Виведення секулярного рівняння

Точна хвильова функція ϕ апроксимується лінійною комбінацією базисних функцій:

$$\phi = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j, \tag{1}$$

де коефіцієнти c_j є параметрами, які визначаються мінімізацією варіаційного інтегралу

$$E[c_1, \dots, c_n] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \tag{2}$$

Підставляючи $\phi = \sum_j c_j \chi_j$, отримуємо

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j^* c_k H_{jk}, \quad H_{jk} = \int \chi_j^* \hat{H} \chi_k \, d\tau, \tag{3}$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j^* c_k S_{jk}, \quad S_{jk} = \int \chi_j^* \chi_k \, d\tau. \tag{4}$$

Тоді енергія як функція коефіцієнтів:

$$E(c_1, \dots, c_n) = \frac{\sum_{j,k=1}^{n} c_j^* c_k H_{jk}}{\sum_{j,k=1}^{n} c_j^* c_k S_{jk}}. \tag{5}$$

Мінімізація по c_i^*:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0, \quad i = 1, \dots, n, \tag{6}$$

Позначимо

$$N = \sum_{jk} c_j^* c_k H_{jk}, \quad D = \sum_{jk} c_j^* c_k S_{jk}, \quad E = \frac{N}{D}.$$

Беремо похідну по c_i^*:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = \frac{\partial}{\partial c_i^*} \frac{N}{D} = \frac{\frac{\partial N}{\partial c_i^*} D - N \frac{\partial D}{\partial c_i^*}}{D^2}. \tag{7}$$

Оскільки

$$\frac{\partial N}{\partial c_i^*} = \sum_k H_{ik} c_k, \quad \frac{\partial D}{\partial c_i^*} = \sum_k S_{ik} c_k,$$

умова мінімуму $\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$ дає

$$\left(\sum_k H_{ik} c_k \right) D - N \left(\sum_k S_{ik} c_k \right) = 0. \tag{8}$$

Поділивши на $D \neq 0$ та підставивши $E = N/D$, отримуємо

$$\sum_{k=1}^{n} (H_{ik} - E S_{ik}) c_k = 0, \quad i = 1, \dots, n. \tag{9}$$

Нетривіальний розв'язок для $\mathbf{c} = (c_1, \dots, c_n)$ існує лише якщо

$$\det(H - ES) = 0, \tag{10}$$

що і є *секулярним рівнянням.*

Приклад: двофункціональний базис для гелію

Нехай хвильова функція електронів гелію апроксимується лінійною комбінацією двох 1s-функцій з різними екрануючими параметрами ζ_1 і ζ_2:

$$\phi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2, \quad \chi_j = \left(\frac{\zeta_j^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta_j r}, \quad j = 1, 2. \tag{11}$$

Тоді матриці Гамільтоніана та перекривання мають вигляд:

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix}, \tag{12}$$

де

$$H_{jk} = \int \chi_j^* \hat{H} \chi_k \, d\tau, \quad S_{12} = \int \chi_1^* \chi_2 \, d\tau.$$

Секулярне рівняння:

$$\det(H - ES) = 0 \quad \Rightarrow \quad \det \begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{pmatrix} = 0. \tag{13}$$

Розкриваємо визначник:

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0. \tag{14}$$

Це квадратне рівняння для E, яке легко розв'язати:

$$E = \frac{1}{2} \left[H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4(H_{12} - ES_{12})^2} \right]. \tag{15}$$

Числовий приклад: гелій з двома 1s-базисами

Візьмемо два 1s-орбіталі з різними екрануючими параметрами:

$$\zeta_1 = 1.7, \quad \zeta_2 = 2.0, \quad \chi_j = \left(\frac{\zeta_j^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta_j r}.$$

Припустимо, що інтеграли Гамільтоніана та перекривання (обчислені аналітично або чисельно) мають значення:

$$H = \begin{pmatrix} -2.85 & -2.65 \\ -2.65 & -3.00 \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 0.85 \\ 0.85 & 1 \end{pmatrix}.$$

Секулярне рівняння:

$$\det(H - ES) = 0 \quad \Rightarrow \quad \det \begin{pmatrix} -2.85 - E & -2.65 - 0.85E \\ -2.65 - 0.85E & -3.00 - E \end{pmatrix} = 0.$$

Розкриваємо визначник:

$$(-2.85 - E)(-3.00 - E) - (-2.65 - 0.85E)^2 = 0.$$

Після розкриття дужок отримаємо квадратне рівняння для E:

$$E^2 + 5.85E + 0.4875 = 0.$$

Розв'язок:

$$E = \frac{-5.85 \pm \sqrt{5.85^2 - 4 \cdot 0.4875}}{2} \approx -0.0835 \quad \text{(вищий)},$$
$$E \approx -5.7665 \quad \text{(нижчий, фізично значущий)}.$$

Вибираємо нижчий (основний стан):

$$E_0 \approx -5.767 \text{ a.u.}$$

Підставляємо E_0 у систему

$$(H - E_0 S) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{pmatrix} -2.85 - (-5.767) & -2.65 - 0.85(-5.767) \\ -2.65 - 0.85(-5.767) & -3.00 - (-5.767) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0.$$

Обчислюємо числово:

$$\begin{pmatrix} 2.917 & 2.402 \\ 2.402 & 2.767 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0.$$

Відношення коефіцієнтів:

$$c_2/c_1 = -2.917/2.402 \approx -1.215.$$

Нормуємо:

$$c_1^2 + c_2^2 + 2S_{12}c_1c_2 = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1 \approx 0.664, \quad c_2 \approx -0.806.$$

Отже, хвильова функція основного стану гелію у двобазисному наближенні:

$$\phi_0 \approx 0.664\,\chi_1 - 0.806\,\chi_2.$$