

TÖBBELEKTRON RENDSZEREK VIZSGÁLATA ELEKTRON
KELTÉSE ÉS ELTÜNTETÉSE SEGÍTSÉGÉVEL

Doktori disszertáció

Gyémánt Ivan Károly

Szegedi József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Kar Elméleti Fizikai Tanszék

Szeged

1972



Diss. B 807



BEVEZETÉS

Kölcsönhatásban levő részecskék rendszerének vizsgálatakor közelítő módszereket használunk. A közelítésnek a matematikai kezelhetőség mellett minél pontosabban kell tükröznie a rendszer fizikai tulajdonságait.

Perturbációs módszerek alkalmazásánál problémát jelent a perturbáció leválasztása a rendszer Hamilton operátorából, vagyis a nulladik közelítés megválasztása. Kölcsönhatásban levő részecskék rendszerében, mint egészben, nem beszélhetünk az egyes részecskék állapotáról, a nulladik közelítéstől mégis meg szokás követelni, hogy bizonyos mértékben számot adjon az egyes részecskékről. Az ilyen jellegű közelítéseket egy-részecske közelítéseknek nevezik: ezek a rendszer független részecske modelljei. A továbbiakban csak elektron-rendszerekről beszélünk.

Az 1. pontban elektron-rendszerek független részecske modelljeinél használatos függvényeket, nevezetesen a Hartree-Fock pályákat, a természetes spin-pályákat és az ugynevezett Brückner pályákat "hasonlítjuk" össze [1, 2, 3, 4].

A 2. pontban a második kvantálás formalizmusát tárgyaljuk [5] alapján.

A 3. pontban a sűrűségoperátorokat a második kvantálás formalizmusában értelmezzük, majd néhány jelelést vezetünk be.

A 4. pontban a keltett, illetve eltüntetett elektront leíró függvény meghatározására egyenletet vezetünk le.

Az 5. pontban Hartree-Fock közelítésből kiindulva meghatározzuk a keltett, illetve eltüntetett elektront leíró függvényt.

A 6. pontban a keltett elektront leíró függvényt határozzuk meg egyelektronos atomok esetén.

A 7. pontban további lehetséges alkalmazásokat tárgyalunk, nevezetesen az eltüntetett elektront leíró függvény meghatározását korrelációt figyelembe vevő hélium és lítium atom esetében.

1. A KÜLÖNBÖZŐ FÜGGETLEN RÉSZECSCSKE MODELLEK

Tekintsünk egy N elektronból álló rendszert, melynek Hamilton operátora

$$(1.1) \quad H = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(i,j),$$

ahol $h(i)$ az i -edik elektron koordinátáira ható operátor: az i -edik elektron kinetikai energia operátorának és az i -edik elektronnak a "külső tértől" (nem a többi elektrontól) származó potenciális energia operátorának összege; $v(i,j) = v(j,i)$ az i -edik és j -edik elektron elektrosztatikai taszításától származó, az i -edik és j -edik elektron koordinátáira ható operátor. Az összegzési jelhez tett vessző jelzi, hogy az összegben csak $i \neq j$ indexű tagokat veszünk figyelembe. Az (1.1) Hamilton operátor E sajátértékei az N -elektron rendszer lehetséges energiáit, az E sajátértékhez tartozó Ψ sajátvektorai az N -elektron rendszer állapotvektorait adják a rendszer ugynevezett stacionáris állapotaiban:

$$(1.2) \quad H\Psi = E\Psi.$$

A független részecske modellekben az N -elektron rendszer állapotfüggvénye Slater-determináns. A független részecske modellek szerint ugyanis minden egyes elektron meghatározott állapotban van: például az i -edik a $\varphi_i(i)$ négyzetesen integrálható négy változós ($i = (\vec{r}_i, s_i)$), ahol $\vec{r}_i$ háromdimenziós vektor, s_i a spinváltozó)

függvénnyel jellemzett állapotban. Az N -elektron rendszer állapotfüggvénye ebben az esetben, a Pauli-elvnek megfelelően

$$(1.3) \quad \Psi = C A_N \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \} = C \sum_P (-1)^\sigma P \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \},$$

ahol P a mögötte álló $1, 2, \dots, N$ változók egy permutációját hajtja végre, σ a P permutáció paritása, és az összegzést a változók összes permutációjára végezzük; C normálási állandó. Az A_N , ugynevezett antiszimmetrizáló operátor definícióját (1.3)-ból leolvashatjuk. (1.3) jobboldala éppen a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ egy-elektron pályákból felépülő Slater-determináns.

Az N -elektron rendszer Hamilton-operátorának általában nincs olyan sajátfüggvénye, amely éppen Slater-determináns. Ezért a H Hamilton operátort $H = H^0 + V$ alakban vesszük fel, mégpedig úgy, hogy a H^0 operátor sajátfüggvényei Slater-determinánsok legyenek; így a nulla-dik közelítés a rendszer független részecske modelljét adja. A fentiek értelmében H^0 -t a

$$(1.4) \quad H^0 = \sum_{i=1}^N [h(i) + \tilde{w}(i)] + B$$

alakban célszerű felvenni [1], ahol $\tilde{w}(i)$ és B az alábbi feltételekből meghatározandó operátor (B az egység operátor konstansszorzása):

$$(1.5) \quad \langle \Psi^0 | (H - H_0)^2 | \Psi^0 \rangle = \text{extrémum},$$

ahol

$$(1.6) \quad \Psi^0 = \sqrt{N!} A_N \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \},$$

$$(1.7) \quad [h(i) + \tilde{w}(i)] \chi_\nu(i) = \varepsilon_\nu \chi_\nu(i), \quad \nu = 1, 2, \dots$$

A $\tilde{w}$ és B mennyiségeket variálva az (1.5) feltételből

$$(1.8) \quad \tilde{w}(i) = \int_{j=i} d_j v(i, j) [1 - P_{ij}] \sum_{\nu=1}^N \chi_\nu(j) \chi_\nu^*(j),$$

$$(1.9) \quad B = -\frac{1}{2} \int_{i=j} d(i, j) v(i, j) [1 - P_{ij}] \sum_{\nu, \mu}' \chi_\nu(j) \chi_\mu(i) \chi_\mu^*(i) \chi_\nu^*(j)$$

adódik [1], ahol P_{ij} a mögötte álló i és j változók felcserélését hajtja végre. $\tilde{w}(i)$ (1.8) alatti kifejezését (1.7)-be visszairva a Hartree-Fock egyenletek adódnak, amelyekből a χ_ν teljes ortonormált rendszer, (1.6) alapján pedig a rendszer állapotfüggvényének nulladik közelítése, Ψ^0 , meghatározható. A rendszer energiája nulladik közelítésben [1]:

$$(1.10) \quad E^0 = \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle = \langle \Psi^0 | H^0 | \Psi^0 \rangle = \\ = \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_\nu - \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu \mu | v [1 - P_{\nu\mu}] | \mu \nu \rangle,$$

ahol

$$(1.11) \quad \langle \nu \mu | v [1 - P_{\nu\mu}] | \mu \nu \rangle \equiv \int d(i, j) \chi_\nu^*(i) \chi_\mu^*(j) v(i, j) [\chi_\mu(j) \chi_\nu(i) - \chi_\nu(j) \chi_\mu(i)].$$

A Ψ^0 Slater-determinánsban előforduló $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$ függvényeket spin-pályáknak, a $\chi_{N+1}, \chi_{N+2}, \dots$ függvényeket virtuális spin-pályáknak, az ϵ_i értékeket spin-pálya energiáknak nevezzük. Mivel a fenti, ugynevezett Hartree-Fock közelítést az (1.5) feltételből határoztuk meg, a Hartree-Fock közelítést a "legjobb" egy-elektron közelítésnek nevezik.

Ha a $\chi_1, \dots, \chi_N, \chi_{N+1}, \dots$ teljes ortonormált rendszer első N elemére $i, j, k, \dots$, $\chi_{N+1}, \chi_{N+2}, \dots$ elemekre $a, b, c, \dots$ indexekkel hivatkozunk, és Ψ_i^a -vel jelöljük a

$$(1.12) \quad \sqrt{N!} A_N \{ \chi_1^{(1)} \dots \chi_{i-1}^{(i-1)} \chi_a^{(i)} \chi_{i+1}^{(i+1)} \dots \chi_N^{(N)} \},$$

Ψ_{ij}^{ab} -vel a

$$(1.13) \quad \sqrt{N!} A_N \{ \chi_1^{(1)} \dots \chi_a^{(i)} \dots \chi_b^{(j)} \dots \chi_N^{(N)} \}$$

stb. Slater-determinánst, fennáll a Hartree-Fock közelítésre jellemző

$$(1.14) \quad \langle \Psi_i^a | H | \Psi^0 \rangle = \langle \Psi_i^a | H | \Psi^0 \rangle = 0$$

Brillouin-tétel [6].

Az N -elektron rendszer egy-elektron állapotairól más, formálisabb szempontból adnak számot az ugynevezett természetes spin-pályák [2, 7]. Írja le az N -elektron rendszer állapotát a $\Psi(1, 2, \dots, N)$ antiszimmetrikus

egységre normált függvény. A

$$(1.15) \quad D'[\Psi](1;1') = N \int d(2 \dots N) \Psi(1,2,\dots,N) \Psi^*(1',2,\dots,N)$$

összefüggéssel értelmezett $D'[\Psi](1;1')$ (röviden $D'(1;1')$) függvényt elsőrendű redukált sűrűségmátrixnak, a vele, mint magfüggvénnyel értelmezhető $D'[\Psi]$ (röviden D') operátort (a négyváltozós négyzetesen integrálható függvények tere fölött) elsőrendű redukált sűrűségoperátornak nevezzük. A D' operátor ψ_ν sajátfüggvényeit természetes spin-pályáknak, n_ν sajátértékeit betöltési számoknak nevezik és azokat $n_1 \geq n_2 \geq \dots$ sorrendbe szokás rendezni. A betöltési számokra fennáll [7]:

$$(1.16) \quad 0 \leq n_\nu \leq 1, \quad \sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu = N.$$

Könnyen belátható, hogy az elsőrendű redukált sűrűségmátrix

$$(1.17) \quad D'(1;1') = \sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu \psi_\nu(1) \psi_\nu^*(1')$$

alakban állítható elő. Mivel a $\psi_1, \dots, \psi_N, \dots$ függvények teljes ortonormált rendszert alkotnak (az egy-elektron állapotokat tartalmazó $\mathcal{H}_1$ térben), ezért a belőlük (1.12),

(1.13) stb. alapján bevezethető $\Psi_0, \Psi_i^a, \Psi_{ij}^{ab}, \dots$

Slater-determinánsok teljes ortonormált rendszert alkotnak az N -elektron állapotokat tartalmazó $\mathcal{H}_N$ térben.

A Ψ_0 , az első N természetes spin-pályát tartalmazó,

Slater-determináns a kiindulásul választott Ψ függvény közelítése. Kimutatható, hogy a Ψ függvény Slater-determinánsok szerinti sorfejtései közül a természetes spin-pályákból képzett $\Psi_0, \Psi_1^a, \dots$ Slater-determinánsok szerinti sorfejtés konvergál a leggyorsabban [2].

Az egyes részecskéket jellemzik a rendszeren belül az ugynevezett Brückner-pályák is [3]: Az N -elektron rendszer állapotát leíró Ψ függvényt legjobban közelítő $\Phi = \sqrt{N!} A_N \{ \varphi_1 \dots \varphi_N \}$ Slater-determinánst a Ψ függvényhez tartozó Brückner- (vagy legjobban átfedő) determinánsnak, a benne szereplő $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ ortogonormált egy-elektron függvényeket Brückner-pályáknak nevezzük:

$$\| \Psi - \Phi \|^2 = \text{minimum} \rightarrow \langle \delta \Phi | \Psi - \lambda \Phi \rangle = 0,$$

ahol

$$\delta \Phi = \sum_{k=1}^N \delta \Phi_k, \quad \delta \Phi_k = \sqrt{N!} A_N \{ \varphi_1 \dots \varphi_{k-1} \delta \varphi_k \varphi_{k+1} \dots \varphi_N \}.$$

Könnyen adódik, [4], hogy

$$\langle \delta \Phi | \Phi \rangle = \sum_k \langle \delta \varphi_k | \varphi_k \rangle,$$

továbbá

$$\langle \delta \Phi_k | \Psi \rangle = D_{\Psi \Phi} \varphi_k,$$

ahol bevezettük a

$$(1.18) \quad D_{\Psi \Phi}(1, 1') \equiv N \int d(2 \dots N) \Psi(1, 2, \dots, N) \Phi^*(1', 2, \dots, N)$$

átmeneti sűrűségmatrixot, illetve a vele, mint magfüggvénnyel értelmezhető $D_{\Psi\Phi}$ átmeneti sűrűségoperátort. Így a Brückner-pályák kielégítik a

$$(1.19) \quad D_{\Psi\Phi} \varphi_k = \lambda \varphi_k \longleftrightarrow D_{\Psi\Phi} (1; i') = \lambda D^1[\Phi] (1; i')$$

egyenleteket [4]. Megjegyezzük, hogy a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ Brückner-pályákból a

$$\varphi'_k = \sum_{j=1}^N c_{kj} \varphi_j \quad : \quad \varphi' = \mathcal{C} \varphi$$

transzformációval adódó $\varphi'_1, \dots, \varphi'_N$ pályák $\det |\mathcal{C}| = 1$ esetén szintén Brückner-pályák, ugyanis

$$\Phi' \equiv \sqrt{N!} A_N \{ \varphi'_1, \dots, \varphi'_N \} = \det |\mathcal{C}| \Phi,$$

azaz $\det |\mathcal{C}| = 1$ esetén Φ' is Brückner-determináns.

Hogy a fent ismertetett három független részecske modellt összehasonlíthassuk, tekintsünk $\mathcal{H}_1$ -ben egy $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ teljes ortonormált rendszert. Első N elemére $i, j, k, \dots$ indexekkel, $\varphi_{N+1}, \varphi_{N+2}, \dots$ elemeire $a, b, c, \dots$ indexekkel hivatkozunk. Az (1.12), (1.13) stb. mintájára képzett $\Phi, \Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \dots$ Slater-determinánsok $\mathcal{H}_N$ -ben teljes ortonormált rendszert képeznek.

Az N -elektron rendszert leíró Ψ függvény

$$(1.20) \quad \Psi = c_0 \Phi + \sum_{i,a} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{i,j} \sum_{a,b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

alakban fejthető ki. Az elsőrendű redukált sűrűségmatrix

$$(1.21) \quad D[\Psi](1;1') = \sum_{i,j} p_{ij} \varphi_i(1) \varphi_j^*(1') + \sum_{a,b} t_{ab} \varphi_a(1) \varphi_b^*(1') + \\ + \sum_{i,a} q_{ia} \varphi_i(1) \varphi_a^*(1') + \sum_{i,a} q_{ai} \varphi_a(1) \varphi_i^*(1'),$$

ahol a p_{ij} , t_{ab} , q_{ia} , q_{ai} együtthatók a c_0 , c_i^a , ... együtthatókkal kifejezhetők [4].

Ha a $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ függvények éppen a természetes spin-pályák, akkor (1.17) alapján azonnal adódik, hogy

$$q_{ia} = q_{ai} = 0, \quad p_{ij} = n_i \delta_{ij}, \quad t_{ab} = n_a \delta_{ab}.$$

Ha a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ függvények Brückner-pályák, akkor $c_i^a = 0$, ugyanis (1.21)-ből

$$D_{\Psi\Phi} = c_0 D_{\Phi\Phi} + \sum_{i,a} c_i^a D_{\Phi_i^a\Phi}, \quad (D_{\Phi\Phi} = D[\Phi])$$

így (1.19) alapján adódik az állítás [4].

A fentiek alapján belátható [4], hogy a természetes spin-pályák első rendben megegyeznek a Hartree-Fock spin-pályákkal, a Brückner-pályák pedig másodrendben megegyeznek a természetes spin-pályákkal.

2. A MÁSODIK KVANTÁLÁS FORMALIZMUSA

A második kvantálás formalizmusát [5] alapján tárgyaljuk.

a.) Állapot tér

Egy fizikai rendszer állapotait egy Hilbert tér, az un. állapottér vektoraival írjuk le, a rendszer változását az

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

Schrödinger-egyenlet határozza meg, ahol H a rendszer Hamilton operátora, Ψ pedig az állapottér vektora.

Ha a rendszer n részecskét tartalmaz, és a k -adik részecske állapotát a $\mathcal{H}_k$ négyzetesen integrálható függvények terének segítségével írjuk le, akkor a rendszer állapotait a $\mathcal{H}_n$ négyzetesen integrálható függvények terének $\{(x_1, \dots, x_n)\}$ elemeivel írhatjuk le, ahol $x = (\vec{r}, s)$ a hely és spin-változót jelöli. Ha a részecskék azonosak, akkor pl. fermionok esetén a $\mathcal{H}_n$ állapottér csak antiszimmetrikus függvényeket tartalmaz.

Ha a részecskék száma nincs meghatározva vagy változhat, célszerű bevezetni a $\mathcal{H}$ teret (Fock-tér), amelynek vektorai

$$(2.1) \quad \hat{\Phi} = \begin{pmatrix} K_0 \\ K_1(x_1) \\ K_2(x_1, x_2) \\ \vdots \\ K_n(x_1, \dots, x_n) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

alakuk, ahol $K_n \in \mathcal{H}_n$, K_0 komplex szám, és a belsőszorzatot a

$$(2.2) \quad (\hat{\Phi}, \hat{\Phi}') = K_0^* K_0' + \sum_{n=1}^{\infty} \int d(x_1, \dots, x_n) K_n^*(x_1, \dots, x_n) K_n'(x_1, \dots, x_n)$$

összefüggéssel értelmezzük.

A továbbiakban csak fermion rendszerekkel foglalkozunk, amikor

$$A_n K_n \equiv \frac{1}{n!} \sum_p (-1)^p P K_n(x_1, \dots, x_n) = K_n,$$

ahol A_n az (1.3) összefüggéssel értelmezett antiszimmetrizáló operátor.

b.) Keltő és eltüntető operátorok, téroperátorok

Legyen $f(x)$ a $\mathcal{H}_1$ négyzetesen integrálható függvények terének eleme. Az f függvényhez hozzárendeljük a $\mathcal{K}$ tér fölött értelmezett $\hat{c}(f)$ ill. $\hat{c}^+(f)$ operátorokat a

$$(2.3) \quad \hat{c}(f) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \dots \\ a_{10}^+ & 0 & 0 \dots \\ 0 & a_{21}^+ & 0 \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \text{ ill. } \hat{c}^+(f) = \begin{pmatrix} 0 & a_{01} & 0 \dots \\ 0 & 0 & a_{12} \dots \\ 0 & 0 & 0 \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}$$

definícióval, ahol

$$(2.3') \quad a_{n-1, n} K_n(x_1, \dots, x_n) = \sqrt{n} \int f(x_n) K_n(x_1, \dots, x_n) dx_n,$$

$$(2.3^{**}) \quad a_{n+1, n}^+ K_n(x_1, \dots, x_n) \equiv \sqrt{n+1} A_{n+1} \{ f(x_{n+1}) K_n(x_1, \dots, x_n) \}.$$

A $\hat{c}$ operátort keltő, a $\hat{c}^+$ operátort eltüntető operátornak nevezik.

Egyszerűen beláthatók a

$$(2.4) \quad \begin{aligned} \hat{c}(f) \hat{c}^+(g) + \hat{c}^+(g) \hat{c}(f) &= \langle g | f \rangle, \\ \hat{c}(f) \hat{c}(g) + \hat{c}(g) \hat{c}(f) &= 0, \\ \hat{c}^+(f) \hat{c}^+(g) + \hat{c}^+(g) \hat{c}^+(f) &= 0 \end{aligned}$$

felcserélési relációk. Az $f \rightarrow \hat{c}(f)$ hozzárendelést könnyebben kezelhetjük, ha (2.3) alapján értelmezzük a $\hat{\psi}^+(x) \equiv \hat{c}(\delta(x-y))$

ill. $\hat{\psi}(x) \equiv \hat{c}^+(\delta(x-y))$ matrixokat, ugyanis ezekkel

$$(2.5) \quad \hat{c}(f) = \int dx f(x) \hat{\psi}^+(x) \quad ; \quad \hat{c}^+(f) = \int dx f^*(x) \hat{\psi}(x).$$

A $\hat{\psi}$ és $\hat{\psi}^+$ operátorokat téroperátoroknak nevezik; felcserélési relációik:

$$(2.6) \quad \begin{aligned} \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') + \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) &= \delta(x-x'), \\ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}(x') + \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) &= 0, \\ \hat{\psi}^+(x) \hat{\psi}^+(x') + \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}^+(x) &= 0. \end{aligned}$$

c.) Egy-részecske és két-részecske operátorok

Legyen $A(x_i) \equiv A^i$ az $\{f(x_i)\} = \mathcal{H}_f$ négyzetesen integrálható függvények tere fölött értelmezett operátor. A $\mathcal{H}$ tér fölött értelmezett

(2.7)

$$\hat{A} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & A^1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & A^1 + A^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

operátort egy-részecske operátornak nevezzük. A K_n függvények antiszimmetrikus voltát felhasználva, egyszerűen adódik:

(2.7')

$$\hat{A} = \int dy \hat{\psi}^\dagger(y) A(y) \hat{\psi}(y) .$$

Hasonlóan adódik két-részecske operátorokra, hogy

(2.8)

$$\hat{B} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & B^{12} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^2 B^{ij} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \int dy dz \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}^\dagger(z) B(y,z) \hat{\psi}(z) \hat{\psi}(y) ,$$

ahol $B^{ij} \equiv B(x_i, x_j)$ a $\mathcal{H}_2$ tér fölött értelmezett operátor.

Ha a Hamilton-operátor a $\mathcal{H}_n$ térben

$$H = \sum_{i=1}^n h(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' v(x_i, x_j) ,$$

akkor a megfelelő $\mathcal{H}$ térbeli operátor:

(2.9)

$$\hat{H} = \int dy \hat{\psi}^\dagger(y) h(y) \hat{\psi}(y) + \frac{1}{2} \int dy dz \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}^\dagger(z) v(y,z) \hat{\psi}(z) \hat{\psi}(y) .$$

3. SÜRÜSÉG OPERÁTOR; REDUKÁLT SÜRÜSÉG OPERÁTOROK

Tegyük fel, hogy $(\hat{\Psi}, \hat{\Psi}) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle K_n | K_n \rangle = 1$.

Vezessük be a

$$(3.1) \quad \hat{D}[\hat{\Psi}] \hat{\Phi} = (\hat{\Psi}, \hat{\Phi}) \hat{\Psi}$$

sűrűség operátort. A $\hat{D}[\hat{\Psi}]$ operátor matrixa

$$\hat{D}[\hat{\Psi}] = \begin{pmatrix} D_{00} & D_{01} & D_{02} & \dots \\ D_{10} & D_{11} & D_{12} & \dots \\ D_{20} & D_{21} & D_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

ahol

$$D_{mn} K'_m = \langle K_m | K'_m \rangle K_n.$$

A $\mathcal{H}_1$, ill. a $\mathcal{H}_2$ tér fölött a

$$(3.2) \quad D^1[\hat{\Psi}](y; y') = \text{Tr} \{ \hat{\Psi}(y) \hat{D}[\hat{\Psi}] \hat{\Psi}^\dagger(y') \},$$

ill.

$$(3.3) \quad D^2[\hat{\Psi}](y, z; y', z') = \text{Tr} \{ \hat{\Psi}(z) \hat{\Psi}(y) \hat{D}[\hat{\Psi}] \hat{\Psi}^\dagger(y') \hat{\Psi}^\dagger(z') \}$$

magfüggvénnyel definiált $D^1[\hat{\Psi}]$ ill. $D^2[\hat{\Psi}]$ operátort a Ψ vektorhoz tartozó első-, ill. másodrendű redukált sűrűség operátornak, a magfüggvényeket pedig első-, ill. másodrendű redukált sűrűség mátrixnak nevezzük.

A $\text{Tr}\{\hat{A}\} = \sum_k (\hat{\psi}_k, \hat{A} \hat{\psi}_k)$, ahol $\{\hat{\psi}_k\}$ teljes ortonormált rendszer $\mathcal{H}$ -ban, definíció alapján

$$\text{Tr}\{\hat{D}[\hat{\psi}]\} = \sum_k (\hat{\psi}_k, (\hat{\psi}, \hat{\psi}_k) \hat{\psi}_k) = \sum_k |(\hat{\psi}_k, \hat{\psi})|^2 = (\hat{\psi}, \hat{\psi}) = 1.$$

Bebizonyítjuk a következő azonosságokat:

$$(3.4) \quad D^1[\hat{\psi}](y; y') = (\hat{\psi}, \hat{\psi}^\dagger(y') \hat{\psi}(y) \hat{\psi}) = \sum_{n=1}^{\infty} D^1[K_n](y; y'),$$

ahol

$$(3.4^*) \quad D^1[K_n](y; y') = n \int d(x_2 \dots x_n) K_n(y, x_2, \dots, x_n) K_n^*(y', x_2, \dots, x_n),$$

$$(3.5) \quad D^2[\hat{\psi}](y, z; y', z') = (\hat{\psi}, \hat{\psi}^\dagger(y') \hat{\psi}^\dagger(z') \hat{\psi}(z) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}) = \sum_{n=2}^{\infty} D^2[K_n](y, z; y', z'),$$

ahol

$$(3.5^*) \quad D^2[K_n](y, z; y', z') = n(n-1) \int d(x_2 \dots x_n) K_n(y, z, x_2, \dots, x_n) K_n^*(y', z', x_2, \dots, x_n).$$

A (3.4) és (3.5) alatti első egyenlőségek

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\hat{A} \hat{D} \hat{B}\} &= \text{Tr}\{\hat{D} \hat{B} \hat{A}\} = \sum_k (\hat{\psi}_k, \hat{D} \hat{B} \hat{A} \hat{\psi}_k) = \\ &= \sum_k (\hat{D} \hat{\psi}_k, \hat{B} \hat{A} \hat{\psi}_k) = (\hat{\psi}, \hat{B} \hat{A} \sum_k (\hat{\psi}_k, \hat{\psi}) \hat{\psi}_k) = (\hat{\psi}, \hat{B} \hat{A} \hat{\psi}) \end{aligned}$$

alapján azonnal adódnak. A második egyenlőségek bizonyítása a $\hat{\psi}^\dagger(y') \hat{\psi}(y)$ ill. a $\hat{\psi}^\dagger(y') \hat{\psi}^\dagger(z') \hat{\psi}(z) \hat{\psi}(y)$ matrixok felírásával könnyen elvégezhető.

A Hamilton operátor (2.9) kifejezését használva az energia várható értéke a $\hat{\Psi}$ állapotban ($(\hat{\Psi}, \hat{\Psi})=1$):

$$\begin{aligned} (3.6) \quad E[\hat{\Psi}] &\equiv (\hat{\Psi}, \hat{H}\hat{\Psi}) = \\ &= \text{Tr}\{hD^1[\hat{\Psi}]\} + \frac{1}{2} \text{Tr}\{vD^2[\hat{\Psi}]\} = \\ &= \sum_n \left[\text{Tr}\{hD^1[K_n]\} + \frac{1}{2} \text{Tr}\{vD^2[K_n]\} \right], \end{aligned}$$

ahol

$$\begin{aligned} (3.7) \quad \text{Tr}\{hD^1\} &= \sum_i \langle \varphi_i | hD^1 | \varphi_i \rangle = \sum_i \int_{y'=y} dy h(y) \varphi_i^*(y') D^1 \varphi_i(y) = \\ &= \int_{y'=y} dy h(y) D^1(y, y') = \int_{y'=y} dy h(y) D_y^1 \delta(y-y'), \end{aligned}$$

illetve

$$(3.8) \quad \text{Tr}\{vD^2\} = \int_{\substack{y'=y \\ z'=z}} dy dz v(y, z) D^2(y, z; y', z').$$

Az integráljel mellé írt $y'=y$ azt jelenti, hogy az operátorok hattanása után az integranduszban y' helyett y irandó.

Megjegyezzük, hogy ha $\hat{\Psi}$ -nek csak egyetlen komponense, pl. $K_N(x_1, \dots, x_N)$ különbözik nullától, akkor

$$D^1[\hat{\Psi}] = D^1[K_N], \quad D^2[\hat{\Psi}] = D^2[K_N],$$

azaz az elsőrendű redukált sűrűségoperátor (3.2) alatti definíciója ebben a speciális esetben visszaadja az

(1.15) definíciót. Belátható [1], hogy abban az esetben, ha a K_N antiszimmetrikus N -elektron függvény a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ ortonormált egy-elektron függvényekből felépülő Slater-determináns

$$K_N = \sqrt{N!} A_N \{ \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N \} ,$$

akkor

$$(3.8) \quad D^1[K_N](x; x') = \sum_{i=1}^N \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') = D_x^1 \delta(x-x') ,$$

$$(3.9) \quad D^2[K_N](x, y; x', y') = [1 - P_{xy}] D_x^1 D_y^1 \delta(x-x') \delta(y-y') ,$$

$$(3.10) \quad D^3[K_N](x, y, z; x', y', z') =$$

$$= [1 - P_{yz}] [1 - P_{xy} - P_{xz}] D_x^1 D_y^1 D_z^1 \delta(x-x') \delta(y-y') \delta(z-z') .$$

4. ELEKTRON KÉLTÉSE ÉS ELTÜNTETÉSE

Legyen az N -elektron rendszer a $K_N(x_1, \dots, x_N)$ függvénnyel jellemzett állapotban. Ezt az állapotot a Fock-tér

$$(4.0) \quad \hat{\Psi} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ K_N \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad K_N \in \mathcal{H}_N$$

vektora jellemzi. (2.3) alapján a $\mathcal{H}$ tér

$$(4.1) \quad \hat{\Phi}^+ \equiv \hat{c}(f) \hat{\Psi}, \quad \hat{\Phi}^- \equiv \hat{c}^+(f) \hat{\Psi}$$

vektorait úgy értelmezhetjük a független részecske modellek [5,8] szokásos szóhasználatával, hogy $\hat{\Phi}^+$ azt az $N+1$ -elektron rendszert jellemzi, amelyet az N -elektron rendszerből az $f \in \mathcal{H}_1$ függvénnyel leírt elektron hozzáadásával kapunk; $\hat{\Phi}^-$ azt az $N-1$ -elektron rendszert jellemzi, amelyet az N -elektron rendszerből az $f \in \mathcal{H}_1$ függvénnyel leírt elektron eltüntetésével kapunk.

A K_N függvényről akkor mondhatjuk, hogy az N -elektron rendszer állapotát jellemzi, ha

$$(4.2) \quad \hat{H} \hat{\Psi} = E \hat{\Psi},$$

azaz $\hat{\Psi}$ az N -elektron rendszer Hamilton operátorának sajátvektora, vagy például, ha

$$(4.3) \quad E[\hat{\Psi}] \equiv (\hat{\Psi}, \hat{H} \hat{\Psi}) = \min., \quad (\hat{\Psi}, \hat{\Psi}) = 1$$

azaz $\hat{\Psi}$ az N -elektron rendszer (alap)állapotának variációs módszerrel való közelítése. Ugyanez vonatkozik a $\hat{\Phi}^+$ és $\hat{\Phi}^-$ vektorokra is:

$$(4.4) \quad \hat{H} \hat{\Phi}^\pm = E^\pm \hat{\Phi}^\pm$$

vagy

$$(4.5) \quad E[\hat{\Phi}^\pm] = \frac{(\hat{\Phi}^\pm, \hat{H} \hat{\Phi}^\pm)}{(\hat{\Phi}^\pm, \hat{\Phi}^\pm)} = \text{minimum}.$$

Természetesen nem csak ez a két lehetőség van. A (4.4), ill. (4.5) feltételek a (4.2), ill. (4.3) feltételekkel együtt lehetőséget adnak az $\hat{\psi}$ függvény meghatározására.

Először a (4.2), (4.4) feltételekből vezetünk le egyenletet $\hat{\psi}$ meghatározására. A (4.4) egyenletet $\hat{\Phi}^+$ -ra felírva, átrendezéssel, és (4.2) felhasználásával adódik $([\hat{A}, \hat{B}]_- = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$:

$$[\hat{c}(f), \hat{H}]_- \hat{\Psi} = (E - E^+) \hat{c}(f) \hat{\Psi}.$$

Az egyenlet mindkét oldalára alkalmazva a $\hat{\psi}(x)$ operátort, majd mindkét oldal $\hat{\Psi}$ -vel való belsőszorzatát véve a

$$(\hat{\Psi}, \hat{\psi}(x) [\hat{c}(f), \hat{H}]_- \hat{\Psi}) = -\epsilon^+ (\hat{\Psi}, \hat{\psi}(x) \hat{c}(f) \hat{\Psi})$$

összefüggést kapjuk, ahol bevezettük az $E^+ - E \equiv \epsilon^+$ jelölést. A $\hat{c}(f)$ (2.5), a $\hat{H}$ -nak (2.9) alakját

figyelembe véve egyenletünket

$$\begin{aligned} & \int_{y'=y} dy dx' f(x') \left\{ h(y) (\hat{\psi}, \hat{\psi}(x) [\hat{\psi}^\dagger(x'), \hat{\psi}^\dagger(y') \hat{\psi}(y)]_- \hat{\psi}) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \int_{z'=z} dz v(y,z) (\hat{\psi}, \hat{\psi}(x) [\hat{\psi}^\dagger(x'), \hat{\psi}^\dagger(y') \hat{\psi}^\dagger(z') \hat{\psi}(z) \hat{\psi}(y)]_- \hat{\psi}) \right\} = \\ & = -\varepsilon^+ \int dx' f(x') (\hat{\psi}, \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}) \end{aligned}$$

alakban írhatjuk fel. A téroperátorok (2.6) felcserélési relációit, valamint a redukált sűrűségoperátorok (3.4) és (3.5) definícióját felhasználva a

$$(4.6) \quad [1 - D^1[\hat{\psi}]] h f + w f - \bar{v} f = \varepsilon^+ [1 - D^1[\hat{\psi}]] f$$

egyenletet kapjuk, ahol bevezettük az (1.8)-nak megfelelő (ld. (3.8))

$$(4.7) \quad (w f)(x) \equiv \int_{y'=y} dy v(x,y) [1 - P_{xy}] D^1[\hat{\psi}](y; y') f(x),$$

és a

$$(4.8) \quad (\bar{v} f)(x) \equiv \int_{\substack{y'=y \\ z'=z}} dy dz v(y,z) D^2[\hat{\psi}](x, y; z, y') f(z)$$

operátort.

A (4.4) egyenletből hasonló átalakításokkal $\hat{\phi}^-$ esetére a

$$(4.9) \quad D^1[\hat{\psi}] h f + \bar{v} f = \varepsilon^- D^1[\hat{\psi}] f$$

egyenlet adódik, ahol $\varepsilon^- \equiv E - E^-$.

Mielőtt rátérnénk a (4.5) feltétel vizsgálatára, megjegyezzük, hogy a (4.6) és a (4.9) egyenletek f -fel való belsőszorzatát véve ($\mathcal{H}_1$ -beli belsőszorzat):

$$(4.6'') \quad \langle f | [1 - D'] h + w - \bar{v} | f \rangle = \varepsilon^+ \langle f | 1 - D' | f \rangle ,$$

$$(4.9'') \quad \langle f | D' h + \bar{v} | f \rangle = \varepsilon^- \langle f | D' | f \rangle ,$$

majd átrendezéssel

$$(4.6''') \quad E^+ = E + \langle f | 1 - D' | f \rangle^{-1} \langle f | [1 - D'] h + w - \bar{v} | f \rangle ,$$

$$(4.9''') \quad E^- = E - \langle f | D' | f \rangle^{-1} \langle f | D' h + \bar{v} | f \rangle$$

adódik.

A (4.5) feltételt (3.6) alapján

$$(4.5'') \quad E^\pm \equiv E[\hat{\Phi}^\pm] = \text{Tr} \{ h D'[\hat{\Phi}^\pm] \} + \frac{1}{2} \text{Tr} \{ v D^2[\hat{\Phi}^\pm] \} = \min.$$

alakban írhatjuk fel, ahol feltéttük, hogy $(\hat{\Phi}^\pm, \hat{\Phi}^\pm) = 1$.

A $\hat{\Phi}^\pm$ vektorhoz tartozó redukált sűrűségmatrixok kifejezhetők a keltett (eltüntetett) elektront leíró f függvény és a $\hat{\Psi}$ vektorhoz tartozó redukált sűrűségmatrixok segítségével. Ugyanis bevezetve a

$$D^p[\hat{\Phi}^\pm](1, 2, \dots, p; 1', 2', \dots, p') \equiv (\hat{\Phi}^\pm, \hat{\Psi}^\dagger(p') \dots \hat{\Psi}^\dagger(1') \hat{\Psi}(1) \dots \hat{\Psi}(p) \hat{\Phi}^\pm)$$

ugynevezett p -edrendű redukált sűrűségmatrixot, $\hat{\Phi}^\pm$ (4.1) alatti definícióját, $\hat{c}(f)$ és $\hat{c}^+(f)$ (2.5) előállítását, valamint a téroperátorok (2.6) felcserélési relációit figyelembe véve kapjuk:

$$\begin{aligned} D^p [\hat{\Phi}^+] (1, \dots, p; 1', \dots, p') = & \langle f | f \rangle D^p (1, \dots, p; 1', \dots, p') + \\ & + \sum_{i,j=1}^p (-1)^{i+j} f(j) D^{p-1} (1, \dots, j-1, j+1, \dots, p; 1', \dots, i-1, i+1, \dots, p') f^*(i') - \\ & - \sum_{i=1}^p \int dq' f(q') D^p (1, \dots, p; 1', \dots, i-1, q', i+1, \dots, p') f^*(i') - \\ & - \sum_{j=1}^p f(j) \int dq f^*(q) D^p (1, \dots, j-1, q, j+1, \dots, p; 1', \dots, p') - \\ & - \int dq dq' f^*(q) D^{p+1} (1, \dots, p, q; 1', \dots, p', q') f(q') , \end{aligned}$$

illetve

$$D^p [\hat{\Phi}^-] (1, \dots, p; 1', \dots, p') = \int dq dq' f^*(q) D^{p+1} (1, \dots, p, q; 1', \dots, p', q') f(q') ,$$

ahol

$$D^p (1, \dots, p; 1', \dots, p') \equiv D^p [\hat{\Psi}] (1, \dots, p; 1', \dots, p') .$$

A most levezetett azonosságokat (4.5*)-ben alkalmazva

$$(4.10) \quad E^+ = \langle f | f \rangle E + \langle f | (1 - D^1) h - h D^1 - [h D^2] + w - \bar{v} - \bar{v}^+ - \frac{1}{2} [v D^2] | f \rangle ,$$

$$(4.11) \quad E^- = \langle f | [h D^2] + \frac{1}{2} [v D^2] | f \rangle ,$$

ahol felhasználtuk w (4.7) és $\bar{v}$ (4.8) alatti definícióját, valamint bevezettük az

$$E \equiv \text{Tr} \{ h D^1 \} + \frac{1}{2} \text{Tr} \{ v D^2 \} ,$$

$$[h D^2] f \equiv \int_{y'=y} dy dx' h(y) D^2(y, x; y', x') f(x') ,$$

$$[v D^3] f \equiv \int_{\substack{y'=y \\ z'=z}} dy dz dx' v(y, z) D^3(x, y, z; x', y', z') f(x')$$

jelöléseket.

Ha a $\hat{\psi}$ és $\hat{\phi}^\pm$ vektorok nem egységre normáltak, hanem $(\hat{\psi}, \hat{\psi}) = \Delta$, $(\hat{\phi}^\pm, \hat{\phi}^\pm) = \Delta_\pm$, akkor a (4.10) és (4.11) formulák helyett, amint az egyszerűen belátható, az

$$(4.12) \quad E^+ = \{ \langle f | f \rangle \Delta - \langle f | D^1 | f \rangle \}^{-1} \cdot \{ \langle f | f \rangle E \Delta + \\ + \langle f | (\Delta - D^1) h - h D^1 - [h D^2] + w - \bar{v} - \bar{v}^+ \frac{1}{2} [v D^3] | f \rangle \} ,$$

$$(4.13) \quad E^- = \langle f | D^1 | f \rangle^{-1} \langle f | [h D^2] + \frac{1}{2} [v D^3] | f \rangle$$

formulákat kapjuk, ugyanis

$$\Delta_+ = \langle f | f \rangle - \Delta^{-1} \langle f | D^1 | f \rangle ,$$

$$\Delta_- = \Delta^{-1} \langle f | D^1 | f \rangle .$$

5. ELEKTRON KÉLTÉSE ÉS ELTÜNTETÉSE HARTREE-FOCK KÖZELÍTÉSSEN

Válasszuk az N -elektron rendszert jellemző függvénynek a Hartree-Fock pályákból felépülő (1.6) Slater-determinánst. Mivel (1.10) és (3.6) alapján

$$E^0 = \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle = \text{Tr} \{ h D^1[\Psi^0] \} + \frac{1}{2} \text{Tr} \{ v D^2[\Psi^0] \},$$

a (4.12) és (4.13) formulák alkalmazhatók ($\Delta=1$). D^1 és D^2 a (3.9) és a (3.10) összefüggések segítségével a formulákból kiküszöbölhetők:

$$\langle f | [h D^1] | f \rangle = \text{Tr} \{ h D^1 \} \langle f | D^1 | f \rangle - \langle f | D^1 h D^1 | f \rangle,$$

$$\langle f | \tilde{v} | f \rangle = \langle f | D^1 w | f \rangle,$$

$$\langle f | [v D^2] | f \rangle = \text{Tr} \{ v D^2 \} \langle f | D^1 | f \rangle - 2 \langle f | D^1 w D^1 | f \rangle.$$

(4.7) és (1.8) összehasonlításából (3.8) figyelembevételével közvetlenül belátható, hogy $w = \tilde{w}$. Az f függvényt fejtsük ki az (1.7) Hartree-Fock egyenletből meghatározott $\{\chi_i\}$ teljes ortonormált rendszerben:

$$f = \sum_{i=1}^N \lambda_i \chi_i + \sum_{a=N+1}^{\infty} \lambda_a \chi_a.$$

Mivel

$$D^1[\Psi^0](i; i') = \sum_{i=1}^N \chi_i(i) \chi_i^*(i'),$$

azonnal adódik, hogy

$$D'f = \sum_i \lambda_i \chi_i \quad , \quad [1-D']f = \sum_a \lambda_a \chi_a \quad .$$

A fentiek alapján (4.12) és (4.13) az

$$E^+ = E^0 + \sum_a \varepsilon_a |\lambda_a|^2 / \sum_a |\lambda_a|^2 \quad ,$$

$$E^- = E^0 - \sum_i \varepsilon_i |\lambda_i|^2 / \sum_i |\lambda_i|^2$$

alakban írható. Ebből már leolvasható, hogy az N -elektron rendszer Hartree-Fock közelítése esetén a (4.5) feltételből következően:

A keltett elektron a legalacsonyabb energiájú virtuális spin-pályára kerül, az eltüntetett elektront pedig a legmagasabb energiájú spin-pályáról távolítjuk el.

Ugyanez a gondolatmenet alkalmazható abban az esetben is, amikor az N -elektron rendszert Brückner-determinánsával jellemezzük. Egészítsük ki a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ Brückner-pályákat a $\varphi_{N+1}, \varphi_{N+2}, \dots$ "komplementer" pályákkal teljes ortonormált rendszerré. Fejtsük ki az f függvényt ebben a rendszerben: $f = \sum_v \lambda_v \varphi_v$. D^2 és D^3 ugyanígy kiküszöbölhető a (4.12), (4.13) formulákból, mint az előző esetben. Különbséget jelent viszont az, hogy egyrészt $\tilde{w}$

(1.8) alatti kifejezésében a Hartree-Fock pályák helyett a Brückner-pályák állnak, másrészt most nem érvényes a

$$(\hbar + \tilde{w}) \varphi_\nu = \varepsilon_\nu \varphi_\nu, \quad \nu = 1, 2, \dots$$

egyenlet. Az (1.19) egyenlet után tett megjegyzés alapján azonban a Brückner-pályák (és a szabadon választható komplementer pályák) alkalmas megválasztásával mindig elérhető, hogy

$$(*) \quad \langle \varphi_\nu | \hbar + \tilde{w} | \varphi_{\nu'} \rangle = \tilde{\varepsilon}_\nu \delta_{\nu\nu'}, \quad \nu, \nu' = 1, 2, \dots$$

Igy az N -elektron rendszer Brückner-közelítése esetén a keltett elektron a legalacsonyabb energiájú komplementer pályára kerül, az eltüntetett elektront pedig a legmagasabb energiájú Brückner-pályáról távolítjuk el.

Mivel természetes spin-pályák esetén (*) csak a természetes spin-pályák alkalmas lineárkombinációira teljesül (amely lineárkombinációk általában nem természetes spin-pályák), a keltett elektron a be nem töltött pályák legalacsonyabb energiájú lineárkombinációja által meghatározott pályára kerül, az eltüntetett elektront pedig a betöltött (az első N) pályák legmagasabb energiájú lineárkombinációja által meghatározott pályáról távolítjuk el.

6. ALKALMAZÁS EGYELEKTRONOS ATOMOKRA

Az egyelektronos atomok alapállapotát leíró függvények

$$(6.1) \quad K(\vec{r}, s) = e^{-b \tau} \alpha(s)$$

alaknak. Mivel (3.5*) alapján $D^2[K] = D^3[K] = 0$, így (4.13)-ból azonnal adódik, hogy $E^- = 0$. A keltett elektront leíró függvényt vegyük fel

$$(6.2) \quad f(\vec{r}, s) = c_1 e^{-a_1' \tau} \alpha(s) + c_2 e^{-a_2' \tau} \beta(s)$$

alakban. A c_1 és c_2 lineáarkombinációs együtthatók variálásával adódó minimális energiához az 1.) $c_1^{(1)} = 1$, $c_2^{(1)} = 0$ 2.) $c_1^{(2)} = 0$, $c_2^{(2)} = 1$ együttható-választás tartozik. A (6.1) és (6.2) függvényeket (4.12)-be beírva, az integrálok könnyen kiszámíthatók:

$$(6.3) \quad E_{1,2}^+ = - \frac{S_{1,2}}{2 N_{1,2}},$$

ahol az 1, ill. 2 index a c_1 és c_2 együtthatók 1.), ill. 2.) megválasztását jelzik. A (6.3)-ban előforduló integrálokat $b = 1$ -re skálázva határoztuk meg

$$h = b^2 \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) + b \left(-\frac{Z}{r} \right); \quad a_1 \equiv a_1'/b; \quad a_2 \equiv a_2'/b,$$

és azt kaptuk, hogy

$$S_1 = -2E - b^2 [a_1^2 - 2a_1^4 u_1^6] - b [Z(-2a_1 + 4a_1^3 u_1^5) + 2a_1 - \frac{1}{4} a_1^3 u_1^3 - \frac{1}{2} a_1^3 u_1^2 - \frac{5}{4} a_1^3 u_1^5] ,$$

$$N_1 = 1 - a_1^3 u_1^6 ,$$

$$S_2 = -2E - b^2 a_2^2 - b [-Z 2a_2 + 2a_2 - \frac{1}{4} a_2^3 u_2^3 - \frac{1}{2} a_2^3 u_2^2] ,$$

$$N_2 = 1 , \quad u_1 \equiv \frac{2}{1+a_1} , \quad u_2 \equiv \frac{2}{1+a_2} .$$

Egyelektronos atomok esetén (6.1) alakú függvénnyel exakt alapállapot energia érhető el $b = Z$ választással.

Ekkor

$$E = - \frac{Z^2}{2} .$$

A (6.3) formula a_1 illetve a_2 variálásával $Z = 1, 2, 3$ esetén az alábbi minimumokat adta:

Z	E_1^+	a_1	E_2^+	a_2
1	-	-	-	-
2	-2,159820	0,15	-2,811481	0,81
3	-5,069101	0,19	-7,179894	0,86

Összehasonlításként meghatároztuk a (6.1) és (6.2) függvények antiszimmetrizált szorzataival elérhető energiaminimumokat is. A b, a_1, a_2, c_1, c_2 paraméterek variálásával a következő eredmények adódtak:

Z	$E_1(c_1=0)$	b_1	a_1	$E_2(c_1=0)$	b_2	a_2
1	-	-	-	-	-	-
2	-2,160464	1,959680	0,17	-2,847617	1,679072	1,01
3	-5,071616	2,920272	0,21	-7,222527	2,674072	1,01

A számításokat ebben az esetben is skálázással végeztük:

$$E_1 = - \frac{S_1^2}{4Q_1N} , \quad b_1 = \frac{S_1}{2Q_1} ; \quad E_2 = - \frac{S_2^2}{4Q_2} , \quad b_2 = \frac{S_2}{2Q_2} ,$$

ahol

$$S_1 = Z [1 + a_1 - 2a_1^3 u_1^5] + \frac{5}{8} a_1^3 u_1^5 + \frac{1}{8} a_1^3 u_1^3 + \frac{1}{4} a_1^3 u_1^2 - a_1 ,$$

$$Q_1 = \frac{1}{2} [1 + a_1^2 - 2 a_1^4 u_1^6] ,$$

$$N = 1 - a_1^3 u_1^6 ,$$

$$S_2 = Z [1 + a_2] + \frac{1}{8} a_2^3 u_2^3 + \frac{1}{4} a_2^3 u_2^2 - a_2 ,$$

$$Q_2 = \frac{1}{2} [1 + a_2^2] .$$

Megjegyezzük, hogy $c_1=0$ esetén az antiszimmetrizált szorzatfüggvény nem rendelkezik spin-szimmetriával. Ennek ellenére a keltett elektron α_2 exponenciálisa nagyságrendileg megegyezik a más módszerekkel kapott exponenciálisokkal. Például Hylleraas-Eckart $1s1s'$ hélium függvény esetén

az exponenciális kitevői rendre 2,13 és 1,19 [9].

A hélium atom természetes spin-pályáinak vizsgálata [10] szintén $1s\ 1s'$ elektroneloszlásra vezetett 2,212 és 1,032 exponenciális kitevőkkel.

7. ELEKTRON ELTÜNTETÉSE HÉLIUM ÉS LITIUM ATOMBAN

A hélium atomot [8] alapján a

$$K(x_1, x_2) = e^{-a(\tau_1 + \tau_2)} [1 + c\tau_{12}] \{\alpha\beta - \beta\alpha\}$$

függvénnyel jellemezhetjük, ahol az $E = -2,8912$ energia-minimumhoz tartozó paraméterek: $a = 1,82$; $c = 0,36$. Az eltüntetett elektront leíró függvényt vegyük fel

$$f(x) = e^{-b\tau} \eta(s)$$

alakban, ahol η tetszőleges spin-függvény. Mivel a

$$h = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{2}{\tau} \quad , \quad v = \frac{1}{\tau_{12}}$$

operátorok spintől függetlenek, (4.13)-ban a spin-változókra való integrálások elvégezhetők.

Vezessük be az

$$I(\alpha\beta\gamma; pqs; \lambda\mu\nu) \equiv \int e^{-\alpha\tau_1 - \beta\tau_2 - \gamma\tau_3} \tau_1^p \tau_2^q \tau_3^s \tau_{12}^\lambda \tau_{13}^\mu \tau_{23}^\nu d\tau_i \quad ,$$

$$W(\alpha\beta\gamma; fgh) \equiv \int_0^\infty dx e^{-\alpha x} x^f \int_x^\infty dy e^{-\beta y} y^g \int_y^\infty dz e^{-\gamma z} z^h \quad ,$$

$$V(\alpha\beta; mn) \equiv \int_0^\infty dx e^{-\alpha x} x^m \int_x^\infty dy e^{-\beta y} y^n \quad ,$$

$$A(\alpha; i) \equiv \int_0^\infty dx e^{-\alpha x} x^i \quad .$$

integrálokat. Az E^- energia ezekkel az integrálokkal kifejezhető, továbbá ezek az integrálok számítógépre programozhatók [11]. (4.13)-ból

$$E^- = \frac{S}{N} ,$$

ahol, a $J(pq\lambda; \lambda\mu\nu) \equiv I(2a, a+b, a+b; pq\lambda; \lambda\mu\nu)$
rövidítést bevezetve:

$$\begin{aligned} -2S = & a^2 N + 2(2-a) [J(-100;000) + cJ(-100;000) + \\ & + cJ(-100;010) + c^2 J(-100;110)] + \\ & + 2c [J(000;0-10) + cJ(000;1-10)] - \\ & - ac [J(100;0-10) + cJ(100;1-10) + \\ & + j(-100;010) + cJ(-100;110)] + \\ & + ac [J(-102;0-10) + cJ(-102;1-10)] , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N = & J(000;000) + cJ(000;100) + \\ & + cJ(000;010) + c^2 J(000;110) . \end{aligned}$$

A számításokat MINSZE-22 számítógépen végeztük. Az Algol nyelven felírt program futási ideje egy speciális érték kiszámítására 25 percet vett igénybe. Mivel az ilyen típusu problémákhoz dupla pontosságu számításokra van szükség (pl. [11]), a használt számítógép esetén pedig a szükséges programok nem állnak rendelkezésre, a kapott numerikus eredmények nem tekinthetők megbízhatóknak. Néhány így kapott számérték az alábbi táblázatban található:

l	1	1,2	1,4	1,6
E^-	-2,1671	-2,0981	-2,0391	-1,9884

Litium esetén a

$$K(x_1, x_2, x_3) = A_3 \{ e^{-a(\tau_1 + \tau_2)} [1 + c\tau_{12}] \tau_3 e^{-b\tau_3} \{ \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \} \},$$

$$f(x) = e^{-b'\tau} + \alpha$$

$$(a = 2,86 ; b = 1,4 ; c = 0,36)$$

függvényeket használtuk [12]. A héliumra való alkalmazásnál tapasztalt problémák merülnek fel itt is. A program futási ideje közel egy óra. $b' = 1,3$ esetén az energiára $E^- = -7,3701$, $b' = 1,4$ esetén $E^- = -7,3134$ adódott.

ÖSSZEFOGLALÁS

A független részecske modellek vizsgálata arra az eredményre vezet, hogy az eltüntetett, ill. keltett elektron hullámfüggvénye kapcsolatban van a független részecske modell egy-elektron hullámfüggvényeivel. A levezetett összefüggések azonban alkalmasnak látszanak arra is, hogy korrelációt figyelembe vevő közelítéseket elemezzünk.

Alkalmazásként az elektron keltésének hatását vizsgáltuk $Z = 1, 2, 3$ rendszámú egyelektronos atomokra ($1s1s^2$) konfigurációval. Az eredmények összhangban vannak a más módszerekkel kapott eredményekkel. A módszer alkalmazása korrelációt figyelembe vevő közelítésekre még nem hozta meg a kívánt eredményt. Számításokat végeztünk a helium és litium atomra. Ugy látszik, hogy értékelhető eredmények csak dupla pontossággal elvégzett számításokkal kaphatók. Ehhez további programozás technikai problémák megoldása szükséges, amelyek folyamatban vannak.

IRODALOM

- [1] Kirzhnits, D.A., Field theoretical methods in many-body systems, Pergamon Press, 1967.
- [2] Löwdin, P.-O., Phys. Rev., 97, 1474 (1955)
- [3] Primas, H., Modern quantum chemistry 2, Academic Press Inc., New York, 1965.
- [4] Smith, V.H., and Kutzelnigg, W., Technical Note 184 Uppsala Quantum Chemistry Group (1967)
- [5] Kobe, D.H., Am.J.Phys. 34, 1150 (1966)
- [6] Mayer, I., Acta Phys.Hung. 30, 373 (1971)
- [7] Coleman, A.J., Rev.Mod.Phys. 35, 668 (1963)
- [8] Löwdin, P.-O., Phys.Rev., 97, 1490 (1955)
- [9] Hylleraas, E.A., Z. Physik 54, 347 (1929); Eckart, C., Phys.Rev. 36, 878 (1930)
- [10] Shull, H., and Löwdin, P.-O., J.Chem. Phys. 30, 617 (1959)
- [11] Öhrn, Y., and Nordling, J., J.Chem.Phys. 39, 1864 (1963)
- [12] Öhrn, Y., and Nordling, J., Technical Note 164 Uppsala Quantum Chemistry Group (1966)

TARTALOM

Bevezetés	1
1. A különböző független részecske modellek . . .	3
2. A második kvantálás formalizmusa	11
3. Sűrűség operátor; Redukált sűrűség operátorok.	15
4. Elektron keltése és eltünttetése	19
5. Elektron keltése és eltünttetése Hartree-Fock közelítésben	25
6. Alkalmazás egyelektronos atomokra	28
7. Elektron eltünttetése hélium és litium atomban	32
Összefoglalás	35
Irodalom	36

Köszönettel tartozom Gilde Ferenc tanszékvezető docensnek, aki értékes tanácsokkal segítette munkámat, valamint a Szegedi József Attila Tudományegyetem Kibernetikai Laboratóriumának a programok megírásáért és a számítások elvégzéséért.

