Operátory a matice

Operátory a maticové elementy

- operátory je výhodné reprezentovat maticemi
- maticové elementy operátorů jsou dány vztahy mezi Slaterovými determinanty obsahujícími ortonormální orbitaly
- maticový element operátoru *O* mezi Slaterovými determinanty $|K\rangle$ a $|L\rangle$

$$\langle K | O | L \rangle$$

- cíl: zavedeme notaci a odvodíme pravidla pro vypočet těchto integrálů

Notace dvouelektronových integrálů

Dvouelektronový integrál:

$$\langle ij \mid kl \rangle \equiv \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_k(\mathbf{x}_1)\chi_l(\mathbf{x}_2)$$

základní vztahy:

$$\langle ij \mid kl \rangle = \langle ji \mid lk \rangle$$

$$\langle ij \mid kl \rangle = \langle kl \mid ij \rangle^*$$

$$\langle ij \| kl \rangle \equiv \langle ij \mid kl \rangle - \langle ij \mid lk \rangle$$ ....Antisymetrizovaný 2-e integrál

$$\langle ij \| kk \rangle = 0$$

Pro definici (|) a [|] viz. Ostlund&Szabo

Hamiltonián molekuly H_2

Systém: dva elektrony plus dvě jádra

Hamiltonián:

$$\mathrm{H} = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}} \right) + \frac{1}{r_{12}} =$$

$$= h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

h(i) ... jedno-elektronová část Hamiltonián

H lze rozdělit na jedno- a dvou- elektronovou část

$$O_1 = h(1) + h(2)$$

$$O_2 = \frac{1}{r_{12}}$$

Maticové elementy H_2 v minimální bázi

Jednoelektronová část Hamiltoniánu:

• jednotlivé termy

$$\langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2) \right]^*$$

$$\cdot h(1) \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2) \right]$$

$$= \tfrac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_1(\mathbf{x}_1) + \tfrac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 \chi_2^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_2(\mathbf{x}_1)$$

$$\langle \Psi_0 | h(2) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle$$

• celkově pro O_1 Hamiltonian $\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle$

Notace pro jednoelektronový integrál:

$$\langle i | h | j \rangle \equiv \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle = \int d\mathrm{x}_1 \chi_i^*(\mathrm{x}_1) h(\mathrm{r}_1) \chi_j(\mathrm{x}_1)$$

Př.: Ukažte, že platí: $\left\langle \Psi_{12}^{34} | O_1 | \Psi_{12}^{34} \right\rangle = \left\langle 3 | h | 3 \right\rangle + \left\langle 4 | h | 4 \right\rangle$

a $\left\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_{12}^{34} \right\rangle = 0$

Dvouelektronový Hamiltonián:

$$\left\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \right\rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2) \right]^*$$

$$\cdot \frac{1}{r_{12}} \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2) \right]$$

$$= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) -$$

$$- \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2)$$

$$= \left\langle 12 | 12 \right\rangle - \left\langle 12 | 21 \right\rangle = \left\langle 12 \| 12 \right\rangle$$

Notace pro dvouelektronový integrál

$$\left\langle ij | kl \right\rangle = \left\langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \right\rangle = \int d\mathrm{x}_1 d\mathrm{x}_2 \chi_i^*(\mathrm{x}_1)\chi_j^*(\mathrm{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\mathrm{x}_1)\chi_l(\mathrm{x}_2)$$

Energie Hartree-Fockova základního stavu:

$$\langle \Psi_0 | \mathrm{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | O_1 + O_2 | \Psi_0 \rangle$$
$$= \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle + \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle$$

Př.: Použitím těchto výrazů, ukažte že FCI matice pro H_2 v minimální bázi je

$$\langle \psi^{FC} \big| \mathrm{H} \big| \psi^{FC} \rangle = \begin{pmatrix} \begin{array}{l} \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle + \\ \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle \end{array} & \langle 12 | 34 \rangle - \langle 12 | 43 \rangle \\ \langle 34 | 12 \rangle - \langle 34 | 21 \rangle & \begin{array}{l} \langle 3 | h | 3 \rangle + \langle 4 | h | 4 \rangle + \\ \langle 34 | 34 \rangle - \langle 34 | 43 \rangle \end{array} \end{pmatrix}$$

Dokažte, že je to matice Hermitovská.

Slater-Condonova pravidla

Popisují základní pravidla maticových elementů

pro dva typy operátorů

- jedno-elektronový

$$O_1 = \sum_{i=1}^{N} h(i)$$

- dvou-elektronový

$$O_2 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}}$$

$\Rightarrow$ to implikuje čtyři obecné možnosti pro maticové elementy:

$$\langle K \,|\, O \,|\, L \rangle$$

I. determinanty jsou si rovny $\quad |L\rangle = |K\rangle = |\cdots \chi_m \chi_n \cdots\rangle$

II. determinanty se liší v jednom spinorbitalu $\quad |L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_n \cdots\rangle$

III. determinanty se liší ve dvou spinorbitalech $\quad |L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_q \cdots\rangle$

IV. determinanty se liší ve více než dvou spinorbitalech, maticový element roven nule

SC – pravidla, jednoelektronový operátor

I. $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \quad \langle K | O_1 | K \rangle = \sum_m^N \langle m | h | m \rangle$

II. $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle \quad \langle K | O_1 | L \rangle = \langle m | h | p \rangle$

III. $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$|L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle \quad \langle K | O_1 | L \rangle = 0$

Pro platnost SC pravidel musí platit maximální shoda determinantů, tj. pořadí a ostatních spinorbitalů musí být stejné u obou Slaterových determinantů.

SC – pravidla, dvouelektronový operátor

I. $\left|K\right\rangle = \left|\cdots mn \cdots\right\rangle$ $\quad \left\langle K \,|\, O_2 \,|\, K\right\rangle = \frac{1}{2}\sum_{m}^{N}\sum_{n}^{N}\left\langle mn \,\|\, mn\right\rangle$

II. $\left|K\right\rangle = \left|\cdots mn \cdots\right\rangle$

$\left|L\right\rangle = \left|\cdots pn \cdots\right\rangle$ $\quad \left\langle K \,|\, O_2 \,|\, L\right\rangle = \sum_{n}^{N}\left\langle mn \,\|\, pn\right\rangle$

III. $\left|K\right\rangle = \left|\cdots mn \cdots\right\rangle$

$\left|L\right\rangle = \left|\cdots pq \cdots\right\rangle$ $\quad \left\langle K \,|\, O_2 \,|\, L\right\rangle = \left\langle mn \,\|\, pq\right\rangle$

Př.: Mějme determinant $\left|K\right\rangle = \left|\chi_1\chi_2\chi_3\right\rangle$ a Hamiltonián *H*.

Ukažte, že
$$\left\langle K \,|\, \mathrm{H} \,|\, K \right\rangle = \left\langle 1 \,|\, h \,|\, 1 \right\rangle + \left\langle 2 \,|\, h \,|\, 2 \right\rangle + \left\langle 3 \,|\, h \,|\, 3 \right\rangle + \\ + \left\langle 12 \,\|\, 12 \right\rangle + \left\langle 13 \,\|\, 13 \right\rangle + \left\langle 23 \,\|\, 23 \right\rangle$$

Př.: Ukažte, že platí tyto vztahy

$$\left\langle \Psi_a^r \,|\, O_1 \,|\, \Psi_b^s \right\rangle \begin{cases} = 0 & a \neq b,\ r \neq s \\ = \left\langle r \,|\, h \,|\, s \right\rangle & a = b,\ r \neq s \\ = -\left\langle b \,|\, h \,|\, a \right\rangle & a \neq b,\ r = s \\ = \sum_c^N \left\langle c \,|\, h \,|\, c \right\rangle - \left\langle a \,|\, h \,|\, a \right\rangle + \left\langle r \,|\, h \,|\, r \right\rangle & a = b,\ r = s \end{cases}$$

Slater-Condonova pravidla, příklady

Př.: Porovnej energii základního stavu N-elektronového systému

$$ {}^{N}E_0 = \left\langle {}^{N}\Psi_0 \,|\, \mathrm{H} \,|\, {}^{N}\Psi_0 \right\rangle $$

s energií ionizovaného systému, kde je odstraněn elektron - z spinorbitalu $\chi_{a,}$

$$ \left| {}^{N-1}\Psi_a \right\rangle = \left| \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_{a-1} \chi_{a+1} \cdots \chi_N \right\rangle $$

$$ {}^{N-1}E_a = \left\langle {}^{N-1}\Psi_a \,|\, \mathrm{H} \,|\, {}^{N-1}\Psi_a \right\rangle $$

Př.: Pomocí Slater-Condonových pravidel ukažte, že energie potřebná k procesu ionizace je

$$ {}^{N}E_0 - {}^{N-1}E_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b}^{N} \langle ab \| ab \rangle $$

Přechod od spinorbitalů k prostorovým orbitalům

Ve většině praktických odvození je vhodné spinovou komponentu vyintegrovat a ve výpočtech uvažovat jen prostorovou část spinorbitalů.

- spinorbitaly

$$\chi_i(\mathbf{x}) \equiv \psi_i(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{x})\alpha(\omega)$$

$$\chi_{i+1}(\mathbf{x}) \equiv \bar{\psi}_{i+1}(\mathbf{x}) = \psi_{i+1}(\mathbf{x})\beta(\omega)$$

- energie molekuly H_2

$$E_0 = \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle$$

$$= \langle 1|h|1\rangle + \langle \bar{1}|h|\bar{1}\rangle + \langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle - \langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle$$

- ! **chemická notace !**

$$[ij|kl] = \langle ik|jl\rangle \qquad \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1)\chi_j(x_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_k^*(x_2)\chi_l(x_2)$$

(...operátor 1/r12 se chová jako násobení číslem – můžu přeházet pořadí funkcí...)

-přechod k prostorovým orbitalům

$$[\psi_1\psi_1|\bar{\psi}_1\bar{\psi}_1] \equiv (\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_1)$$

$$[\psi_1\bar{\psi}_1|\bar{\psi}_1\psi_1] = 0$$

Molekula vodíku

HF energie molekuly vodíku v minimální bázi:

$$E_0 = \langle 1|h|1\rangle + \langle \bar{1}|h|\bar{1}\rangle + \langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle - \langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle$$

$$\chi_1(\mathrm{x}) \equiv \psi_1(\mathrm{x}) = \psi_1(\mathrm{r})\alpha(\omega)$$
$$\chi_2(\mathrm{x}) \equiv \bar{\psi}_1(\mathrm{x}) = \psi_1(\mathrm{r})\beta(\omega)$$

$$\langle 1|h|1\rangle = \langle \bar{1}|h|\bar{1}\rangle = (1|h|1)$$
$$\langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle = (11|11)$$
$$\langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle = 0$$

po vyintegrování spinové části

$$E_0 = 2(1|h|1) + (11|11)$$

$$(i|h|j) \equiv \int dr\, \psi_i^*(r)\, h(r)\psi_j(r)$$

$$(ij|kl) \equiv \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1)\psi_j(r_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_k^*(r_2)\psi_l(r_2)$$

Př.: Napište FCI matici pro H_2 (v min. bázi) pomocí prostorových funkcí. Mělo by vyjít:

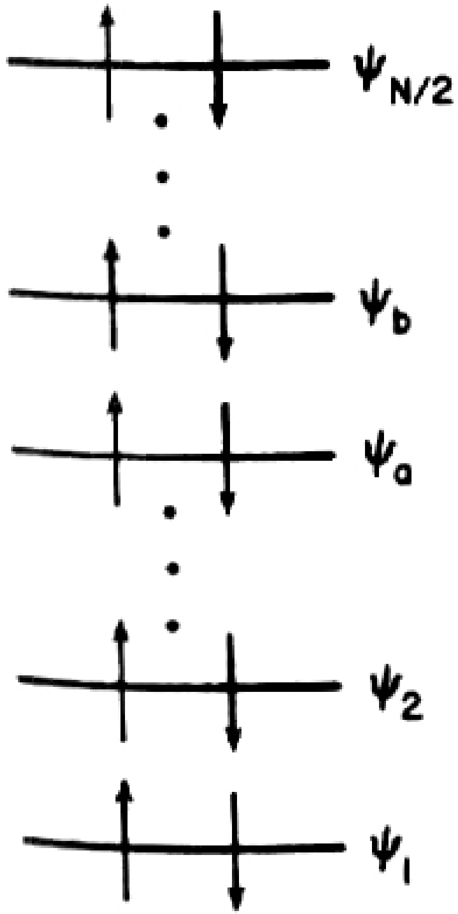
$$\mathrm{H} = \begin{pmatrix} 2(1|h|1) + (11|11) & (12|12) \\ (21|21) & 2(2|h|2) + (22|22) \end{pmatrix}$$

“Rectricted closed-shell” vlnová funkce

Systém *N*-elektronů, N/2 α-elektronů, N/2 β-elektronů

Rectricted model = α a β elektrony mají stejné energetické hladiny

Closed-shell model = stejný počet elektronů s opačnými spiny



$$\left|\Psi_0\right\rangle = \left|\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\cdots\chi_{N-1}\chi_N\right\rangle$$
$$= \left|\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\right\rangle$$

Rectricted closed-shell

Vlnová funkce N-elektronového systému:

$$\left|\Psi_0\right\rangle = \left|\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\cdots\chi_{N-1}\chi_N\right\rangle$$
$$= \left|\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\right\rangle$$

$\Rightarrow$ odpovídající energie
$$E_0 = \sum_a^N \langle a \,|\, h \,|\, a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a,\,b}^N \langle ab \,||\, ab\rangle$$

S využitím identity prostorových funkcí pro různé spiny, lze od spin-orbitalů přejít k orbitalům

$$\sum_a^N \chi_a = \sum_a^{N/2}\psi_a + \sum_a^{N/2}\bar{\psi}_a$$

$\Rightarrow$ a výraz pro energii přejde do tvaru

$$E_0 = 2\sum_a^{N/2}\left(a \,|\, h \,|\, a\right) + \sum_{a,\,b}^N 2\left(aa \,|\, bb\right) - \left(ab \,|\, ba\right)$$

Příklad

Př.: Přepište výraz

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

ukažte, že pro systém s uzavřenými slupkami přejde výraz na

$$E_0^{(2)} = \sum_{a,b=1}^{N/2} \sum_{r,s=(N/2+1)}^{K} \frac{\langle ab | rs \rangle \left(2\langle rs | ab \rangle - \langle rs | ba \rangle\right)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

(platí $\varepsilon_i = \varepsilon_{\bar{i}}$)

Coulombický a výměnný integrál

Hartree – Fockova energie systému v základním stavu s uzavřenými slupkami

$$E_0 = 2\sum_a (a|h|a) + \sum_{a,b}\left[2(aa|bb) - (ab|ba)\right]$$

Dvouelektronové integrály:

• Coulombický integrál – klasická coulombická repulze mezi nábojovými oblaky

$$J_{ij} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left|\psi_a(\mathbf{r}_1)\right|^2 \frac{1}{r_{12}} \left|\psi_b(\mathbf{r}_2)\right|^2$$

$$(aa|bb) = \langle ab|ab\rangle$$

•Výměnný integrál – nemá klasickou analogii

$$K_{ij} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\psi_a(\mathbf{r}_2)$$

$$(ab|ba) = \langle ab|ba\rangle$$

Coulombický a výměnný integrál - příklady

Hartree-Fockova energie základního stavu systému s uzavřenými slupkami pak lze přehledněji napsat:

$$E_0 = 2\sum_a h_{aa} + \sum_{ab}\left(2J_{ab} - K_{ab}\right)$$

Př.: Potvrďte vlastnosti Coulombického a výměnného integrálu

$$J_{ii} = K_{ii}$$

$$J_{ij}^* = J_{ij} \quad K_{ij}^* = K_{ij}$$

$$J_{ij} = J_{ji} \quad K_{ij} = K_{ji}$$

Př.: V případě, že máme reálné prostorové funkce, dokažte

$$K_{ij} = \left(ij \mid ij\right) = \left(ji \mid ji\right)$$

$$= \left\langle ii \mid jj\right\rangle = \left\langle jj \mid ii\right\rangle$$

Př.: Ukažte, že FCI matice pro minimální bázi molekuly vodíku je

$$\begin{pmatrix} 2h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{22} + J_{22} \end{pmatrix}$$

Pozn.: Molekulové orbitaly v tomto modelu jsou reálné, protože jsou zkonstruovány jako lineární kombinace reálných atomových orbitalů.

Korelace pohybu dvou elektronů

Interakční energie dvou elektronů **závisí** na jejich spinech. Pohyb elektronů se stejným spinem je korelován, pro opačné spiny nikoliv.

$$S_1 = \left|\psi_1 \bar{\psi}_2\right\rangle \quad \mathrm{P}(r_1, r_1) \neq 0$$
$$T_1 = \left|\psi_1 \psi_2\right\rangle \quad \mathrm{P}(r_1, r_1) = 0$$

$\Rightarrow$ energie obou stavů musí být rozdílné $\quad E^S\left(\uparrow\downarrow\right) > E^T\left(\uparrow\uparrow\right)$

$$E\left(\uparrow\downarrow\right) = \left\langle \psi_1 | h | \psi_1 \right\rangle + \left\langle \bar{\psi}_2 | h | \bar{\psi}_2 \right\rangle + \left\langle \psi_1 \bar{\psi}_2 | \psi_1 \bar{\psi}_2 \right\rangle - \cancel{\left\langle \psi_1 \bar{\psi}_2 | \bar{\psi}_2 \psi_1 \right\rangle} =$$
$$= h_{11} + h_{22} + J_{12}$$
$$E\left(\uparrow\uparrow\right) = \left\langle \psi_1 | h | \psi_1 \right\rangle + \left\langle \psi_2 | h | \psi_2 \right\rangle + \left\langle \psi_1 \psi_2 | \psi_1 \psi_2 \right\rangle - \left\langle \psi_1 \psi_2 | \psi_2 \psi_1 \right\rangle =$$
$$= h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$$
$$K_{12} > 0, J_{12} > 0$$

Měli jsme

Vlastnosti Slaterova determinantu
Korelace pohybu elektronů

Pravděpodobnost výskytu dvou elektronů v prostoru:

a) Pokud **mají opačný spin**

$$\Psi(x_1, x_2) = \left| \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \right\rangle$$ Antisymetrizace ≈ „exchange“ efekt

$$\chi_1(x_1) = \psi_1(x_1)\alpha(\omega_1)$$

$$\chi_2(x_2) = \psi_2(x_2)\beta(\omega_2)$$

$$P(r_1, r_2)\, dr_1\, dr_2 = \int d\omega_1\, d\omega_2 \left|\Psi\right|^2 dr_1\, dr_2$$

$$= \tfrac{1}{2}[|\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 + |\psi_1(r_2)|^2 |\psi_2(r_1)|^2]\, dr_1\, dr_2$$

(smíšené členy vypadnou při integraci přes spinovou část,
dva členy v [ ] díky nerozlišitelnosti el. průměrované 1/2)

Pokud $\psi_1 = \psi_2 \quad \Rightarrow \quad P(r_1, r_2) = |\psi_1(r_1)|^2 |\psi_1(r_2)|^2 \neq 0$

Pohyb dvou elektronů s opačnými spiny **není** korelován. !

Měli jsme

b) Pokud **mají stejný spin**:

$$\chi_1(x_1) = \psi_1(x_1)\beta(\omega_1)$$
$$\chi_2(x_2) = \psi_2(x_2)\beta(\omega_2)$$

$$P(r_1, r_2) = \tfrac{1}{2}\{|\psi_1(r_1)|^2|\psi_2(r_2)|^2 + |\psi_1(r_2)|^2|\psi_2(r_1)|^2 -$$
$$- [\psi_1^*(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2^*(r_2)\psi_1(r_2) + \psi_1(r_1)\psi_2^*(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1^*(r_2)]\}$$

Je-li $r_1 = r_2$, pak $P(r_1, r_2) = 0$ … *Fermiho díra*

Nulová pravděpodobnost překryvu elektronů.

Závěr:

I. Slaterův determinant zahrnuje výměnnou ("exchange") korelaci a to pouze v případě paralelních spinů.

II. Pohyb elektronů s opačnými spiny není korelován.

Př.: Ukažte, že energie vlnových funkcí Hartreeho produktů

$$\Psi_{\uparrow\downarrow}^{HP} = \psi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(r_2)\beta(\omega_2)$$

$$\Psi_{\uparrow\uparrow}^{HP} = \psi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(r_2)\alpha(\omega_2)$$

jsou stejné a navíc rovné E(↑↓). Proč?

Pseudoklasická interpretace energie stavu popsaného Slaterovým determinantem

Platí pro systémy popsané “restricted” determinanty.

Separace příspěvků podle typu integrálů integrálů:

bez ohledu na spin: $\langle \chi_i | h | \chi_i \rangle = h_{ii}$

pro opačné spiny: $\langle ij \| ij \rangle = J_{ij}, \{(\bar{i}, j)\ \ nebo \quad (i, \bar{j})\}$

pro shodné spiny: $\langle ij \| ij \rangle = J_{ij} - K_{ij}$

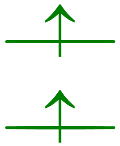
Celková energie je daná příspěvky h_{ii} plus J_{ij} pro opačné spiny plus (J_{ij}-K_{ij}) pro paralelní spiny.
Pozor! Tyto separátní příspěvky neříkají nic o fyzikální povaze interakce; ta je daná H.

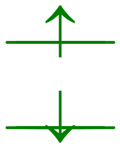
Pro ilustraci, mějme systém 4 elektronů.

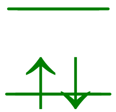
$$\left| \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \bar{\psi}_3 \right\rangle \equiv \begin{array}{cc} \downarrow & 3 \\ \uparrow\downarrow & 2 \\ \downarrow & 1 \end{array}$$

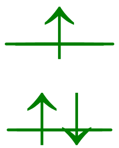
$$E_{tot} = h_{11} + 2h_{22} + h_{33} + 2J_{12} + J_{13} + J_{22} + 2J_{23} - K_{12} - K_{13} - K_{23}$$

Př.: Využijte uvedené označení energií determinantů a ukažte, že pro jednotlivé systémy platí:

a.  $E = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$

b.  $E = h_{11} + h_{22} + J_{12}$

c.  $E = 2h_{11} + J_{11}$

d.  $E = 2h_{11} + h_{22} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}$