

Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej sprzężone kropki kwantowe

Alina Mreńca-Kolasińska

19 grudnia 2021, ostatnia aktualizacja 22 marca 2023

Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- Metoda Hartree
- Metoda oddziaływania konfiguracji

Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- Metoda Hartree
- Metoda oddziaływania konfiguracji

Kropka kwantowa - układ wieloelektronowy

Dowolny układ wieloelektronowy – Hamiltonian dla N elektronów

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \kappa \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}},$$

gdzie hamiltonian jednoelektronowy

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_i^2 + \hat{U}(\mathbf{r}_i).$$

- $\hat{U}(x_i)$ jest operatorem energii potencjalnej – opisuje np. potencjał uwięzienia w kropce.
- Człon $\kappa \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$ opisuje oddziaływanie elektronowe; $\kappa = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}$
 - Potraktujmy go jako zaburzenie. Hamiltonian niezaburzony:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i).$$

Układ dwuelektronowy

Najprostszy układ: dwuelektronowy. Hamiltonian niezaburzony:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2).$$

Równanie Schrödingera

$$\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E^{(0)}\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1)$$

rozwiążemy zakładając funkcję falową w postaci iloczynu funkcji jednoelektronowych

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2)$$

Dzięki temu możemy rozwiązać równanie standardową procedurą – przez **rozdzielenie zmiennych**

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_1) = E_n\psi_n(\mathbf{r}_1),$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_2)\psi_m(\mathbf{r}_2) = E_m\psi_m(\mathbf{r}_2),$$

$$E^{(0)} = E_n + E_m.$$

Układ dwuelektronowy – funkcje falowe

Funkcja falowa zależy także od spinu. Można przedstawić ją w postaci iloczynu części przestrzennej ψ i spinowej σ

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\sigma(1, 2),$$

powinna być ona **antysymetryczna** względem zamiany cząstek, tzn. $\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$.

Uwaga, oznaczenia: x_i - to zależność od współrzędnej przestrzennej \mathbf{r}_i oraz spinowej.

Równanie Schrödingera (1) spełnia również kombinacja

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_1 \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) + c_2 \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) \quad (2)$$

dla hamiltonianu $\hat{H}^{(0)}$ odpowiada ona energii $E^{(0)}$.

Funkcja (2) powinna być

- Symetryczna lub antysymetryczna względem zamiany dwóch elektronów
 - Zatem $c_1 = \pm c_2$
- Znormalizowana
 - Zatem $c_1 = 1/\sqrt{2}$

Część przestrzenna funkcji falowej

Możliwe są dwie przestrzenne części funkcji falowej

- Symetryczna

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)],$$

- Antysymetryczna

$$\psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) - \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)],$$

jednak w przypadku $n = m$ (oba elektrony w tym samym stanie) istnieje tylko funkcja symetryczna

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2).$$

Część spinowa funkcji falowej

Część spinową przedstawiamy w postaci iloczynów funkcji $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ lub $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

- Dla stanu dwu-elektronowego spinowa liczba kwantowa $s = 0$ lub $s = 1$
 - \hat{S}^2 (Operator kwadratu spinu) – wartość własna $\hbar^2 s(s+1)$, liczba kwantowa odpowiednio $s = 0$ lub 1
 - \hat{S}_z (Operator rzutu spinu na oś z) – wartość własna $\hbar m$, liczba kwantowa odpowiednio $m = 0$ lub $m = 0, \pm 1$

Możliwe funkcje spinowe

- Antysymetryczna względem zamiany dwóch elektronów

$$\sigma_a(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

- Symetryczna – trzy możliwości

$$\sigma_s(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2),$$

$$\sigma_s(1, 2) = \beta(1)\beta(2),$$

$$\sigma_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)],$$

Część spinowa funkcji falowej

Część spinową przedstawiamy w postaci iloczynów funkcji $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ lub $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

- Dla stanu dwu-elektronowego spinowa liczba kwantowa $s = 0$ lub $s = 1$
 - \hat{S}^2 (Operator kwadratu spinu) – wartość własna $\hbar^2 s(s+1)$, liczba kwantowa odpowiednio $s = 0$ lub 1
 - \hat{S}_z (Operator rzutu spinu na oś z) – wartość własna $\hbar m$, liczba kwantowa odpowiednio $m = 0$ lub $m = 0, \pm 1$

Możliwe funkcje spinowe

- Antysymetryczna względem zamiany dwóch elektronów – wypadkowy spin zerowy

$$\sigma_a(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad s = 0, \quad m = 0.$$

- Symetryczna – trzy możliwości

$$\sigma_s(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2), \quad s = 1, \quad m = 1,$$

$$\sigma_s(1, 2) = \beta(1)\beta(2), \quad s = 1, \quad m = -1,$$

$$\sigma_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], \quad s = 1, \quad m = 0.$$

Całkowita funkcja falowa

Calkowita funkcja falowa powinna być **antysymetryczna**, zatem możliwe są

- **singlet**

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

- **tryplet**

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) - \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)] \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} .$$

Całkowita funkcja falowa

Calkowita funkcja falowa powinna być **antysymetryczna**, zatem możliwe są

- singlet

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

- triplet

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) - \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)] \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} .$$

Przypadek $\psi_n = \psi_m$ (oba elektrony w tym samym stanie) istnieje tylko singlet

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

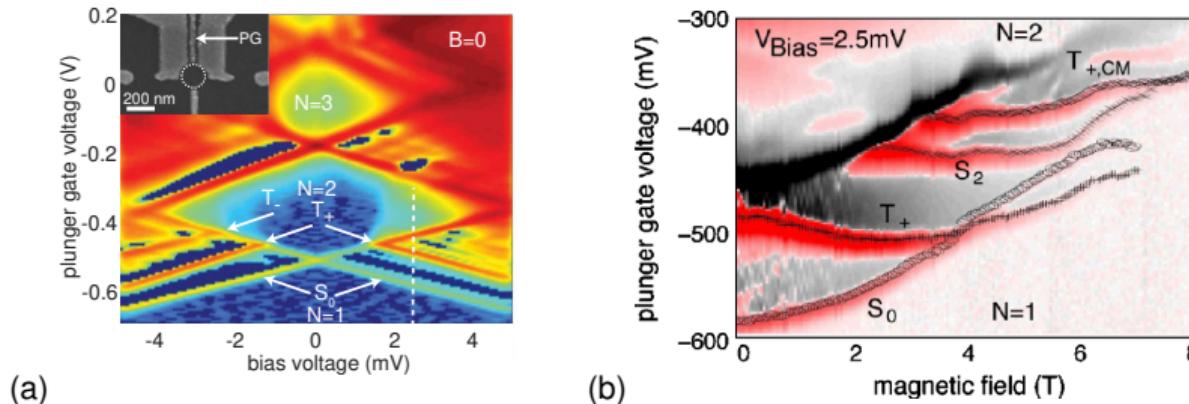
2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- Metoda Hartree
- Metoda oddziaływania konfiguracji

Przykład pomiaru widma kropki kwantowej¹



- Diagram stabilności Rys. (a):

- Oznaczenia na rysunku:
- S_0 – najniższy stan singletowy (liczba kwantowa $m = 0$)
- T_+ – wzbudzony stan trypletowy (liczba kwantowa $m = 1$)
- T_- – kolejny stan trypletowy (liczba kwantowa $m = -1$); różnica w energii może wynikać z braku symetrii kropki
- Pomiar wzdłuż linii przerywanej w funkcji pola magnetycznego i napięcia na bramce PG

- Pomiar wzdłuż linii przerywanej w funkcji pola magnetycznego i napięcia na bramce PG

- Energia singletu S_0 rośnie z B
- Singlet S_0 i tryplet T_+ przecinają się ok. $B = 4$ T

¹C. Ellenberger *et al.*, Phys. Rev. Lett. 96, 126806 <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.126806>

Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

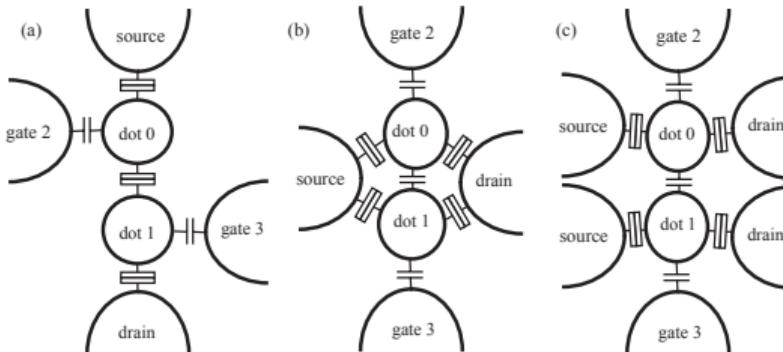
2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- Metoda Hartree
- Metoda oddziaływania konfiguracji

Podwójne kropki kwantowe, przykładowe układy



- (a) dwie kropki połączone szeregowo między źródłem a drenem.
 - Prąd płynie, gdy potencjały chemiczne obu kropek są równe sobie oraz potencjałom chemicznym źródła i drenu.
- (b) dwie kropki połączone równolegle między wspólnym źródłem a drenem.
 - Prąd płynie, gdy potencjał chemiczny przynajmniej jednej z kropek jest równy potencjałom chemicznym źródła i drenu.
- (c) dwie kropki połączone równolegle między osobnym źródłem a drenem.
- Elektroda 2 służy do kontroli liczby elektronów w kropce 0 a elektroda 3 – w kropce 1.
 - Ze względu na małe wymiary, elektroda 2 wpływa również na kropkę 1, a elektroda 3 na kropkę 0.

Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

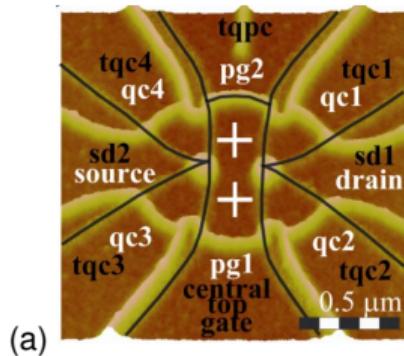
2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

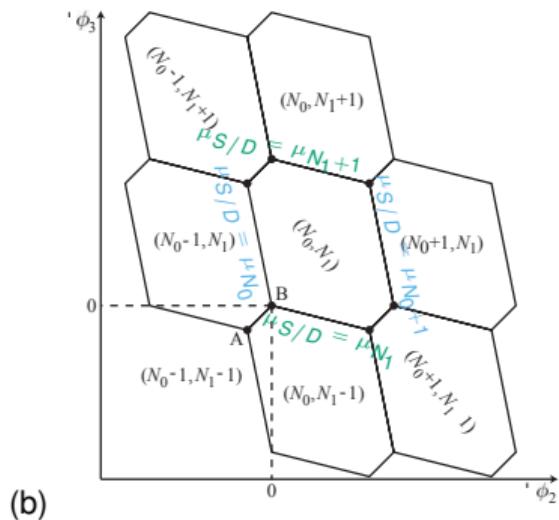
3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- Metoda Hartree
- Metoda oddziaływania konfiguracji

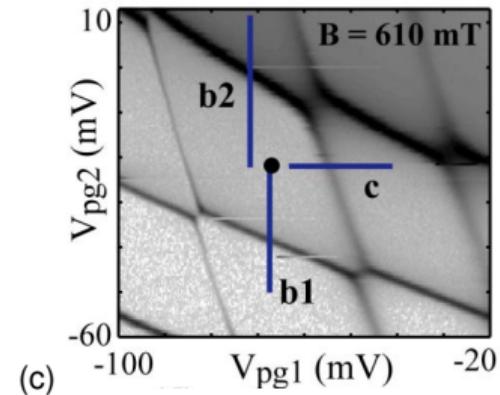
Diagram stabilności



(a)



(b)



(c)

- (a) Podwójna kropka kwantowa – obraz z mikroskopu sił atomowych.
- (b) Diagram stabilności w funkcji napięć na bramkach 2 i 3 sterujących kropkami 0 i 1.
 - charakterystyczne heksagonalne obszary o stałym ładunku w kropce
- (c) Eksperymentalny diagram stabilności – pochodna prądu między źródłem a drenem².

²Phys. Rev. Lett. 96, 036804 (2006).

Sprzężenie tunelowe między kropkami

- Zakładamy $N_0 = N_1 = 0$
- W obecności skończonego sprzężenia tunelowego między kropkami, diagram ulega zmianie w okolicy potrójnych punktów (tu A, B)
- Hamiltonian jednoelektronowy

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_0(\phi_2, \phi_3) & \gamma_{01} \\ \gamma_{01}^* & \epsilon_1(\phi_2, \phi_3) \end{pmatrix} \quad (3)$$

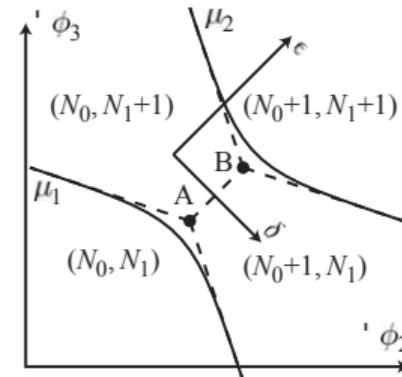
element macierzowy γ_{01} opisuje sprzężenie tunelowe

- $\epsilon_{0,1}$ to poziomy energetyczne kropek przy zerowym sprzężeniu

$$\epsilon_0(\phi_2, \phi_3) = \text{const} - |e|\alpha_{02}\phi_2 - |e|\alpha_{03}\phi_3$$

$$\epsilon_1(\phi_2, \phi_3) = \text{const} - |e|\alpha_{12}\phi_2 - |e|\alpha_{13}\phi_3$$

tu: α_{ij} to *lever arm* dla kropki i oraz bramki j .



Sprzężenie tunelowe między kropkami

- Diagonalizując hamiltonian (3) otrzymujemy energie stanów **jednoelektronowych** w QD

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\epsilon_0 - \epsilon_1)^2 + 4|\gamma_{01}|^2} = \epsilon \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + 4|\gamma_{01}|^2}$$

ϵ – średnia energia, δ – detuning. Energia stanu podstawowego: $E_1 = E_-$

- Energia stanu dwuelektronowego:

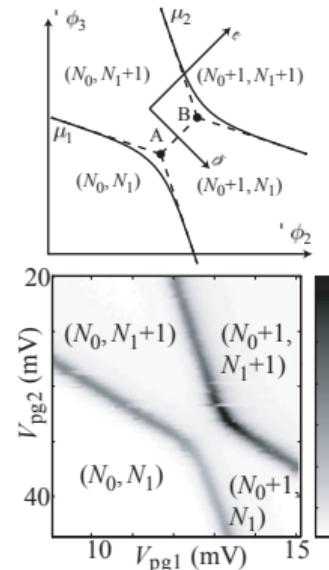
$$E_2 = 2\epsilon + \frac{e^2}{C_{01}}$$

C_{01} – pojemność między kropkami, e^2/C_{01} – energia sprzężenia pojemnościowego między kropkami

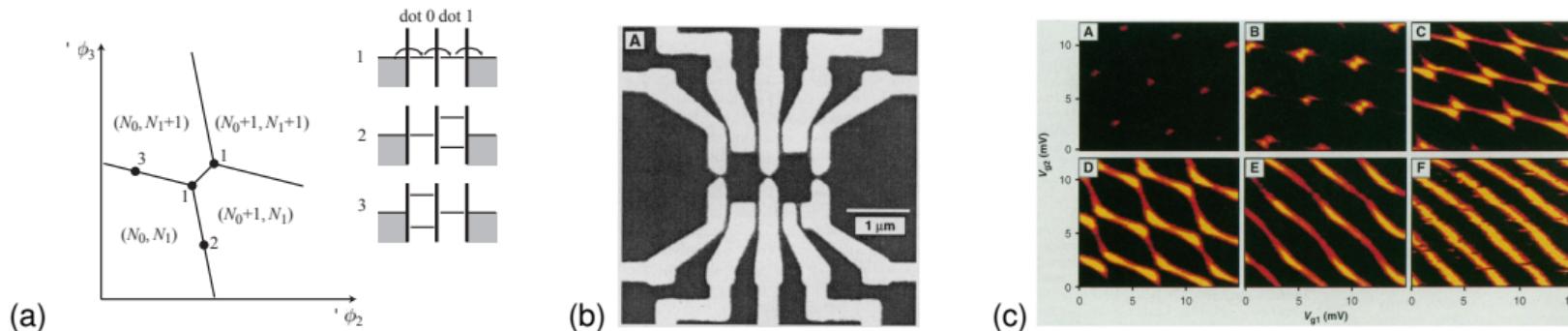
- Linie między heksagonami ulegają wygładzeniu:

$$\mu_1 = E_1 - E_0 = \epsilon - \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + 4|\gamma_{01}|^2} \quad (\text{punkt A})$$

$$\mu_2 = E_2 - E_1 = \epsilon + \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + 4|\gamma_{01}|^2} + \frac{e^2}{C_{01}} \quad (\text{punkt B})$$



Wpływ sprzężenia tunelowego między kropkami

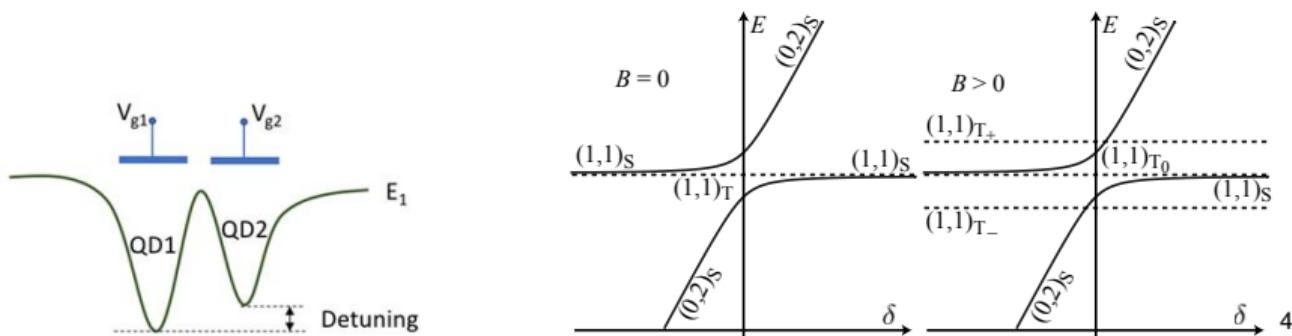


(a) 2 kropki połączone szeregowo, (b) układ doświadczalny (c) prąd przy przewodności między kropkami od $0.44 \text{ e}^2/\text{h}$ do $1.92 \text{ e}^2/\text{h}$.³

- Małe sprzężenie: prąd płynie tylko, gdy potencjały chemiczne w obu kropkach równe sobie i potencjałom chemicznym bramek (punkty 1).
- Rosnące sprzężenie: prąd tworzy wzór heksagonalny, z zaokrąglonymi brzegami.
- Bardzo duże sprzężenie: brak heksagonów, linie równoległe, układ zachowuje się jak pojedyncza kropka.

³C. Livermore et. al, Science (1996) 274, 1332.

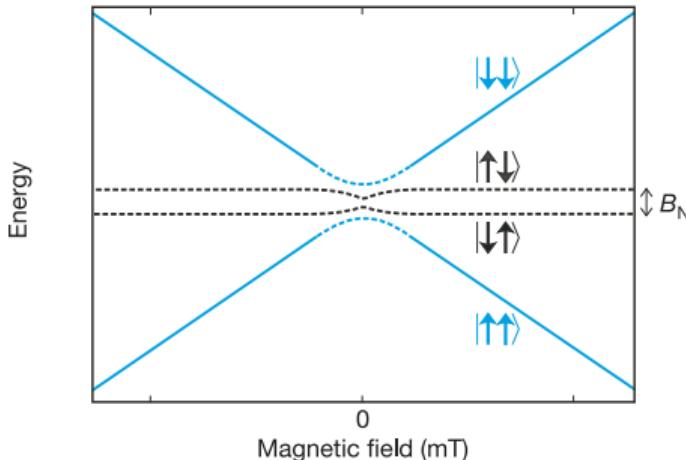
Stany spinowe podwójnych kropek kwantowych



- 3 możliwe stany dwu-elektronowe: $(0, 2)$, $(2, 0)$, $(1, 1)$
- Oba elektryny w jednej z kropek: preferowany stan singletowy $(0, 2)_S$, $(2, 0)_S$; tryplet ma znacznie wyższą energię.
- Po 1 elektronie w każdej kropce: energia stanu wzbudzonego (trypletu) nieznacznie wyższa od singletu.
- Pole magnetyczne znosi degenerację trypletu: T_0 o zerowym spinie oraz T_+ , T_- o spinie jednostkowym.
- Anticrossing między stanami singletowymi, np. $(0, 2)_S$, $(1, 1)_S$, ale tryplet $(1, 1)_T$ jest ortogonalny do singletu – brak anticrossingów.

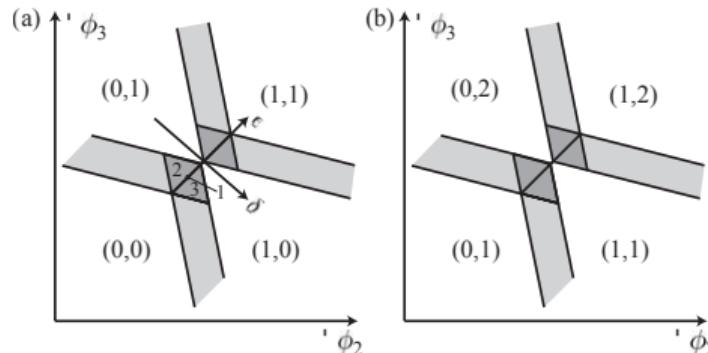
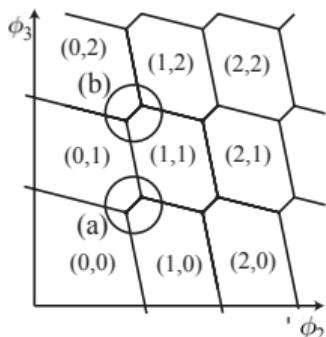
⁴left: T. Wu and J. Guo, "Computational Assessment of Silicon Quantum Gate Based on Detuning Mechanism for Quantum Computing," [https://arxiv.org/abs/2107.01234](#)

Pole nadsubtelne



- Spiny jądrowe półprzewodnika wytwarzają efektywne pole magnetyczne (tzw. pole Overhausera)
- Stany trypletowe mieszają się z singletowym ► dlaczego?
- W niezerowym polu magnetycznym stany T_+ ($|\uparrow\uparrow\rangle$) i T_- ($|\downarrow\downarrow\rangle$) różnią się energią od T_0 i S , (odpowiednio $(|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$)
- T_0 i S mieszają się tworząc $|\uparrow\downarrow\rangle$ i $|\downarrow\uparrow\rangle$

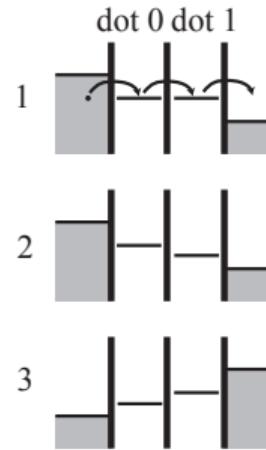
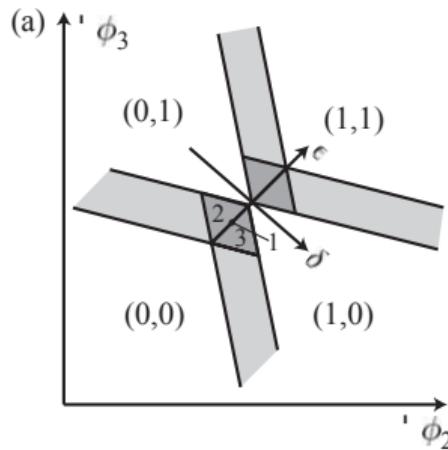
Skończone napięcie źródło-dren. Blokada spinowa⁵



- Rozważmy rejon (a) i (b) na diagramie stabilności
- Stabilny stan ładunkowy – tylko w białym obszarze
- Jasnoszary obszar – współistnieją 2 stany ładunkowe. (np. (0,0) i (0,1))
- Ciemnoszary obszar – współistnieją 3 stany ładunkowe. Przepływ elektronu np. $(0,0) \rightarrow (1,0) \rightarrow (0,1) \rightarrow (0,0)$

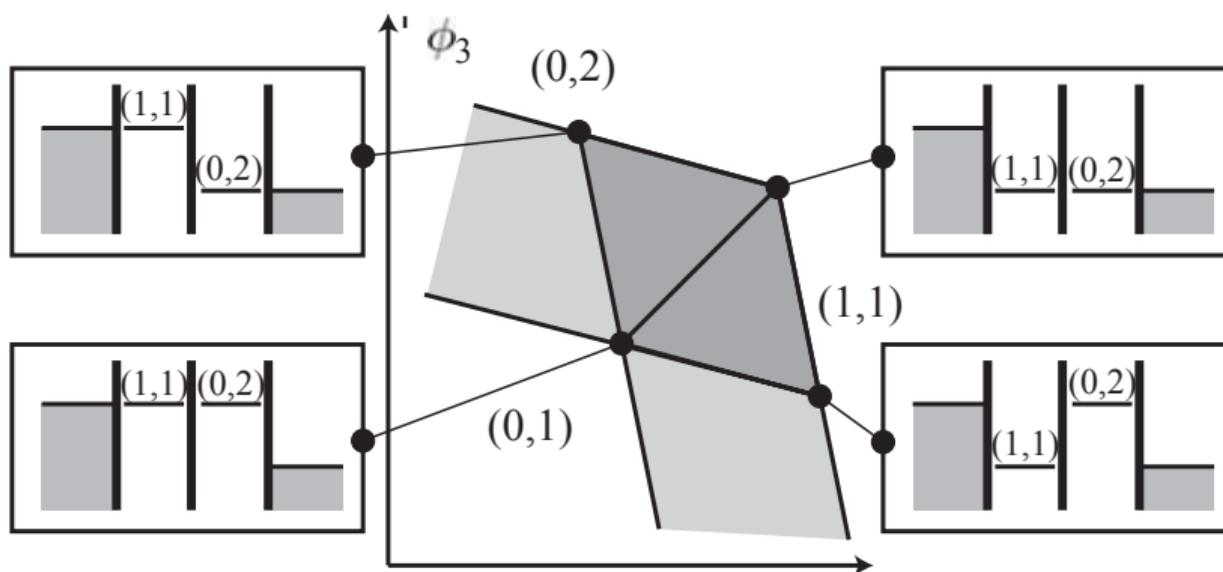
⁵T. Ihn, Semiconductor Nanostructures, Oxford University Press Inc., New York

Skończone napięcie źródło-dren. Blokada spinowa

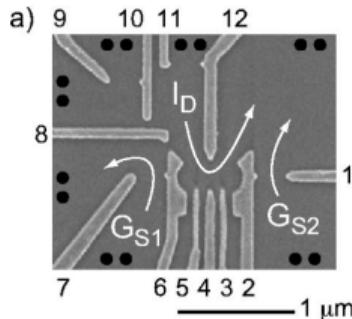


- Dolny trójkąt: stan $(1, 0)$ ma niższą energię niż $(0, 1)$ – przypadek 3
- Gorny trójkąt: przeciwnie – przypadek
- Przyp. 2 – prąd płynie gdy potencjał elektrochemiczny źródła wyższy niż drenu

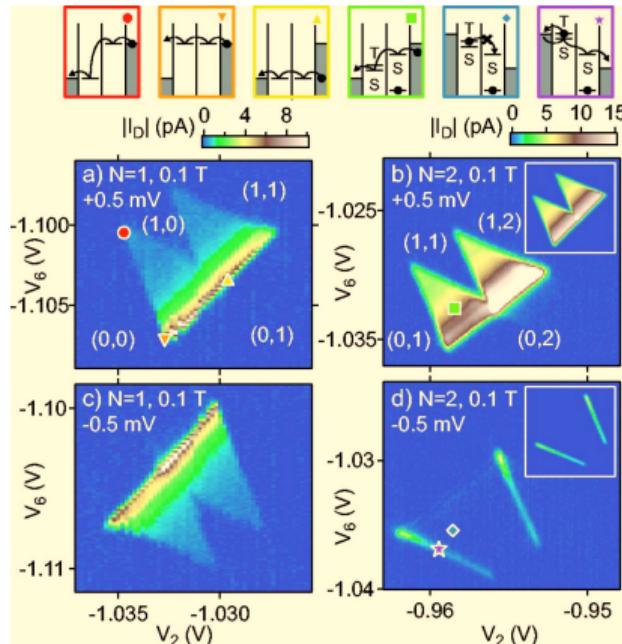
Skończone napięcie źródło-dren. Blokada spinowa



Blokada spinowa⁶



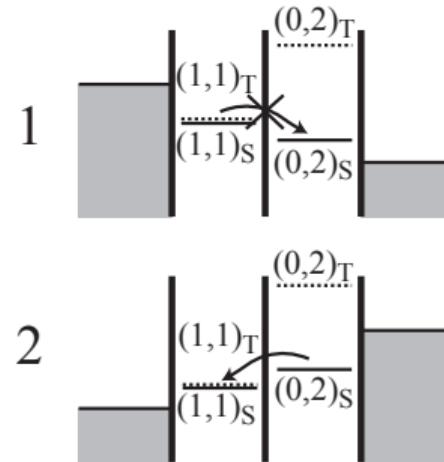
- Kropki szeregowe: transport tylko w jednym z trójkątów, zależnie od napięcia źródło-dren
• Tu trójkąty nachodzą na siebie (duże napięcie źródło-dren)
- (a, b) napięcie "dodatnie", (c, d) "ujemne" [potencjał elektrochemiczny: $\propto -|e| V_{sd}$]
- Gdy 1 elektron już w kropce, prąd niezerowy *tylko* przy napięciu dodatnim



⁶A. C. Johnson, J. R. Petta, C. M. Marcus, M. P. Hanson, and A. C. Gossard, Phys. Rev. B 72, 165308 (2005)

Skończone napięcie źródło-dren. Blokada spinowa

- Przyp. 2: potencjał elektrochemiczny źródła niższy niż drenu: transport elektronu
 $(0, 1) \rightarrow (0, 2)S \rightarrow (1, 1)S \rightarrow (0, 1)$
 - Spin zachowany, przepływ prądu
- Przyp. 1: W lewej kropce elektron wchodzi w stan $(1, 1)S$ lub $(1, 1)T$
 - $(0, 1) \rightarrow (1, 1)S \rightarrow (0, 2)S \rightarrow (0, 1)$, prąd może płynąć
 - gdy elektron ze źródła wejdzie w stan $(1, 1)T$, prąd nie płynie:
 - Cykl $(0, 1) \rightarrow (1, 1)T \rightarrow (0, 2)S \rightarrow (0, 1)$ wymagałby odwrócenia spinu
 - Elektron w lewej kropce nie może tunelować do źródła (z powodu napięcia), pozostaje w stanie $(1, 1)T$,
 - Kolejny elektron ze źródła nie może tunelować na lewą kropkę (blokada Coulomba)
 - Blokada spinowa**



Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- Metoda Hartree
- Metoda oddziaływania konfiguracji

Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- Metoda Hartree
- Metoda oddziaływania konfiguracji

Spinorbitale

- Funkcja falowa antysymetryczna względem zamiany 2 cząstek, $x_i \longleftrightarrow x_j$

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$$

- Funkcję taką można skonstruować ze spinorbitali φ : czyli część przestrzenna (orbital) ψ_i przemnożona przez funkcję spinową

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)]$$

- Można zapisać w postaci wyznacznika (Slatera)

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) \end{vmatrix}.$$

Wyznacznik Slatera

- Funkcja falowa antysymetryczna względem zamiany 2 cząstek, $x_i \longleftrightarrow x_j$

$$\Psi(x_1, \dots, \textcolor{teal}{x}_i, \dots, \textcolor{brown}{x}_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, \dots, \textcolor{brown}{x}_j, \dots, \textcolor{teal}{x}_i, \dots, x_n)$$

- To założenie spełnia wyznacznik Slatera

$$\Psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \dots & \varphi_1(x_n) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(x_1) & \varphi_n(x_2) & \dots & \varphi_n(x_n) \end{vmatrix}.$$

- φ_i - spinorbiital, czyli część przestrzenna (orbital) ψ_i przemnożona przez funkcję spinową:
 $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ lub $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.
- układ zamkniętopowłokowy: $\varphi_1 = \psi_1 \alpha$, $\varphi_2 = \psi_1 \beta$, $\varphi_3 = \psi_2 \alpha$, $\varphi_4 = \psi_2 \beta$, ..., $\varphi_n = \psi_{n/2} \beta$.
- Przybliżenie jednoelektronowe
 - Każdemu elektronowi przyporządkowujemy oddzielną jednoelektronową funkcję falową – nie jest to dokładne rozwiązanie równania Schrödingera

Hamiltonian

Układ n elektronów

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \kappa \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Pierwsza suma: jednoelektronowe hamiltoniany

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_i^2 + \hat{U}(\mathbf{r}_i)$$

$\hat{U}(\mathbf{r}_i)$ jest operatorem energii potencjalnej, $\kappa = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}$

Metoda Hartree-Focka – wyprowadzenie

Wyznacznik Slatera, oznaczenie: $\Psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n]$

Metoda Hartree-Focka – wyprowadzenie

Wyznacznik Slatera, oznaczenie: $\Psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n]$

Energia: $E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx = \frac{1}{n!} \int \det [\varphi_1^* \varphi_2^* \dots \varphi_n^*] \hat{H} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n] dx$

Metoda Hartree-Focka – wyprowadzenie

Wyznacznik Slatera, oznaczenie: $\Psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n]$

Energia: $E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx = \frac{1}{n!} \int \det [\varphi_1^* \varphi_2^* \dots \varphi_n^*] \hat{H} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n] dx$

Wyznacznik na lewo od \hat{H} : $n!$ permutacji $\varphi_j(x_{i_j}) \Rightarrow n!$ całek.

Metoda Hartree-Focka – wyprowadzenie

Wyznacznik Slatera, oznaczenie: $\Psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n]$

Energia: $E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx = \frac{1}{n!} \int \det [\varphi_1^* \varphi_2^* \dots \varphi_n^*] \hat{H} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n] dx$

Wyznacznik na lewo od \hat{H} : $n!$ permutacji $\varphi_j(x_{i_j}) \Rightarrow n!$ całek.

Wynik każdej z $n!$ całek taki sam dla każdej permutacji po lewej – dla każdej znajdzie się odpowiednia permutacja w wyznaczniku po prawej, więc

$$E = \int \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_n^*(x_n) \hat{H} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n] dx$$

Metoda Hartree-Focka – wyprowadzenie

Wyznacznik Slatera, oznaczenie: $\Psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n]$

Energia: $E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx = \frac{1}{n!} \int \det [\varphi_1^* \varphi_2^* \dots \varphi_n^*] \hat{H} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n] dx$

Wyznacznik na lewo od \hat{H} : $n!$ permutacji $\varphi_j(x_{i_j}) \Rightarrow n!$ całek.

Wynik każdej z $n!$ całek taki sam dla każdej permutacji po lewej – dla każdej znajdzie się odpowiednia permutacja w wyznaczniku po prawej, więc

$$E = \int \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_n^*(x_n) \hat{H} \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n] dx$$

- Oznaczenia: $\int dx_k \dots = \int d\mathbf{r}_k \sum_{spin} \dots, \quad dx = dx_1 dx_2 \dots dx_n$

Metoda Hartree-Focka – wyprowadzenie

Hamiltonian: $\hat{H} = \sum_{k=1}^n \hat{h}(\mathbf{r}_k) + \kappa \sum_{l>k=1}^n \frac{1}{r_{kl}}$

Hamiltonian jednoelektronowy – całka:

$$\int \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_n^*(x_n) \hat{h}(x_k) \det [\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n] dx$$

Orbitale ortonormalne; całka jest niezerowa tylko dla takiej samej permutacji po lewej prawej

$$\int \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_n^*(x_n) \hat{h}(x_k) \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_n(x_n) dx$$

$$i \neq k : \quad \int |\varphi_i(x_i)|^2 dx_i = 1$$

$$i = k : \quad \int \varphi_k^*(x_k) \hat{h}(x_k) \varphi_k(x_k) dx_k$$

Oddziaływanie między elektronami

Oddziaływania – całka:

$$\int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_n^*(x_n) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_1(x_{i_1})\varphi_2(x_{i_2}) \dots \varphi_p(\textcolor{orange}{x_k}) \dots \varphi_q(\textcolor{teal}{x_l}) \dots \varphi_n(x_{i_n}) dx$$

Niezerowa tylko gdy wszystkie permutacje poza k i l są takie same.

2 możliwe przypadki:

$$\int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_{\textcolor{orange}{k}}^*(\textcolor{orange}{x_k}) \dots \varphi_{\textcolor{teal}{l}}^*(\textcolor{teal}{x_l}) \dots \varphi_n^*(x_n) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_{\textcolor{orange}{k}}(\textcolor{orange}{x_k}) \dots \varphi_{\textcolor{teal}{l}}(\textcolor{teal}{x_l}) \dots \varphi_n(x_n) dx$$

$$\int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_{\textcolor{teal}{l}}^*(\textcolor{teal}{x_k}) \dots \varphi_{\textcolor{orange}{k}}^*(\textcolor{orange}{x_l}) \dots \varphi_n^*(x_n) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_{\textcolor{teal}{l}}(\textcolor{teal}{x_k}) \dots \varphi_{\textcolor{orange}{k}}(\textcolor{orange}{x_l}) \dots \varphi_n(x_n) dx$$

Stąd:

$$J'_{kl} = \int \varphi_{\textcolor{orange}{k}}^*(x_k)\varphi_{\textcolor{teal}{l}}^*(x_l) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_{\textcolor{orange}{k}}(x_k)\varphi_{\textcolor{teal}{l}}(x_l) dx_k dx_l$$

$$K'_{kl} = \int \varphi_{\textcolor{orange}{k}}^*(x_k)\varphi_{\textcolor{teal}{l}}^*(x_l) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_{\textcolor{teal}{l}}(x_k)\varphi_{\textcolor{orange}{k}}(x_l) dx_k dx_l$$

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^n \hat{h}(\mathbf{r}_k) + \kappa \sum_{l>k=1}^n \frac{1}{r_{kl}}$$

- $I'_k = \int \varphi_k^*(x_k) \hat{h}(x_k) \varphi_k(x_k) dx_k$
- $J'_{kl} = \int \varphi_{\textcolor{brown}{k}}^*(x_k) \varphi_{\textcolor{teal}{l}}^*(x_l) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_{\textcolor{brown}{k}}(x_k) \varphi_{\textcolor{teal}{l}}(x_l) dx_k dx_l$
- $K'_{kl} = \int \varphi_{\textcolor{brown}{k}}^*(x_k) \varphi_{\textcolor{teal}{l}}^*(x_l) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_{\textcolor{teal}{l}}(x_k) \varphi_{\textcolor{brown}{k}}(x_l) dx_k dx_l$

$$E = \sum_{k=1}^n I'_k + \sum_{l>k=1}^n (J'_{kl} - K'_{kl})$$

Przykład: 2 elektryny

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)].$$

Hamiltonian jednoelektronowy – całka:

$$\frac{1}{2!} \int [\varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) - \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1)] \hat{h}(x_k) \det [\varphi_1 \varphi_2] dx$$

dla $k = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} & \left\{ \int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \hat{h}(x_1) [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right. \\ & \quad \left. - \int \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1) \hat{h}(x_1) [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right\} \end{aligned}$$

Przykład: 2 elektryny

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)].$$

Hamiltonian jednoelektronowy – całka:

$$\frac{1}{2!} \int [\varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) - \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1)] \hat{h}(x_k) \det [\varphi_1 \varphi_2] dx$$

dla $k = 1$:

$$\frac{1}{2!} \left\{ \int \varphi_1^*(x_1) \underbrace{\varphi_2^*(x_2)}_{\int \varphi_2^* \varphi_1 = 0} \hat{h}(x_1) [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx - \int \varphi_1^*(x_2) \varphi_2^*(x_1) \hat{h}(x_1) [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right\}$$

Przykład: 2 elektryny

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)].$$

Hamiltonian jednoelektronowy – całka:

$$\frac{1}{2!} \int [\varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) - \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1)] \hat{h}(x_k) \det [\varphi_1 \varphi_2] dx$$

dla $k = 1$:

$$\frac{1}{2!} \left\{ \int \varphi_1^*(x_1) \underbrace{\varphi_2^*(x_2)}_{\int \varphi_2^* \varphi_1 = 0} \hat{h}(x_1) [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx - \int \underbrace{\varphi_1^*(x_2)}_{\int \varphi_1^* \varphi_2 = 0} \varphi_2^*(x_1) \hat{h}(x_1) [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right\}$$

Przykład: 2 elektryny

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)].$$

Hamiltonian jednoelektronowy – całka:

$$\frac{1}{2!} \int [\varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) - \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1)] \hat{h}(x_k) \det [\varphi_1 \varphi_2] dx$$

dla $k = 1$:

$$\frac{1}{2!} \left\{ \int \varphi_1^*(x_1) \underbrace{\varphi_2^*(x_2)}_{\int \varphi_2^* \varphi_1 = 0} \hat{h}(x_1) [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx - \int \underbrace{\varphi_1^*(x_2)}_{\int \varphi_1^* \varphi_2 = 0} \varphi_2^*(x_1) \hat{h}(x_1) [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right\}$$

Pozostają:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} & \left\{ \int \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \hat{h}(x_1) \underbrace{\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)}_{dx} + \int \varphi_1^*(x_2) \varphi_2^*(x_1) \hat{h}(x_1) \underbrace{\varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)}_{dx} \right\} \\ &= \frac{1}{2!} \left\{ \int \varphi_1^*(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_1(x_1) dx_1 + \int \varphi_2^*(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_2(x_1) dx_1 \right\} \end{aligned}$$

Przykład: 2 elektryny

Dla $\hat{h}(x_1)$:

$$\frac{1}{2!} \left\{ \int \varphi_1^*(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_1(x_1) dx_1 + \int \varphi_2^*(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_2(x_1) dx_1 \right\}$$

Analogicznie dla $\hat{h}(x_2)$

$$\frac{1}{2!} \left\{ \int \varphi_2^*(x_2) \hat{h}(x_2) \varphi_2(x_2) dx_2 + \int \varphi_1^*(x_2) \hat{h}(x_2) \varphi_1(x_2) dx_2 \right\}$$

Zmienna całkowania nie wpływa na wynik: $\int \varphi_2^*(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_2(x_1) dx_1 = \int \varphi_2^*(x_2) \hat{h}(x_2) \varphi_2(x_2) dx_2$

Suma: $\frac{1}{2!}$ upraszcza się

$$\int \varphi_1^*(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_1(x_1) dx_1 + \int \varphi_2^*(x_2) \hat{h}(x_2) \varphi_2(x_2) dx_2 \\ I'_1 + I'_2$$

Przykład: 2 elektryny

Oddziaływanie

$$\frac{1}{2!} \int [\varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) - \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1)] \frac{\kappa}{r_{12}} \det [\varphi_1 \varphi_2] dx$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} & \left\{ \int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right. \\ & \quad \left. - \int \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1) \frac{\kappa}{r_{12}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right\} \end{aligned}$$

Przykład: 2 elektryny

Oddziaływanie

$$\frac{1}{2!} \int [\varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) - \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1)] \frac{\kappa}{r_{12}} \det [\varphi_1 \varphi_2] dx$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} & \left\{ \int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \underline{\varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)}] dx \right. \\ & \quad \left. - \int \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1) \frac{\kappa}{r_{12}} [\underline{\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)} - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right\} \end{aligned}$$

Zmienna całkowania nie wpływa na wynik:

$$\int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \underline{\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)} dx = \int \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1) \frac{\kappa}{r_{12}} \underline{\varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)} dx$$

Przykład: 2 elektryny

Oddziaływanie

$$\frac{1}{2!} \int [\varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) - \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1)] \frac{\kappa}{r_{12}} \det [\varphi_1 \varphi_2] dx$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} & \left\{ \int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right. \\ & \quad \left. - \int \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1) \frac{\kappa}{r_{12}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] dx \right\} \end{aligned}$$

Zmienna całkowania nie wpływa na wynik:

$$\int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) dx = \int \varphi_1^*(x_2)\varphi_2^*(x_1) \frac{\kappa}{r_{12}} \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1) dx$$

Razem

$$\int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) dx - \int \varphi_1^*(x_1)\varphi_2^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1) dx$$

Przejście ze spinorbitali do orbitali

- Przypomnienie: φ_i spinorbital = ψ_i orbital \times funkcja spinowa:

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ lub } |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

- $\varphi_1 = \psi_1|\alpha\rangle$, $\varphi_2 = \psi_1|\beta\rangle$, $\varphi_3 = \psi_2|\alpha\rangle$, $\varphi_4 = \psi_2|\beta\rangle$, ..., $\varphi_n = \psi_{n/2}|\beta\rangle$.
- Całkowanie $\int \dots dx_k$ zawiera sumę po komponentach spinowych (iloczyn skalarny funkcji spinowych).
- Całki jednoelektronowe:

$$I'_1 = \int \varphi_1^*(x_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \varphi_1(x_1) dx_1 = \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle = I_1$$

$$I'_2 = \int \varphi_2^*(x_2) \hat{h}(\mathbf{r}_2) \varphi_2(x_2) dx_2 = \int \psi_1^*(\mathbf{r}_2) \hat{h}(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle = I_1$$

- Wyniki obu całek są takie same (niezależnie od spinu)

$$\sum_{k=1}^n I'_k = 2 \sum_{p=1}^{n/2} I_p$$

Przejście ze spinorbitali do orbitali

Całki kulombowskie

- różne orbitalne $p \neq q$: $\psi_p|\alpha\rangle, \psi_p|\beta\rangle, \psi_q|\alpha\rangle, \psi_q|\beta\rangle$

$$J_{pq} = \int \psi_p^*(\mathbf{r}_1) \psi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \psi_p(\mathbf{r}_1) \psi_q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \begin{cases} \langle \alpha(1)|\alpha(1)\rangle \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \\ \langle \alpha(1)|\alpha(1)\rangle \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \\ \langle \beta(1)|\beta(1)\rangle \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \\ \langle \beta(1)|\beta(1)\rangle \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \end{cases}$$

4 członów o tej samej wartości.

- ten sam orbital, $p = q$: spin musi być przeciwny.

$$\begin{aligned} J'_{kl} &= \int \varphi_k^*(x_k) \varphi_l^*(x_l) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_k(x_k) \varphi_l(x_l) d\tau = J_{pp} \\ &= \int \psi_p^*(\mathbf{r}_1) \psi_p^*(\mathbf{r}_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \psi_p(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle \alpha(1)|\alpha(1)\rangle \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \end{aligned}$$

1 człon. Uwaga: $\langle \beta(1)|\beta(1)\rangle \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle$ oznaczałoby tylko zamianę miejscami $k \leftrightarrow l$, a to już uwzględniono w sumie po permutacjach.

Razem

$$\sum_{l>k=1}^n J'_{kl} = \sum_{p=1}^{n/2} J_{pp} + 4 \sum_{q>p=1}^{n/2} J_{pq}$$

Przejście ze spinorbitali do orbitali

Całki wymiany

- różne orbitalne $p \neq q$: $\psi_p|\alpha\rangle, \psi_p|\beta\rangle, \psi_q|\alpha\rangle, \psi_q|\beta\rangle$

$$J_{pq} = \int \psi_p^*(\mathbf{r}_1) \psi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \psi_q(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \begin{cases} \langle \alpha(1)|\alpha(1)\rangle \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \\ \langle \alpha(1)|\beta(1)\rangle \langle \beta(2)|\alpha(2)\rangle \\ \langle \beta(1)|\alpha(1)\rangle \langle \alpha(2)|\beta(2)\rangle \\ \langle \beta(1)|\beta(1)\rangle \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \end{cases}$$

Przejście ze spinorbitali do orbitali

Całki wymiany

- różne orbitalne $p \neq q$: $\psi_p|\alpha\rangle, \psi_p|\beta\rangle, \psi_q|\alpha\rangle, \psi_q|\beta\rangle$

$$J_{pq} = \int \psi_p^*(\mathbf{r}_1) \psi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \psi_q(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \begin{cases} \langle \alpha(1)|\alpha(1)\rangle \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \\ \langle \alpha(1)|\beta(1)\rangle \langle \beta(2)|\alpha(2)\rangle \\ \langle \beta(1)|\alpha(1)\rangle \langle \alpha(2)|\beta(2)\rangle \\ \langle \beta(1)|\beta(1)\rangle \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \end{cases} = 0 = 0$$

\Rightarrow 2 człony.

- ten sam orbital, $p = q$: spiny przeciwe zatem całka wynosi 0.

Przejście ze spinorbitali do orbitali

Całki wymiany

- różne orbitalne $p \neq q$: $\psi_p|\alpha\rangle, \psi_p|\beta\rangle, \psi_q|\alpha\rangle, \psi_q|\beta\rangle$

$$J_{pq} = \int \psi_p^*(\mathbf{r}_1) \psi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \psi_q(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \begin{cases} \langle \alpha(1)|\alpha(1)\rangle \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \\ \langle \alpha(1)|\beta(1)\rangle \langle \beta(2)|\alpha(2)\rangle \\ \langle \beta(1)|\alpha(1)\rangle \langle \alpha(2)|\beta(2)\rangle \\ \langle \beta(1)|\beta(1)\rangle \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \end{cases} = 0 = 0$$

\Rightarrow 2 człony.

- ten sam orbital, $p = q$: spiny przeciwe zatem całka wynosi 0.

Razem

$$\sum_{l>k=1}^n K'_{kl} = 2 \sum_{q>p=1}^{n/2} K_{pq}$$

Całkowita energia

Razem

$$E = 2 \sum_{p=1}^{n/2} I_p + \sum_{p=1}^{n/2} J_{pp} + \sum_{q>p=1}^{n/2} (4J_{pq} - 2K_{pq}) \quad (4)$$

$J_{pp} = K_{pp}$, dodajemy do równania $\sum_{p=1}^{n/2} (J_{pp} - K_{pp})$

$$E = 2 \sum_{p=1}^{n/2} I_p + \underbrace{2 \left(\sum_{p=1}^{n/2} J_{pp} + 2 \sum_{q>p=1}^{n/2} J_{pq} \right)}_{\sum_{p,q=1}^{n/2} J_{pq}} - \underbrace{\left(\sum_{p=1}^{n/2} K_{pp} + 2 \sum_{q>p=1}^{n/2} K_{pq} \right)}_{\sum_{p,q=1}^{n/2} K_{pq}}$$

Równoważne z

$$E = 2 \sum_{p=1}^{n/2} I_p + \sum_{p,q=1}^{n/2} (2J_{pq} - K_{pq})$$

Metoda wariacyjna

Wyprowadziliśmy wzór na energię. Jakie powinny być orbitale ψ_p ? Takie, które minimalizują energię

- **metoda wariacyjna:** wariacja energii $\delta E = 0$
- Poprzez wariację orbitali $\delta\psi_p$

Musimy zachować ortonormalność orbitali

$$S_{pq} = \int \psi_p^*(\mathbf{r}_i) \psi_q(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \delta_{pq}$$

Zapewniamy to stosując nieoznaczone mnożniki Lagrange'a ε_{pq}

$$\varepsilon_{pq}(S_{pq} - \delta_{pq}) = 0, \quad p, q = 1, 2, \dots, n/2$$

Energię zapiszemy

$$E = 2 \sum_{p=1}^{n/2} I_p + \sum_{p,q=1}^{n/2} (2J_{pq} - K_{pq}) - 2 \sum_{p,q=1}^{n/2} \varepsilon_{pq}(S_{pq} - \delta_{pq})$$

Metoda wariacyjna

Wariacja energii

$$\delta E = 2 \sum_{p=1}^{n/2} \delta I_p + \sum_{p,q=1}^{n/2} (2\delta J_{pq} - \delta K_{pq}) - 2 \sum_{p,q=1}^{n/2} \varepsilon_{pq} \delta S_{pq} = 0$$

Otrzymujemy układ równań Hartree-Focka

▶ Wyrowadzenie

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i) + \sum_{q=1}^{n/2} [2\hat{J}_q(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_q(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i)] = \sum_{q=1}^{n/2} \varepsilon_{pq}\psi_p(\mathbf{r}_i)$$

Definiujemy operator Focka

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i) = \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{q=1}^{n/2} [2\hat{J}_q(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_q(\mathbf{r}_i)]$$

Transformacja unitarna bazy wyznaczników \Rightarrow macierz współczynników ε_{pq} staje się diagonalna

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_p\psi_p(\mathbf{r}_i) \tag{5}$$

Metoda wariacyjna

Zdefiniowaliśmy tu operatory kulombowskie i wymiany

$$\hat{J}_p(\mathbf{r}_i)\psi_q(\mathbf{r}_i) = \left[\int \psi_p^*(\mathbf{r}_j) \frac{\kappa}{r_{ij}} \psi_p(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \psi_q(\mathbf{r}_i)$$

$$\hat{K}_p(\mathbf{r}_i)\psi_q(\mathbf{r}_i) = \left[\int \psi_p^*(\mathbf{r}_j) \frac{\kappa}{r_{ij}} \psi_q(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \psi_p(\mathbf{r}_i)$$

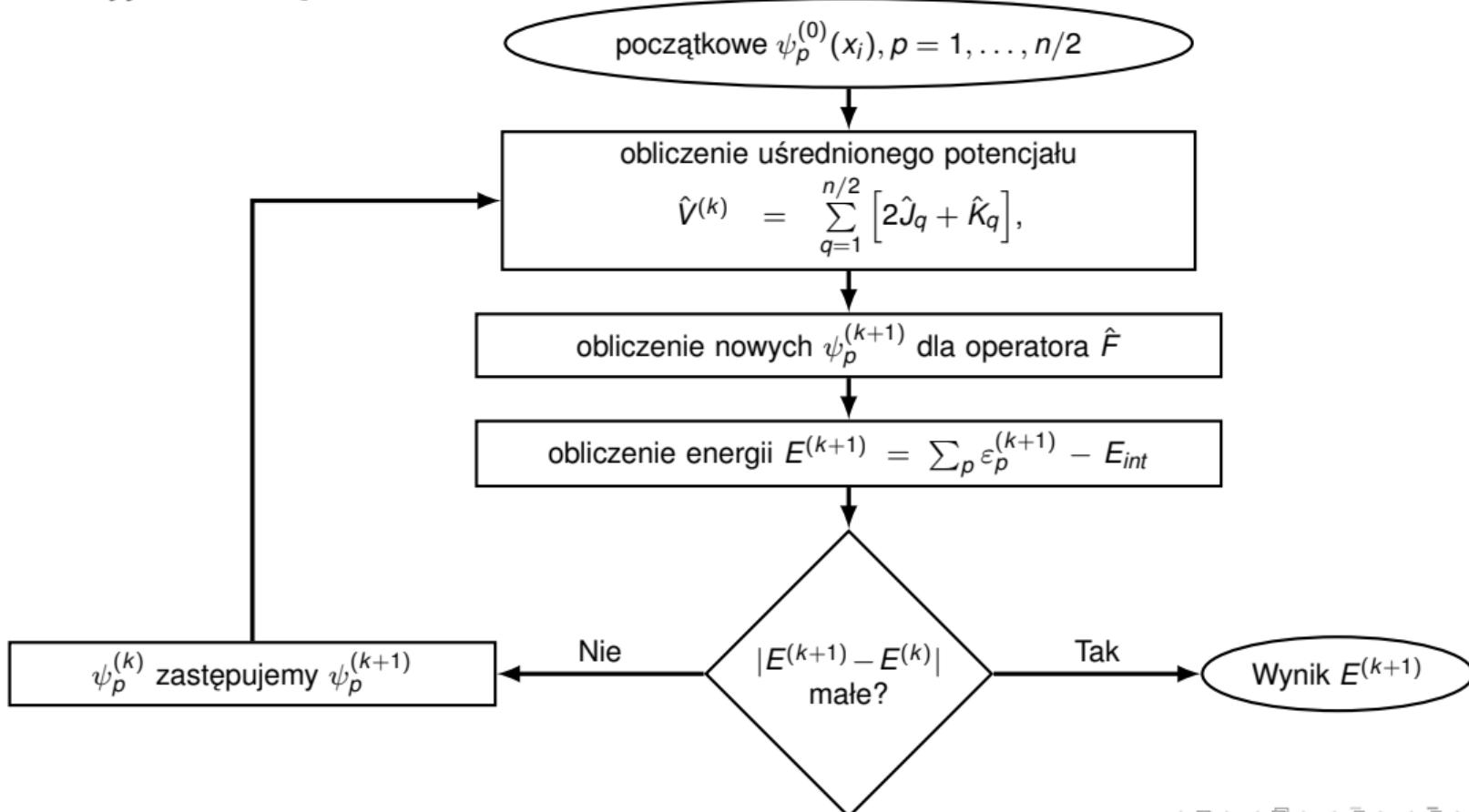
ε_p – energia orbitalna elektronu w uśrednionym polu potencjału innych elektronów

$$\varepsilon_p = I_p + \sum_{q=1}^{n/2} [2J_{pq} - K_{pq}]$$

Całkowita energia: oddziaływania liczone podwójnie, należy odjąć

$$E = 2 \sum_{p=1}^{n/2} \varepsilon_p - \sum_{p,q=1}^{n/2} [2J_{pq} - K_{pq}]$$

Iteracyjne rozwiązanie równań Hartree-Focka



Metoda Roothaana

- Przyjmujemy, że orbitale są kombinacją liniową P funkcji bazowych ϕ_j

$$\psi_\mu = \sum_{j=1}^P C_{j\mu} \phi_j, \quad j = 1, 2, \dots, P$$

- za ϕ_j często przyjmuje się funkcje Gaussa
 - otrzymujemy P orbitali (2 P spinorbitali)
 - poszukujemy optymalnych współczynników $C_{j\mu}$
-
- Wstawiając ψ_μ do równań Hartree-Focka (5), otrzymujemy

$$\sum_{j=1}^P C_{j\mu} \int d^3r \phi_i^* \hat{F} \phi_j = \varepsilon_\mu \sum_{j=1}^P \int d^3r \phi_i^* \phi_j$$

- Operator \hat{F} zależy od współczynników $C_{i\mu}$, zatem równania rozwiązuje się iteracyjnie

Stany zamkniętopowłokowe i otwartopowłokowe

- Najprostszy przypadek $n = 2$

$$\Psi(\textcolor{teal}{x}_1, \textcolor{brown}{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)],$$

$$\Psi(\textcolor{brown}{x}_2, \textcolor{teal}{x}_1) = -\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)].$$

- Stan podstawowy – elektrony o przeciwnych spinach

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

- Stany wzbudzone – nie są opisane pojedynczym wyznacznikiem Slatera, ale ich kombinacją

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)] \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)] \times \text{funkcja spinowa}$$

funkcja spinowa:

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \text{albo} \quad \beta(1)\beta(2) \quad \text{albo} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- **Metoda Hartree**
- Metoda oddziaływania konfiguracji

Metoda Hartree

- Funkcja falowa

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\dots\varphi_n(x_n).$$

- Metoda nie uwzględnia wymiany

- Równania Hartree można otrzymać z równań Hartree-Focka

- Wychodząc z Rów. (4) oraz usuwając całki wymiany (K_{pq})

$$E = 2 \sum_{p=1}^{n/2} I_p + \sum_{p=1}^{n/2} J_{pp} + 2 \sum_{q \neq p=1}^{n/2} J_{pq} \quad (6)$$

- Przez analogię do Rów. (5) otrzymujemy układ równań Hartree

$$\left[\hat{h}(\mathbf{r}_i) + J_p(\mathbf{r}_i) + 2 \sum_{q \neq p=1}^{n/2} J_q(\mathbf{r}_i) \right] \psi_p(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_p \psi_p(\mathbf{r}_i) \quad p = 1, 2, \dots, n/2 \quad (7)$$

- Rozwiązywanie równań – np. metodą iteracyjną, podobnie do równań Hartree-Focka.

Energia korelacji

- Zdefiniowana jako

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (8)$$

- E_0 energia dokładna nierelatywistycznego Hamiltonianu
- E_{HF} energia uzyskana metodą Hartree-Focka
- Przybliżenie jenoelektronowe HF nie uwzględnia dynamicznych korelacji między elektronami
 - Np. część przestrzenna funkcji $\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$ zależy od położen elektronów $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$, ale nie zależy wprost od ich odległości $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$
 - Korelacja: elektrony „unikają się” nawzajem, np. przebywają daleko od siebie
- Zwykle E_{corr} ma wartość $\lesssim 1\%$ całkowitej energii
- Energia korelacji może być uwzględniona przy pomocy metody oddziaływania konfiguracji

Plan

1 Wieloelektronowe widmo kropki kwantowej

- Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
- Eksperymentalny pomiar widma wieloelektronowego

2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe

- Diagram stabilności

3 Metody obliczeniowe

- Metoda Hartree-Focka
- Metoda Hartree
- Metoda oddziaływania konfiguracji

Metoda oddziaływania konfiguracji⁷

- Metoda oddziaływania konfiguracji (configuration interaction, CI) w zasadzie może uwzględnić korelację elektronów
- Funkcja falowa N elektronów Φ_j jest rozwinięta w bazie

$$\Phi_j(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_i^I c_{ij} \Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

- Φ_j jest funkcją falową j -tego stanu,
- Ψ_i są funkcjami bazowymi, często przyjmuje się je w postaci wyznacznika Slatera,
- c_{ij} – współczynniki rozwinięcia.
- I – rozmiar bazy (teoretycznie nieskończona)
- Rozwiązanie jest dokładne, gdy baza jest kompletna
 - czyli dowolną funkcję można przedstawić w postaci kombinacji liniowej funkcji bazowych.
- W praktyce stosuje się bazę niekompletną (ale wystarczająco dużą, aby wyniki były użyteczne).
 - Z reguły większa baza da dokładniejszy wynik, ale wymaga większego nakładu obliczeniowego.
 - Typowym zabiegiem jest stopniowe powiększanie bazy i sprawdzanie czy wynik znacząco się zmienia.

⁷C. David Sherrill, An Introduction to Configuration Interaction Theory, School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology (1995)

Metoda oddziaływania konfiguracji – obliczenia

- Dla Hamiltonianu

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \kappa \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}},$$
$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_i^2 + \hat{U}(\mathbf{r}_i)$$

wyliczane są elementy macierzowe

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$$

- Element macierzowy zawiera następujące wyrazy

$$\langle i | \hat{h} | j \rangle = \int \varphi_i^*(x_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \varphi_j(x_1) dx_1$$

całki jednoelektronowe,

$$\langle ij || kl \rangle = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle$$

antysymetryczne całki dwuelektronowe,

$$\langle ij | kl \rangle = \int \varphi_i^*(x_1) \varphi_j^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) dx_1 dx_2$$

całki dwuelektronowe,

- Ich obliczenia podlegają **regułom Slatera** ► Szczegóły

Metoda oddziaływania konfiguracji – obliczenia

- Budujemy macierz o elementach

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$$

- Rozwiązujemy problem własny (wersja dla bazy ortonormalnej)

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{c}$$

- Wersja ogólniejsza

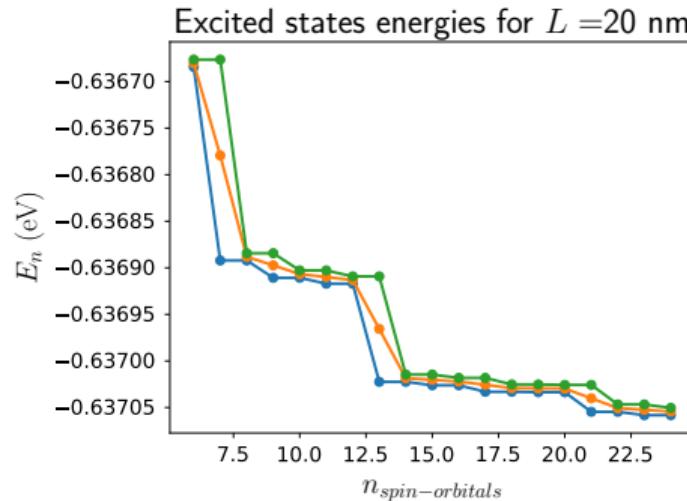
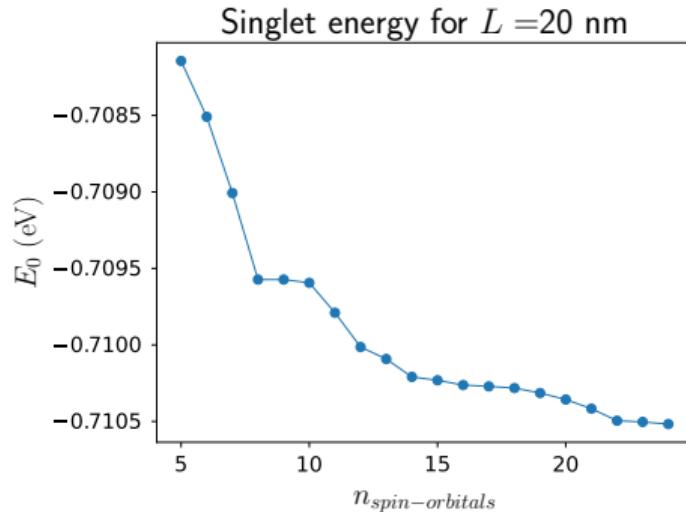
$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{Sc}$$

- \mathbf{S} jest macierzą całek przekrywania, $S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$
- Równanie można wyprowadzić również metodą wariacyjną
- Rozwiązanie podlega twierdzeniu wariacyjnemu
 - Najlepsze rozwiązanie minimalizuje energię
 - Zatem powiększanie bazy (które powinno poprawiać dokładność) powoduje zmniejszanie energii

Metoda oddziaływania konfiguracji – przykład zbieżności

Kropka 2D o potencjale $V(x, y) = -V_0 \exp\left(-\left(\frac{x}{L/2}\right)^2 - \left(\frac{y}{L/3}\right)^2\right)$.

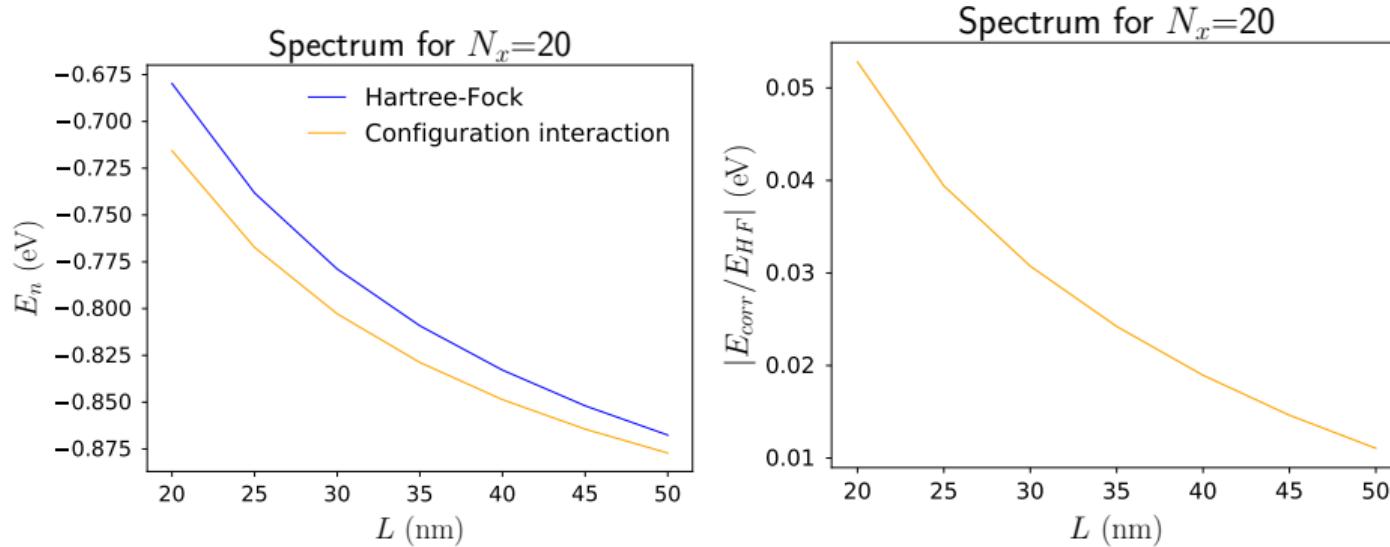
Zbieżność najniższych czterech stanów związanych:



Metoda oddziaływania konfiguracji – przykład

Kropka 2D o potencjale $V(x, y) = -V_0 \exp\left(-\left(\frac{x}{L/2}\right)^2 - \left(\frac{y}{L/3}\right)^2\right)$, obliczenia w funkcji L .

Porównanie z H-F; energia korelacji



Plan

4

Oddziaływanie nadsubtelne – pole Overhausera

5

Metoda wariacyjna – wyprowadzenie równań Focka

6

CI – elementy macierzowe

Oddziaływanie nadsubtelne

▶ Powrót

- Elektron w kropce oddziałuje z wieloma spinami jądrowymi atomów np. Ga i As (spin jądrowy 3/2)
- Hamiltonian opisujący oddziaływanie nadsubtelne (ang. *hyperfine*):

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i A_i \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}$$

- \mathbf{I}_i – operator spinu jądrowego dla atomu i
- \mathbf{S} – operator spinu elektronu
- Wytwarza to efektywne pole magnetyczne, które można przybliżyć przez klasyczne tzw. pole Overhausera, odczuwane efektywnie przez elektrony w kropce

$$\mathbf{B}_N = \frac{1}{g^* \mu_B} \left\langle \sum_i A_i \mathbf{I}_i \right\rangle$$

- g^* jest efektywną stałą Landégo
- A_i – stała sprzężenia
- Pole jest zależne od położenia i nieregularne

Oddziaływanie nadsubtelne

Powrót

- Efektywny hamiltonian z polem Overhausera dla dwóch elektronów

$$\hat{H} = \frac{1}{2} g^* \mu_B (\mathbf{B}_{N1} \sigma_1 + \mathbf{B}_{N2} \sigma_2)$$

- Np. w bazie funkcji podwójnej kropki $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ ($(1,1)_S$, $|\uparrow\uparrow\rangle$ ($(1,1)_{T_+}$), $|\downarrow\downarrow\rangle$ ($(1,1)_{T_-}$), $(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ ($(1,1)_{T_0}$),

$$\begin{pmatrix} 0 & \Delta_x - i\Delta_y & \Delta_z & -\Delta_x - i\Delta_y \\ \Delta_x + i\Delta_y & -\Sigma_z & \Sigma_x + i\Sigma_y & 0 \\ \Delta_z & \Sigma_x - i\Sigma_y & 0 & \Sigma_x + i\Sigma_y \\ -\Delta_x + i\Delta_y & 0 & \Sigma_x - i\Sigma_y & \Sigma_z \end{pmatrix}$$

- $\Delta_i = B_{i1} - B_{i2}$, $\Sigma_i = (B_{i1} - B_{i2})/\sqrt{2}$, $i = x, y, z$
- Pojawia się sprzężenie między singletem a trypletem (prowadzi do anticrossingu)
- W wysokim polu magnetycznym energia T_{\pm} jest daleka od energii singletu, ale T_0 miesza się z S prowadząc do rozszczepienia i powstania nowych stanów $|\uparrow\downarrow\rangle$ i $|\downarrow\uparrow\rangle$

Plan

4

Oddziaływania nadsubtelne – pole Overhausera

5

Metoda wariacyjna – wyprowadzenie równań Focka

6

CI – elementy macierzowe

Metoda wariacyjna

Wariacja energii

$$\delta E = 2 \sum_{p=1}^{n/2} \delta I_p + \sum_{p,q=1}^{n/2} (2\delta J_{pq} - \delta K_{pq}) - 2 \sum_{p,q=1}^{n/2} \varepsilon_{pq} \delta S_{pq} = 0$$

Zakładając, że orbitale są rzeczywiste

$$\delta I_p = \int [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] \hat{h}(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \int \psi_p(\mathbf{r}_i) \hat{h}(\mathbf{r}_i) [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] d\mathbf{r}_i = 2 \int [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] \hat{h}(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i$$

$$\delta S_{pq} = \int [\delta \psi_q(\mathbf{r}_i)] \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \int \psi_q(\mathbf{r}_i) [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] d\mathbf{r}_i$$

Definiujemy operatory kulombowski i wymiany

$$\hat{J}_p(\mathbf{r}_i) \psi_q(\mathbf{r}_i) = \left[\int \psi_p^*(\mathbf{r}_j) \frac{\kappa}{r_{ij}} \psi_p(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \psi_q(\mathbf{r}_i)$$

$$\hat{K}_p(\mathbf{r}_i) \psi_q(\mathbf{r}_i) = \left[\int \psi_p^*(\mathbf{r}_j) \frac{\kappa}{r_{ij}} \psi_q(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \psi_p(\mathbf{r}_i)$$

Metoda wariacyjna

Całki kulombowskie i wymiany

$$J_{pq} = \int \psi_p(\mathbf{r}_i) \hat{J}_q(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \int \psi_q(\mathbf{r}_j) \hat{J}_p(\mathbf{r}_j) \psi_q(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (9)$$

$$K_{pq} = \int \psi_p(\mathbf{r}_i) \hat{K}_q(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \int \psi_q(\mathbf{r}_j) \hat{K}_p(\mathbf{r}_j) \psi_q(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (10)$$

Ich wariacje

$$\delta J_{pq} = 2 \int [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] \hat{J}_q(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + 2 \int [\delta \psi_q(\mathbf{r}_j)] \hat{J}_p(\mathbf{r}_j) \psi_q(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

$$\delta K_{pq} = 2 \int [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] \hat{K}_q(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + 2 \int [\delta \psi_q(\mathbf{r}_j)] \hat{K}_p(\mathbf{r}_j) \psi_q(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

Skąd bierze się czynnik 2? Wariacja ψ_p wprowadza czynnik 2, podobnie wariacja ψ_q . Dla wygody do wariacji ψ_q używamy drugiej formy całek (9-10) (po prawej).

Metoda wariacyjna

Wszystko razem

$$\begin{aligned}\delta E = & 4 \sum_{p=1}^{n/2} \int [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] \hat{h}(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + 4 \sum_{p,q=1}^{n/2} \left\{ \int [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] \hat{J}_q(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \int [\delta \psi_q(\mathbf{r}_j)] \hat{J}_p(\mathbf{r}_j) \psi_q(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right\} \\ & - 2 \sum_{p,q=1}^{n/2} \left\{ \int [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] \hat{K}_q(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \int [\delta \psi_q(\mathbf{r}_j)] \hat{K}_p(\mathbf{r}_j) \psi_q(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right\} \\ & - 2 \sum_{p,q=1}^{n/2} \varepsilon_{pq} \left\{ \int [\delta \psi_q(\mathbf{r}_i)] \psi_p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \int \psi_q(\mathbf{r}_i) [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] d\mathbf{r}_i \right\}\end{aligned}$$

Zamiana indeksów $p \leftrightarrow q$ w drugich członach sumy

$$\delta E = 4 \sum_{p=1}^{n/2} \int [\delta \psi_p(\mathbf{r}_i)] \left\{ \hat{h}(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) + \sum_{q=1}^{n/2} \left[2 \hat{J}_q(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_q(\mathbf{r}_i) \psi_p(\mathbf{r}_i) - \varepsilon_{pq} \psi_p(\mathbf{r}_i) \right] \right\} d\mathbf{r}_i = 0$$

Otrzymujemy układ równań

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i) + \sum_{q=1}^{n/2} \left[2\hat{J}_q(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_q(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{q=1}^{n/2} \varepsilon_{pq}\psi_p(\mathbf{r}_i)$$

Można zapisać

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i) = \sum_{q=1}^{n/2} \varepsilon_{pq}\psi_p(\mathbf{r}_i)$$

Operator Focka

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i) = \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{q=1}^{n/2} \left[2\hat{J}_q(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_q(\mathbf{r}_i) \right]$$

Transformacja unitarna bazy wyznaczników \Rightarrow macierz współczynników ε_{pq} staje się diagonalna

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i)\psi_p(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_p\psi_p(\mathbf{r}_i)$$

▶ Powrót

Plan

4

Oddziaływania nadsubtelne – pole Overhausera

5

Metoda wariacyjna – wyprowadzenie równań Focka

6

CI – elementy macierzowe

Reguły Slatera

Powrót

Służą do wyrażenia elementów macierzowych

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle \quad (11)$$

przez całki jednelektronowe i dwuelektronowe

$$\begin{aligned}\langle i | \hat{h} | j \rangle &= \int \varphi_i^*(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_j(x_1) dx_1, \\ \langle ij || kl \rangle &= \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle, \\ \langle ij | kl \rangle &= \int \varphi_i^*(x_1) \varphi_j^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) dx_1 dx_2.\end{aligned}$$

Przed wykorzystaniem reguł, wyznaczniki Slatera w Rów. (11) należy ustawić w jak najlepszej zgodności – tak, by możliwie najwięcej orbitali w Ψ_i , Ψ_j było identycznych.

- Można tego dokonać przez zamianę kolumn w wyznaczniku Slatera
- Zamiana powoduje zmianę znaku
- Na przykład

$$\begin{aligned}|\Psi_1\rangle &= |abcd\rangle, \quad |\Psi_2\rangle = |crds\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= |crds\rangle = -|crsd\rangle = |srcd\rangle\end{aligned}$$

- Zakładamy, że spinorbitale tworzą zbiór ortonormalny

Reguły Slatera (dla wyznaczników w najlepszej zgodności)

- Identyczne wyznaczniki

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \sum_{m=1}^N \langle m | \hat{h} | m \rangle + \sum_{m>n=1}^N \langle mn | | mn \rangle$$

- Wyznaczniki różniące się o jeden spinorbital

$$|\Psi_1\rangle = |\dots mn\dots\rangle, \quad |\Psi_2\rangle = |\dots pn\dots\rangle$$

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = \langle m | \hat{h} | p \rangle + \sum_{n=1}^N \langle mn | | pn \rangle$$

- Wyznaczniki różniące się o dwa spinorbitale

$$|\Psi_1\rangle = |\dots mn\dots\rangle, \quad |\Psi_2\rangle = |\dots pq\dots\rangle$$

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = \langle mn | | pq \rangle$$

- Wyznaczniki różniące się o więcej niż dwa spinorbitale

$$|\Psi_1\rangle = |\dots mno\dots\rangle, \quad |\Psi_2\rangle = |\dots pqr\dots\rangle$$

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = 0$$

Reguły Slatera – wyprowadzenie⁸

- Wyznacznik Slatera zapiszmy

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N)\} \quad (12)$$

- \mathcal{P}_n – n -ta permutacja elektronów
- p_n – liczba transpozycji potrzebnych do otrzymania permutacji \mathcal{P}_n
- Wyznaczniki Slatera są ortogonalne:

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \mathcal{P}_i \{\varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) \dots\} \mathcal{P}_j \{\varphi_{k'}(x_1) \varphi_{l'}(x_2) \dots\} dx$$

- Aby całki były niezerowe, każdy spinorbital φ_m i $\varphi_{m'}$ musi być identyczny, zatem wyznaczniki muszą być sobie równe $\Psi_1 \equiv \Psi_2$
- Obie permutacje takie same, $i = j$ więc $(-1)^{2p_i} = 1$

$$\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \int \mathcal{P}_i \{\varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) \dots\} \mathcal{P}_i \{\varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) \dots\} dx$$

- Każdy wyraz w sumie jest taki sam

$$\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} 1 = 1, \quad \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$$

⁸A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. McGraw-Hill, New York, 1989. Section 2.3.4 (pp. 74-81).

Część jednoelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Identyczne spinorbitale: wstawmy postać wyznacznika (12)

$$N\langle \Psi_1 | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | \Psi_1 \rangle = N \frac{1}{N!} \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \mathcal{P}_i \{ \varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) \dots \} \hat{h}(\mathbf{r}_1) \mathcal{P}_j \{ \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) \dots \} dx$$

- całki dla elektronów 2, 3, ..., N są niezerowe tylko dla identycznych spinorbitali w permutacji i, j
- zatem elektron 1 również zajmuje ten sam spinorbital w obu permutacjach
- obie permutacje muszą być identyczne $i = j, (-1)^{2p_i} = 1$

$$N\langle \Psi_1 | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | \Psi_1 \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i=1}^{N!} \int \mathcal{P}_i \{ \varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) \dots \} \hat{h}(\mathbf{r}_1) \mathcal{P}_i \{ \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) \dots \} dx$$

- elektron 1 może zajmować jeden z N orbitali: $\varphi_m(1), m = 1, \dots, N$
- $N - 1$ pozostałych spinorbitali tworzy $(N - 1)!$ permutacji. Całka dla każdego elektronu 2, 3, ..., N daje 1.

$$N\langle \Psi_1 | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | \Psi_1 \rangle = (N-1)! \frac{1}{(N-1)!} \sum_{m=1}^N \int \varphi_m^*(x_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \varphi_m(x_1) dx_1 = \sum_{m=1}^N \langle m | \hat{h} | m \rangle$$

Część jednoelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Wyznaczniki różniące się jednym spinorbitalem

- obie permutacje muszą być identyczne $i = j, (-1)^{2p_i} = 1$

$$|\Psi_1\rangle = |\dots \varphi_m(x_1)\varphi_n(x_2) \dots \rangle, \quad |\Psi_2\rangle = |\dots \varphi_p(x_1)\varphi_n(x_2) \dots \rangle$$

$$N\langle\Psi_1|\hat{h}(\mathbf{r}_1)|\Psi_2\rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i=1}^{N!} \int \mathcal{P}_i \{\varphi_m^*(x_1)\varphi_n^*(x_2) \dots\} \hat{h}(\mathbf{r}_1) \mathcal{P}_i \{\varphi_p(x_1)\varphi_n(x_2) \dots\} dx$$

- całki dla elektronów 2, 3, ..., N są niezerowe tylko dla identycznych spinorbitali
- elektron 1 zajmuje spinorbitale o indeksach m i p – tylko jedna możliwość (nie N, jak na poprzednim slajdzie)
- $N - 1$ pozostałych spinorbitali 2, 3, ..., N tworzą $(N - 1)!$ permutacji. Całka dla każdego elektronu 2, 3, ..., N daje 1

$$N\langle\Psi_1|\hat{h}(\mathbf{r}_1)|\Psi_2\rangle = (N-1)! \frac{1}{(N-1)!} \int \varphi_m^*(x_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \varphi_p(x_1) dx_1 = \langle m|\hat{h}|p\rangle$$

Część jednoelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Wyznaczniki różniące się dwoma spinorbitalami

$$|\Psi_1\rangle = |\dots \varphi_m(x_1)\varphi_n(x_2) \dots \rangle, \quad |\Psi_2\rangle = |\dots \varphi_p(x_1)\varphi_q(x_2) \dots \rangle$$

$$N\langle\Psi_1|\hat{h}(\mathbf{r}_1)|\Psi_1\rangle = N \frac{1}{N!} \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \mathcal{P}_i\{\varphi_m^*(x_1)\varphi_n^*(x_2) \dots\} \hat{h}(\mathbf{r}_1) \mathcal{P}_j\{\varphi_p(x_1)\varphi_q(x_2) \dots\} dx$$

- Spinorbitale φ_m i φ_n są ortogonalne do jakiegokolwiek spinorbitalu φ_p i φ_q po prawej
- Całka jest zawsze równa zeru

$$\langle\Psi_1|\hat{h}(\mathbf{r}_1)|\Psi_2\rangle = 0$$

Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Wyprowadzenie części opisującej oddziaływanie

$$\langle \Psi_1 | \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} |\Psi_1 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} |\Psi_1 \rangle$$

każdy $\frac{1}{r_{ij}}$ daje taki sam wynik jak $\frac{1}{r_{12}}$, jest ich razem $N(N-1)/2$

- Identyczne wyznaczniki Slatera

$$\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} |\Psi_1 \rangle = \frac{1}{2(N-2)!} \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \mathcal{P}_i \{ \varphi_k^*(x_1) \varphi_l^*(x_2) \dots \} \frac{1}{r_{12}} \mathcal{P}_j \{ \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) \dots \} dx$$

- całki dla elektronów 3, 4, ..., N są niezerowe tylko dla identycznych spinorbitali
- elektron 1 i 2 zajmują orbitalę φ_k i φ_l w permutacji \mathcal{P}_i , wtedy w permutacji \mathcal{P}_j mogą zajmować φ_k i φ_l lub φ_l i φ_k
- pozostałe $N - 2$ orbitali tworzą $(N - 2)!$ permutacji.

$$\frac{(N-2)!}{2(N-2)!} \sum_{n \neq m=1}^N \int \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_m(x_1) \varphi_n(x_2) - \varphi_n(x_1) \varphi_m(x_2)] dx_1 dx_2 = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m=1}^N \langle mn | mn \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \langle mn | mn \rangle$$

Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Wyznaczniki różniące się o jeden spinorbital

$$\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{2(N-2)!} \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \mathcal{P}_i \{ \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \dots \} \frac{1}{r_{12}} \mathcal{P}_j \{ \varphi_p(x_1) \varphi_q(x_2) \dots \} dx$$

- Podobnie jak dla identycznych wyznaczników, można zapisać

$$\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_1 \rangle = \frac{(N-2)!}{2(N-2)!} \sum_{n \neq m=1}^N \int \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_n(x_2) - \varphi_n(x_1) \varphi_p(x_2)] dx_1 dx_2$$

- Spinorbital φ_m może być zajęty przez elektron 1 lub 2, aby całka była niezerowa.
- Jeśli elektron 1 jest w spinorbitalu φ_m , elektron 2 może zajmować jeden z pozostałych $N - 1$ spin orbitali.
- Podobnie, jeśli elektron 2 jest w spinorbitalu φ_m , elektron 1 może zajmować jeden z pozostałych $N - 1$ spin orbitali.
- Elektrony 3, 4, ... mogą tworzyć $(N - 2)!$ permutacji

Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Dla elektronu 1 na φ_m lub elektronu 2 na φ_m otrzymujemy odpowiednio

$$\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_2 \rangle = \frac{(N-2)!}{2(N-2)!} \sum_{n \neq m=1}^N \int \left\{ \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_n(x_2) - \varphi_n(x_1) \varphi_p(x_2)] + \varphi_n^*(x_1) \varphi_m^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_n(x_1) \varphi_p(x_2) - \varphi_p(x_1) \varphi_n(x_2)] \right\} dx_1 dx_2$$

- Ponieważ $\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_{21}}$ oraz w drugim wyrazie można zamienić zmienne całkowania $1 \leftrightarrow 2$, można pokazać, że jest równe pierwszemu wyrazowi

$$\begin{aligned} & \int \varphi_n^*(x_1) \varphi_m^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_n(x_1) \varphi_p(x_2) - \varphi_p(x_1) \varphi_n(x_2)] dx_1 dx_2 \\ &= \int \varphi_n^*(x_2) \varphi_m^*(x_1) \frac{1}{r_{21}} [\varphi_n(x_2) \varphi_p(x_1) - \varphi_p(x_2) \varphi_n(x_1)] dx_2 dx_1 \\ &= \int \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_n(x_2) - \varphi_n(x_1) \varphi_p(x_2)] dx_1 dx_2 \end{aligned}$$

Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Zatem dla przypadku wyznaczników różniących się jednym spinorbitalem otrzymujemy

$$\begin{aligned}\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_2 \rangle &= \sum_{n \neq m=1}^N \int \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_n(x_2) - \varphi_n(x_1) \varphi_p(x_2)] dx_1 dx_2 \\ &= \sum_{n,m=1}^N \int \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_n(x_2) - \varphi_n(x_1) \varphi_p(x_2)] dx_1 dx_2 \\ &= \sum_{n,m=1}^N \langle mn|pn \rangle - \langle mn|np \rangle = \sum_{n,m=1}^N \langle mn||pn \rangle\end{aligned}$$

- Ograniczenie na $n \neq m$ można pominąć, ponieważ wyraz dla $n = m$ wynosi 0.

Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Wyznaczniki różniące się o dwa spinorbitale

$$\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{2(N-2)!} \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \mathcal{P}_i \{ \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \dots \} \frac{1}{r_{12}} \mathcal{P}_j \{ \varphi_p(x_1) \varphi_q(x_2) \dots \} dx$$

- Podobnie jak wcześniej, można zapisać

$$\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_1 \rangle = \frac{(N-2)!}{2(N-2)!} \sum_{n \neq m=1}^N \int \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_q(x_2) - \varphi_q(x_1) \varphi_p(x_2)] dx_1 dx_2$$

- Spinorbitale φ_m i φ_n mogą być zajęte przez elektron 1 i 2, lub 2 i 1
- Elektryny 3, 4, ... tworzą $(N-2)!$ permutacji

Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

Powrót

- Dla elektronu 1 na φ_m lub elektronu 2 na φ_m otrzymujemy odpowiednio

$$\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m=1}^N \int \left\{ \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_q(x_2) - \varphi_q(x_1) \varphi_p(x_2)] \right.$$
$$\left. + \varphi_n^*(x_1) \varphi_m^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_q(x_1) \varphi_p(x_2) - \varphi_p(x_1) \varphi_q(x_2)] \right\} dx_1 dx_2$$

- Ponieważ $\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_{21}}$ oraz w drugim wyrazie można zamienić zmienne całkowania $1 \leftrightarrow 2$, można pokazać, że jest równe pierwszemu wyrazowi, wtedy

$$\frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_2 \rangle = \int \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_q(x_2) - \varphi_q(x_1) \varphi_p(x_2)] dx_1 dx_2$$
$$= \int \varphi_m^*(x_1) \varphi_n^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_p(x_1) \varphi_q(x_2) - \varphi_q(x_1) \varphi_p(x_2)] dx_1 dx_2$$
$$= \langle mn|pq\rangle - \langle mn|qp\rangle = \langle mn||pq\rangle$$