

Atomy wieloelektronowe

4. Przybliżenie centralnego pola (idea)

przypomnijmy H

$$H = \sum_i^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}$$

widzieliśmy dla He, że wpływ oddziaływania e-e trudno uznać za mały...

ale oddziaływanie między elektronami, można podzielić na

- część centralną (sferycznie symetryczna energia potencjalna zależna tylko od r_i
(ta część oddziaływania kulombowskiego (siły) od pozostałych elektronów,
skierowana centralnie do jądra)

$$S(r_i)$$

oraz część niecentralną

$$V = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - S(r_i) \right]$$

ta część jest mała i może być traktowana rachunkiem zaburzeń....

ale nie wiemy jaka ona jest ...

ostatecznie

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - U(r_i) \right)$$

gdzie

$$U(r) = -\frac{Z}{r} + S(r)$$

Jako suma hamiltonianów jednoelektronowych, o centralnym potencjale, rozwiązania będą miały postać

$$\varphi_{nlm\sigma} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi(\sigma)$$

$\sigma = m_s$.

5. Konfiguracje elektronowe i **termy**

Uwaga wstępna: komutacje:

Twierdzenie: komutujące operatory mają wspólne funkcje własne

- a) Wspólne funkcje własne => komutują
(tzn. jeśli mają określone wartości w danym stanie – pośrednio wynika to z zasady nieoznaczoności)

$$F\Psi = f\Psi, \quad M\Psi = m\Psi,$$

$$(MF - FM) \Psi = (fm - mf) \Psi = 0 \Rightarrow [M, F] = 0$$

- b) Komutują => wspólne funkcje własne

załóżmy dla uproszczenia, że widma M i F są niezdegenerowane,

założenie $MF - FM = 0$, $M\Psi = m\Psi$, podziałajmy z lewej strony F

$$FM \Psi = mF\Psi, \text{ a korzystając z przemienności}$$

$$M(F\Psi) = m(F\Psi) \quad (*)$$

to oznacza, że $F\Psi$ jest funkcją własną M do wartości własnej m, ale założyliśmy, że widmo energii jest niezwyrodniałe, to $F\Psi$ może różnić się od Ψ tylko czynnikiem liczbowym, jeśli oznaczmy go przez „f”, to $F\Psi = f\Psi$.

Na ogół jednak może być taka sytuacja, że funkcje własne jednego z operatorów (F) tworzą podprzestrzeń funkcji własnych drugiego (M), należących do zdegenerowanej wartości własnej m.

Z (*) widać, że zarówno Ψ jak i $F\Psi$ są funkcjami własnymi M do tej samej wartości własnej m;

przykłady

- komutujące operatory L^2 i L_z : funkcje kuliste $Y_{l,m}$
- dalej, L_z komutuje z $h(i)$, funkcje własne $h - R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$, a energie nie zależą od m
- funkcje własne pędu są własnymi H cząstki swobodnej,

Ma to szczególne znaczenie we wpływie symetrii (poprzez operatory symetrii – stałe ruchu) na widma H;

operator momentu pędu to też operator związany z symetrią (niezmienniczości układu względem obrotów)

Ogólnie możemy mówić o **zespole zupełnym operatorów** komutujących z H;

W przypadku dwóch nieoddziałujących elektronów w He, lub w przybliżeniu centralnego pola, te operatory to:

$$\hat{l}_1^2, \hat{l}_{1z}, \hat{l}_2^2, \hat{l}_{2z}$$

a odpowiadający im zespół liczb kwantowych

$$l_1, m_1, l_2, m_2$$

w zasadzie dochodzą jeszcze operatory i liczby spinowe,

$$\hat{l}_1^2, \hat{l}_{1z}, \hat{l}_2^2, \hat{l}_{2z}, \hat{s}_{1z}, \hat{s}_{2z} \quad \text{i liczby} \quad l_1, m_1, l_2, m_2, m_{s1}, m_{s2}$$

n_1, l_1, n_2, l_2 opisują **konfigurację elektronową**; odpowiadający im poziom energetyczny jest wielokrotnie zdegenerowany $(2l_1+1)(2l_2+1)$ razy – różne funkcje falowe odpowiadające energii (jako wartości własnej H_0);

uwaga: to jest słuszne dla $l_1 \neq l_2$, a dla $l_1 = l_2$ jest mniej funkcji wyznacznikowych, ze wzgl. na zakaz Pauliego.

Można też wybrać inny zupełny zespół operatorów komutujących z H

$$\hat{l}_1^2, \hat{l}_2^2, \hat{L}^2, \hat{L}_z$$

i odpowiadające im liczby kwantowe

$$l_1, l_2, L, M.$$

(**)

Przejście od jednego zespołu funkcji do drugiego to tylko inny wybór bazy

Konfiguracja n_1, l_1, n_2, l_2 pozostaje $(2l_1+1)(2l_2+1)$ razy zdegenerowana, gdyż liczba różnych wartości L i wszystkich możliwych M jest taka sama

... możliwe L zmieniają się od $|l_1 - l_2|$... do $(l_1 + l_2)$ a dla każdego L mamy $2L+1$ możliwych M suma szeregu arytmetycznego

$$\frac{[(2(l_1 - l_2) + 1) + [(2(l_1 + l_2) + 1)]}{2} (2l_2 + 1) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1).$$

W przybliżeniu centralnego pola, H komutuje z L^2 i L_z , ale energie konfiguracji pozostają zdegenerowane,

natomiast

$$V = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - S(r_i) \right] - \text{jako „zaburzenie” potencjału centralnego pola}$$

nie komutuje jednak z l_{1z}, l_{2z} , i tym samym znosi degenerację ze względu na L ; [natomiast pozostanie degeneracja ze wzgl. na L_z - nie ma wyróżnionego kierunku]

rozpad konfiguracji na stany (poziomy energetyczne) numerowane przez L , to rozpad na **termy**, dodatkowo dochodzi krotność (od całkowitego spinu) – $2S+1$

ostatecznie termy oznaczamy przez ^{2S+1}L

stan podstawowy He to 1S ,
 termy wzbudzonej konfiguracji $1s2s$ to $^3S, ^1S$
 możliwe termy konfiguracji $1s2p$ to $^3P, ^1P$
 termy konfiguracji $2p3p$ to $^3S, ^1S, ^3P, ^1P, ^3D, ^1D$
 ale w $2p^2$ możliwe termy to już tylko $^3P, ^1S, ^1D$

Jak rozpoznać, które termy są możliwe?

Należy wypisać wszystkie funkcje (wyznaczniki Slatera ze spinorbitali) tzn. w języku $(l_1, m_1, l_2, m_2, m_{s1}, m_{s2})$ a w zasadzie w języku $(m_1, m_2, m_{s1}, m_{s2})$ (gdyż, mówimy o ustalonych l_i dla danej konfiguracji) – zachowując zakaz Pauliego i nierozróżnialność elektronów – i przypisać je możliwym termom, które są zdegenerowane ze wzgl. na S_z i L_z

Przykład

Tabela 7.1. Termy konfiguracji np^2

Stan	M_L	M_S	Identyfikacja			
$\begin{Bmatrix} + & + \\ 1 & 0 \end{Bmatrix}$	1	1		3P		
$\begin{Bmatrix} + & + \\ 1 & -1 \end{Bmatrix}$	0	1			3P	
$\begin{Bmatrix} + & + \\ 0 & -1 \end{Bmatrix}$	-1	1		3P		
$\begin{Bmatrix} + & - \\ 1 & 1 \end{Bmatrix}$	2	0	1D			
$\begin{Bmatrix} + & - \\ 1 & 0 \end{Bmatrix}$	1	0			$^1D + ^3P$	
$\begin{Bmatrix} + & - \\ 1 & -1 \end{Bmatrix}$	0	0				$^1D + ^3P + ^1S$
$\begin{Bmatrix} + & - \\ 0 & 1 \end{Bmatrix}$	1	0			$^1D + ^3P$	
$\begin{Bmatrix} + & - \\ 0 & 0 \end{Bmatrix}$	0	0				$^1D + ^3P + ^1S$
$\begin{Bmatrix} + & - \\ 0 & -1 \end{Bmatrix}$	-1	0			$^1D + ^3P$	
$\begin{Bmatrix} - & - \\ -1 & 1 \end{Bmatrix}$	0	0				$^1D + ^3P + ^1S$
$\begin{Bmatrix} - & - \\ -1 & 0 \end{Bmatrix}$	-1	0			$^1D + ^3P$	
$\begin{Bmatrix} - & - \\ -1 & -1 \end{Bmatrix}$	-2	0	1D			
$\begin{Bmatrix} - & - \\ 1 & 0 \end{Bmatrix}$	1	-1		3P		
$\begin{Bmatrix} - & - \\ 1 & -1 \end{Bmatrix}$	0	-1			3P	
$\begin{Bmatrix} - & - \\ 0 & -1 \end{Bmatrix}$	-1	-1		3P		

lub inaczej: wypisujemy wszystkie możliwe wyznaczniki (niech będzie ich W) i obok wszystkie możliwe - formalnie - termy (z rzutami L_z i S_z) i eliminujemy przypisując zaczynając od najwyższych krotności i liczby L

Wstępnie jednak należy wypisać stopień degeneracji każdego z „możliwych” ($l_1 \neq l_2$) stanów o danym l i sprawdzić, które stany ^{2S+1}L złożą się do W ;
przykład: jest $W=15$ wyznaczników [rozpisać] .. z góry wiadomo, że nie ma termu 3D , dla 1D eliminujemy 5 wyznaczników, dla 3P eliminujemy 9 wyznaczników, pozostaje już tylko jeden wyznacznik, który może pasować tylko do termu 1S .
zatem możliwe termy to: 1D , 3P , 1S .

Dodatkowo mamy jeszcze jeden operator komutujący z H , jest to operator parzystości. H – jest bowiem niezmienniczy względem inwersji ($\mathbf{r} \leftrightarrow -\mathbf{r}$).

Parzystość stanu (funkcji falowej) określa się na podstawie zachowania się funkcji kulistych wzgl. inwersji:

$$(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$$

$$Y_{l,m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

ale $\sum_i l_i$ komutuje z H , zatem parzystość stanu dana jest przez parzystość jego konfiguracji $(-1)^{\sum_i l_i}$. O termach ze względu na parzystość mówimy, że są „even” (e) lub „odd” (o).

6. Przybliżenie jednoelektronowe

Przypomnijmy:

wektor stanu układu N cząstek można przedstawić w bazie przestrzeni Hilberta

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \cdots \otimes \mathcal{H}_N, \quad (\text{iloczynów wektorów bazowych } \mathcal{H}_i)$$

$$|\alpha_l\rangle = |k_1\rangle^{(1)} |k_2\rangle^{(2)} \cdots |k_N\rangle^{(N)}.$$

Tak samo dla funkcji (reprezentacji położeniowych)

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \sum_{\gamma} c_{\gamma} \{ \varphi_{a1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{a2}(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{aN}(\mathbf{r}_N) \}_{\gamma} \quad (***)$$

z nieskończoną sumą, γ – numeruje wektory bazowe w $\mathcal{H}$,

funkcje (baza) jednocząstkowe mogą być np. funkcjami własnymi h_i (w przybliżeniu centralnego pola wszystkie h_i są takie same),

mogą być też wybrane jako dowolna baza w $\mathcal{H}_i$ - funkcje własne dowolnego innego operatora hermitowskiego (np. komutującego z H),
 albo dowolna baza zupełna funkcji jednocząstkowych (np. orbitale wodorowe)
 byleby spełniały warunki dla funkcji falowej.

Przybliżenie jednoelektronowe polega na obcięciu (***) w zasadzie do jednego wyznacznika Slatera zbudowanego z funkcji jednocząstkowych – w szczególności dla stanu podstawowego układu N-elektronowego

$$\varphi_{\lambda}(\tau) = \varphi_{nlm\sigma} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi(\sigma)$$

$$\varphi_{\lambda}(\tau) = \varphi_{nlm\sigma} = \phi(\mathbf{r})\chi(\sigma)$$

λ – indeks – zespół liczb kwantowych i gdzie nieznane są $R_{nl}(r)$

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \varphi_{\lambda_1}(1) & \dots & \varphi_{\lambda_1}(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\lambda_N}(1) & \dots & \varphi_{\lambda_N}(N) \end{bmatrix}.$$

Sens fizyczny przybliżenia, w ślad za przybliżeniem centralnego pola:

uważamy, że pojedynczym elektronom możemy przypisać „stany” w układzie N-elektronowym, i że te stany da się dostatecznie dobrze określić;

te jednocząstkowe funkcje to **spinorbitale atomowe** ($\phi(\mathbf{r})$ - orbitale atomowe) ;

uwaga:

wyznacznik Ψ możemy zbudować ze spinorbitali (jak wyżej) lub z samych orbitali;

taka funkcja nie będzie jednak od razu funkcją własną L^2 , L_z , S^2 , S_z , żeby taką była, musimy zbudować ją jako odpowiednią kombinację wyznaczników z orbitalami dla różnych rzutów orbitalnych i spinowych momentów pędu poszczególnych elektronów;

inne podejście to

$$\Psi = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)X(\sigma_1, \sigma_1, \dots, \sigma_1)$$

przy czym tu Φ zbudowana jest tylko z orbitali atomowych (kombinacja liniowa wyznaczników zapewniająca, że Φ będzie funkcją własną L^2 , L_z) a X – funkcją własną S^2 , S_z – zbudowana z jednocząstkowych funkcji spinowych.

Wracając do wyznacznika Slatera zbudowanego ze spinorbitali atomowych, i przybliżającego stan podstawowy układu, to „podmiana” jednego z orbitali na atomowy orbital wzbudzony, stworzy funkcję przybliżającą stan wzbudzony układu N-elektronowego...

podobnie,

zwiększając liczbę N, możemy określać konfiguracje podstawowe kolejnych atomów z układu okresowego:

H	1s
He	1s ²
Li	1s ² 2s
Be	1s ² 2s ²
B	1s ² 2s ² 2p
C	1s ² 2s ² 2p ²

.....

dla atomów o dużej liczbie atomowej kolejność ulega pewnej modyfikacji – oddziaływania kulombowskie, korelacja elektronowa i efekty relatywistyczne mogą powodować zmiany, np. (n+1)s zapełnia się przed nd; w ramach nd zachodzi zmiana obsadzeni z (n+1)s [Cu, Ag, Au] itp...

7. Metoda pola samouzgodnionego – metoda Hartree’ego-Focka

Pytanie:

jak znaleźć najlepsze (optymalne) spinorbitale (orbitale) atomowe

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \varphi_{\lambda_1}(1) & \dots & \varphi_{\lambda_1}(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\lambda_N}(1) & \dots & \varphi_{\lambda_N}(N) \end{bmatrix}$$

... w zasadzie sprowadza się do znalezienia $U(r_i)$

Zastosujemy metodę wariacyjną , ale jako parametry wariacyjne w funkcji Ψ potraktujemy spinorbitale $\varphi_{\lambda}(i)$.

Poszukamy takiej funkcji Ψ a tym samym takich spinorbitali φ_{λ} (w rzeczywistości orbitali gdyż funkcji spinowych nie musimy poszukiwać - są znane, podobnie jak funkcje kuliste), które minimalizują funkcjonal energii

$$E[\Psi] = \int \Psi^* H \Psi d\tau$$

przy warunku $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$;

τ – zespół wszystkich współrzędnych przestrzennych i spinowych.

Przygotowanie:

przypomnijmy czym jest funkcja wyznacznikowa:

$$\Psi = \sqrt{N!} \hat{A} \varphi_1(1), \varphi_2(2), \dots, \varphi_N(N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \dots & \varphi_N(N) \end{bmatrix}.$$

Indeksy λ_i zastąpiłem po prostu kolejnymi indeksami naturalnymi, a operator antysymetryzacji

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \hat{P}$$

$\mathbf{P}$ – operator permutacji, a $(-1)^P$ – parzystość permutacji;

jeśli permutacja składa się z parzystej liczby **przestawień współrzędnych** dwóch funkcji to jest parzysta i $(-1)^P = 1$,

jeśli permutacja składa się z nieparzystej liczby **przestawień współrzędnych** dwóch funkcji to jest nieparzysta i $(-1)^P = -1$,

w wyznaczniku jest $N!$ prostych iloczynów (z różnie poprzerastawianymi – przepermutowanymi - współrzędnymi kolejnych funkcji jednocząstkowych);

operator $\mathbf{A}$ jest idempotentny ($A^2=A$) i hermitowski;

uproszczenie notacji

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{h} | j \rangle &= \int \varphi_i^*(1) \hat{h} \varphi_j(1) d\tau_1 = \sum_{\sigma_1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_j(\sigma_1) \int \phi_i^*(1) \hat{h} \phi_j(1) d\mathbf{r}_1 \\ &= \sum_{\sigma_1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_j(\sigma_1) (i | \hat{h} | j) \end{aligned}$$

gdzie pierwsza całka „formalnie” także po zmiennych spinowych, argument (1) funkcji jednocząstkowych odnosi się do zmiennej jednej całkowania

$$\begin{aligned} \langle ij | kl \rangle &= \int d\tau_1 \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(1) \varphi_l(2) d\tau_2 \\ &= \sum_{\sigma_1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_k(\sigma_1) \sum_{\sigma_2} \chi_j^*(\sigma_2) \chi_l(\sigma_2) \int d\mathbf{r}_1 \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(1) \phi_l(2) d\mathbf{r}_2 \\ &= \sum_{\sigma_1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_k(\sigma_1) \sum_{\sigma_2} \chi_j^*(\sigma_2) \chi_l(\sigma_2) (ij | kl) \end{aligned}$$

uwaga, $\sum_{\sigma}$ sprowadza się do zwykłych iloczynów spinorów

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \alpha^* = (1 \ 0), \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \beta^* = (0 \ 1)$$

Nasz funkcjonal energii daje się zatem zapisać:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle)$$

wynika to z następujących faktów

operator jednocząstkowy:

- dla każdej pary iloczynów z iloczynów spinorbitali

$$\langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) | \hat{h}(i) | \varphi_{n1}(1) \varphi_{n2}(2) \dots \varphi_{nN}(N) \rangle =$$

$$\langle \varphi_1(1) | \varphi_{n1}(1) \rangle \langle \varphi_2(2) | \varphi_{n2}(2) \rangle \dots \langle \varphi_i(i) | \hat{h}(i) | \varphi_{ni}(i) \rangle \dots \langle \varphi_N(N) | \varphi_{nN}(N) \rangle$$

(uwaga: indeksy orbitali powinny być w zasadzie typu $\lambda 1, \lambda 2, \lambda i, \dots$)

ale orbitale są ortonormalne, żeby to wyrażenie było różne od zera musi zachodzić

$$i = n_i$$

i wówczas wszystkie całki nakrywania =1;

z $N!$ iloczynów po lewej stronie i $N!$ iloczynów po prawej stronie tylko $N!$ par będzie niezerowych i będą takie same (!) = $\langle \varphi_i(i) | \hat{h}(i) | \varphi_i(i) \rangle = \langle i | \hat{h} | i \rangle$,

a ponieważ w każdym z wyznaczników jest czynnik normalizacyjny $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ostatecznie dostaniemy $\sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle$.

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla operatora dwuelektronowego, ale tam $\frac{1}{r_{12}}$ wiąże z sobą po dwa spinorbitale z każdej strony (dla każdej pary iloczynów funkcji jednocząstkowych); może związać je w „prostych, identycznych” iloczynach, albo z przestawionymi zmiennymi (1) i (2) pod całką – wówczas ze znakiem (-1) [z permutacji nieparzystej],

w rezultacie

$$\langle \Psi | \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \right] | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle)$$

nie musimy już żądać $i \neq j$ gdyż wtedy $\langle ii | ii \rangle - \langle ii | ii \rangle = 0$.

Metoda wariacyjna

minimum funkcjonału energii szukamy poprzez przyrównanie **wariacji** funkcjonału do zera (podobnie jak dla pochodnej – *wariacja to liniowa część zmiany funkcjonału pod wpływem zmiany jego argumentów*) przy warunku ortonormalności spinorbitali,

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

których poszukujemy i dla których funkcjonał ma przyjąć wartość minimalną, żądamy zatem

$$\left(\delta E - \sum_{i,j} L_{ij} \langle i|j \rangle \right) = 0$$

gdzie L_{ij} to tzw. mnożniki Lagrange'a bowiem szukamy minimum warunkowego;

[w rzeczywistości musimy znaleźć też mnożniki Lagrange'a]

wystarczy „wariować” po φ_i^* , tzn. $\varphi_i^* \rightarrow \varphi_i^* + \delta\varphi_i^*$

(dla uproszczenia $\delta\varphi_i^*$ oznaczmy przez δi) (****)

$$\sum_i \left(\langle \delta i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_j (\langle \delta i, j | i j \rangle + \langle i, \delta j | i j \rangle - \langle \delta i j | j i \rangle - \langle i, \delta j | j i \rangle - 2L_{ij} \langle \delta i | j \rangle) \right) = 0$$

żeby to uprościć trzeba pamiętać, że

$$\langle ij | kl \rangle = \int d\tau_1 \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(1) \varphi_l(2) d\tau_2$$

(a pod całką można zamieniać zmienne całkowania), zatem

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \langle i, \delta j | i j \rangle &= \sum_{ij} \langle j, \delta i | j i \rangle = \sum_{ij} \langle \delta i, j | i j \rangle \\ \sum_{ij} \langle i, \delta j | j i \rangle &= \sum_{ij} \langle j, \delta i | i j \rangle = \sum_{ij} \langle \delta i, j | j i \rangle \end{aligned}$$

zatem (****)

$$\sum_i \left(\langle \delta i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_j (\langle \delta i, j | i j \rangle + \langle \delta i, j | i j \rangle - \langle \delta i j | j i \rangle - \langle \delta i, j | j i \rangle - 2L_{ij} \langle \delta i | j \rangle) \right) = 0$$

tzn.

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \delta i | \left(h \varphi_i(1) \right. \\ \left. + \sum_j \left(\int \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) \varphi_i(1) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right. \right. \\ \left. \left. - \int \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right) | i \right\rangle - L_{ij} \varphi_j(1) \Big) = 0 \end{aligned}$$

jeśli to ma być spełnione dla dowolnych δi zatem

$$h\varphi_i(1) + \sum_j \left(\left[\int \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_i(1) - \left[\int \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_j(1) \right) = \sum_j L_{ij} \varphi_j(1)$$

wyrażenie w pierwszym nawiasie kwadratowym to tzw. **orbitalny operator kulombowski** $\hat{J}_j(1)$ [od (1) bo działa na $\varphi_i(1)$],

suma $\sum_j \hat{J}_j(1) = \hat{J}(1)$ nazywa się **całkowitym operatorem kulombowskim**;

zauważmy, że

$$\hat{J}_j(1) = \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

drugi nawias kwadratowy to tzw. **operator wymienny**,

$$\hat{K}(1)\varphi(1) = \sum_j \hat{K}_j(1)\varphi(1)$$

$$\hat{K}_j(1)\varphi(1) = \left[\int \varphi_j^*(2) \varphi(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_j(1)$$

... operator **nielokalny**

Ostatecznie

$$(\hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1))\phi_i(1) = \sum_j L_{ij} \varphi_j(1)$$

można pokazać, że mnożniki Lagrange'a można zdiagonalizować za pomocą transformacji unitarnej (zmiana bazy ϕ_i na inną poprzez obrót w przestrzeni funkcji)

rzeczywiście, jeśli nowa baza $\varphi' = U\varphi$, gdzie $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N)$, to

$$\det(\varphi') = \det(U\varphi) = \det(U) \det(\varphi)$$

co oznacza, że funkcja Ψ mnożona jest tylko przez liczbę, a jeśli wybierzemy macierz (transformację) unitarną że $|\det U|=1$ i $U^\dagger U = U^\dagger U = I$,

to nie zmienimy normy Ψ ; nie zmieni się też normalizacja poszukiwanych orbitali

$$\begin{aligned} \langle \varphi'_i | \varphi'_j \rangle &= \left\langle \sum_r U_{ir} \varphi_r \middle| \sum_s U_{js} \varphi_s \right\rangle = \sum_{rs} U_{ir}^* U_{js} \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle = \\ &= \sum_{rs} U_{ir}^* U_{js} \delta_{rs} = \sum_r U_{ir}^* U_{jr} = \delta_{ij} \end{aligned}$$

(z definicji transformacji [macierzy] unitarnej).

Można pokazać, że operatory kulombowski i wymienny też pozostają niezmiennicze, zatem

$$(\hat{h}(1) + \hat{f}(1) - \hat{K}(1))\phi = L\phi$$

sprowadzamy do

$$U^\dagger(\hat{h}(1) + \hat{f}(1) - \hat{K}(1))U\phi = U^\dagger L U \phi$$

U można wybrać tak, żeby $U^\dagger L U$ było diagonalne, z wartościami na diagonalu oznaczonymi jakimiś ϵ_i , ostatecznie

$$(\hat{h} + \hat{f} - \hat{K})\phi' = \epsilon\phi'$$

czyli

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1)$$

F to **operator Focka** i równanie(a) Focka

- F zbudowany jest ze wszystkich orbitali ϕ_j ,
- Zawiera operator nielokalny K ,
- Równanie ma charakter „pseudo-własny” – operator zależy od swoich własnych rozwiązań,
- To nie jest jedno równanie, ale **układ sprzężonych równań** na $\{\phi_i\}$

(1)- to symboliczny zapis zależności od jednej zmiennej (którejkolwiek); opuściłem ¹;

Jeśli założyć Ψ w postaci iloczynu, a nie wyznacznika, to metoda nazywa się metodą Hartree, znika K , i równanie przypomina równanie centralnego pola...

Największy kłopot sprawia wyraz wymienny (nielokalny); często stosuje się przybliżenie, w którym zastępuje się go (przybliża) wyrazem lokalnym zależnym od gęstości ładunku (suma kwadratów modułów obsadzonych orbitali [będących rozwiązaniami równania przybliżonego] $\rho(\vec{r}) = \sum_{j(occ)} |\phi_j(\vec{r})|^2$), trochę podobnie do wyrazu kulombowskiego; ogólnie to się nazywa przybliżeniem LDA, w pewnych wariantach – przybliżeniem Slatera: operator wymiany $\sim \rho^{1/3}$;

jednak pozostaje problem rozwiązania iteracyjnego.