egyrészecske állapotok ortonormáltak

$$\langle n_1, n_2, n_3, n_4, \dots | n'_1, n'_2, n'_3, n'_4, \dots \rangle = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \delta_{n_3 n'_3} \dots, \quad (8.18)$$

azaz a Fock tér különböző betöltési számokhoz tartozó bázis állapotai ortogonálisak és normáltak.

Definiáljunk operátorokat, amelyek a Fock tér bázisvektorait egymásba viszik

- A részecske *keltő operátort* a_k^+ a Fock tér tetszőleges bázisvektorára kifejtett hatásával definiáljuk

$$a_k^+ |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle := (-1)^{p_k} (1 - n_k) |n_1, n_2, \dots, \overset{k}{\underset{1}{1}}, \dots\rangle, \quad (8.19)$$

ahol

$$p_k = \sum_{i=1}^{k-1} n_i, \quad (8.20)$$

azaz a k -adikat megelőző állapotok betöltési számainak összegei. Könnyen látható, hogy a jobb oldal nulla lesz, ha eredetileg $n_k = 1$, azaz a k -adik állapot betöltött volt.

- A részecske *eltüntető operátor*, a_k definíciója

$$a_k |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle := (-1)^{p_k} n_k |n_1, n_2, \dots, \overset{k}{\underset{0}{0}}, \dots\rangle, \quad (8.21)$$

A jobb oldal nulla lesz, ha eredetileg $n_k = 0$ azaz a k -adik állapot üres volt. Megjegyezzük még, hogy $a_k |0\rangle = 0$, a jobb oldalon a Fock tér nullvektora áll, ami megkülönböztetendő a vákuumállapottól!

A részecske keltő és eltüntető operátorok tulajdonságai

1. Felcserélési szabályok

$$\{a_k, a_l\} = a_k a_l + a_l a_k = 0, \quad \{a_k^+, a_l^+\} = 0, \quad \{a_k, a_l^+\} = \delta_{kl}, \quad (8.22)$$

ahol a kapcsos zárójel az antikommutátort jelöli.

2. Az a_k és a_k^+ egymás adjungáltjai

$$(a_k)^\dagger = a_k^+ \quad (8.23)$$

$$(a_k^+)^\dagger = a_k \quad (8.24)$$

Definiáljuk a *részecskeszám operátort* a következő módon

$$\hat{N} = \sum_k a_k^+ a_k \quad (8.25)$$

Az elnevezésre magyarázatot kaphatunk, ha megvizsgáljuk az operátor hatását a Fock tér tetszőleges bázisvektorára.

$$\begin{aligned} \hat{N} |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle &= \sum_k a_k^+ a_k |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle = \\ &= \sum_k a_k^+ (-1)^{p_k} n_k |n_1, n_2, \dots, 0_k, \dots\rangle = \sum_k (-1)^{p_k} \underbrace{(1 - n_k)}_{=1} (-1)^{p_k} (n_k) |n_1, n_2, \dots, 1_k, \dots\rangle = \\ &= \sum_k n_k |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle = \left(\sum_k n_k \right) |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle \quad (8.26) \end{aligned}$$

azaz a részecskeszám operátor az állapotot konstansszorosába viszi és ez a konstans a betöltési számok összege, azaz a részecskeszám lesz.

Sokrészecske állapotok

Az a_k^+ operátorok segítségével a vákuum állapotból előállíthatjuk a Fock tér tetszőleges $|\Psi\rangle$ N részecske alterének bázisvektorait

$$|\Psi\rangle = a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \dots a_{k_N}^+ |0\rangle, \quad (8.27)$$

amelyek lineáris kombinációjaként tetszőleges N részecske állapot felírható.

A fizikai mennyiségek operátorai

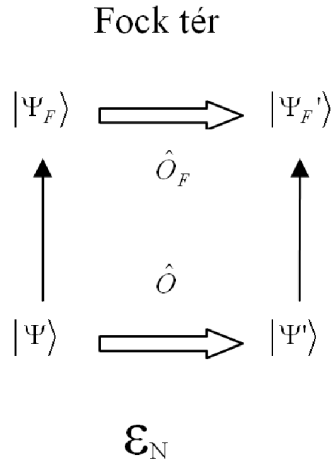
Az állapotainkat felírtuk a keltő és eltüntető operátorok segítségével. Minden hagyományos N részecskes állapotterbeli vektornak megfeleltethetünk egy Fock térbeli vektort az 8.1. ábrán látható módon. Legyenek $|\Psi\rangle, |\Psi'\rangle \in \mathcal{E}_N$ tetszőleges állapotok, amiket egy az $\mathcal{E}_N$ -en értelmezett $\hat{O}$ operátor az alábbi kapcsolatot létesíti

$$\hat{O} |\Psi\rangle = |\Psi'\rangle.$$

Legyen az $\hat{O}$ -nak megfelelő operátor a Fock téren $\hat{O}_F$. Válasszuk úgy az $\hat{O}_F$ operátort, hogy

$$\hat{O}_F |\Psi_F\rangle = |\Psi'_F\rangle$$

ahol $|\Psi_F\rangle, |\Psi'_F\rangle \in \mathcal{F}$ a $|\Psi\rangle, |\Psi'\rangle$ -nek megfelelő vektorok a Fock téren. Megmutatható, hogy az alábbi módon definiált operátorok teljesítik ezt a feltételt.



8.1. ábra. Összefüggés a normál és a Fock tér operátorai között.

Egyrészecske operátorok

Legyen

$$\hat{O}_1 = \sum_{\alpha} h(\alpha)$$

egyrészecske operátor. A Fock térbeli megfelelője

$$\hat{O}_{1F} = \sum_{kl} \langle k | h(1) | l \rangle a_k^+ a_l$$

Kétrészecske operátorok

Legyen

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} v(\alpha, \beta)$$

kétrészecske operátor. A Fock térbeli megfelelője

$$\hat{O}_{2F} = \sum_{ijkl} \langle ij | v(1, 2) | kl \rangle a_i^+ a_j^+ a_l a_k.$$

A fent vázolt izomorfia bizonyítása úgy történik, hogy megmutatjuk, hogy ezen operátorok mátrix-elemei az $\mathcal{E}_N$ -en és a Fock tér N részecskés alterén megegyeznek.

A (8.22) és (8.23) bizonyítása

Bizonyítsuk be a $\{a_k, a_l\} = a_k a_l + a_l a_k = 0$ antikommutációs relációt.

$$\begin{aligned}
 a_l a_k |n_1, n_2, \dots, n_l, \dots, n_k, \dots\rangle &= a_l (-1)^{p_k} n_k \left| n_1, n_2, \dots, n_l, \dots, \overset{k}{0}, \dots \right\rangle \\
 &= (-1)^{p_l} (-1)^{p_k} n_l n_k \left| n_1, n_2, \dots, \overset{l}{0}, \dots, \overset{k}{0}, \dots \right\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_k a_l |n_1, n_2, \dots, n_l, \dots, n_k, \dots\rangle &= a_k (-1)^{p_l} n_l \left| n_1, n_2, \dots, \overset{l}{0}, \dots, n_k, \dots \right\rangle \\
&= (-1)^{p_l} (-1)^{p_k-1} n_l n_k \left| n_1, n_2, \dots, \overset{l}{0}, \dots, \overset{k}{0}, \dots \right\rangle = -(-1)^{p_l} (-1)^{p_k} n_l n_k \left| n_1, n_2, \dots, \overset{l}{0}, \dots, \overset{k}{0}, \dots \right\rangle
\end{aligned}$$

Ebból következik az állításunk. A többi antikommutátor esetében hasonlóan járhatunk el.

Bizonyítsuk be a $(a_k)^\dagger = a_k^+$ összefüggést! Legyen

$$|\Psi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle.$$

Ezzel, feltéve, hogy $n_k = 1$ és felírva az $a_k |\Psi\rangle$ normáját (ami nem nulla)

$$(a_k \Psi, a_k \Psi) = (\Psi, a_k^\dagger a_k \Psi).$$

A második skalárszorzat bal oldalán szereplő állapot betöltési számainak meg kell egyeznie a jobb oldalon álló állapot betöltési számaival ahhoz, hogy az eredmény nullától különbözzön (lásd a (8.18) összefüggést). Ez csak akkor lehetséges, ha $(a_k)^\dagger = a_k^+$.

Irodalomjegyzék

- [1] Kapuy E. és Török F., Az atomok és molekulák kvantumelmélete, Akadémiai Kiadó, 1975.
- [2] Bransden B.H. és Joachain C.J., Physics of atoms and molecules, Longman Group Ltd. 1990.
- [3] Weissbluth M., Atoms and molecules, Academic Press 1978.
- [4] Atkins P.W., Friedman R.S., Molecular quantum mechanics, Oxford University Press, 2007.
- [5] Dreizler R.M. és Gross E.K.U, Density Functional Theory, Springer 1990.
- [6] Nagy Á., Molekulák elektronsűrűség elmélete, Jegyzet, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen, 1994.
- [7] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F. Quantum mechanics, Hermann and Wiley, 1977.

Tartalomjegyzék

1 Fizikai mennyiségek, állapotok	2
Atomok és molekulák fizikai mennyiségeihez rendelt operátorok	2
Egyrészecske operátorok	2
Gyakorlat	3
Kétrészecske operátorok	3
A Hamilton operátor	3
Atomok és molekulák kvantummechanikai állapotai	4
Két azonos részecske ($N = 2$)	4
Kettőnél több azonos részecske ($N > 2$)	5
Megmaradó mennyiségek, kvantumszámok	8
Szabad atomok és molekulák Schrödinger egyenlete	8
Atomi egységek	9
2 Az atommagok és elektronok mozgásának szétválasztása	10
3 A függetlenrészecske modell	13
A Schrödinger egyenlet megoldása szeparációval	13
Antiszimmetrizált független részecske állapot, Slater determináns	14
Hartree-Fock közelítés	14
A HF egyenletek levezetése	14
A HF egyenlet megoldásainak tulajdonságai. A Koopmans tétel	18
Unitér invariancia	18
A Koopmans tétel	18
UHF módszer	20
Spinpálya, térpálya	20
Megszorítás nélküli HF egyenlet	20
Megjegyzés:	22
RHF módszer	22
Megjegyzés:	22
LCAO-MO	26
A Gauss és Slater függvények összehasonlítása	26
Miért használunk mégis Gauss függvényeket?	26
4 Az elektronkorreláció	28
Mennyire független az elektronok mozgása a független részecske közelítésben? Fermi és	
Coulomb lyuk.	28
Különböző spinű elektronok	28
Azonos spinű elektronok	29
Coulomb lyuk, Fermi lyuk	29
A molekula teljes energiájának és hullámfüggvényének korrelációs korrekciója	30
Többtest perturbációs számítás	30
Møller-Plesset particionálás	31

Konfigurációs kölcsönhatás módszere (CI: Configuration Interaction)	34
Az állapottér szűkítése: megszakított CI sorfejtés	35
Méret extenzivitás	35
Csatolt klaszter módszer (CC: Coupled Cluster)	36
Az állapottér szűkítése: megszakított CC sorfejtés	38
5 Nem hullámfüggvény alapú módszerek	39
Sűrűségmátrixok	39
Elsőrendű redukált sűrűségmátrix, elektron sűrűség	39
Másodrendű redukált sűrűségmátrix	40
A Γ variációs meghatározása, N reprezentálhatósági probléma	42
A sűrűségfunkcionál elmélet (DFT: Density Functional Theory)	43
A Hohenberg-Kohn tételek	43
I. Hohenberg-Kohn tétel	43
II. Hohenberg-Kohn tétel:	44
A Kohn-Sham egyenlet	45
A sűrűségre vonatkozó Euler egyenlet	45
Független részecske rendszer	46
Kohn-Sham egyenlet származtatása	46
Kicserélődési-korrelációs funkcionálok	48
6 Kétatomos molekulák elektronszerkezete	49
Általános eset: <i>heteronukleáris kétatomos molekula</i> (pl. CO)	49
Kiválasztási szabályok	50
7 A kémiai kötés eredete; viriál tétel	52
Probléma felvetés	52
Néhány hasznos tétel	52
A homogén függvényekre vonatkozó Euler tétel	52
Hellman-Feynman tétel	53
A $[H, A]$ kommutátor várhatóértéke a H sajátállapotán	53
A viriál tétel molekulákra	53
Molekula potenciális energia operátora	53
A viriál tétel	54
A kémiai kötés kialakulását kísérő energiaváltozások	55
Egyszerű példa: hidrogén molekula	56
8 Appendix	58
Operátorok Slater determinánsok közötti mátrixelemei	58
Átfedési integrálok	58
Egyelektron operátorok	59
Kételektron operátorok	59
Kételektron integrálok szimmetriája	60
A második kvantálás formalizmusa. Betöltési szám reprezentáció	61
A részecske keltő és eltüntető operátorok tulajdonságai	61
Sokrészecske állapotok	62
A fizikai mennyiségek operátorai	62