

# 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 **Wieleelektronowe widmo kropki kwantowej**
  - **Stany dwuelektronowe kropki kwantowej**
  - Eskperymentalny 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 oddziaływania elektronowe;  $\kappa = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$ 
  - 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**

$$\begin{aligned} \hat{h}(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_1) &= E_n\psi_n(\mathbf{r}_1), \\ \hat{h}(\mathbf{r}_2)\psi_m(\mathbf{r}_2) &= E_m\psi_m(\mathbf{r}_2), \\ E^{(0)} &= E_n + E_m. \end{aligned}$$

# Układ dwuelektronowy – funkcje falowe

Funkcja falowa zależy także od spinu. Można przedstawić ją w postaci iloczynu części przestrzennej  $\psi$  i spinowej  $\sigma$

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

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

**Uwaga, oznaczenia:**  $x_j$  - to zależność od współrzędnej przestrzennej  $\mathbf{r}_j$  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 antisymetryczna 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

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

# Całkowita funkcja falowa

Całkowita 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**

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

# Całkowita funkcja falowa

Całkowita 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**

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

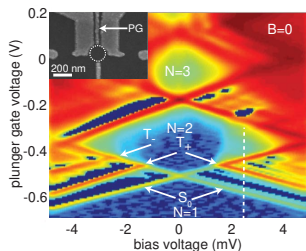
Przypadek  $\psi_n = \psi_m$  (oba elektrony w tym samym stanie) istnieje tylko singlet

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

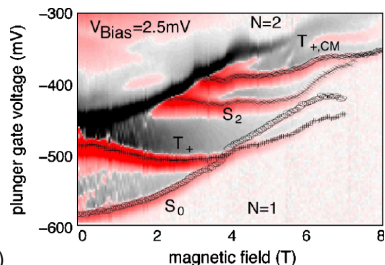
# Plan

- 1 **Wieleelektronowe widmo kropki kwantowej**
  - Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
  - **Eskperymentalny pomiar widma wieleelektronowego**
- 2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe
  - Diagram stabilności
- 3 Metody obliczeniowe
  - Metoda Hartree-Focka
  - Metoda Hartree
  - Metoda oddziaływania konfiguracji

# Przykład pomiaru widma kropki kwantowej<sup>1</sup>



(a)



(b)

- 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

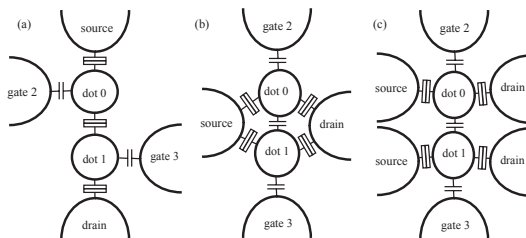
- Energia singletu  $S_0$  rośnie z  $B$
- Singlet  $S_0$  i tryplet  $T_+$  przecinają się ok.  $B = 4$  T

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

# Plan

- 1 Wielelektronowe widmo kropki kwantowej
  - Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
  - Eksperymentalny pomiar widma wielelektronowego
- 2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe
  - Diagram stabilności
- 3 Metody obliczeniowe
  - Metoda Hartree-Focka
  - Metoda Hartree
  - Metoda oddziaływania konfiguracji

## Podwójne kropki kwantowe, przykładowe układy



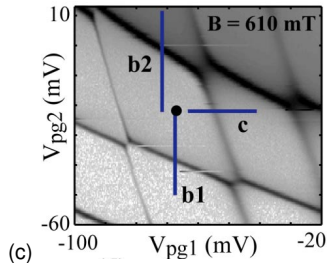
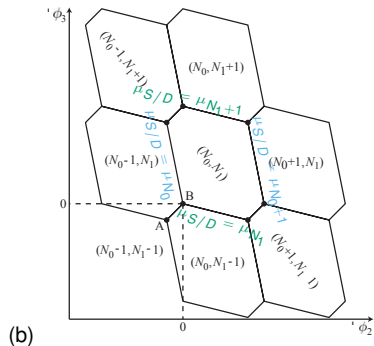
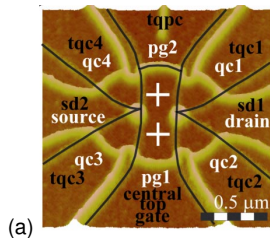
- (a) dwie kropki połączone szeregowo między źródłem a drenem.
  - Prąd płynie, gdy potencjały chemiczne obu kropek są równe sobie oraz potencjałom chemicznym źródła i drenu.
- (b) dwie kropki połączone równolegle między wspólnym źródłem a drenem.
  - Prąd płynie, gdy potencjał chemiczny przynajmniej 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 Wielelektronowe widmo kropki kwantowej
  - Stany dwuelektronowe kropki kwantowej
  - Eksperymentalny pomiar widma wielelektronowego
- 2 Sprzężone podwójne kropki kwantowe
  - Diagram stabilności
- 3 Metody obliczeniowe
  - Metoda Hartree-Focka
  - Metoda Hartree
  - Metoda oddziaływania konfiguracji



# Diagram stabilności



- (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 drenem<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Phys. Rev. Lett. 96, 036804 (2006).

# Sprężenie 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

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

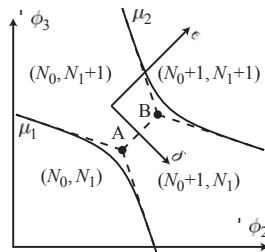
element macierzowy  $\gamma_{01}$  opisuje sprzężenie tunelowe

- $\epsilon_{0,1}$  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:  $\alpha_{ij}$  to *lever arm* dla kropki  $i$  oraz bramki  $j$ .



# Sprężenie tunelowe między kropkami

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

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

$\epsilon$  – średnia energia,  $\delta$  – detuning. Energia stanu podstawowego:  $E_1 = E_-$

- Energia stanu dwuelektronowego:

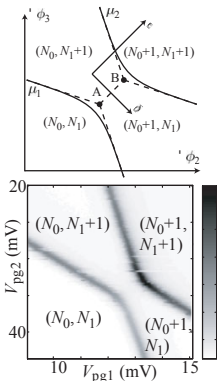
$$E_2 = 2\epsilon + \frac{e^2}{C_{01}}$$

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

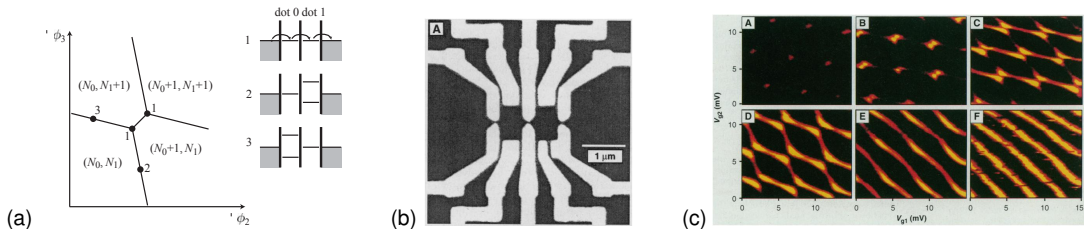
- Linie między heksagonami ulegają wygładzeniu:

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

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



# Wpływ sprzężenia tunelowego między kropkami

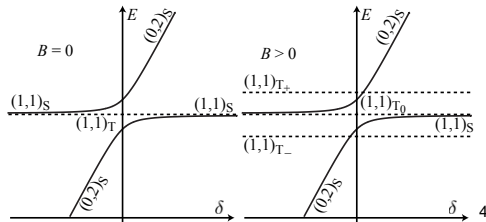
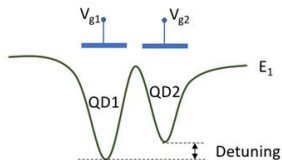


(a) 2 kropki połączone szeregowo, (b) układ doświadczalny (c) prąd przy przewodności między kropkami od  $0.44 e^2/h$  do  $1.92 e^2/h$ .<sup>3</sup>

- 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.

<sup>3</sup>C. Livermore et. al, Science (1996) 274, 1332.

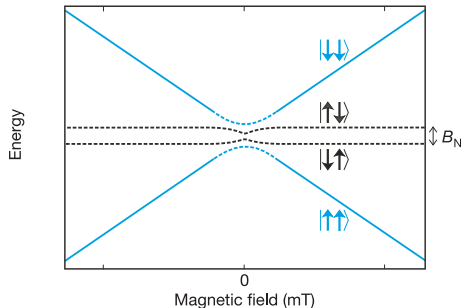
# Stany spinowe podwójnych kropek kwantowych



- 3 możliwe stany dwu-elektronowe:  $(0, 2)$ ,  $(2, 0)$ ,  $(1, 1)$
- Oba elektrony 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.

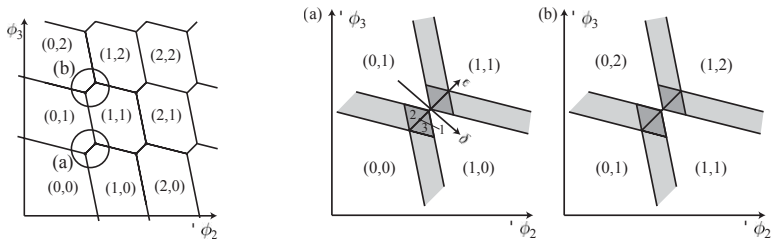
<sup>4</sup>left: T. Wu and J. Guo, "Computational Assessment of Silicon Quantum Gate Based on Detuning Mechanism for Quantum Computing,"

# 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  $|\downarrow\uparrow\rangle$

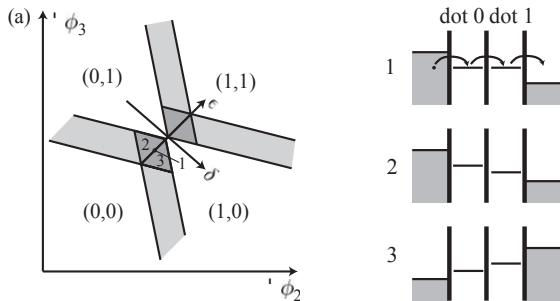
# Skończone napięcie źródło-dren. Blokada spinowa<sup>5</sup>



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

<sup>5</sup>T. Ihn, Semiconductor Nanostructures, Oxford University Press Inc., New York

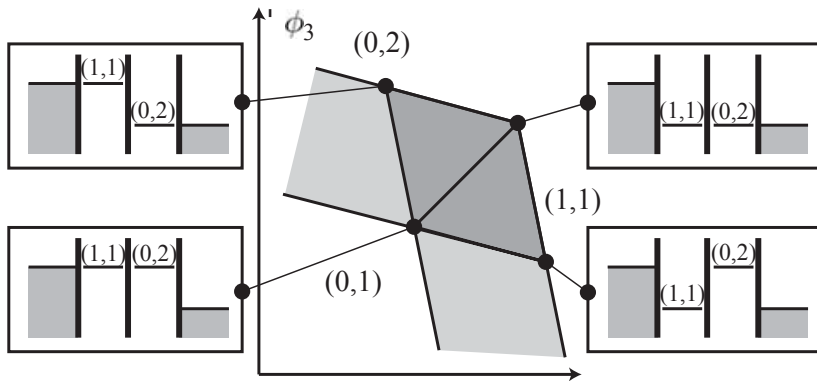
# Skończone napięcie źródło-dren. Blokada spinowa



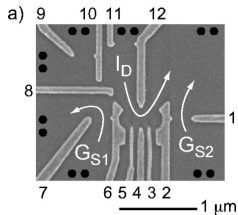
- Dolny trójkąt: stan (1, 0) ma niższą energię niż (0, 1) – przypadek 3
- Górny trójkąt: przeciwnie – przypadek 2
- Przyp. 2 – prąd płynie gdy potencjał elektrochemiczny źródła wyższy niż drenu



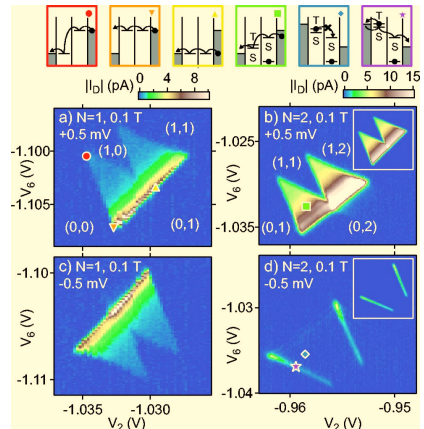
# Skończone napięcie źródło-dren. Blokada spinowa



# Blokada spinowa<sup>6</sup>



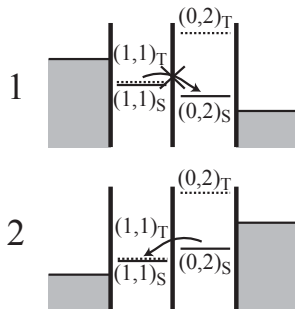
- Kropki szeregowo: transport tylko w jednym z trójkątów, zależnie od napięcia źródło-dren
  - Tu trójkąty nachodzą na siebie (duże napięcie źródło-dren)
- (a, b) napięcie "dodatnie", (c, d) "ujemne" [potencjał elektrochemiczny:  $\propto -|e|V_{sd}$ ]
- Gdy 1 elektron już w kropce, prąd niezerowy *tylko*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



<sup>6</sup>A. 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  $\varphi$ : czyli część przestrzenna (orbital)  $\psi_i$  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,  $x_i \longleftrightarrow x_j$

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

- To założenie spełnia wyznacznik Slatera

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

- $\varphi_j$  - spinorbital, czyli część przestrzenna (orbital)  $\psi_j$  przemnożona przez funkcję spinową:

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

- 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,  $\kappa = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$



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

# Metoda Hartree-Focka – wyprowadzenie

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

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:

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

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

2 możliwe przypadki:

$$\int \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_k^*(x_k) \dots \varphi_l^*(x_l) \dots \varphi_n^*(x_n) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_k(x_k) \dots \varphi_l(x_l) \dots \varphi_n(x_n) dx$$

$$\int \varphi_1^*(x_1) \varphi_2^*(x_2) \dots \varphi_k^*(x_k) \dots \varphi_l^*(x_l) \dots \varphi_n^*(x_n) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_l(x_k) \dots \varphi_k(x_l) \dots \varphi_n(x_n) dx$$

Stąd:

$$J'_{kl} = \int \varphi_k^*(x_k) \varphi_l^*(x_l) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_k(x_k) \varphi_l(x_l) dx_k dx_l$$

$$K'_{kl} = \int \varphi_k^*(x_k) \varphi_l^*(x_l) \frac{\kappa}{r_{kl}} \varphi_l(x_k) \varphi_k(x_l) dx_k dx_l$$

# Energia

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

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

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



## Przykład: 2 elektrony

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

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  $k = 1$ :

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

## Przykład: 2 elektrony

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

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  $k = 1$ :

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

$\int \varphi_2^* \varphi_1 = 0$

## Przykład: 2 elektrony

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

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  $k = 1$ :

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

## Przykład: 2 elektrony

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

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  $k = 1$ :

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

Pozostają:

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

## Przykład: 2 elektrony

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 elektrony

Oddziaływanie

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

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

## Przykład: 2 elektrony

Oddziaływanie

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

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

Zmienna całkowania nie wpływa na wynik:

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

# Przykład: 2 elektrony

Oddziaływanie

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

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

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:  $\varphi_i$  spinorbital =  $\psi_i$  orbital  $\times$  funkcja spinowa:

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

- $\varphi_1 = \psi_1|\alpha\rangle$ ,  $\varphi_2 = \psi_1|\beta\rangle$ ,  $\varphi_3 = \psi_2|\alpha\rangle$ ,  $\varphi_4 = \psi_2|\beta\rangle$ ,  $\dots$ ,  $\varphi_n = \psi_{n/2}|\beta\rangle$ .

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

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

4 człony 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

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

# Przejs̄cie ze spinorbitali do orbitali

## Całki wymiany

- r̄żne orbitale  $p \neq q$ :  $\psi_p|\alpha\rangle$ ,  $\psi_p|\beta\rangle$ ,  $\psi_q|\alpha\rangle$ ,  $\psi_q|\beta\rangle$

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

# Przejdźcie ze spinorbitali do orbitali

## Całki wymiany

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

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

$\Rightarrow$  2 człony.

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

# Przejdźcie ze spinorbitali do orbitali

## Całki wymiany

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

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

$\Rightarrow$  2 człony.

- ten sam orbital,  $p = q$ : spiny przeciwne 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  $\sum_{p=1}^{n/2} (J_{pp} - K_{pp})$

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

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  $\psi_p$ ? Takie, które minimalizują energię

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

Musimy zachować ortonormalność orbitali

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

Zapewnimy to stosując nieoznaczone mnożniki Lagrange'a  $\varepsilon_{pq}$

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

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](#)

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

Definiujemy 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  $\varepsilon_{pq}$  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 kulombowski i wymiany

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

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

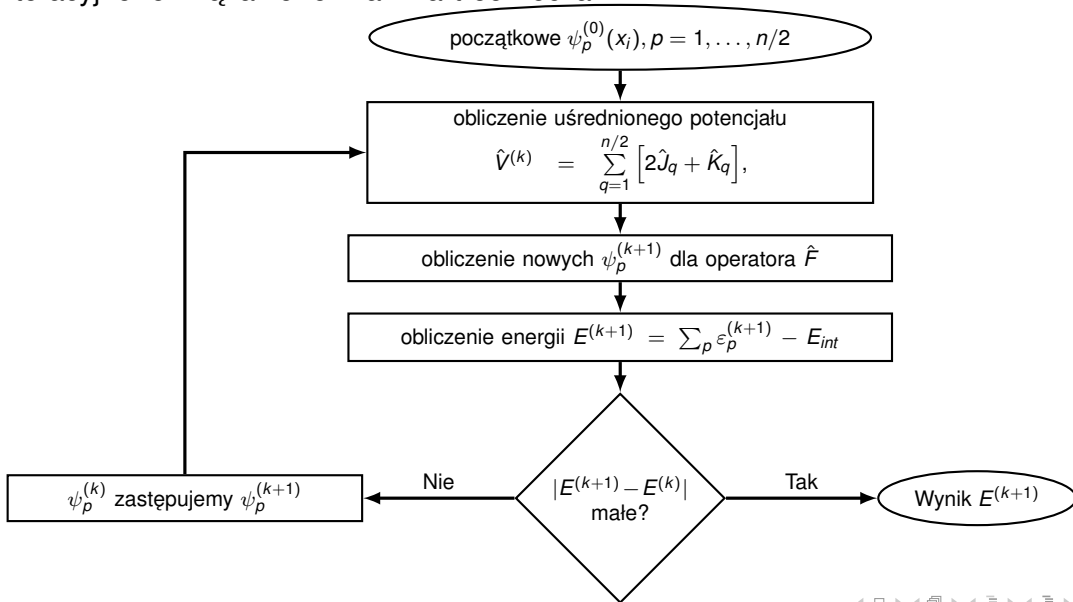
$\varepsilon_p$  – energia orbitalna elektronu w uśrednionym polu potencjału innych elektronów

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

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  $\phi_j$

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

- za  $\phi_j$  często przyjmuje się funkcje Gaussa
  - otrzymujemy  $P$  orbitali ( $2P$  spinorbitali)
  - poszukujemy optymalnych współczynników  $C_{j\mu}$
- Wstawiając  $\psi_\mu$  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 rozwiązują się iteracyjnie

# Stany zamkniętopowłokowe i otwartopowłokowe

- Najprostszy przypadek  $n = 2$

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

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

- 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

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

- Rozwiązanie 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 położenia 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 konfiguracji<sup>7</sup>

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

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

- $\Phi_j$  jest funkcją falową  $j$ -tego stanu,
  - $\Psi_i$  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.

<sup>7</sup>C. 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

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{h} | j \rangle &= \int \varphi_i^*(x_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \varphi_j(x_1) dx_1 && \text{całki jednoelektronowe,} \\ \langle ij || kl \rangle &= \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle && \text{antysymetryczne całki dwuelektronowe,} \\ \langle ij | kl \rangle &= \int \varphi_i^*(x_1) \varphi_j^*(x_2) \frac{\kappa}{r_{12}} \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) dx_1 dx_2 && \text{całki dwuelektronowe,} \end{aligned}$$

- 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

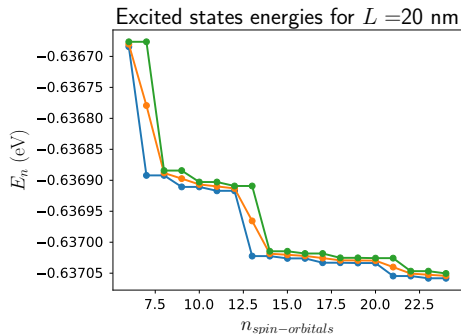
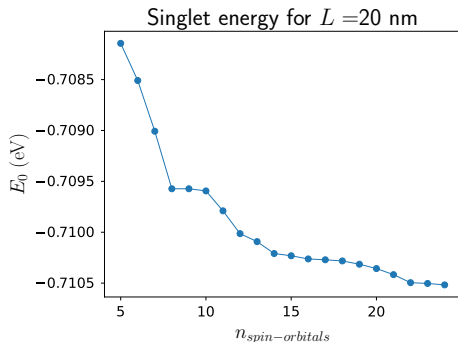
$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{S}\mathbf{c}$$

- $\mathbf{S}$  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  $V(x, y) = -V_0 \exp\left(-\left(\frac{x}{L/2}\right)^2 - \left(\frac{y}{L/3}\right)^2\right)$ .

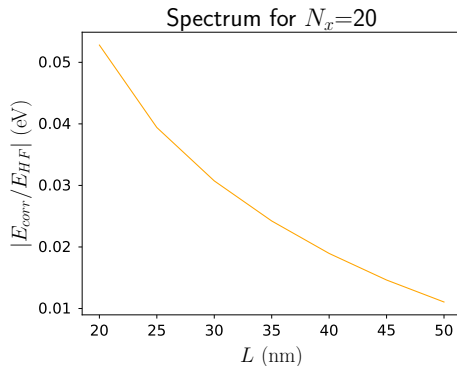
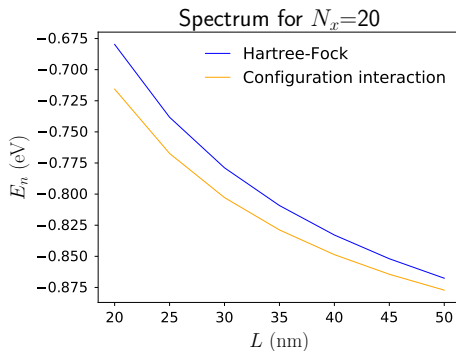
Zbieżność najniższych czterech stanów związanych:



# 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 Oddziaływania nadsubtelne – pole Overhausera

5 Metoda wariacyjna – wyprowadzenie równań Focka

6 CI – elementy macierzowe

# Oddziaływania nadsztywne

► Powrót

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

# Oddziaływania nadsztywne

► Powrót

- Efektywny hamiltonian z polem Overhausera dla dwóch elektronów

$$\hat{H} = \frac{1}{2} g^* \mu_B (\mathbf{B}_{N1} \boldsymbol{\sigma}_1 + \mathbf{B}_{N2} \boldsymbol{\sigma}_2)$$

- 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 (prowadzące 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

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

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  $\psi_p$  wprowadza czynnik 2, podobnie wariacja  $\psi_q$ . Dla wygody do wariacji  $\psi_q$  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  $\varepsilon_{pq}$  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

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{h} | j \rangle &= \int \varphi_i^*(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_j(x_1) dx_1, \\ \langle ij || kl \rangle &= \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle, \\ \langle ij | kl \rangle &= \int \varphi_i^*(x_1) \varphi_j^*(x_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_2) dx_1 dx_2. \end{aligned}$$

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

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

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

- 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 – wyprowadzenie<sup>8</sup>

- 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  $\varphi_m$  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

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

<sup>8</sup>A. 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.

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

# Część jednoelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

► Powrót

- Wyznaczniki różniące się jednym spinorbitem
  - 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  $\varphi_m$  i  $\varphi_n$  są ortogonalne do jakiegokolwiek spinorbitalu  $\varphi_p$  i  $\varphi_q$  po prawej
- Całka jest zawsze równa zero

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

# Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

► Powrót

- Wyprowadzenie części opisującej oddziaływania

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

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

- Identyczne wyznaczniki Słatera

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

- całki dla elektronów 3, 4, ..., N są niezerowe tylko dla identycznych spinorbitali
- elektron 1 i 2 zajmują orbitale  $\varphi_k$  i  $\varphi_l$  w permutacji  $\mathcal{P}_i$ , wtedy w permutacji  $\mathcal{P}_j$  mogą zajmować  $\varphi_k$  i  $\varphi_l$  lub  $\varphi_l$  i  $\varphi_k$
- 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

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

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

## Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

► Powrót

- Dla elektronu 1 na  $\varphi_m$  lub elektronu 2 na  $\varphi_m$  otrzymujemy odpowiednio

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

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

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

## Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

▶ Powrót

- Zatem dla przypadku wyznaczników różniących się jednym spinorbitem 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  $\varphi_m$  i  $\varphi_n$  mogą być zajęte przez elektron 1 i 2, lub 2 i 1
- Elektrony 3, 4, ... tworzą  $(N-2)!$  permutacji

## Część dwuelektronowa hamiltonianu – wyprowadzenie

► Powrót

- Dla elektronu 1 na  $\varphi_m$  lub elektronu 2 na  $\varphi_m$  otrzymujemy odpowiednio

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

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

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