Ελαχιστοποίηση τῆς ἐνέργειας - Ἐξισώσεις Hartree-Fock

Θέλουμε νὰ ἐλαχιστοποιήσουμε τὴν

$$\langle E \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_i \varphi_j \rangle$$

ὑπό τό περιορισμό τῆς ὀρθοκανονικότητος τῶν φ_i δηλ.

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Θὰ χρησιμοποιηθεῖ ἡ μέθοδος τῶν πολλαπλασιαστῶν Lagrange καὶ θὰ ἐλαχιστοποιηθεῖ ἡ ἔκφραση:

$$\mathcal{L} = \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \left(\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right) \quad ἤ$$

$$\mathcal{L} = \sum_i \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_i \varphi_j \rangle - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \left(\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right)$$

ἡ ἀνωτέρω ἔκφρασις ὀνομάζεται Lagrangian καί τά ε_{ij} εἶναι οἱ πολλαπλασιαστές Lagrange. Ἐπειδή ἡ $\mathcal{L}$ πρέπει νά εἶναι πραγματική θὰ πρέπει ἡ μήτρα τῶν ε_{ij} νά εἶναι Ἑρμιτειανή δηλαδή πρέπει $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$.

Παρατηρούμε ότι η συνθήκη $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0$ δίδει τόν περιορισμό τής ὀρθοκανονικότητος.
Στή συνέχεια θά ὑπολογισθεῖ ἡ διακύμανση πρώτης τάξεως τής Λαγκραντζιανής $\mathcal{L}$:

$$\delta \mathcal{L} = \sum_i \langle \delta\varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_i \langle \varphi_i | \hat{h} | \delta\varphi_i \rangle +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \Big\{ \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \hat{g} | \varphi_i \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i \delta\varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle +$$

$$+ \langle \varphi_i \varphi_j | g | \delta\varphi_i \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \delta\varphi_j \rangle -$$

$$- \langle \delta\varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle - \langle \varphi_i \delta\varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle -$$

$$- \langle \varphi_i \varphi_j | g | \delta\varphi_j \varphi_i \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \delta\varphi_i \rangle \Big\}$$

$$- \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \left(\langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \delta\varphi_j \rangle \right)$$

γιά τήν ὁποία θέλουμε $\delta \mathcal{L} = 0$.

Θα ισχύουν:

$$\langle \delta\varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h} | \delta\varphi_i \rangle^*$$

$$\langle \delta\varphi_i \varphi_j || \varphi_i \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j || \delta\varphi_i \varphi_j \rangle^*$$

Επίσης $\sum_i \sum_j \langle \delta\varphi_i \varphi_j || \varphi_i \varphi_j \rangle = \sum_i \sum_j \langle \varphi_i \delta\varphi_j || \varphi_i \varphi_j \rangle$

διότι π.χ.:

$$\langle \varphi_i(1)\, \delta\varphi_j(2) | g(1,2) | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle$$

$$= \langle \delta\varphi_j(2)\, \varphi_i(1) | g(1,2) | \varphi_j(2) \varphi_i(1) \rangle$$

$$= \langle \delta\varphi_j(1)\, \varphi_i(2) | g(1,2) | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle$$

και η άθροισις γίνεται σε όλα τα i και j.

Τελικώς:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_i \Big\{ \langle \delta\varphi_i | \hat{h}(i) | \varphi_i \rangle + \langle \delta\varphi_i | \hat{h}(i) | \varphi_i \rangle^*$$

$$+ \sum_j \langle \delta\varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \delta\varphi_j \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle +$$

$$\Big[\sum_j \langle \delta\varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \delta\varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle \Big]^*$$

$$- \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle - \Big[\sum_j \varepsilon_{ij} \langle \delta\varphi_j | \varphi_i \rangle \Big]^*$$

Θεωρώ τόν τελεστή Fock:

$$\hat{f}_i = \hat{h}(i) + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

$$\rightarrow \delta\mathcal{L} = \sum_i \langle \delta\varphi_i | \hat{f} | \varphi_i \rangle - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle$$

$$+ \sum_i \langle \delta\varphi_i | \hat{f} | \varphi_i \rangle^* - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \delta\varphi_j | \varphi_i \rangle^* = 0$$

Πρέπει καί οἱ δύο πρῶτοι ὅροι καί οἱ δύο δεύτεροι νά εἶναι μηδέν.

Απδ. $\sum_i \langle \delta\varphi_i|\hat{f}|\varphi_i\rangle = \sum_i\sum_j \varepsilon_{ij}\langle\delta\varphi_i|\varphi_j\rangle$

$$\sum_i \langle \delta\varphi_i|\hat{f}|\varphi_i\rangle^* = \sum_i\sum_j \varepsilon_{ij}\langle\delta\varphi_j|\varphi_i\rangle^*$$

Ἐπειδή αὐτές θά ἰσχύουν για κάθε $\delta\varphi_i$ πρέπει:

$$\hat{f}_i|\varphi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ij}|\varphi_j\rangle$$

$$\left\{\hat{h}(i) + \sum_j^{n} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)\right\}|\varphi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ij}|\varphi_i\rangle$$

Θά ἔχουμε n τέτοιες <u>ἐξισώσεις Hartree-Fock</u>

<u>Παρατήρηση:</u> Ἡ μήτρα τῶν ε_{ij} εἶναι Ἑρμιτειανή δηλαδή $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$. Αὐτό ἀποδεικνύεται εὔκολα χρησιμοποιώντας τὶς δύο πάνω-πάνω σχέσεις. Συνεπῶς θά ἰσχύει καί $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{ii}^*$ δηλ. οἱ διαγώνιοι ὅροι εἶναι πραγματικοί.

Κανονικές (Canonical) ἐξισώσεις Hartree-Fock

Εἶναι δυνατό τά spinorbitals $\{\varphi_i\}$ νά ὑποβληθοῦν σέ ἕνα "μοναδιαῖο" μετασχηματισμό:

$$\varphi_i' = \sum_j \varphi_j U_{ji}$$

ὅπου U_{ji} εἶναι τά στοιχεῖα μιᾶς μοναδιαίας (unitary) μήτρας: $U^* U = I \rightarrow U^* = U^{-1}$

ἤ ἄλλως $U_{ji}^* = U_{ij}^{-1}$ γιά τά μητροστοιχεῖα.

Ὁ ἐν λόγῳ μετασχηματισμός διατηρεῖ τήν ὀρθοκανονικότητα στό σύνολο $\{\varphi_i'\}$.

$$\langle \varphi_i' | \varphi_k' \rangle = \langle \sum_j \varphi_j U_{ji} \Big| \sum_\ell \varphi_\ell U_{\ell k} \rangle =$$

$$= \sum_j \sum_\ell \langle \varphi_j | \varphi_\ell \rangle U_{ji}^* U_{\ell k} = \sum_j \sum_\ell \delta_{j\ell} U_{ij}^{-1} U_{\ell k} =$$

$$= \sum_\ell U_{i\ell}^{-1} U_{\ell k} = I_{ik} = \delta_{ik} \; (\text{ὅ.ἔ.δ})$$

Ἐπίσης ὑπάρχει καί ὁ ἀντίστροφος μετασχηματισμός: $\varphi_i = \sum_j \varphi_j' U_{ji}^{-1} = \sum_j \varphi_j' U_{ij}^*$

Θεωρώντας τὴν μήτρα:

$$A = \begin{pmatrix} \varphi_i(1)\varphi_j(1)\cdots\varphi_k(1) \\ \varphi_i(2)\varphi_j(2)\cdots\varphi_k(2) \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \varphi_i(n)\varphi_j(n)\cdots\varphi_k(n) \end{pmatrix}$$

ἡ συνάρτηση $\Psi(1,2,\dots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\det A$

Μετασχηματίζοντας τὴν A, $A' = AU$

$\rightarrow \Psi' = \frac{1}{\sqrt{n!}}\det(A\cdot U) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\det A\cdot\det U$

Ἐπειδὴ ἡ U εἶναι μοναδιαία $\rightarrow |\det U| = 1$

ἢ $\det U = e^{i\alpha}$, $\alpha\in\mathbb{R}$ γενικά. Ὁ παράγων φάσεως $e^{i\alpha}$ δὲν ἐπηρρεάζει τὴν Ψ ἐνῶ ἂν ἡ U εἶναι πραγματική $e^{i\alpha} = 1$.

Ἐπίσης ὁ τελεστὴς $\hat{f}$ δὲν ἐπηρεάζεται:

π.χ.: $\sum_i \hat{J}_i' = \sum_i \int \varphi_i'^*(2)\, g(1,2)\, \varphi_i'(2)\, d\tau_2 =$

$= \sum_i \int \Big(\sum_j \varphi_j U_{ji}\Big)^* g(1,2)\, \varphi_i'(2)\, d\tau_2 =$

$$= \sum_j \int \varphi_j^*(2)\, g(1,2) \sum_i U_{ji}^* \varphi_i'(2)\, d\tau_2 =$$

$$= \sum_j \int \varphi_j^*(2)\, g(1,2) \sum_i \varphi_i'(2)\, U_{ij}^{-1}\, d\tau_2 =$$

$$= \sum_j \int \varphi_j^*(2)\, g(1,2)\, \varphi_j(2)\, d\tau_2 = \sum_j \hat{J}_j$$

ὁμοίως καὶ ὁ $\hat{K}_j'$.

Ἐπίσης εἴδαμε ὅτι:

$$\hat{f}|\varphi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ji}|\varphi_j\rangle \Rightarrow \langle\varphi_k|\hat{f}|\varphi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ji}\langle\varphi_k|\varphi_j\rangle$$

$$\Rightarrow \langle\varphi_k|\hat{f}|\varphi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ji}\,\delta_{kj} = \varepsilon_{ki}$$

Τώρα μετασχηματίζοντας τὰ $\{\varphi_i\}$ θὰ ἔχουμε:

$$\varepsilon_{ki}' = \langle \sum_j \varphi_j U_{jk} | \hat{f} | \sum_\ell \varphi_\ell U_{\ell i} \rangle =$$

$$= \sum_j U_{jk}^* \sum_\ell U_{\ell i} \langle\varphi_j|\hat{f}|\varphi_\ell\rangle = \sum_j \sum_\ell U_{kj}^{-1}\, \varepsilon_{j\ell}\, U_{\ell i}$$

ἢ ὑπὸ μορφὴ μητρῶν $\varepsilon' = U^{-1} \varepsilon\, U$

Δηλαδὴ ἡ ε' προκύπτει μὲ ἕνα μετασχηματισμό "ὁμοιότητος" (similarity transformation) τῆς ἀρχικῆς ε. Τώρα ἐπειδή ἡ ε εἶναι Ἑρμιτειανή ὑπάρχει πάντα ἕνας μετασχηματισμός ὁμοιότητος ὁ ὁποῖος τήν διαγωνιοποιεῖ.

$$\Delta \eta \lambda. \quad \varepsilon'_{ij} = \varepsilon'_i \delta_{ij}$$

Ἐπιλέγοντας νά χρησιμοποιήσουμε τά $\{\varphi_i\}$ πού προκύπτουν ἀπό μετασχηματισμό U ὁ ὁποῖος διαγωνιοποιεῖ τήν ε προκύπτουν οἱ canonical ἐξισώσεις Hartree-Fock:

$$\hat{f}_i |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

οἱ ὁποῖες ἔχουν τήν μορφή ἐξισώσεων ἰδιοτιμῆς. Ἐπειδή ὅμως ὁ τελεστής Fock, $\hat{f}$ ἐξαρτᾶται ἀπό τίς λύσεις φ_i λέμε ὅτι εἶναι ἐξισώσεις ψευδο-ἰδιοτιμῆς. Δηλαδή γιά νά γνωρίζουμε τον $\hat{f}$ πρέπει νά ἔχουμε λύσει τό πρόβλημα. Ὅπως θά δοῦμε παρακάτω οἱ ἐξισώσεις αὐτές λύνονται μέ ἐπαναληπτικό τρόπο.