Molekulafizika — Hartree–Fock-közelítés

Pál Balázs
Eötvös Loránd Tudományegyetem

May 5, 2020

FELADAT

Beadandó számolás az lenne, hogy írjuk fel a Fock-operátor(oka)t két esetben:

- Mindkét részecske az 1-es állapotban van, szinglett spinállapotban (egyik +1/2, másik -1/2, a Slater-determináns tudja a dolgát)
- Az egyik részecske az 1-es, a másik a 2-es állapotban van, ilyenkor legyen a spinje mindkettőnek +1/2 (a triplett m=1 vetületű állapota)!

A mesterszakos hallgatók a két részecske között a szokásos Coloumb-kölcsönhatást tételezzenek fel, az alapszakos hallgatók pedig pontszerű (Dirac-delta) kölcsönhatást!

MEGOLDÁS

ELMÉLETI HÁTTÉR

A statisztikus fizikában megjelenő Fock-operátor, többek között egy rendszer Hamilton-operátorának közelítését szolgálja, az alábbi módon:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \sim \quad \hat{F}\psi = E\psi \tag{1}$$

A Hartree–Fock-közelítés a sokrészecskés rendszerek esetén él azzal a feltételezéssel, hogy azok hullámfüggvénye felépíthető egyrészecskés hullámfüggvények összegéből. Egy ilyen rendszer, egyrészecskés hullámfüggvényekből felépített, közelítő Hamilton-operátort hívjuk Fock-operátornak. Variációs módszerből levezetve, az i-edik elektronhoz tartozó $\hat{F}$ Fock-operátort az alábbi módon definiálhatjuk:

$$\hat{F}\left(i\right) = \hat{h}\left(i\right) + \sum_{j \neq i} \left(\hat{J}_j\left(i\right) - \hat{K}_j\left(i\right)\right) \tag{2}$$

Mely definícióban a $\hat{h}\left(i\right)$ az i-edik elektronra vonatkozó egyrészecskés Hamilton-operátor, $\hat{J}_j\left(i\right)$ az i-edik és j-edik elektron között ható (Coulomb) kölcsönhatás operátora, $\hat{K}_j\left(i\right)$ pedig a kicserélődési operátor.

A feladatban azt a két esetet vizsgáljuk, ahol az egyikben mindkét részecske a χ_a állapotot, míg másikban egyik a χ_a, másik pedig a χ_b állapotban helyezkedik el. A feladatok megoldása során az 1 és 2 indexek segítségével fogom jelölni az egyes elektronokat, míg a és b indexekkel a különböző állapotokat. A Coulomb-operátor ebben a jelölésben definiálható az alábbi módon:

$$\hat{J}_b(x_1, s_1) = \int dx_2 \chi_b^*(x_2, s_2) \chi_b(x_2, s_2) \frac{1}{r_{12}} \tag{3}$$

Mely az első (x_1) elektron által érzett, a második (x_2), b állapotban tartózkodó elektron által keltett hatást jellemző mennyiség. A $\hat{K}_i$ kölcsönhatási operátor azonban csak egy hatásként írható fel, az alábbi módon:

$$\hat{K}_b(x_1, s_1) \chi_a(x_1, s_1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(x_2, s_2) \chi_a(x_2, s_2) \frac{1}{r_{12}}\right] \chi_b(x_1, s_1) \tag{4}$$

Amely tulajdonképpen az a, valamint b állapotok átfedéséből következő hatásokat fejezi ki, melyet az a állapotban levő x_1 elektron érez.

ELSŐ ESET

Az első esetben a mindkét elektron egyaránt a χ_a állapotban tartózkodik, spinjeik pedig egymás ellentettjei. (Ez utóbbi most szimplán csak s és $-s$ felhasználásával jelölöm.) Ekkor a Coulomb-operátor, valamint a kölcsönhatási operátor az alábbi módon írható:

$$\boxed{\hat{J}_a(x_1, s) = \int dx_2 \chi_a^*(x_2, -s) \chi_a(x_2, -s)} \tag{5}$$

$$\boxed{\hat{K}_a(x_1, s) \chi_a(x_1, s) = \left[\int dx_2 \chi_a^*(x_2, -s) \chi_a(x_2, -s) \frac{1}{r_{12}}\right] \chi_a(x_1, s)} \tag{6}$$

Melyeket analóg módon a 2-es részecskére vonatkozó esetekre is felírhatunk:

$$\boxed{\hat{J}_a(x_2, -s) = \int dx_1 \chi_a^*(x_1, s) \chi_a(x_1, s)} \tag{7}$$

$$\boxed{\hat{K}_a(x_2, -s) \chi_a(x_2, -s) = \left[\int dx_1 \chi_a^*(x_1, s) \chi_a(x_1, s) \frac{1}{r_{12}}\right] \chi_a(x_2, -s)} \tag{8}$$

Figyelembe véve, hogy egy darab a állapot van, a Fock-operátor(ok) az alábbi(ak) lesz(nek) ebben az esetben:

$$\hat{F}(x_1, s) = \hat{h}(x_1, s) + \hat{J}_a(x_1, s) - \hat{K}_a(x_1, s) \tag{9}$$

$$\hat{F}(x_2, -s) = \hat{h}(x_2, -s) + \hat{J}_a(x_2, -s) - \hat{K}_a(x_2, -s) \tag{10}$$

Könnyen megfigyelhető, hogy a fenti egyenletekben

$$\hat{J}_a \chi_a = \hat{K}_a \chi_a$$

mindkét esetben. Tehát a (9) és (10) egyenletekben szereplő

$$\left[\hat{J}_a - \hat{K}_a\right] \chi_a = 0$$

Melyből így következik a Fock-operátorok végleges alakja az első esetre:

$$\hat{F}(x_1, s) \chi_a(x_1, s) = \hat{h}(x_1, s) \chi_a(x_1, s) \tag{11}$$

$$\hat{F}(x_2, -s) \chi_a(x_2, -s) = \hat{h}(x_2, -s) \chi_a(x_2, -s) \tag{12}$$

MÁSODIK ESET

A második esetben a két elektron különböző állapotban tartózkodik, azonban spinjeik megegyeznek, melyeket itt most újfent s-el fogok jelölni. Ekkor a fenti két operátor alakja a következő:

$$\boxed{\hat{J}_b\left(x_1,s\right)=\int \mathrm{d}x_2\chi_b^*\left(x_2,s\right)\chi_b\left(x_2,s\right)\frac{1}{r_{12}}} \tag{13}$$

$$\hat{K}_b\left(x_1,s\right)\chi_a\left(x_1,s\right)=\left[\int \mathrm{d}x_2\chi_b^*\left(x_2,s\right)\chi_a\left(x_2,s\right)\frac{1}{r_{12}}\right]\chi_b\left(x_1,s\right) \tag{14}$$

Az óra révén megismert *TMP Chem* YouTube csatorna *Computational Chemistry 4.17 - Fock Operator* videójának elmondása alapján ebben az esetben egy trükkhöz folyamodhatunk. Vezessük be a $\hat{\mathscr{P}}_{ab}$ felcserélő operátort, mely két részecske felcserélését hivatott szemléltetni, és mely hatása az egyenletekben az elektronok állapotait jelző indexek felcserélését okozza az operátortól jobbra. Ekkor a kicserélődési operátort leíró egyenlet átírható az alábbi formába:

$$\boxed{\hat{K}_b\left(x_1,s\right)\chi_a\left(x_1,s\right)=\left[\int \mathrm{d}x_2\chi_b^*\left(x_2,s\right)\hat{\mathscr{P}}_{ab}\chi_b\left(x_2,s\right)\frac{1}{r_{12}}\right]\chi_a\left(x_1,s\right)} \tag{15}$$

Ez a kifejezés a felcserélő operátor jelenlététől eltekintve ekvivalens a (13)-as Coulomb-operátorral. A másik részecskére vonatkozó operátorok az alábbiak, szintén analóg módon:

$$\boxed{\hat{J}_a\left(x_2,s\right)=\int \mathrm{d}x_1\chi_a^*\left(x_1,s\right)\chi_a\left(x_1,s\right)\frac{1}{r_{12}}} \tag{16}$$

$$\boxed{\hat{K}_a\left(x_2,s\right)\chi_b\left(x_2,s\right)=\left[\int \mathrm{d}x_1\chi_a^*\left(x_1,s\right)\hat{\mathscr{P}}_{ab}\chi_a\left(x_1,s\right)\frac{1}{r_{12}}\right]\chi_b\left(x_2,s\right)} \tag{17}$$

Nem összetévesztendő, az első esetben, valamint az itt szereplő $\hat{J}_a$ és $\hat{K}_a$ operátorok eltérnek a két esetben! Ezek segítségével és az említett hasonlóságot felhasználva, a Fock-operátorok hatás alakjában felírhatóak végül az alábbi módon:

$$\hat{F}\left(x_1,s\right)\chi_a\left(x_1,s\right)=\left[\hat{h}\left(x_1,s\right)+\int \mathrm{d}x_2\chi_b^*\left(x_2,s\right)\left(1-\hat{\mathscr{P}}_{ab}\right)\chi_b\left(x_2,s\right)\frac{1}{r_{12}}\right]\chi_a\left(x_1,s\right) \tag{18}$$

$$\hat{F}\left(x_2,s\right)\chi_b\left(x_2,s\right)=\left[\hat{h}\left(x_2,s\right)+\int \mathrm{d}x_1\chi_a^*\left(x_1,s\right)\left(1-\hat{\mathscr{P}}_{ab}\right)\chi_a\left(x_1,s\right)\frac{1}{r_{12}}\right]\chi_b\left(x_2,s\right) \tag{19}$$