Kvantumkémia

1. óra

Másodkvantált formalizmus

elsőkvantált – bonyolult a Slaterek miatt

a) Ism.

$\hat{H}$: kin. + pot. tag

↓

~~tag~~ külső pot. + páros.

$\{\chi_\mu(r)\}_{\mu=1}^{M}$ M ~~tetsz. nagy~~ lehet, elvileg de végs a num. szám.-ban

$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^{M} c_i \chi_\mu(r)$ $\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$ (ortonormált bázisok)

$C C^+ = 1$

$\langle \varphi_i | \varphi_n \rangle = \delta_{in}$

$\binom{M}{N}$

antiszimmetrizált

↓ szorzat (Slater-det)

első N-et kiválasztjuk → $\hat{A}\, \varphi_1(1)\, \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)$

$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^n \cdot \hat{P}$ ← permut. paritása

↑ permut

(permutációk csoportja elektronok → S_N

ennek 2db 1d irred. ábr.-a van → szimm

→ antiszimm → ezt

vettünk most)

ahol φ_i:

$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ → kanonikus Hartree Fock -egyenletek ebből lesznek

$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle$ $M \times M$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma=1}^{M} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu) \right]$$

Coulomb, kicser.

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{i=1}^{N} c_{i\mu} c_{i\nu}$$

↑

• $(11|22)$ konvenció:

$$\int \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda^*(2) \chi_\sigma(1)$$

• másik jelölés (ezt fogjuk alk.): $[12|12]$

$\Rightarrow (\mu\nu|\lambda\sigma) = [\mu\lambda|\nu\sigma]$

(2 kov. közötti kapcs.)

ahh. lsz Slater-pályák:

$$\Psi_K = \hat{A} \varphi_{K_1}(1) \dots \varphi_{K_N}(N)$$

(1. Slater-szabály:

belátható, hogy ha ψ-k ortonormáltak, akkor Ψ-k is

$$\langle \Psi_K | \Psi_L \rangle = \delta_{KL}$$

↑

ezek Mdb 1 rész. fgv.-ből állnak.)

$$\sum_{L}^{\binom{M}{N}} \hat{H}_{KL} \Psi_L = E \Psi_K$$

"hullámfv. beli reprezentáció"

Másodkvantált reprezentáció

A. ~~kétes~~ hullámfv.-ek

B. operátorok

C. mátrixelemek kiszámítása

(A)

A) vákuum állapot : $|vac\rangle$ $(= |0\rangle)$ ~~elektron~~

$\langle vac|$

- 0 elektron
- normált : $\langle vac | vac \rangle = 1$
- ∀ egyéb állapotra ortogonális: $\langle más | vac \rangle = \emptyset$

• 1 e^- állapot:

$$\varphi_i(1) = \varphi_i \equiv |i\rangle \iff a_i^+ |vac\rangle$$

$i \in$ M

• 2 e^- állapot:

$$\Phi_{ik}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_i(2) \\ \varphi_k(1) & \varphi_k(2) \end{vmatrix} = |ik\rangle \iff a_i^+ a_k^+ |vac\rangle$$

$$|ik\rangle = a_i^+ a_k^+ |vac\rangle$$

$$-|ik\rangle = |ki\rangle = a_k^+ a_i^+ |vac\rangle$$

$$0 = \underbrace{\left(a_i^+ a_k^+ + a_k^+ a_i^+\right)}_{:= \phi} |vac\rangle$$

(akkor is, ha nem a vákuumra hat)

$$\Rightarrow \boxed{\left[a_i^+, a_k^+\right]_+ = \phi}$$

(bozonoknál komm. van)

antikomm.

a Pauli-elvet az antikommutátorral biztosítjuk!

2) betöltési szám reprezentáció

Fock-tér

0 részec.: $|0_{\hat{1}}, 0_{\hat{2}}, \ldots, 0_{\hat{M}}\rangle = |vac\rangle$ — 0 részec.-s vektor

1 részec.: $|0_{\hat{1}}, 0_{\hat{2}}, 0_{\hat{i}}, 1, 0 \ldots 0\rangle = |i\rangle = a_i^+ |vac\rangle$ — 1 részec.-s vektor, $\binom{M}{M-1}$ db lpálya

2 részec.: $|0, \ldots 1_{\hat{i}}, 0, \ldots 1_{\hat{k}}, 0 \ldots\rangle = |ik\rangle$ — 2 részec.-s $\binom{M}{2}$ db lpálya

$\vdots$

az összes lehetséges ilyen állapot alkotja a Fock-teret (Fock-space)

lpálya: M hely van, a betöltött pályáknál 1 van, a betöltetlennél 0 (betöltési szám vektor)

1) ha

$i = n$ $\quad a_i^+ a_i^+ = \emptyset$ → 1 "spinpályán" 1 e^- fér el (pontosabban a hatása)

3) <u>eltüntető op.-ok</u>

$a_i |i\rangle \equiv |vac\rangle$

$a_i a_i^+ |vac\rangle = |vac\rangle$

$a_i |vac\rangle = \emptyset$

fontos a sorrend!

$i \neq k$ $a_i\, a_i^+ a_k^+ |vac\rangle = a_k^+ |vac\rangle = |k\rangle$

↓

$i = k$-ra $a_i\, a_k^+ a_i^+ |vac\rangle = -a_k^+ |vac\rangle = -|k\rangle$

$a_i^+ a_i^+ = 0$

$-a_i^+ a_k^+$

$$a_i |n_1, n_2, \dots n_i, \dots\rangle = \begin{cases} 0, & n_i = 0 \\ \pm |n_1, \dots, \overset{i}{0}, \dots\rangle, & \text{ha } n_i = 1 \end{cases}$$

jelölés:

$a_k^+ = k^+$

$a_k = k^-$

- Mi van, ha atom és mol. pályák is vannak? → ilyenkor használjuk a Longuett-Higgins-jelölést

atomp.: $\psi^+ \quad \psi^-$

mol.p.: $\varphi^+ \quad \varphi^-$

Példák:

$$\Phi(1,2) = C_1 \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} + C_2 \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \psi(1) & \psi(2) \end{vmatrix} =$$

$$= \left(C_1 \sqrt{2} \cdot \varphi_2^+ \varphi_1^+ + C_2 \sqrt{2}\, \psi^+ \varphi_1^+ \right) |vac\rangle$$

$i < k$

$a_k a_i | n_i \; n_k \rangle$

$a_k a_i | 1 \; 1 \rangle = |\text{vac}\rangle$

$+ a_i a_k | 1 \; 1 \rangle = -|\text{vac}\rangle$

$a_i a_k a_i^+ a_k^+ |\text{vac}\rangle$, $a_i^+ a_k^+ = -a_k^+ a_i^+$

$$a_k a_i + a_i a_k = 0$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{[a_i, a_k]_+ = 0}$$

$\Rightarrow$ a keltő és elt. op.-k a Fock-tér vektorain hatnak

$i \neq k$

$$a_i a_k^+ |n_i, n_k\rangle = \begin{cases} \phi & \text{ha } n_k = 1 \\ \phi & \text{ha } n_i = \phi \end{cases}$$

$$\oplus \begin{cases} a_i a_k^+ | \overset{i}{1}, \overset{k}{0} \rangle \\ a_k^+ a_i | 1, 0 \rangle = |0,1\rangle \end{cases} \rightarrow a_k^+ a_i \text{ egyfajta gerjesztő operátor (átrakja az } e^- \text{-t egy másik áll.-ba)}$$

$|0, 0\rangle$

$i \neq k \quad a_i a_k^+ + a_k^+ a_i = \phi$

$i = k$

$$a_i a_i^+ |n_i\rangle = \begin{cases} \emptyset, & n_i = 1 \\ |n_i\rangle, & \text{ha } n_i = 0 \end{cases}$$

$$a_i^+ a_i |n_i\rangle = \begin{cases} \emptyset, & n_i = 0 \\ |n_i\rangle, & \text{ha } n_i = 1 \end{cases}$$

+

$$a_i^+ a_i + a_i a_i^+ = 1$$

$$\boxed{\left[a_i^+, a_k\right]_+ = \delta_{ik}}$$

(a_i, a_k^+ [illegible] $-k$
(Grassman - algebrák
alkotnak)

Mi köze van az "$\hat{a}$" és $\hat{a}^+$-nak ?
(szimbólum)

$$a_k a_i^+ |vac\rangle = \delta_{ik} |vac\rangle$$

$$\langle vac | a_k a_i^+ | vac\rangle = \delta_{ik}$$

Áll.: ha $\langle i|k\rangle = \delta_{ik} \Rightarrow a_k = \left(a_k^+\right)^\dagger$ ← adjungált (dagger)
(ortonormált bázis alkotnak)

Biz:

① $|k\rangle = a_k^+ |vac\rangle$

② $\langle k| = \langle vac| \left(a_k^+\right)^\dagger$

-1-

③ $\langle i| = \langle vac| \left(a_i^+\right)^\dagger$

①③ → $\langle i|k\rangle = \langle vac| \underbrace{\left(a_i^+\right)^\dagger}_{a_i} a_k^+ |vac\rangle = \delta_{ik}$

$$|\Psi\rangle = a_N^+ \dots a_2^+ a_1^+ |vac\rangle$$

$$\langle\Psi| = \langle vac| a_1 a_2 \dots a_N$$

← Pauli-elv a kommutációs relációkban van!

Ⓐ pont ✓

Ⓐ → Ⓑ

Részecskeszám operátorok

$\hat{N}_i = a_i^+ a_i$ lok. szám op. 0, ha i. helyen nincs e^-, 1 ha van

$$\hat{N}_i |\Psi\rangle = a_i^+ a_i |\Psi\rangle = n_i |\Psi\rangle$$

↑ sajátértéke a lok. szám

$$\hat{N} = \sum_{i=1}^{M} \hat{N}_i$$ részecskeszám op.

sajátértéke a rész. szám

$$\hat{N}|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{M} \underbrace{\hat{N}_i |\Psi\rangle}_{n_i|\Psi\rangle} = \underbrace{\left(\sum_{i=1}^{M} n_i\right)}_{N} |\Psi\rangle = N|\Psi\rangle$$

$$\hat{N}_i\left(\sum_K c_K |\Psi_K\rangle\right) = \sum_K c_K \underbrace{\hat{N}_i |\Psi_K\rangle}_{n_i^K |\Psi_K\rangle}$$

K. Slater-det. együtthatója $\rightarrow$ akkor van értelme, ha vannak rész. számú Slatereket adunk össze

$$\underbrace{\Psi}$$

$$\hat{N}_i^2\left(\Psi\right) = \sum_K c_K \left(n_i^K\right)^2 |\Psi_K\rangle$$

$n_i^K = a_i^+ a_i$

$N_i^2 = N_i$ (idempotens) $\Longleftarrow$

és $\hat{N}_i^+ = a_i^+ a_i = \hat{N}_i$

$\Rightarrow$ $\hat{N}_i$ projekciós operátor (projektor)

$$\hat{N} \underbrace{\sum_K c_K \Psi_K}_{\Psi} = \sum_K c_K \underbrace{\sum N_i^K \Psi_K}_{N} = N \cdot \sum_K c_K \Psi_K = N \cdot \Psi$$

$\Rightarrow N$ nem idempotens $\Rightarrow$ nem projekciós op.

$$\left[\hat{N}_i, \hat{N}_k\right]_- = a_i^+ a_i a_k^+ a_k - a_k^+ a_k a_i^+ a_i =$$

$= \phi$ (ha $i \neq k \Rightarrow$ páros számú csere kell)

$\Downarrow$

$\left[\hat{N}_i, \hat{N}\right]_- = 0$ (mert $\forall$ tagjával kommutál)

$$\left[\hat{N}_i, a_k^+\right]_- = a_i^+ a_i a_k^+ - a_k^+ a_i^+ a_i = \begin{cases} i=k: & a_k^+ \\ i\neq k: & \phi \end{cases}$$

$$\underline{\left(\hat{N}_i, a_k^+\right)_- = \delta_{ik} a_k^+}$$

$$\Rightarrow \underline{\left[\hat{N}, a_k^+\right]_- = a_k^+}$$

HF $\left(\hat{N}_i, a_k\right)_- = ?$ $\quad (-\delta_{ik} \cdot a_k)$

$$\left(\hat{N}_i, a_k\right)_- = a_i^+ a_i a_k - a_k a_i^+ a_i = \begin{cases} i=k: & -a_i \\ i\neq k: & \phi \end{cases}$$

2. óra

Operátorok másodkvantált reprezentációja

egyrészecske operátorok:

$$\hat{N} = \sum_{i=1}^{N} \hat{n}_i$$

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \Delta_i \qquad (m_e = 1)$$

kétrészecske operátorok

$$V = \sum_{i<j}^{N} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\begin{array}{ccc} \Phi & \xrightarrow{\text{SQ (másodkv.)}} & \Phi^+ \\ \hat{A} \downarrow & & \downarrow \text{"}\hat{\hat{A}}\text{"} \\ \hat{A}\Phi = \Psi & \longrightarrow & \Psi^+ \end{array}$$

$$\hat{A}\,\Phi_i = \Psi_i = \sum_k c_{ik} \Phi_k, \quad \{\Phi_i\}_{i=1}^{M} \text{ bázis}, \quad \langle \Phi_i | \Phi_k \rangle = \delta_{ik}$$

($\cdot \langle \Phi_l |$)

$$\langle \Phi_l | \hat{A} | \Phi_i \rangle = c_{il} = \sum_k A_{ki} \Phi_k$$

$\hat{A}$ mátrixeleme a $\{\Phi_i\}$ bázison

$$\int \Phi_l^* \hat{A} \Phi_i \, V_n$$

$$\hat{\hat{A}}\, \Phi_i^+ |vac\rangle = \Psi_i^+ |vac\rangle = \sum_k A_{ki} \Phi_k^+ |vac\rangle$$

— : nemcsak a jelenlevőre telj.; hanem annúgy is

$$\hat{\hat{A}}\,\phi_i^+ = \sum_k A_{ki}\,\phi_k^+$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{\hat{A}} \sum_{i=1}^{M} \phi_i^+ \phi_i^- = \sum_{ik=1}^{M} A_{ki}\,\phi_k^+ \phi_i^-$$

$\hat{N} = \hat{1}$ (1-részecskés van)

$$\boxed{\hat{\hat{A}} = \sum_{ik=1}^{M} A_{ki}\, a_k^+ a_i}$$ egyel. op. másodkvantált alakja

N rész. esetén:

$\Psi = \hat{A}\phi$ ↑ "N el" Slater-det operátor

$\hat{A} = \sum_{i=1}^{N} \hat{A}_i$ ↑ egyel. op.

$\phi = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N|$ $(\varphi_i \to \phi)$

$\hat{A}\phi = \sum_{i=1}^{N} A_i\, |\varphi_1 \dots \varphi_N| =$ ↓ amire hatott A_i, azt kifejtem

$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} A_{ki}\, |\varphi_1 \dots \overset{i}{\breve{\varphi}_k} \dots \varphi_N| =$

↑ szimmetrikus összeg $(\sum_i A_i)$ kommutál az antiszimm.-val $(|..|)$, ezért bevihetem a det.-ba, kifejthetem, és kiszorozhatom

$$\hat{\hat{A}}\ \varphi_N^+ \dots \varphi_2^+ \varphi_1^+ |vac\rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} A_{ki}\ \varphi_N^+ \dots \varphi_k^+ \dots \varphi_2^+ \varphi_1^+ |vac\rangle$$

$$\boxed{\hat{\hat{A}} = \sum_{ik}^{M} A_{ki}\ \varphi_k^+ \varphi_i^-}$$

← most is jó ez a felírás, ez az operátor pontos a fentitől csinálja

kitérjesztheto

i-t is M-ig, most a be nem töltött állapotokra φ_i^- úgyis 0-t ad $|vac\rangle$-re

$$\Rightarrow \hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu=1}^{M} \langle \mu | \Delta | \nu \rangle\ a_\mu^+ a_\nu$$

Kétrész. op.

$$\Psi = \hat{A}\Phi$$

$$\sum_{i<j}^{N} \hat{A}_{ij}$$

$$\sum_{i<j}^{N} \hat{A}_{ij} |\varphi_1 \dots \varphi_N| = \sum_{i<j}^{N} |\varphi_1 \dots \Psi_i \dots \Psi_j \dots \varphi_N|$$

ezt a Kétrész. transz. ee

$$= \sum_{i<j}^{N} \sum_{kl}^{M} C_{ij,kl} |\varphi_1 \dots \varphi_k \dots \varphi_l \dots \varphi_N| \quad (*)$$

$C_{ij,kl}$: mit fejtek ki, miben fejtem ki

mo.: mátrielem:

$$\hat{A}_{ij} |\varphi_i(1)\ \varphi_j(2)\rangle = \sum_{kl} C_{ij,kl} |\varphi_k(1)\ \varphi_l(2)\rangle \Big/ \langle \varphi_m(1)\ \varphi_n(2)|$$

$$\langle \varphi_m \varphi_n | \hat{A}_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle = C_{ij\,mn}$$

$$\iint \varphi_m^*(1)\, \varphi_n^*(2)\, \hat{A}_{12}\, \varphi_i(1)\, \varphi(2)\, dV_1 dV_2 \overset{\text{2.1.bra}}{\downarrow} \left[{}^{1}_{m}\, {}^{2}_{n} \,\middle|\, {}^{1}_{i}\, {}^{2}_{j} \right] =$$

$$= \left({}^{1}_{m}\, {}^{1}_{i} \,\middle|\, {}^{2}_{n}\, {}^{2}_{j} \right)$$

$$\Rightarrow \textcircled{x} = \sum_{i<j}^{N} \sum_{ke}^{M} [ke|ij] \, |\varphi_1 \ldots \overset{i}{\varphi_k} \ldots \overset{j}{\varphi_e} \ldots \varphi_N|$$

$$\Rightarrow \hat{\hat{A}}\, \underline{\varphi_N^+ \ldots \varphi_1^+ |vac)} = \sum_{i<j}^{N} \sum_{ke}^{M} [ke|ij] \, \underline{\varphi_N^+ \ldots \overset{i}{\varphi_k^+} \ldots \overset{j}{\varphi_e^+} \ldots \varphi_1^+ |vac)}$$

$$\varphi_k^+ \varphi_e^+ \varphi_i^- \varphi_j^- =$$

$$= - \varphi_e^+ \varphi_k^+ \varphi_i^- \varphi_j^-$$

$$\hat{\hat{A}} = \frac{1}{2} \sum_{ijke}^{M} [ke|ij] \, \varphi_e^+ \varphi_k^+ \varphi_i^- \varphi_j^-$$

↑ megszórítás így történhetnek ee

↑ $i=j$-nél nullás 0 $\varphi_i^- \varphi_j^-$ miatt

$$\Rightarrow \boxed{\hat{\hat{A}} = \frac{1}{2} \sum_{ijke} [ke|ij] \, a_k^+ a_e^+ a_j a_i}$$

elsőkv.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N_e}\Delta_i - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{A=1}^{N_m}\frac{Z_A}{(R_A - r_i)} + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}}$$

$$\sum_i \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}\right)}_{\hat{h}_i} + \sum_{i<j} 1/r_{ij}$$

↓ ebben nem jelenik meg a bázis

másodkv.

$$\hat{\hat{H}} = \sum_{\mu\nu=1}^{M} \hat{h}_{\mu\nu}\, a_\mu^+ a_\nu + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{M} [\mu\nu|\lambda\sigma]\, a_\mu^+ a_\nu^+ a_\sigma a_\lambda$$

↓

ez egy másik operátor!

ha $M \neq \infty$, akkor ez csak a csonkolt (M dim.) bázisra vonatkozik

de ha véges bázisról beszélünk, akkor ez egy egzakt Hamilton op.

ebben nem jelenik meg az e^- szám!!! (Fock-téren hat)

másodkv. formalizmusban az operátorban nem jelenik meg az el. szám (rész. szám), azt a hullámfv. hordozza!

$$\hat{h} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}\, a^+_\mu a_\nu$$

$$\hat{h}^+ = \sum_{\mu\nu} h^{*+}_{\mu\nu} \left(a^+_\mu a_\nu\right)^+$$

$$= \sum_{\mu\nu} \underbrace{h_{\nu\mu}}_{\text{hermitikus operátor önadjungált}} a^+_\nu a_\mu = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}\, a^+_\mu a_\nu = \hat{h}$$

($\nu \leftrightarrow \mu$)

$\Rightarrow$ $\hat{h}^+$ itt is önadjungált ✓

Mátrixelem számolási szabályok

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle \rightarrow \langle vac | a\, a \ldots a^+ a\, a^+ a^+ | vac \rangle = ?$$

$$\langle vac | \mu^+ \nu^- | vac \rangle \equiv 0$$

$$\langle vac | \mu^- \nu^+ | vac \rangle = \delta_{\mu\nu} \underbrace{\langle vac | vac \rangle}_{1}$$

komm.-nal elő-nagyítással (keltőink → eltüntetünk)

$$\delta_{\mu\nu} - \nu^+ \mu^-$$

$$\langle vac | \overbrace{\mu^- \nu^+}^{\text{(párosítás)}} | vac \rangle = \delta_{\mu\nu} \rightarrow \text{'átb.-ban } \sqcap \Rightarrow \delta$$

$$\langle \rho | \mu^+ \nu^- | \rho \rangle = \langle vac | \rho^- \mu^+ \nu^- \rho^+ | vac \rangle = \delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\rho}$$

$$(\delta_{\mu\rho^-}\mu^+\rho)(\delta_{\nu\rho}-\rho^+\nu^-)$$

<u>kontrakció = párosítás</u> : megszűnik egymást az operátorok, (mást nem tudnak csinálni!)

$$\langle \rho | \mu^+ \nu^- | \lambda \rangle = \langle vac | \rho^- \mu^+ \nu^- \lambda^+ | vac \rangle = \delta_{\rho\mu}\delta_{\nu\lambda}$$

- $\langle \rho | \mu^- \nu^+ | \lambda \rangle = \langle vac | \rho^- \mu^- \nu^+ \lambda^+ | vac \rangle$

melyiket fogja megenni μ^-? itt már nem triv.

párosítás

visszaver. az előzőre

$= \langle vac | \rho^- \underbrace{\mu^- \nu^+}_{\delta_{\mu\nu}-\nu^+\mu^-} \lambda^+ | vac \rangle =$

$= \delta_{\mu\nu}\langle vac | \rho^- \lambda^+ | vac \rangle - \langle vac | \rho^- \nu^+ \mu^- \lambda^+ | vac \rangle =$

$= \delta_{\mu\nu}\delta_{\rho\lambda} - \delta_{\rho\nu}\delta_{\mu\lambda}$

$\langle vac | \rho^- \mu^- \nu^+ \lambda^+ | vac \rangle =$

ahol baszottbé mennek, kell egy felcserélés → előjel

$= \delta_{\rho\mu}\delta_{\nu\lambda} - \delta_{\rho\nu}\delta_{\mu\lambda}$

⇒ Meg kell keresni az összes lehetséges párosítást, és az előjelet a felcserélések számából meg (a keresztezés a vonalak között $\Rightarrow (-1)^n$) ! — egyszerűsített Wick-tétel

$$\langle vac | \ldots \text{tetsz.} | vac \rangle = \sum_{\text{(párosítás)}} (-1)^p \langle vac | \ldots | vac \rangle \langle vac | \ldots | vac \rangle \ldots$$

↑ de ügyelnünk kell a keltő és eltüntető operátorok sorrendjére.

pl. $\delta_{\alpha\beta} = \langle vac | \alpha^- \beta^+ | vac \rangle$

pl. $\langle v | 1^- 2^- 3^- 3^+ 2^+ 1^+ | v \rangle = 1$

↑ 1. sorban keltők

$\langle v | 1^- 2^- 3^- 1^+ 2^+ 3^+ | v \rangle = (-1)^3 = -1$

$\langle v | \mu^- \nu^- \rho^- \lambda^+ \sigma^+ \tau^+ | vac \rangle = \delta_{\rho\lambda}\delta_{\nu\sigma}\delta_{\mu\tau} - \delta_{\rho\lambda}\delta_{\nu\tau}\delta_{\mu\sigma} + \ldots$

Ha nem a vákuumra hatunk

$$\langle \Psi_{HF} | \hat{A} | \Psi_{HF} \rangle$$

$$|\Psi_{HF}\rangle = a_N^+ \dots a_2^+ a_1^+ |vac\rangle$$

$$\langle \Psi_{HF}| = \langle vac| a_1 a_2 \dots a_N$$

$$\hat{A} = a_i^+ a_k$$

ha $i,k \neq 1,2$

ezek megcserélik egymást

$$\langle vac| a_1 a_2 \dots a_N a_i^+ a_k a_N^+ \dots a_2^+ a_1^+ |vac\rangle = n_i \delta_{ik}$$

k emelőkkel meg kell egyezzen

ha i nem volt lefoglalva akkor 0

$$= \langle vac| a_i a_k a_i^+ a_k a_k^+ a_i^+ |vac\rangle = 0, \; i \neq k$$

leegyszerűsítő hosszú "stringek"

$$\langle vac| a_i a_i^+ a_i a_i^+ |vac\rangle = 1, \quad i = k$$

$$\langle vac | a_1 a_2 \dots a_N \, a_i \, a_k^+ \, a_N^+ \dots a_1^+ | vac \rangle =$$

a_k^+: virtuális pályára tehető csak be $i \neq k$

$$= (1 - n_i)\,\delta_{ik}$$

$\equiv \bar{n}_i$ (lyuk betöltési száma) $\boxed{n_i + \bar{n}_i = 1}$

$|vac\rangle$-ha képzés csak $a_i a_k^+$ kontrakciókat értünk,

DE $|\Psi_{HF}\rangle$ esetén lehet $a_i^+ a_k$ -"- is (mert k-ba be lehet tölteni)

$$\underbrace{\langle \Psi_{HF} |}_{\langle vac | a_1 \dots a_N} \underbrace{a^+ a^+ a a a a}_{\text{"önmegsemmisítő"}} | \Psi_{HF} \rangle$$

$$\langle \Psi_{HF} | \overbrace{a^+ a^+ a a \, a^+ a}^{} | \Psi_{HF} \rangle$$

$| \Psi_{HF} \rangle$: $a_N^+ \dots a_1^+ | vac \rangle$ ← Fermi-vákuum

olyan ~~Slat~~ determináns, amiben N pálya be van tölte

⇓

Fermi-vákuumon mátrixelemeket ugyanúgy számolunk, de:

- lehet $\overbrace{a^+ a}$ kontrakció is

- kell, hogy virtuális ($\bar{n}$) vagy betöltött (n) sínt gerjesztünk

$$\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = \langle vac | \overbrace{a_1 \dots a_N \; a_N^+ \dots a_1^+} | vac \rangle = 1$$

$$\langle egyéb | \Psi_{HF} \rangle = 0$$

$\Rightarrow \Psi_{HF}$ is 1-re normált, mint a vákuum !

DE lehet belőle elbűvölni

$$|\Psi_{HF}\rangle \equiv |HF\rangle$$

3. óra

0) Ism.

$\langle vac | a^+ a | vac \rangle \rightarrow$ önmegsemm.

DE Fermi-vákuumra

$\langle HF | \overbrace{a^+ a}^{\rightarrow n \text{ (betöltött pálya)}} | HF \rangle$

$\overbrace{a\, a^+}^{\rightarrow 1-n = \bar{n}}$ //

} ilyenkor mindkét kontrakcióval számolni kell

pl.:

$\underbrace{\langle vac | \alpha^- \beta^- \gamma^-}_{\text{összvélet}} \mu^+ \nu^+ \sigma^- \lambda^- \gamma^+ \beta^+ \alpha^+ | vac \rangle$

összvélet: ez egy Fermi-vákuum

$\langle HF | \overbrace{\mu^+ \nu^+ \sigma^- \lambda^-}^{\text{ez így sokkal gyorsabb}} | HF \rangle = \delta_{\mu\lambda} n_\lambda \delta_{\nu\sigma} n_\sigma - \delta_{\mu\sigma} \delta_{\nu\lambda} n_\lambda n_\sigma$

Baj: Fermi-vákuumnál kell nézni a betöltést

⇓

1) e^--lyuk formalizmus

$b_i^+ = \begin{cases} a_i^+ & i: \text{üres} \;(\text{virt.}) \;(n_i = 0) \rightarrow e^- \text{-t kell} \\ a_i & i: \text{betölt.} \;(\text{occ.}) \;(n_i = 1) \rightarrow \text{lyukat kell} \end{cases}$

$b_i = \begin{cases} a_i & i: \text{virt.} \;(\text{nincs HF-ben}) \rightarrow e^- \text{-t tüntet el} \\ a_i^+ & i: \text{occ} \;(\text{van HF-ben}) \rightarrow \text{lyukat tüntet el} \end{cases}$

$$\langle HF | b_i^+ b_i | HF \rangle = \phi$$

ha i betöltött $\rightarrow$ $b_i^+ b_i = a_i a_i^+$ $\rightarrow$
nem $\parallel$ $\rightarrow$ $b_i^+ b_i = a_i^+ a_i$

$$\langle HF | b_i b_k^+ | HF \rangle = \delta_{ik}$$

$a_k^+ a_i$ occ

i \ k	occ	virt
occ	cs - cs	cs - m
virt	m - cs	m - m

cs - csonkuk
m - maradt

$$\left(b_i, b_k\right)_+ = \left(\begin{array}{c|c} \left(a_i^+, a_k^+\right)_\phi & \left(a_i^+, a_k\right)_\phi \\ \hline \left(a_i, a_k^+\right)_\phi & \left(a_i, a_k\right)_\phi \end{array}\right) = \phi$$

$$\left(b_i^+, b_k^+\right) = \phi$$

$$\left(b_i^+, b_k\right) = \left(\begin{array}{c|c} \left(a_i, a_k^+\right) = \delta_{ik} & \left(a_i, a_k\right) = 0 \\ \hline \left(a_i^+, a_k^+\right) = 0 & \left(a_i^+, a_k\right) = \delta_{ik} \end{array}\right) = \delta_{ik}$$

$\Rightarrow$ <u>kanonikus transzformáció</u>, (def. nevezet) mely megőrzi a kommutátor algebrát

ha az állapot és
az oper. nem ugyanazok ~~(ami~~ a
kívánt ~~(ami~~ kell/ elűnt.
operátorokkal van kifejezve)
akkor nem működik
az e⁻-lyuk form.!

2) I. Slater-szabály

def: $\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = S_{KL} = \delta_{KL}$

Bizt (1. kv. forma.)

$$\Phi_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \left[\varphi_{K1}(r_1) \varphi_{K2}(r_2) \ldots \varphi_{KN}(r_N) \right]$$

(permut.)

$$S_{KL} = \frac{1}{N!} \sum_{PQ} (-1)^{P+Q} \langle \hat{P} \varphi_{K1} \ldots \varphi_{K_N} | \hat{Q} \varphi_{L1} \ldots \varphi_{LN} \rangle =$$

$$= S_{KK} \delta_{KL}$$

↑ ha nem ~~egyező~~ sorokból a pályákból állna a 2 Slater-det.,
0 lenne a szorzat

$$S_{KK} = \frac{1}{N!} \sum_{PQ} (-1)^{P+Q} \langle \hat{P}\, \varphi_1(1) \dots \varphi_N(\mid \hat{Q}\, \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) \rangle =$$

ha $\hat{P} \neq \hat{Q}$ → az i. ésj. elektron nem

marad a pályáin mert kiosztva

a 2 Slaterben ⇒ amikor $\int d\tau_i$-t

számolnk, otthog. pályáink vannak ⇒ 0

$\hat{P} = \hat{Q}$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{P} \underbrace{\langle \hat{P}\varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) \mid \hat{P}\varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) \rangle}_{1} = \frac{N!}{N!} = 1$$

$N!$ (annyi permut. van)

$$\Rightarrow \underline{\underline{S_{KL} = \delta_{KL}}}$$

Bir. (2. kv. form.)

ez az egyetlen leh. kontrakció (fenti ènvelés miatt)

$$S_{KL} = (vac \mid a_{K1} \dots a_{KN} a^+_{L_N} \dots a^+_{L_1} \mid vac) = \delta_{KL}$$

3) $\sum_{i=1}^{N} h_i \Longleftrightarrow \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} a_\mu^+ a_\nu = \sum_i \varepsilon_i \psi_i^+ \psi_i^-$ (diag. bázis; $h_{ii} = \varepsilon_i$)

$$E_{\text{II}} = \langle \Psi | \sum_i h_i | \Psi \rangle =$$

elektronokra

$$\overset{\text{1.kv.}}{=} \frac{1}{N!} \sum_{PQ} (-1)^{P+Q} \langle \hat{P}\psi_1(1)\dots\psi_N(N) \Big| \sum_{n=1}^{N} \hat{h}_n \Big| \hat{Q}\psi_1(1)\dots\psi_N(N) \rangle =$$

~~permutáció~~ ugyanazt adják — mindegyik, melyik n van itt, mert más permutáció ugyanazt adják

$$= \frac{1}{N!} \sum_{PQ} (-1)^{P+Q} N \langle \hat{P}\psi_1\dots\psi_N | \hat{h}_1 \hat{Q}\psi_1(1)\dots\psi_N(N) \rangle =$$

csak 1 e^--ra ható h a Slater

$$= \frac{N}{N!} \sum_P \langle \hat{P}\psi_1\dots\psi_N | h_1 | \hat{P}\psi_1\dots\psi_N \rangle =$$

csak az egyik ψ-ben ható h_1

P és Q itt is meg kell egyezzen

$$= \frac{N}{N!(N-1)!} \sum_k \underbrace{\langle \psi_k(1) | \hat{h}_1 | \psi_k(1) \rangle}_{h_{kk} = \varepsilon_n} =$$

$$= \sum_{n=1}^{N} h_{kk}$$

!! Pauli-elvet kiépítettük a ψ_i-algebrába, ezért könnyelműen lesz a szóban.

Permutációkat be tudjuk vezetni a Slater-pályák helyett

$$E \overset{\text{2.kv.}}{=} \sum_i \varepsilon_i \underbrace{\langle \text{vac} | \psi_1^- \dots \psi_n^-}_{\langle HF|} \Big| \psi_i^+ \psi_i^- \Big| \underbrace{\psi_n^+ \dots \psi_1^+ | \text{vac} \rangle}_{|HF\rangle} = \sum_i^{occ} \varepsilon_i$$

~~nagy elvont, hogy ez~~

4) $E = \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$

pl.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1) \right)$$

1. ker.

$$E = \frac{1}{2} \Big[2 \langle \psi_1(1)\psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1)\psi_2(2) \rangle + \langle \psi_1(2)\psi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(2)\psi_2(1) \rangle$$

$$- 2 \langle \psi_1(1)\psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(2)\psi_2(1) \rangle - \langle \psi_1(2)\psi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1)\psi_2(2) \rangle \Big]$$

$$= [12|12] - [12|21]$$

1.e 2.e

---

2. ker.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} [ij|kl]\, i^+ j^+ l\, k^- \quad \text{(l. mukk dia)}$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} [ij|kl] \langle HF | i^+ j^+ l^- k^- | HF \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ij}^{occ} \left([ij|ij] - [ij|ji] \right) \rightarrow \text{ez tehat } i\text{-számra igaz!}$$

↑ ebben van a 2es faktor $(i=1, j=2 \;/\; i=2, j=1)$ → 2-ből

5) $E_{HF} = \underbrace{\langle HF|}_{\langle\Psi|} \hat{A} |HF\rangle$

$$\boxed{\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_{ij} h_{ij} \underbrace{\langle\Psi| a_i^+ a_j |\Psi\rangle}_{\delta_{ij} n_i} + \frac{1}{2}\sum_{ijkl} [ij|kl] \cdot \langle\Psi| a_i^+ a_j^+ a_l a_k |\Psi\rangle}$$

$n_i \delta_{ik}\delta_{jl} n_j - n_i n_j \delta_{il}\delta_{jk}$

$$= \sum_i n_i h_{ii} + \frac{1}{2}\sum_{ij} n_i n_j \underbrace{\left([ij|ij] - [ij|ji]\right)}_{\equiv\, \langle ij\|ij\rangle}$$

$= \sum_i^{occ}$

↑ antiszimm. integrál

Sűrűségmátrixok

1) $\hat{A} = \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \chi_\mu^+ \chi_\nu^-$

$$\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \underbrace{\langle\Psi| \chi_\mu^+ \chi_\nu^- |\Psi\rangle}_{P_{\nu\mu}:\ \text{elsőrendű sűrűségmátrix}} = \mathrm{Tr}\, \underline{\underline{A}}\,\underline{\underline{P}}$$

↙ ez akkor is igaz, ha χ és ψ más pályákon (lásd ősz) van érte.

a) Spec. $\Psi = |HF\rangle = \psi_1^+ \dots \psi_N^+ |vac\rangle$

χ : atomic orb. ?

$\psi_i = \sum_\mu c_{i\mu} \chi_\mu$ $\qquad \chi_\mu = \sum_i \underbrace{c_{i\mu}}_{= c_{\mu i}^+} \psi_i$ (minden bázis ortogonális)

$\underline{\Psi} = \underline{\underline{C}}\,\underline{\chi}$ $\qquad \underline{\chi} = \underline{\underline{C}}^{-1}\underline{\Psi} = \underline{\underline{C}}^+\underline{\Psi}$

↑ inverz hdgelt adj.

$P_{\nu\mu} = ?$

$P_{\nu\mu} = \langle HF | \chi_\mu^+ \chi_\nu^- | HF \rangle$

A kontrakciókat csak azonos bázisra vezethetjük le!

⇓

mielőtt át kell írni!

$P_{\nu\mu} = \sum_{ik} c_{i\mu}^* c_{k\nu} \langle HF | \overbrace{\psi_i^+ \psi_k^-}^{\delta_{ik} n_i} | HF \rangle$

$P_{\nu\mu} = \sum_i^{occ} c_{i\mu}^* c_{i\nu}$

b) Vegyes mol. és atompálya:

$$\left[\psi_i^+, \chi_\mu^+\right]_\oplus = \emptyset$$

↑ ez már "csúnya algebra"

$$\left[\psi_i^+, \chi_\mu^-\right] = \sum_\nu c_{i\nu} \underbrace{\left[\chi_\nu^+, \chi_\mu^-\right]}_{\delta_{\mu\nu}} = c_{i\mu}$$

$$\left[\psi_i^-, \chi_\mu^+\right] = c_{i\mu}^*$$

⇒ vegyes algebrában a kommutátorok nem δ-k

$$P_{\nu\mu} = \langle HF | \chi_\mu^+ \chi_\nu^- | HF \rangle = \langle vac | \psi_1^- \dots \psi_N^- \chi_\mu^+ \chi_\nu^- \psi_N^+ \dots \psi_1^+ | vac \rangle =$$

$$\left(c_{N\mu}^* \chi_\mu^+ \psi_N^-\right)\left(c_{N\nu} \psi_N^+ \chi_\nu^-\right)$$

↓ ezek 0-t adnak önmagukban ✓ (c-vel szorozva)

$$= c_{N\mu}^* c_{N\nu} + \langle vac | \psi_1^- \dots \psi_{N-1}^- \chi_\mu^+ \chi_\nu^- \psi_{N-1}^+ \dots \psi_1^+ | vac \rangle =$$

$$= c_{N\mu}^* c_{N\nu} + c_{N-1,\mu}^* c_{N-1,\nu} + \dots = \text{hasonló az eredmény}$$

$$= \sum_i^{occ} c_{i\mu}^* c_{i\nu}$$

$$P_{\nu\mu} = \underbrace{\langle \chi_\nu | \sum_i | \psi_i \rangle}_{c_{i\nu}^*} \overbrace{\langle \psi_j | \chi_\mu \rangle}^{c_{i\mu}} = \sum_i^{occ} c_{i\nu}^* c_{i\mu}$$

spec.: ortonormált bázis

c) $P_{ij} = \langle HF | \psi_j^+ \psi_i^- | HF \rangle = n_i \delta_{ij}$

$$\underline{\underline{P}} = \begin{pmatrix} \overbrace{1 \; 1 \; 1 \ldots}^{occ} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 0 \; 0 \; 0 \end{pmatrix}$$

$\uparrow$ betöltött pályákra vetít

$\underline{\underline{P}}^2 = \underline{\underline{P}}$

$$\hat{P} = \sum_i^{occ} |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

Slater

Hartree-Fock (1 det.) elsőrendű sűr. mátrixának tulajdonsága az idempotencia!

- ha több Slater-ra $\Rightarrow$ $\underline{\underline{P}}$ "idempotenciától való eltérése" méri a korrelációt

d) $P_{\nu\mu} = \langle HF | \chi_\mu^+ \chi_\nu^- | HF \rangle$

$$P_{\nu\mu}^* = \langle HF | \chi_\mu^+ \chi_\nu^- | HF \rangle^* = \langle HF | \chi_\nu^+ \chi_\mu^- | HF \rangle = P_{\mu\nu}$$

$\Rightarrow$ $\boxed{\underline{\underline{P}} \text{ hermitikus}}$

N operátor

e) $\boxed{\mathrm{Tr}\, P = \sum_\mu P_{\mu\mu} = \sum_\mu \langle HF | \chi_\mu^+ \chi_\mu^- | HF \rangle = N}$

n_μ (μ pálya betöltöttsége)

$$\left[\hat{F}, \hat{\rho}\right] = \emptyset \qquad \text{HF}$$

$\hat{F}$ Fock-operátor $\longrightarrow F = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \ldots & 0 \\ 0 & \varepsilon_N \ldots \end{pmatrix}$

$\Rightarrow$ 3 fontos tul. a HF sajátsor. sűrűségmátrixnak:

- idempotens
- hermitikus
- kommutál a Fock-op.-al

k) Miért hívják sűrűségmátrixnak?

$$\rho(r) = \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle \Psi_i(r_i) | \delta(r - r_i) | \Psi_i(r_i) \rangle =$$

(molekulapálya)

$$= \sum_i^N \Psi_i^*(r)\, \Psi_i(r) \overset{\text{atompálya}}{=} \sum_{\mu\nu} \underbrace{\sum_{i=1}^{N} c_{i\mu}^* c_{i\nu}}_{P_{\nu\mu}} \chi_\mu^*(r)\, \chi_\nu(r)$$

$$\rho(r, r') = \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu}\, \chi_\mu(r)\, \chi_\nu(r')$$

↑ elsőrendű redukált sűrűségmátrix

↑ elsőrendű fokozatos sűrűségmátrix

→ LCAO reprezentáció

$$\underline{\underline{\rho}} = \begin{pmatrix} n_1 & & 0 \\ & n_2 & \\ & & \ddots \\ 0 & & n_M \end{pmatrix}$$

Def: azt a bázist, ahol az elsőrendű sűrűségmátrix diagonális, természetes bázisnak hívjuk

(pl. HF → HF bázis
ált.)

Tétel: $0 \le n_\mu \le 1$

$$n_\mu = \underbrace{\langle \Psi | a_\mu^+}_{\langle \Phi_{N-1} |} \underbrace{| a_\mu | \Psi_N \rangle}_{| \Phi_{N-1} \rangle} \geq 0$$

(kölcsönzött önmagával)

↑ milyen állapot, $N-1$ e⁻-os

$$\bar{n}_\mu = \underbrace{\langle \Psi | a_\mu}_{\langle \Phi_{N+1} |} \underbrace{a_\mu^+ | \Psi \rangle}_{| \Phi_{N+1} \rangle} \geq 0$$

← lyuk sűrűségmátrix

$$\underbrace{n_\mu + \bar{n}_\mu}_{\text{2 nemnegatív szám}} = \langle \Psi | \underbrace{a_\mu^+ a_\mu + a_\mu^+ a_\mu}_{1} | \Psi \rangle = 1$$

$$\Downarrow$$

$$n_\mu \le 1 \quad \blacksquare$$

korreláció olyan, mint a kölcsönhatás

HF értelemben vett Fermi-szint körüli pályák adják a lényeges járulékot a korrelációhoz

X. 21. 4. óra

a) ism.:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \underbrace{\langle a_\mu^+ a_\nu \rangle}_{P_{\nu\mu}} = \mathrm{Tr}\, A \cdot P$$

HF eset → $0 \le n \le 1$, ...

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{i\mu}^* c_{i\nu}$$

ψ_i ↑ mol. pályák $= \sum_\mu c_{i\mu} \chi_\mu$ ↑ bázisfv.-ek

1) másodrendű sűrűségmátrix (Γ):

def.:

a) $$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \underbrace{\langle a_\mu^+ a_\nu^+ a_\sigma a_\lambda \rangle}_{\equiv \Gamma_{\lambda\sigma,\mu\nu}} =$$

$\mu\nu$ → I, $\lambda\sigma$ → K; kijelölés

↑ 2. rendű sűr. mátrix

$$= \frac{1}{2} \sum_{IK} [I|K] \Gamma_{KI}$$

↑ ilyen jelöléssel ez is trace

b) $\Gamma^{HF}_{\lambda\sigma\mu\nu} = \langle HF | \chi^+_\mu \chi^+_\nu \chi^-_\sigma \chi^-_\lambda | HF \rangle =$

$$= \sum_{ijkl} c_{i\mu} c_{j\nu} c^*_{k\sigma} c^*_{l\lambda} \langle HF | \psi^+_i \psi^+_j \psi^-_k \psi^-_l | HF \rangle$$

$$= \sum_{ij} c_{i\mu} c_{j\nu} \left(c^*_{j\sigma} c^*_{i\lambda} - c^*_{i\sigma} \cdot c^*_{j\lambda} \right) n_i n_j$$

$$= \underbrace{\left(\sum_i^{occ} c_{i\mu} c^*_{i\lambda} \right)}_{P_{\lambda\mu}} \sum_j^{occ} c_{j\nu} c^*_{j\sigma} - \sum_i^{occ} c_{i\mu} c^*_{i\sigma} \sum_j^{occ} c_{j\nu} c^*_{j\lambda} =$$

$$= \boxed{\Gamma^{HF}_{\lambda\sigma\mu\nu} = P_{\lambda\mu} P_{\sigma\nu} - P_{\sigma\mu} P_{\lambda\nu} \equiv P \wedge P}$$

! HF módszerben spec.-an kifejthető az elsőrendű sűr.mtx.-al !

→ de láthatóan nem fejthető ki!

$(\Gamma - P \wedge P)$ méri a korrelációt → HF-ban nincs korreláció

(főtag Slater-ek, 1 Slater, ↙ átlagtérelmélet)

nincs korr.

c) szimmetriák:

$$\Gamma_{\lambda\sigma,\mu\nu} = \langle \Psi | \underbrace{\mu^+ \nu^+}_{\ominus} \; \underbrace{\sigma^- \lambda^-}_{\ominus} | \Psi \rangle = \Gamma_{\sigma\lambda,\nu\mu} = -\Gamma_{\sigma\lambda,\mu\nu} = -\Gamma_{\lambda\sigma,\nu\mu}$$

⇒ 8 szimmetriája van

d) $\underline{\underline{\mathrm{Tr}\,\Gamma}} = \sum_{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu,\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} \langle \mu^+ \nu^+ \nu^- \mu^- \rangle =$

$$= \sum_{\mu\nu} n_\mu n_\nu - \sum_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu} n_\mu n_\nu =$$

$n_\mu^2 = n_\mu \quad (n_\mu = 0,1)$

$$= \underbrace{\sum_\mu n_\mu}_{N} \underbrace{\sum_\nu n_\nu}_{N} - \sum_\mu n_\mu^2 = N^2 - N = 2\cdot\binom{N}{2}$$

2) p-edrendű sűr. mátrix (belátható):

$$\frac{1}{p!} \sum C \ldots | \ldots] \underbrace{\langle \quad \rangle}_{n^p}$$

$$\mathrm{Tr}\,\Gamma^p = p! \binom{N}{p}$$

3) $\Rightarrow$ letsz. 1 e^- sp. kifejthető az 1. rendű sűr. sp.-al

2 e^- — " — a 2. — " —

$$\hat{H} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}\, a_\mu^+ a_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma]\, a_\mu^+ a_\nu^+ a_\sigma a_\lambda$$

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma]\, \Gamma_{\lambda\sigma,\mu\nu}$$

$\Gamma_{\lambda\mu,\sigma\nu} = P_{\lambda\mu} P_{\sigma\nu} - P_{\sigma\mu} P_{\lambda\nu}$

" integrál vesérelh en. formula " $\leftarrow$ adott integrálhoz $\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}$ ~~μ sincselben a ν az λ helyen~~ 36 párunk ki $PP - PP \to 0$

$$= \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] P_{\lambda\mu} P_{\sigma\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] P_{\sigma\mu} P_{\lambda\nu} =$$

$$= \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \underbrace{\left([\mu\nu|\lambda\sigma] - [\mu\nu|\sigma\lambda] \right)}_{[\mu\nu||\lambda\sigma]} P_{\lambda\mu} P_{\sigma\nu} \equiv$$

↑ spinsegmtx. szerinti képlet → spinsegmtx adott elemeken számolom ki az integrált

$$\equiv \boxed{\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) P_{\nu\mu}} = \textcircled{*}$$

ahol $F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [\mu\nu||\lambda\sigma]$ Fock-energia

$$\textcircled{*} = \frac{1}{2} \sum_{i}^{occ} (h_{ii} + \varepsilon_i)$$

↖ 2x számolom az $e^- - e^-$ taszítást, ha kölcsönegyen

↑ 0 e^- taszítás ~~energia~~

Fock-mátrix s.é.-e

↓ mekkora taszítást érz a tőlli e^- átlagos tektől

a kettő átlaga kell ✓

(HF köz. = átlagtér köz.)

4) Véges bázis:

$$\hat{P}_M = \sum_{i=1}^{M} |i\rangle\langle i|$$

1e. op. vetítése a bázisra

$$\hat{H}' = \hat{P}_M \hat{H} \hat{P}_M = \sum_{ik=1}^{M} |i\rangle\langle i|\hat{H}|k\rangle\langle k| = \sum_{ik=1}^{M} H_{ik}|i\rangle\langle k|$$

H_{ik}

$$\Updownarrow \quad \sum_{ik}^{M} H_{ik}\, a_i^+ a_k$$

(másodkvantált Hamilton-op.

$\Updownarrow$

véges bázisú Ham.-op.)

DE véges bázisban nem lehet elvileg a kv. mechanikát reprezentálni, mis:

$$\langle\psi|[\hat{r},\hat{p}]|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i} N \not\equiv$$

$$\hat{p} = \sum_{\mu\nu} p_{\mu\nu}\, a_\mu^+ a_\nu$$

$$\hat{q} = \sum_{\mu\nu} q_{\mu\nu}\, a_\mu^+ a_\nu$$

$$\sum_{\mu\nu}\sum_{\lambda}\left(p_{\mu\lambda} q_{\lambda\nu} - q_{\mu\lambda} p_{\lambda\mu}\right) = P_{\nu\mu} = \frac{\hbar}{i} N$$

$$\delta_{\mu\nu}\frac{\hbar}{i}$$

$$[\underline{\underline{p}}, \underline{\underline{q}}] = \underline{\underline{I}}\frac{\hbar}{i}$$ lehet legyen, DE véges bázison:

$$\mathrm{Tr}\left(\hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q}\right) = \frac{\hbar}{i}\,\mathrm{Tr}\,1$$

végs bázisban $\rightarrow$ $0 = \infty$

$$\mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{B}) = \mathrm{Tr}(\hat{B}\hat{A})$$

$$p = \dot{q} = \frac{\hbar}{i}\left[q, \hat{H}\right]$$

$\Rightarrow$ már | ismerjük a kezdő / elb. p.-okat
kell tudjuk írni a többi operátort velük
ki -"- számolni a mátrixelemeket (kontrakciós tétel, sűr. p.)

DFMT

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$\sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}\, a^+_\mu a_\nu |\Psi\rangle + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma]\, a^+_\mu a^+_\nu a_\sigma a_\lambda |\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Big/ a^+_i a_k$$

$$/\langle\Psi|.$$

$$\sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \langle\Psi| a^+_i a_k \underbrace{a^+_\mu a_\nu}_{\delta_{k\mu} - a^+_\mu a_k} |\Psi\rangle + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \langle\Psi| a^+_i a^+_k a^+_\mu a_\nu a^+_\sigma a_\lambda |\Psi\rangle =$$

$$= E \underbrace{\langle\Psi| a^+_i a_k |\Psi\rangle}_{P_{ki}}$$

3. redű sűr. mátrix

$$\delta_{k\mu} P_{\nu i} - \Gamma_{\nu k i \mu}$$

⇓

kaptunk egy lépteket, ~~ami~~ összeköti az 1., 2. és 3. rendű sűrűségmátrixokat ~~[illegible]~~!

$= 1 - CSE$ (1. rendű kontrahált Schrödinger-egyenlet)

#/. $a_i^+ a_k \cdot a_j^+ a_l$ $\longrightarrow$ 2-CSE

$/<4/\#$.

⋮

⇓

~~ha tudnánk az összefüggéseket a sűrűségmátrixok között,~~
~~akkor vissza lehetne vezetni 6 indexes~~
ha pl a magasabb rendű sűrűségmátrixok közötti összefüggést kódoltjuk (ezek jobban közelíthetőek, mint az 1-CSE-ben P és P kapcsolata), vissza tudjuk vezetni a 2. rendű sűrűség mátrixot

↓

DMFT
density matrix func. theory ← egzakt összefüggés ismeretében jobb módszer lenni

Térbeli pályák

spinpálya: ~~olyan hely~~ ~~ss~~ , hogy vagy α vagy β spinű e^- kerülhet rá

térbeli pálya: α és β spinű e^- is kerülhet rá

↑↓

$$\Psi_{HF} = a_N^+ \dots a_3^+ a_2^+ a_1^+ |vac\rangle =$$

$$= a_{\frac{N}{2}\beta}^+ \dots a_{2\beta}^+ a_{2\alpha}^+ a_{1\beta}^+ a_{1\alpha}^+ |vac\rangle$$

$$\mu = m\sigma = \begin{cases} m\alpha \\ m\beta \end{cases}$$

$$\left[a_\mu^+, a_\nu\right]_+ = \delta_{\mu\nu}$$

$$\left[a_{m\sigma_1}^+, a_{n\sigma_2}\right]_+ = \delta_{mn}\delta_{\sigma_1\sigma_2}$$

↖ fermionok

$$\sum_{\mu=1}^{M} = \sum_{m=1}^{M/2} \sum_{\sigma_m=1}^{2}$$

$$\langle A \rangle = \sum_{\mu\nu} \underbrace{A_{\mu\nu}}_{\langle\mu|\hat{A}|\nu\rangle} \cdot P_{\nu\mu} = \sum_{mn} \sum_{\sigma_m \sigma_n} \underbrace{\langle {}^{\sigma_m}_{m} | \hat{A} | {}^{\sigma_n}_{n} \rangle}\, P_{nm}^{\sigma_n \sigma_m} =$$

ha $\hat{A}$-ban nincs spinfüggő rész ↳ $\langle m|\hat{A}|n\rangle \underbrace{\langle\sigma_m|\sigma_n\rangle}_{\delta_{mn}}$

$$= \sum_{mn} A_{mn} \left(\sum_\sigma P_{nm}^{\sigma\sigma} \right) \rightarrow \text{térbeli sűrűségmátrix}$$

$$\Rightarrow \sum_\sigma P_{nm}^{\sigma\sigma} = P_{nm}^{\alpha} + P_{nm}^{\beta} = P_{nm}$$ Ubeli számsegge.

$$\langle A \rangle = \sum_{mn}^{M/2} A_{mn} P_{nm}$$

---

s.m. redukált alak

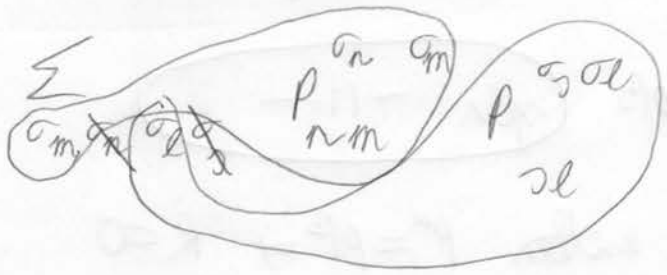
$$E = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} P_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} [\mu\lambda | \nu\sigma] - \quad \leftarrow E_C \text{ (Coulomb)}$$

$$E^1 = \sum_{mn} h_{mn} P_{nm}$$ ~~$\frac{1}{2} \sum P P [\mu\lambda|\sigma\nu]$~~

$$- \frac{1}{2} \sum P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} [\mu\lambda|\sigma\nu] = E^1 + E_C + E_X$$

$\leftarrow E_X$ (kicser.)

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{mnls}$$



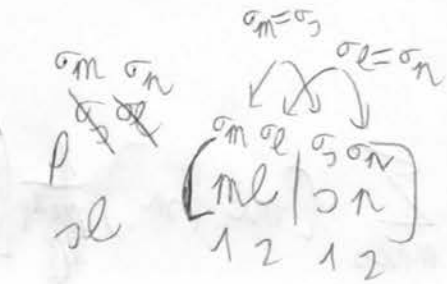
$\sigma_m = \sigma_n$ $\sigma_l = \sigma_s$

$$\left[\begin{matrix} \sigma_m & \sigma_l \\ m & l \\ 1 & 2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \sigma_n & \sigma_s \\ n & s \\ 1 & 2 \end{matrix} \right] =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{mnls} P_{nm} P_{sl} [ml|ns]$$

↑ itt már csak Ubeli pályákon összegünk

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{mnls} \sum_{\sigma_m \sigma_n} P_{nm}^{\sigma_n \sigma_m} P_{sl}^{\sigma_m \sigma_n} [ml|sn]$$



$$= -\frac{1}{2} \sum_{mnls} \sum_{\sigma_m \sigma_n} P^{\sigma_n \sigma_m}_{nm} P^{\sigma_m \sigma_n}_{sl} \left[ml|sn\right] = \textcircled{X}$$

$$P_{\mu\nu} = P^{\sigma_m \sigma_n}_{mn} = \langle \Psi | a^{+}_{m\sigma_m} a_{n\sigma_n} | \Psi \rangle$$

$P^{\alpha\alpha}$ $P^{\beta\beta}$ ~~$P^{\alpha\beta}$~~ $\sigma_m = \sigma_n$ lehet csak!

$$\textcircled{X} = \frac{1}{2} \sum_{mnls} \underbrace{\sum_{\sigma} P^{\sigma}_{nm} P^{\sigma}_{sl}}_{P^{\alpha}_{nm} P^{\alpha}_{sl} + P^{\beta}_{nm} P^{\beta}_{sl}} \left(ml|sn\right] = E_X$$

$P = P^{\alpha} + P^{\beta}$ teheli szimmetrikus

$R = P^{\alpha} - P^{\beta}$ spin -11-

! zárt héjú esetben $P^{\alpha} = P^{\beta} \Rightarrow R = 0$

zárt. esetben: $\frac{P+R}{2} = P^{\alpha}$

$\frac{P-R}{2} = P^{\beta}$

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{mnls} \left[ml|sn\right] \frac{1}{4} \left[(P+R)_{nm} (P+R)_{sl} + (P-R)_{nm} (P-R)_{sl} \right]$$

ha $R=0$ (zárt héj)

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{mnls} (ml|sn)\, P_{nm}\, P_{sl}$$

$$\boxed{E_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{mnls} \left((ml|ns) - \frac{1}{2} (ml|sn) \right) P_{nm}\, P_{sl}}$$

↑ a kicser. energia térbeli pályákkal kap egy felés faktort, mert csak azonos spinek között lép fel!

HF

$F_{mn} = h_{mn} + \sum_{ls} P_{ls} \left[(\dots) - \frac{1}{2} \dots \right]$ belátható

↑ Fock-energia

5. óra

XI. 4.

Térbeli pályák (folyt.)

$\mu = m\sigma$ (↓ α β)

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}\, a^+_\mu a_\nu = \sum_{mn} \sum_{\sigma_m \sigma_n} \underbrace{\langle {}^{\sigma_m}_{m} | \hat{h} | {}^{\sigma_n}_{n} \rangle}_{\langle m|\hat{h}|n\rangle \langle \sigma_m|\sigma_n\rangle} a^+_{m\sigma_m} a_{n\sigma_n}$$

$\langle \sigma_m|\sigma_n\rangle = \delta_{mn}$

$$H^{(1)} = \sum_{mn} h_{mn} \underbrace{\sum_\sigma a^+_{m\sigma} a_{n\sigma}}_{E_{mn}}$$

← $\frac{1}{4}$ arányi integrált kell kiszámolni

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] a^+_\mu a^+_\nu a_\sigma a_\lambda = \frac{1}{2} \sum_{mnls} \sum_{\sigma_n \dots \sigma_s} [m_{\sigma_m} n_{\sigma_n} | l_{\sigma_l} s_{\sigma_s}] \cdot$$

$$[12|12]$$

$$\cdot a^+_{m\sigma_m} a^+_{n\sigma_n} a_{s\sigma_s} a_{l\sigma_l} = \frac{1}{2} \sum_{mnls} [mn|ls] \sum_{\sigma\sigma'} a^+_{m\sigma} a^+_{n\sigma'} a_{s\sigma'} a_{l\sigma}$$

↙

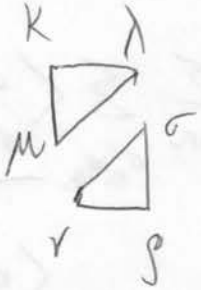
- spin formalizmus explicit benne van a másodkvantált formalizmusban, nem lehet elhagyni a spin indexeket !
- ~~Hogy~~ Egyszerűbb a programozás térbeli pályákon (kevesebb az integrál), de több az index

pl.

$$\sum_{\mu\nu\lambda\sigma k\rho} [\mu\nu|\lambda\sigma][\lambda\sigma|k\rho][k\rho|\mu\nu] = \sum_{mnls kr} 4 (mn|ls)(ls|kr)(kr|mn)$$

↓ ↙ nem lesz 6 db ~~fajtás~~ spinindex δ-k miatt

↑ 2 db fajtás spinindex miatt



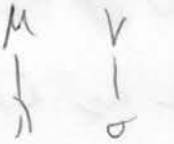
minden (mind 2^t) spint meg lehet cserélni ($+\frac{1}{2} \to -\frac{1}{2}$)

← $\boxed{\text{spinfaktor} = 2^t}$, ahol

t a fajtás spinek (spindiagr.-on fajtás fagrafok száma)

pl.

$$\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma](\lambda\sigma|\mu\nu] \rightarrow (1\times)$$



$\ell = 2$

$$\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma](\mu\nu|\sigma\lambda]$$

$\ell = 1$ (2×)

→ kicserélődésnél csak 1 ~~fajta~~ spin van!

↓

ezért van 2× annyi kicser. és Coulomb körös

$$H^{(2)} \sim \sum (k\,n|l\,s] \sum_{\sigma} a^{+} \ldots$$

$$\iint m(1)\, n(2) \frac{1}{V_{12}} l(1)\, s(2)$$ → ~~sok~~ integrált kell elvégezni!

$$H = \sum_{mn} h_{mn} \sum a^{+}_{m\sigma} a_{n\sigma} + H^{(2)}$$

Mit csináljunk?

↓

- Hückel - modell → (2) (nem-kk.)

- Hubbard-módszer → onsite tasítás: akkor esnek figyelembe az integrált, ha azonosak az indexek

PPP-módszer
elsőszomszéd-tasítás

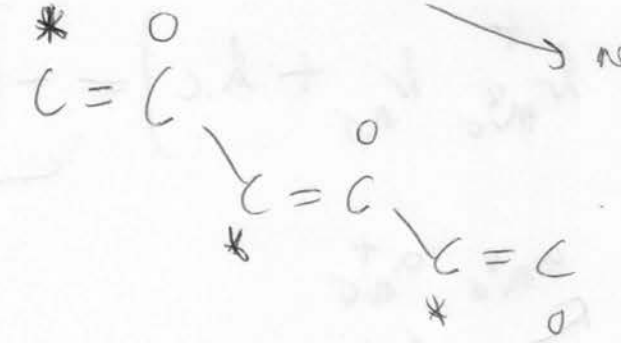
$[mn|ls]$
1 2 1 2

$m=l$
$n=s$ kell legyen (akkor van csak átfedés/kölcsönhatás)

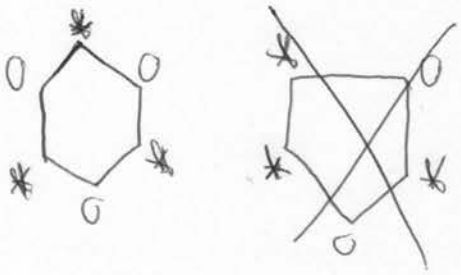
CNDO (complete neglect of diff. overlap.)

$tr\ e^- - lyuk$ szimmetria

- "alternáló" szénhidrogénekre igaz



→ nem a kötésekre vonatkozik, hanem hogy * O nem kerülhet egymás mellé



- 1. szomszéd kh. → ~~csak~~ O és * közötti van kh.!
- nincs onsite energia (diag. elem)

$a^+, a \rightarrow b^+, b$

$b^+ = a \qquad b = a^+$

$$H^e = \sum_{mn} \beta_{mn} \sum_{\sigma} a^+_{m\sigma} a_{n\sigma} \qquad \beta = \begin{pmatrix} 0 & \beta & & \\ \beta & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{pmatrix}$$

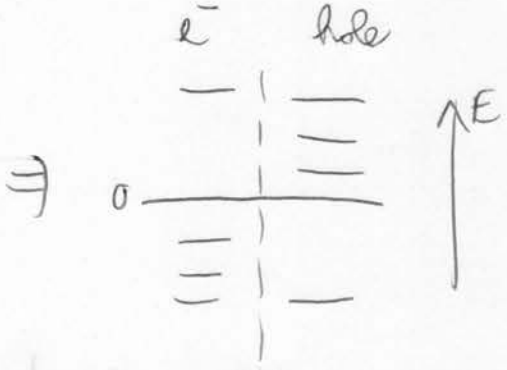
$$= \sum_{m}^{(O)} \sum_{n}^{(*)} \beta_{mn^*} \sum_{\sigma} a^+_{m\sigma} a_{n^*\sigma} + \sum_{n}^{*} \sum_{m}^{O} \beta_{n^* m} \sum_{\sigma} a^+_{n^*\sigma} a_{m\sigma}$$

$$= \sum_{m}^{(o)} \sum_{n}^{(*)} \beta_{mn^*} \left(\sum_{\sigma} a^{+}_{m^*\sigma} a_{n\sigma} + h.c. \right)$$

$$\boxed{H^{h} = \sum_{m}^{(o)} \sum_{n}^{*} \beta_{mn^*} \left(\sum_{\sigma} h^{+}_{m^*\sigma} h_{n\sigma} + h.c \right) = -H^{e}}$$

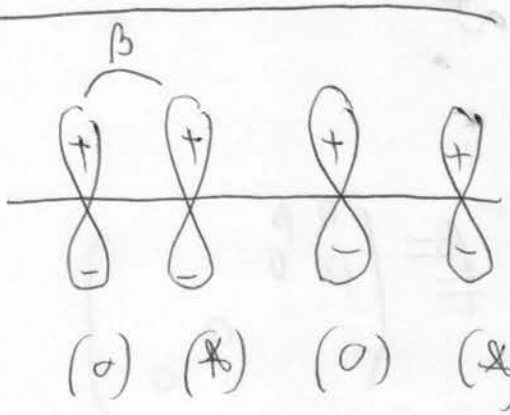
$a_{m^*\sigma}$ $a^{+}_{n\sigma}$

$\ominus$



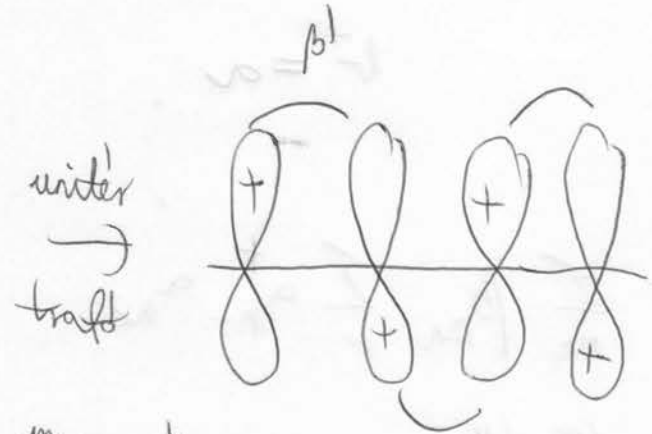
tükr.

Trükk: Bárisztrafó



↓

ez volt a bázis



visitér → trafó

megcserélem a *-ok elhelyét

$$H^e = \sum \beta'_{mn} \sum_\sigma c^+_n c$$

$\beta' = -\beta$, mert $\int (m|h|n)$

↑

Egyik pálya elsőjét megváltoztattuk

most

$$H^e = H^h$$

⇓

tükrözünk az $1\,e^-$ spektrum a Fermi-energiára

[valódi sz. → vannak más mátrixelemek is

↓

e=lyuk szimm. csak "kvázi szimm." (kvázi szimm. a spektrum)]

Ab initio: Hartree-Fock közelítés

$e^- - e^-$ taszítást átlagosan vesszük figyelembe!

$$\hat{H} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}\, \mu^+ \nu^- + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma)\, \mu^+ \nu^+ \sigma^- \lambda^-$$

$\leftarrow$ ezt csináltuk

$$\langle \mu^+ \nu^+ \sigma^- \lambda^- \rangle = \Gamma^{HF}_{\lambda\sigma,\mu\nu} = \rho_{\mu\lambda}\rho_{\nu\sigma} - \rho_{\mu\sigma}\rho_{\nu\lambda}$$

Ezekben $\rightarrow$ "csatig" átlagoltunk

$$\hat{F} = \sum_{\mu\nu} F_{\mu\nu}\, \mu^+ \nu^- \rightarrow \text{általános 1 rangú } (1e^-) \text{ operátor}$$

$\downarrow$

ilyet akarunk csinálni!

$\uparrow$ félig átlagolás

$$\{\mu^+ \nu^+ \sigma^- \lambda^-\} = \mu^+ \lambda^- \rho_{\nu\sigma} - \mu^+ \sigma^- \rho_{\nu\lambda} + \rho_{\mu\lambda}\, \nu^+ \sigma^- - \rho_{\mu\sigma}\, \nu^+ \lambda^-$$

vissza:

$$\langle H \rangle = \hat{F} = \sum_{\mu\nu} \underbrace{\left[h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right]}_{\text{Fock-mátrix}} \mu^+ \nu^-$$

Variációszámítás

$$\delta \left[\langle \Psi | H | \Psi \rangle + E(1 - \langle \Psi | \Psi \rangle) \right] = 0$$

$$\langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle = 0 \qquad \langle \delta\Psi | \Psi \rangle = 0$$

$$\langle \delta\Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = 0$$

Hartree-Fock → 1 db. Ψ függvényben variálok

$$\Psi = \psi_1^+ \psi_2^+ \dots \psi_N^+ |vac\rangle = |HF\rangle$$

$$\Psi + \delta\Psi = (\psi_1^+ + \delta\psi_1^+)(\psi_2^+ + \delta\psi_2^+) \dots (\psi_N^+ + \delta\psi_N^+) |vac\rangle =$$

$$= \Psi + \sum_{i=1}^{N} \psi_1^+ \dots \underbrace{\delta\psi_i^+}_{i} \dots \psi_N^+ + \mathcal{O}(\delta^2)$$

Lépés $\delta\psi_i^+ = ?$

$$\delta\psi_i^+ = \sum_k^{virt} \eta_{ik} \psi_k^+$$

← betöltött pályákra ψ_k^+ úgyis kiesik, mert 2x szerepelne $\Sigma\psi^+ \ldots \delta\psi^+ \ldots \psi^+$ -ban

η_{ik} lesz a var. paraméter

(ψ_i^+ még nem lehet, mert azt variáltuk)

$$\Downarrow$$

$$\delta\psi = \sum_{i=1}^{N} \sum_k^{virt} \eta_{ik} \psi_1^+ \psi_2^+ \ldots \underbrace{\psi_k^+}_{i} \ldots \psi_N^+ |vac\rangle =$$

$$= \sum_i^{occ} \sum_k^{virt} \eta_{ik} \psi_k^+ \psi_i^- |HF\rangle$$

$$\sum_i^{occ} \sum_k^{vac} \eta_{ik} \underbrace{\langle HF | \hat{H} \psi_k^+ \psi_i^- | HF \rangle}_{\phi} = \phi \quad \text{tetsz. } \eta\text{-ra}$$

ϕ

Brillouin-tétel (igazolt):

$$\langle HF | \hat{H} \psi_k^+ \psi_i^- | HF \rangle = \langle HF | \hat{H} | i \to k \rangle = \phi$$

1-szer gerjesztett konfigurációk nem hatnak közvetlenül a HF-függvényre !

(spinpálya jelölésben)

$\psi_k^+ \psi_i^-$ → ilyen kontrakció nincs, mert ez egy helyettesítés (k ≠ i)

ist occ

(k ≠ i)

$$\sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \langle HF | \mu^+ \nu^- k^+ i^- | HF \rangle +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \langle HF | \mu^+ \nu^+ \sigma^- \lambda^- k^+ i^- | HF \rangle$$

+ 3mdsik konto.

→ −1

$$= h_{ki} + \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{occ} [i\nu|k\nu] - \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{occ} [\mu i|k\mu] + \ldots = \emptyset$$

Br. ↓

$\Rightarrow$ antisimm. int. (Dirac kiss.)

$$\emptyset = h_{ik} + \sum_{\sigma}^{occ} [i\sigma \| k\sigma] = F_{ik}$$

Párés hiányzik, mert csak occ-ra szummázunk

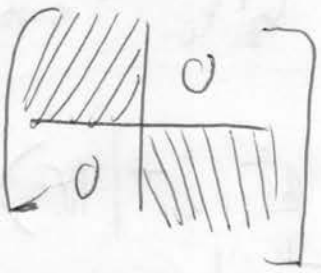
$\Downarrow$

a Fock mátrix mátrixeleme egy betöltött és ist. pálya között $\emptyset$

$$\boxed{F_{ik^*} = \emptyset}$$

Ill.: ezek a Hartree-Fock-egyenletek

↓

≡ MO eltűnően $F =$ 

⇓

a Fock-mátrix blokkdiagonális

⇒ $\langle \psi_i | \hat{F} | \psi_{k^*} \rangle = 0$

$\langle \psi_{k^*} | \hat{F} | \psi_i \rangle = 0$

$$\hat{F}\psi_i = \sum_j^{occ+virt.} \varepsilon_{ij} \psi_j$$

ha $j = occ \rightarrow$ ez 0

$$\Rightarrow \boxed{\hat{F}\psi_i = \sum_j^{occ} \varepsilon_{ij} \psi_j}$$

általános H-F. egyenletek

a betöltött pályára hatva a Fock-op.-al

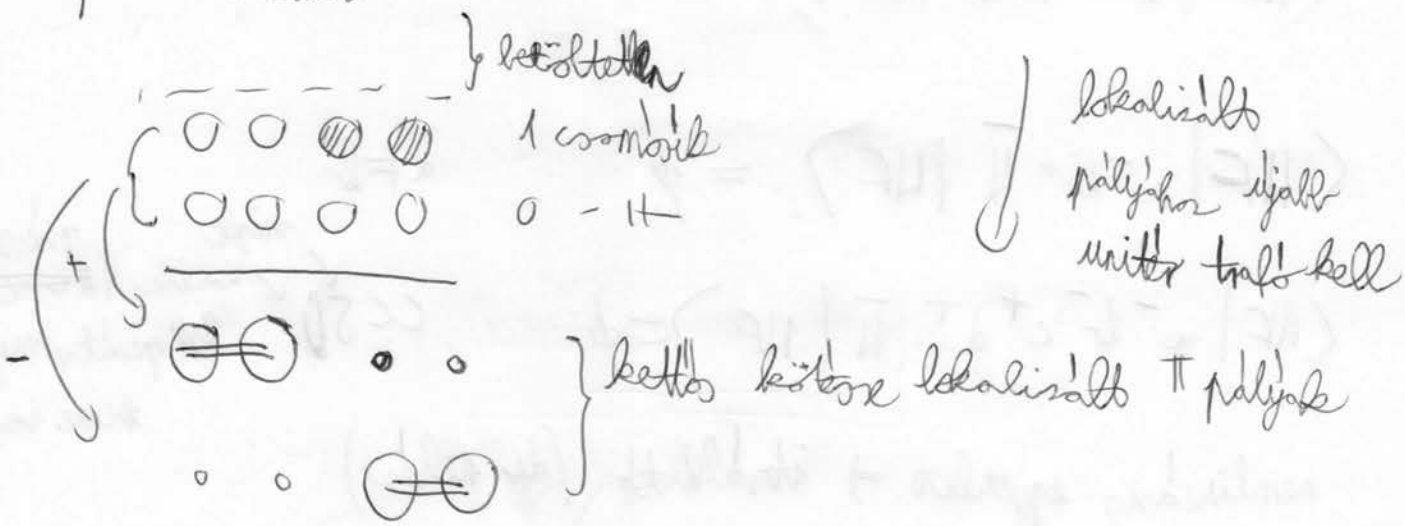
k -11- k lin. komb.-t kapjuk

⇒ a betöltött (occ) altér a Fock-op. invariáns altér

diagonalizált bázis → tudjuk $\hat{F}$ szimmetriáit (inverz szerint transzf.) ⇒

$$\boxed{F\psi_i = \varepsilon_{ii}\psi_i}$$ kanonikus HF egyenletek — delokalizáltak

pl. butadién



$$\hat{T} = \sum_{\mu r} t_{\mu r}\, \mu^+ \underline{r}^- + \sum_{\substack{\mu<r \\ \lambda<\sigma}} t_{\mu r,\lambda\sigma}\, \underbrace{\mu r}^{\text{virtuális}} \underline{\sigma}^- \underline{\lambda}^- + \dots$$

– betöltött

$$\Psi = e^{\hat{T}} |HF\rangle$$ (Fermi-vákuum) coupled-cluster

$\hat{T} = \hat{T}_A + \hat{T}_B$ vektorok összege → energia összeg lesz

$e^T = e^{T_A} \cdot e^{T_B}$ → szorzat lesz

exponenciális ✓

$e^T = 1 + T + \frac{1}{2} T^2 + \dots$

$H e^T |HF\rangle = E e^T |HF\rangle \;/\cdot e^{-T}$

$\underbrace{e^{-T} \cdot H \cdot e^T}_{\bar{H}\ \text{effektív ham.}} |HF\rangle = E|HF\rangle$ ← egzakt energia a sajátértéke $|HF\rangle$-en!

$$\langle HF | e^{-T} H e^{T} | HF \rangle = E$$

$$\langle HF | a^- b^+ \bar{H} | HF \rangle = \phi \qquad a \neq b$$

$$\langle HF | a^- b^- c^+ d^+ \bar{H} | HF \rangle = \phi \qquad CC5D$$

(single ↙ double ↙ 2 rész. ~~Be-E~~ generátor még benne van)

nemlineáris egyenlet ⇒ iterálható (de nehéz)

XI.11.

6. óra

Megjegyzések az eddigiekhez

alapfeltevés volt: 1 rész. hullámfv. bázison keltünk/tüntetünk el

↓

mi van, ha van relatív koordináta (2 rész. fv.)? → nem lehet molekulapályákkal/atompályákkal leírni ~~(legalábbis)~~

↓

van, amikor nem fogjuk másképp ~~tudni~~ formalizmust használni

~~$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \phi$~~

~~Variációs elv:~~

Variációs elv

1) $\delta \dfrac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \phi$

$$\frac{\langle \delta\Psi | H | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle \langle \delta\Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} = \phi$$

$$\frac{\langle \delta\Psi H | \Psi \rangle - E \langle \delta\Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0$$

$$\langle \delta\Psi | \underbrace{H - E}_{\text{variált energia}} | \Psi \rangle = 0$$

Tanultuk, hogy $E(\Psi) \geq E_0$ alapállapoti

DE nem tanultuk, hogy Ψ is tart Ψ_0-hoz

↑ variált hfv.

↓

2) Eckhart-egyenlőtlenség

ϕ ← variált hfv.

$$\phi = \sum_m c_m \Psi_m \qquad c_0^2 \geq 1 - \eta + \mathcal{O}(\eta^2)$$

$\langle \phi | \Psi_0 \rangle = c_0 = 1 - \eta/2$ → η mérni, milyen közel vagyunk az egzakt alapáll.-hoz

$$\eta = \langle \phi - \Psi_0 | \phi - \Psi_0 \rangle \geq 0$$

$$= 1 - 2\langle \phi | \Psi_0 \rangle + 1 = 2(1 - c_0)$$

$$\langle\Phi|H|\Phi\rangle = \mathcal{E} = \sum_{m=0}^{\infty} c_m^2 E_m$$

$\mathcal{E}$: próbaenergia

$$\mathcal{E} - E_0 = \sum_{m=1}^{\infty} c_m^2 (E_m - E_0) \geq \sum_{m=1}^{\infty} c_m^2 (E_1 - E_0)$$

$m=1$: $m=0$ kiesik

$E_0 = E_0 \cdot \sum_m c_m^2$, $\sum_m c_m^2 = 1$

$\sum_{m=1}^{\infty} c_m^2 = 1 - c_0^2 \approx \eta$

$$0 \leq \eta \leq \frac{\mathcal{E} - E_0}{E_1 - E_0}$$

ha $\mathcal{E} \to E_0$, akkor $\eta \to 0$

mi van, ha:

- $E_1 = E_0 \to m=2$ -től Σ-zunk
- $E_1 \approx E_0$ (kvázidegen.) → nagyon közel kell menni E_0-hoz
  ↳ igazából nem marad semmit az Eckhart-egyenl.

↓

Itt. lan a közelítő módszerekkel előfordulhat, hogy E jó, de Φ nemlik

pl. HF → spinszimmetria → ~~spinszimm.~~ → nő a flexibilitás
restricted HF — unrestr. HF (UHF)

⇒ Itt. lan igazán szimmetriára = szimm. dilemma

E jól, Φ nemlik

megoldás: helyes szimm.

projicionálás → szimm. tartó hfv. → variálunk
(variálás előtt)

↓

extended HF

3) Általánosítás: momentumok módszer

$(H-E)\Psi = \phi$

$\langle \ell | H-E | \Psi \rangle = 0$

$\ell_\mu \quad \mu = 1, 2, \ldots$

$m_\mu \equiv \langle \ell_\mu | H-E | \Psi \rangle = \phi$

μ. momentum

$m_\mu = \langle \ell_\mu | \hat{H}-E | \psi \rangle \neq 0$ → ezt is lehet variálni

↑ közelítő hfv.

$\langle bra | \neq | ket \rangle$

$F = \sum_\mu m_\mu^2 = \sum_\mu | \ell_\mu | H-E | \phi(a_1, a_2, \ldots a_n) \rangle |^2 \rightarrow$ minim.

$\frac{\partial F}{\partial a_i} = 0$ → funkcionált minimalizálunk

DE ha annyi momentumot választunk, ahány paraméterünk van ϕ-ben, akkor nem kell minimalizálni, elég megoldani az H egyenletet ℓ_μ-re

(ezt csináltuk múlt órán coupled cluster módszerben)

Miért jó ez?

- lehet, hogy $\langle \phi | H | \phi \rangle$ -t nehéz kiszámolni, $\langle \phi | H | \phi \rangle$ -t könnyű lehet

$$E = \langle e^{-T} H e^{T} \rangle$$

T csak gerj. tud $\rightarrow \langle e^{T^+} H e^{T} \rangle$

sok tag kiesik!

- vagy pl. $\langle r^5 \rangle$ → mag távoli részek is nagyobb súlyt kapnak

DE a variációs elv a magközeli részeket javítja (ez ad nagy en. járulékot), a többi "lötyög"

↓

ilyenkor nem jó $\langle \phi | H | \phi \rangle$

$$f_\mu = \frac{\partial f}{\partial b_\mu} \qquad f(b_1, b_2, \ldots)$$

$$\frac{\partial}{\partial b_\mu} \langle \phi | H - E | \phi \rangle = 0$$

4) Energiaképletek:

$H\Psi = E\Psi$

~~$\langle \Phi | H | \Psi \rangle =$~~

$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ → Rayleigh hányados → felső korlát, fizikai jelentés

$\langle \Phi | H | \Psi \rangle = E \langle \Phi | \Psi \rangle$

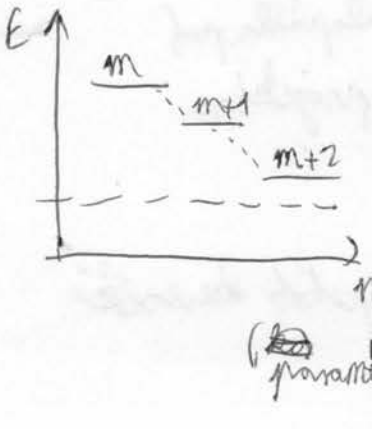
$E = \frac{\langle \Phi | H | \Psi \rangle}{\langle \Phi | \Psi \rangle}$ → ~~Hylleraas~~ transition formula

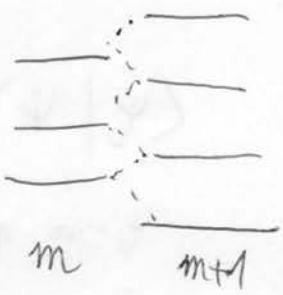
$H\Psi(x) = E\Psi(x)$ $\quad E = \frac{H\Psi(x)}{\Psi(x)}$ lokális energia

↙ ahol $\Psi(x) = 0$, ott $H\Psi(x)$-nek is 0-nak kell lennie

↓ ezt is lehet variálni, amíg konstans (E_0) nem lesz

5) McDonald-tétel (Hylleraas-Undheim-tétel)





paraméterek számával nő az energiaszintek száma is (miközben E_0 csökken)

pl. ~~ha~~ $m=2$-t megoldottam → $m=3$ most

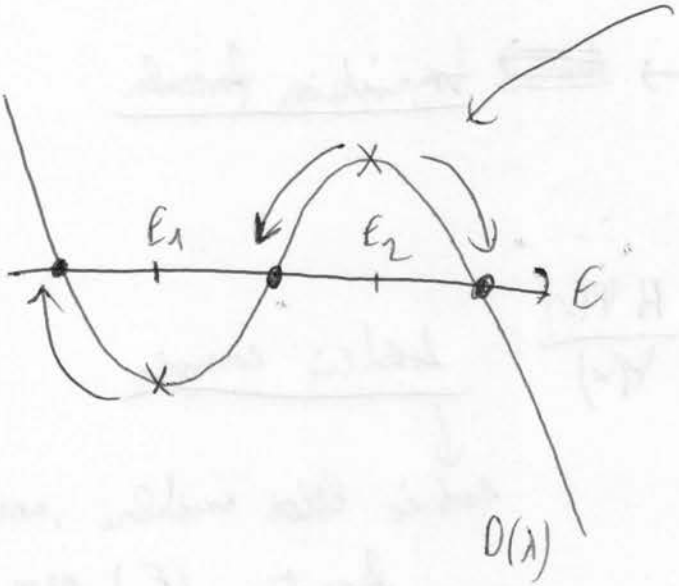
$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} E_1-\lambda & 0 & H_{13} \\ 0 & E_2-\lambda & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-\lambda \end{vmatrix}$$

↑ szekul. det.

$$D(E_1) = -H_{13}^2 \cdot (E_2-E_1) < 0$$

$$D(E_2) = -H_{23}^2 \cdot (E_1-E_2) > 0$$

} ezek nem lesznek már megoldásaik



gerjesztett → megjelent 2 állapot

6) Variációs elvgerjesztett állapotokra

$$H\Psi_0 = E_0\Psi_0$$

$$\delta \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$$

$$\hat{P} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$$ alapállapot projektora

$$\langle\Psi_0|\Psi\rangle = \phi$$

Ψ_0-ra merőleges állapotot keresek

$\Psi = (1-P)\,\phi$

$\uparrow$

ϕ tetsz.,

de $1-\hat{P}$ -vel kiveszem

belőle Ψ_0 irányú

részletet (Schmidt-féle ortogon.)

$$\left(\langle \Psi_0 | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | \phi \rangle - \underbrace{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}_{1} \langle \Psi_0 | \phi \rangle = 0 \right) \checkmark$$

$$\delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0$$

$\hookrightarrow$

$$\delta \frac{\langle \phi | (1-P)\, H\, (1-P) | \phi \rangle}{\langle (1-P)\,\phi | (1-P)^2 \phi \rangle} = 0$$

$(1-P)^2 = (1-P)$ (projektor)

$$\langle \phi | \phi \rangle - \langle \phi | P | \phi \rangle$$

$\Downarrow$ ... $PHP = \Psi_0 \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | = E_0 P$

$$\boxed{(H + E_0 P - PH - HP)\,\phi = E\,(1-P)\,\phi}$$

"Huzinaga-típusú egyenletek"

↳ pseudo-pot.: reprodukálja akarok egyenletet, de csak legyenek ortogonálisak a belső pályákra (amikkel most nem akarunk foglalkozni)

Intelligens pert. számítás

1) Ism.: (sima) pert. számítás

$H = H^0 + \lambda W = H(\lambda)$ ← csak arról van, hogy "ereszt" a számunkra, jelzi a rendeket

$$E = \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^\mu \cdot E^{(\mu)}$$

$$\psi = \sum_{\mu} \lambda^\mu \cdot \psi^{(\mu)} = \psi^0 + \lambda \psi^1 + \dots$$

$\psi^{(1)} = \psi^1$ ← nem hatvány, hanem sorindex

ha ψ^0 normált, ψ nem normált

↳ normálás:

$+ \langle \psi | \psi^0 \rangle = 1 \Rightarrow \underbrace{\langle \psi^1 | \psi^0 \rangle}_{0} \quad \underbrace{\langle \psi^2 | \psi^0 \rangle}_{0}$

intermediate normalization

csak tagonként 0-k (λ $\forall$ rendje el kell tűnjön tetsz. λ-ra)

⇓

a korrekciós tagok ortogonálisak ψ_0-ra

$H\psi = E\psi$

$$(H^0 + \lambda W)(\psi^0 + \lambda\psi^1 + \dots) = (E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 \dots)(\psi^0 + \lambda\psi^1 \dots)$$

0) $H^0\psi^0 = E^0\psi^0$ ✓

1) $H^0\psi^1 + W\psi^0 = E^0\psi^1 + E^1\psi^0$

2) $H^0\psi^2 + W\psi^1 = E^2\psi^0 + E^1\psi^1 + E^0\psi^2$

$\downarrow \langle\psi^0|$

$$\boxed{\langle\psi^0|\hat{W}|\psi^0\rangle = E^1}$$

$$\langle\psi^0|\hat{W}|\psi^1\rangle = E^2$$

$$\vdots$$

$$\langle\psi^0|\hat{W}|\psi^{n-1}\rangle = E^{(n)}$$

2) Hellmann - Feynmann tétel

$$H(R)\,\psi(R) = E(R)\,\psi(R) \quad / \frac{\partial}{\partial R}$$

$$\frac{\partial H}{\partial R}\psi + H\frac{\partial \psi}{\partial R} = \frac{\partial E}{\partial R}\psi + E\frac{\partial \psi}{\partial R} \quad / \langle\psi|$$

$$\langle\psi|\frac{\partial H}{\partial R}|\psi\rangle + \langle\psi|H|\frac{\partial \psi}{\partial R}\rangle = \frac{\partial E}{\partial R} + E\langle\psi|\frac{\partial \psi}{\partial R}\rangle$$

$$= E\langle\psi|$$

(csak első deriváltra igaz)

- Baj: Közelítő hull.-ra ez nem igaz! ($\langle\psi|H \neq E\langle\psi|$)
- Elvi-jelentőség: tfh. R = magkoord.

$\frac{\partial E}{\partial R}$ = erő (mag-e^-) → elég lenne a pot. deriváltját ismerni

- ez várható értéket számolni

$$\hat{V} = -\sum_{ia} \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$$

$\psi^* \cdot \psi$ → $\int \rho(r)\, dV$ (töltéssűrűség · erő)

– mire jó most ez? (pert. számítás)

$H(\lambda) = H^0 + \lambda W$

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} = W$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = E^1 + (2\lambda E_2) + \dots$$

$$\left.\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right|_{\lambda=0} = E^1$$

$$E^1 = \langle \psi^0 | \hat{W} | \psi^0 \rangle$$ (egyszerűbb levezetés)

3) Integrális Hellmann-Feynman-tétel

$$H_A \psi_A = E_A \psi_A \quad / \langle \psi_B |$$

$$H_B \psi_B = E_B \psi_B \quad / \langle \psi_A | \quad \uparrow^* (c.c.)$$

$$\langle \psi_B | H_A | \psi_A \rangle = E_A \langle \psi_B | \psi_A \rangle$$

$$\langle \psi_B | H_B | \psi_A \rangle = E_B \langle \psi_B | \psi_A \rangle$$

$$\langle \psi_B | H_A - H_B | \psi_A \rangle = (E_A - E_B) \langle \psi_B | \psi_A \rangle$$

$-\beta$ ΔE

$$\Delta E = \frac{\langle \Psi_B | \Delta H | \Psi_A \rangle}{\langle \Psi_B | \Psi_A \rangle}$$

↓

pl. konformációs energiakülönbséget elvileg meg lehetne kapni

(kedvező és nyitott állás)

integrális képlet : Δ

↓

diff képlet : ∂

4) $H^0 \Psi^n + W \Psi^{n-1} = \sum_\mu E^\mu \Psi^{n-\mu}$ n. rendű egyenlet (láttuk)

↓

pert. probléma rekurzív megoldása

(Ψ^n #, Ψ^{n+1} -et kifejtjük $\Psi^{n-\mu}$ szerint)

5) $(H^0 - E^0) \cdot \Psi^1 = (E^1 - W)\Psi^0$

$H^0 = \sum_i E_i^0 |\Psi_i^0\rangle\langle\Psi_i^0|$

nincs inverze, mert az egyik s.é. 0 ! ⇒ nem lehet ilyen könnyen Ψ^1 -et megkapni

megoldás

a) $\hat{Q} \equiv -\sum_{i\neq 0}^{\infty} \frac{|\psi_i^0\rangle\langle\psi_i^0|}{E_i^0 - E_0^0}$ ← zérus index

↑ all. ∞ index

↑ redukált rezolvens

$$E^{(2)} = \underbrace{-\sum_{i\neq 0}}_{\hat{Q}} \frac{\langle\psi_0^0|W|\psi_i^0\rangle\langle\psi_i^0|W|\psi_0^0\rangle}{E_i^0 - E_0^0} = \langle\psi^0|W\hat{Q}W|\psi^0\rangle$$

$$E^{(3)} \sim \sum\sum \frac{\langle 0|W|i\rangle\langle i|W|n\rangle\langle n|W|0\rangle}{(E_i^0 - E_0^0)(E_n^0 - E_0^0)} \sim \langle\psi^0|W\hat{Q}W\hat{Q}W|\psi^0\rangle$$

(Minden egy $\hat{Q}W$ jön be)

b) tulajdonságok

1) $\hat{Q}^+ = \hat{Q}$ (hermitikus)

2) nem idempotens!

3) $\hat{Q} = \left[\hat{P}\cdot(H^0 - E_0^0)\right]^{-1} = \left(1 - |0\rangle\langle 0|\right)\cdot\sum_{i\neq 0}^{\infty}\frac{|i\rangle\langle i|}{E_i^0 - E_0^0} = \sum_{i\neq 0}\frac{|i\rangle\langle i|}{E_i^0 - E_0^0}$

$\hat{P}$ (P)

↓ kiesik a nullával.

$\hat{P} = 1 - |\psi^0\rangle\langle\psi^0|$ ↑ adal

⇓

$\hat{Q}$ a $H^0 - E^0$ általa vett inverze!

(i ≠ 0 alter)

c) $(H^0+W)\psi = (E^0 + \hat{\Delta E})\psi$ (korrekció)

$(H^0-E^0)\psi = (\Delta E - W)\psi \;/\cdot \hat{Q}$

$\underbrace{Q\cdot(H^0-E^0)}\psi = \Delta E\cdot Q\psi - QW\psi$

$1-|0\rangle\langle 0|$

↓ az altér egységop.-a

$\psi - |0\rangle\langle 0|\psi\rangle = \Delta E\cdot Q\psi - QW\psi$

($|0\rangle$: ψ^0; $\langle 0|\psi\rangle$: 1)

$$\boxed{\psi = \psi^0 + Q(\Delta E - W)\psi}$$

0. iter. $\psi = \psi^0$

1. iteráció $\psi = \psi^0 + Q(\cancel{\Delta E} - W)\psi^0 = \psi^0 - QW\psi^0$ (Q nem hat ψ^0-ra (de $Q\cdot W$ már igen))

2. iteráció $\psi = \psi^1 + Q(\Delta E - W)\psi^1$

ψ^1: ez most nem erik ki (rendre helyesnek kell lennie)

$QW\psi^0$: ez pont az elsőrendű korrekció

XI.18.

7. óra

I) Az adiabatikus csatolás ~~(Az adiabatikus csatolás)~~

$H = H^\circ + \lambda V$ $\qquad \frac{\partial H}{\partial \lambda} = V$

$E(\lambda)$

olyan, mintha folytonosan kapcsolnánk be λ-t

$$\Delta E = E(\lambda=1) - E(\lambda=0) = \left[E(\lambda)\right]_0^1 = \int_0^1 \frac{\partial E}{\partial \lambda}\, d\lambda = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | V | \psi(\lambda) \rangle\, d\lambda$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \langle \psi(\lambda) | \underbrace{\frac{\partial H}{\partial \lambda}}_{V} | \psi(\lambda) \rangle$$

↑ Hellmann F. ~~tétel~~

$$\psi := \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^\mu \cdot \psi^{(\mu)} \quad \text{(pert. sor)}$$

$$\Delta E = \int_0^1 \sum_{\mu,\nu=0}^{\infty} \lambda^{\mu+\nu} \langle \psi^{(\mu)} | \hat{V} | \psi^{(\nu)} \rangle\, d\lambda =$$

$$= \sum_{\mu,\nu} \frac{1}{\mu+\nu+1} \langle \psi^{(\mu)} | \hat{V} | \psi^{(\nu)} \rangle$$

→ ez is megadja a tard. pert. -> korrekciókat

(pl. $\mu,\nu=0$ → 1. rendű korrekció $\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle$)

II) Hylleraas-funkcionál

(variációs perk. számítás)

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle$$

$$(H^0 - E^0)\,\psi^{(1)} = (E^{(1)} - V)\,\psi^{(0)}$$

$$\mathcal{F}(\phi) = \langle \phi | H^0 - E^0 | \phi \rangle + \langle \phi | V - E^1 | \psi^0 \rangle + \langle \psi^0 | V - E^1 | \phi \rangle$$

↑ ϕ-t keressük variálással

$$\delta \mathcal{F} = 0$$

↓

Áll.: $\phi = \psi^1 \quad \mathcal{F}(\psi^1) = E^{(2)}$

Vagyis a 2. rendű korrekció is megkapható variálással, csak nem az energiát kell variálni, hanem $\mathcal{F}$-t

Biz:

$$\delta \langle \delta\phi | H^0 - E^0 | \phi \rangle + \langle \delta\phi | V - E^1 | \psi^0 \rangle + \text{c.c.} = 0$$

$$\langle \delta\phi | \left[(H^0 - E^0) | \phi \rangle + (V - E^1) | \psi^0 \rangle \right] = 0$$

$\phi = \psi^1$

- ~~$\mathcal{F}(\psi^1) \langle \psi^0 |$~~ $\psi^{(1)} = -\hat{\varphi} \hat{V} | \psi^0 \rangle$

$$\underline{\underline{\mathcal{F}(\psi^1)}} = \langle \psi^0 | V Q \overbrace{(H^0 - E^0) Q V}^{1 - |\psi^0\rangle\langle\psi^0|} | \psi^0 \rangle +$$

$$- \langle \psi^0 | V Q (V - E^1) \psi^0 \rangle + \langle \psi^0 | (V - E^1) Q V | \psi^0 \rangle =$$

mert $(V - E^1)$

mert $\langle \psi^0 | Q$,, mert Q ψ^0-ra nem hat

$$= \langle \psi^0 | VQV - VQV - VQV | \psi^0 \rangle = - \langle VQV \rangle = \underline{\underline{E^{(2)}}}$$

Mire jó ez?

$$E^{(2)} = \underbrace{- \sum_{k \neq 0}^{\infty} \frac{\langle \psi_i^0 | \hat{V} | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | V | \psi_i^0 \rangle}{E_k^0 - E_0^0}}$$

ehhez a formulához kell H^0 teljes spektruma

DE a Rayleigh-Schrödinger sorhoz elvileg ez nem szükséges

III) Pert. sor konvergenciája

spektrumának teljes

- H^0 ismeretében meg tudjuk-e mondani, mikor a pert. sor konvergenciájának kritériuma?

- V: Nem! Máig nem tudják pontosan a konv. krit.-ot

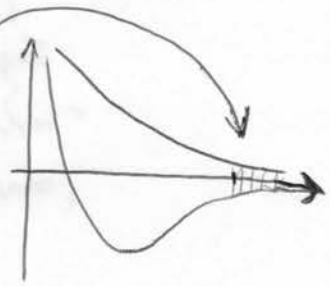
- Pongyolán: akkor konvergál, ha az első kicsik
  → számláló kicsi, nevező nagy

Mi van, ha $E_n^\circ - E_0^\circ$ (gerjesztési energia) kicsi?

- egzaktul 0 → degenerált pert. sor ✓
- kicsi, de egzaktul nem 0 pl.

↓

laj van!



H_2 mol.

↓

IV) Brillouin-Wigner-pert. számítás

$$(H^\circ + \lambda W)(\psi^\circ + \lambda\psi^1 + \dots) = E(\psi^\circ + \lambda\psi^1 + \dots) =$$

$$= (E^\circ + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \dots)\psi^\circ + E(\lambda\psi^1 + \lambda^2\psi^2 + \dots)$$

itt nem fejtek sorba!

első rend.:

$$H^\circ\psi^1 + W\psi^\circ = E^1\psi^\circ + E\psi^1$$

↓

$$Q = -\sum_{k\neq 0}^{\infty} \frac{|k\rangle\langle k|}{E_k^\circ - E}$$

itt E van most!

$$E^2 = \langle \psi^\circ | W Q W \rangle \qquad E = E^\circ + E^1 + \langle \psi^\circ | W Q(E) W | \psi^\circ \rangle$$

(W)

iterálni kell megoldani

DE nem fejtek el a nevezőt ✓

pl. $\begin{pmatrix} a & v \\ v & b \end{pmatrix}$

$$E_{RS}^{2} = -\frac{v^2}{b-a}$$

↑ Rayleigh-Schr. (standard pert. sz.)

$E^0 = a$

$E^1 = 0$ (nincs diag. pert.)

$$E^2 = -\frac{v^2}{b - E^0 + E^1 + E^2} = \downarrow$$

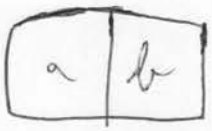
$$= -\frac{v^2}{b - a + E^2}$$

↙

egzaktul megadja E^2-t

b) Miért nem használják? Extenzivitás hiánya

extenzivitás (termo) $E_a + E_b = E$



rendszerek energiájának összege teljes sz. energiája

(pl. C1S6 → csak 2x gerjesztéseket veszünk figy.

2 He atom → távolságon 4x gerj. kell!)

$H^0 = H_A^0 + H_B^0$ ↙ a pert. nem keveri a sz.-eket

$W = W_A + W_B$

$$H_A^0 \, \psi_{Ai}^0 = E_{Ai}^0 \, \psi_{Ai}^0$$

$$\psi_0^0 = \psi_{A0}^0 \, \psi_{B0}^0$$

$$\psi_i^0 = \left(\psi_{Ai}^0 \, \psi_{B0}^0 , \psi_{A0}^0 \, \psi_{Bi}^0 , \psi_{Ai}^0 \, \psi_{Bk}^0 \right)$$

↑
összetett
m. gij. állapotai

- Rayleigh – Schr.

A m.-t gij.

$$\langle 0_A | i_A \rangle = 0$$

$$E_{RS}^{(2)} = - \sum_i^A \frac{\left| \langle 0_A 0_B | W_A | i_A 0_B \rangle + \cancel{\langle 0_A 0_B | W_B | 0_A i_B \rangle} \right|^2}{E_{Ai}^0 - E_{A0}^0} \rightarrow E_{RSA}^{(2)}$$

B m.-t gij. →

$$- \sum_i^B \frac{\left| \cancel{\langle 0_A 0_B | W_A | 0_A i_B \rangle} + \langle 0_A 0_B | W_B | 0_A i_B \rangle \right|^2}{E_{Bi}^0 - E_{B0}^0} \rightarrow E_{RSB}^{(2)}$$

$$+ \cancel{A \text{ is } B \text{ is gij.}}$$

↓
is 0 lesz

✓

- Br.-W. nevezik $E_{A0}^0 \rightarrow E^0$ kell, ~~mike~~ belépinkál

B is ⇒ nem eltérő

IV

V) Löwdin-féle particionálási technika

$$\underline{\underline{H}} = \left(\begin{array}{c|c} H_{AA} & H_{AB} \\ \hline H_{BA} & H_{BB} \end{array}\right) \qquad \underline{c} = \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{H}}\,\underline{c} = E\,\underline{c}$$

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

$$\left.\begin{aligned} H_{AA}c_A + H_{AB}c_B &= E c_A \\ H_{BA}c_A + H_{BB}c_B &= E c_B \end{aligned}\right\}$$

$$(H_{BB} - E)\,c_B = -H_{BA}\,c_A$$

$$\hookrightarrow c_B = -(H_{BB} - E)^{-1} H_{BA}\,c_A$$

$$H_{AA}c_A - H_{AB}(H_{BB} - E)^{-1} H_{BA}c_A = E c_A$$

$$\underbrace{\left(H_{AA} - H_{AB}(H_{BB} - E)^{-1} \cdot H_{BA}\right)}_{\mathcal{H}^{\text{eff}}_{A}(E)}\, c_A = E c_A$$

↓

ha pl. 100×100-as mátrixom volt,

most elég pl. 30×30-as mátrixot diagonalizálni

BAJ$_1$: $\mathcal{K}_A(E)$ ← függ E-től → iterálni mo. kell

$\mathcal{K}_A(E) c_A = E c_A$

↑

"feltöltöttetett" (dressing) mátrix

BAJ$_2$: ha pl 3-ra -x hatnak fel

↓

ezt invertálni kell

a 3-ashoz

BAJ$_3$: state specific módszer

amihez E tartozik ↓

kell E a sajátértékekhez → csak 1 c_A-t kapok

a 30-hoz, a többihez más energia kell!

"intelligens pert. számítás" → diagonalizálni E-t $H\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$-ből

↙

B.-W. típusú (egyatomos en. szerepel)

"Még intelligensebb" pert. számítás

$$H\Psi = E\Psi$$

$$\hat{P}^2 = \hat{P} \qquad \hat{P}^\dagger = \hat{P}$$

$$\hat{Q}^2 = \hat{Q} \qquad \hat{Q}^\dagger = \hat{Q}$$

$$\hat{P} + \hat{Q} \equiv 1$$

$$\hat{P}^2 + \hat{P}\hat{Q} = \hat{P} \quad (\hat{Q})$$

$$\hat{Q}\hat{P} = 0 \quad \hat{P}\hat{Q} = 0 \qquad \hat{P} \text{ és } \hat{Q} \text{ ortogonális projektorok}$$

$$H(\hat{P}+\hat{Q})\Psi = E(\hat{P}+\hat{Q})\Psi$$

$$QHP\Psi + QHQ\Psi = EQ\Psi \quad (\cdot Q)$$

$$PHP\Psi + PHQ\Psi = EP\Psi \quad (\cdot P)$$

$$\Phi \equiv \hat{Q}\Psi$$

$$X \equiv \hat{P}\Psi$$

$$\left.\begin{aligned} QHX + QH\Phi &= E\Phi \\ PHX + PH\Phi &= EX \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad PHX - EX = -PH\Phi$$

$$(PH - E)X = -PH\Phi$$

tfh. létezik

$$X = -(PH-E)^{-1} \cdot PH\Phi$$

ugyanaz a cirkusz, mint mátrixban! $\longrightarrow$

$$OH\psi - OH(PH-E)^{-1}PH\psi = E\phi$$

$$\left[OHO - OH(PH-E^{\#\#})^{-1}PH\right]\phi = E\phi$$

↑ beírható 1 O-t,

mert $\phi = O\cdot\psi = O^2\psi = O\cdot\phi$

$$\boxed{\mathcal{H}^{\text{eff}}\phi = E\phi}$$

↑ Feschbach-Kamilton eq.

↓ ugyanaz, mint a Lövdin-féle, csak eq. nyelven

VII) Schrödinger egyenlet formális megoldása projekciós operátorokkal

(Schwinger-féle formalizmus)

$\hat{O}, \hat{P}$ ~~hasonló~~ u. olyanok

$$\hat{T} \equiv P\left(\eta O + P(E-H)P\right)^{-1}P$$

↑ η lehet 0 is

$\frac{\partial T}{\partial \eta} = \phi$ $(\hat{P}\cdot\hat{O} = 0)$ ⇒ miért kell mégis η? (csak formális)

$$\begin{array}{|c|c|}\hline \phi & \phi \\ \hline \phi & \\ \hline \end{array}$$ → nincs inverze

$$\begin{array}{|c|c|}\hline \eta I_A & \phi \\ \hline \phi & \\ \hline \end{array}$$ → van inverze, és a /// részekkel nem zavar be

Tétel:

(1) $P(E-H)T = P \rightarrow \hat{T}$ a $\hat{P}$ téren vett inverze $(E-H)$-nak

(2) $QT = QTQ = \phi \rightarrow \hat{T}$ is a $\hat{P}$ téren hat

~~$\hat{T}$ a a $\hat{P}$ téren vett~~

Biz (2) triv

(1) $\left(\hat{A}\hat{A}^{-1} = 1\right)$

(III) $\boxed{\eta Q + P(E-H)P}\ \left[\eta Q + P(E-H)P\right]^{-1} = 1$

$$P(E-H)\underbrace{P\left[\eta Q + P(E-H)P\right]^{-1}P}_{T} = P$$

$\hat{\Omega} := Q + THQ$ (Schwinger)

tétel: (a) $\Omega^2 = \Omega$

(b) $P(H-E)\Omega = \phi$

Biz: a) $\Omega^2 = (Q+THQ)(Q+THQ) = \overset{Q}{\overbrace{Q^2}} + QTHQ + \overset{THQ}{\overbrace{THQ^2}} +$

$$+ THQTHQ = \underbrace{Q + THQ}_{\Omega\ \checkmark} + \overset{\phi}{\overbrace{QTHQ}} + \underbrace{THQTHQ}_{\phi} = \Omega$$

b) $P(H-E)\Omega = P(H-\overset{E}{\cancel{H}})(Q+THQ) =$

$$= PHQ + \cancel{PHTHQ} \underbrace{P(H-E)}_{-P \leftarrow (1)} THQ = PHQ - PHQ = \phi \checkmark$$

$$(H-E)\Omega = (O+P)(H-E)(O+THO) = O(H-E)O +$$

$$+ \cancel{O(H-E)THO} + \cancel{P(H-E)\Omega}$$

(2) (2-)

! $\boxed{OEO = O(H+HTH)O}$

$$(H-E)\Omega = \phi \Rightarrow \hat{H}\hat{\Omega} = E\hat{\Omega}$$

$\hat{\Omega}$: wave operator (hullámop.)

$$\Psi = \hat{\Omega}\phi \qquad H\Psi = H\Omega\phi = E\Omega\phi = E\Psi$$

- tetsz. Ψ-fv.-ből kiindulva a Schr.-egyenlet megoldásait
- Ω $\hat{H}$ "sajátoperátora"

O ter mi legyen? → visszatérés a pert. számításra

$|\Psi\rangle$ sajátfv., normálható

(↳ mintha a pert. szám. 0 rendje lenne)

→ analógia: amikor a mátrixot 2 közé osztottuk

$$\hat{O} = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (1D \text{ projektor})$$

$$\hat{P} = 1 - |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

$$OEO = O(H+HTH)O$$

$$\langle\Psi|\Psi\rangle\langle\Psi|E|\Psi\rangle\langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle\langle\Psi|H+HTH|\Psi\rangle\langle\Psi|\Psi\rangle$$

$$\boxed{E = \langle \varphi | H + HTH | \varphi \rangle}$$ ($\hat{T}$ a kulcs)

$$E = \underbrace{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}_{\text{(0. rend)}} + \underbrace{\langle \varphi | HTH | \varphi \rangle}_{\Delta E}$$ ez már kiviszi az 0-tól

$\Rightarrow$ az igazából egy formalizmus, mert $\hat{T}$ benyúlott, és E-t is tartalmazza $\rightarrow$ iteratív megoldás kell

+ inverz is megjelenik

X1.25.

9. óra (folyt.)

a) $0E0 = 0(H + HTH)0 \qquad 0 = |\varphi\rangle\langle\varphi|$

$$E = \langle \varphi | H + HTH | \varphi \rangle$$

ahol $T = P \cdot \left(\underbrace{\eta 0}_{\text{ez csak az inverz létezése miatt kell}} + P(E-H)P \right)^{-1} P$

ponggyalán

$$\left(T = \frac{P}{E-H} = P(E-H)^{-1}P \right)$$

$$E = \underbrace{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}_{E^0 + E^1 \text{ ha } \varphi = \varphi^0 \text{ lenne (pert. számítás)}} + \langle \varphi | H \frac{P}{E-H} H | \varphi \rangle$$

1) láttuk

$$QH(E-PH)^{-1}\underbrace{PHQ\Psi}_{:=\phi} + QH\underbrace{Q\Psi}_{\Phi} = E\underbrace{Q\Psi}_{\Phi} \quad / \cdot \langle\varphi|$$

$$\Downarrow$$

$$\langle\varphi|Q = \underbrace{\langle\varphi|\varphi\rangle}_{1}\langle\varphi|$$

$$E = \langle\varphi|H|\phi\rangle + \langle\varphi|H(E-PH)^{-1}PH|\phi\rangle$$

↑ ez lényegében már, ami a másik képlet lejér ki

$$\cancel{E} = \cancel{\langle\varphi|H|\phi\rangle} + \langle\varphi|H\cancel{(E-PH)^{-1}(PH-E)}|\phi\rangle + \cancel{1}\langle\varphi|H(E-PH)^{-1}|\phi\rangle$$

-1

$$\boxed{1 = \langle\varphi|H(E-PH)^{-1}|\phi\rangle}$$ energiaképlet

2) Kapcsolat a pert. számítással

$$H = H^0 + W$$

$$H^0\Phi_0^0 = E_0^0\Phi_0^0$$

$$\langle\Phi_0^0|\hat{P} = \hat{P}|\Phi_0^0\rangle = \phi$$

$$\hat{Q} = |\Phi_0^0\rangle\langle\Phi_0^0|$$

$$\hat{P} = 1 - \hat{Q} = \sum_{i\neq 0}|\Phi_i^0\rangle\langle\Phi_i^0|$$

↓

$$E = \langle \phi_0^0 | \overbrace{H^0 + W}^{H} | \phi_0^0 \rangle + \langle \phi_0^0 | W \frac{\overbrace{P}^{\text{T vett}}}{E - H^0 - W} W | \phi_0^0 \rangle$$

pert. számításnál H-ból itt H^0 lesz, mert P nem hat rá

mivel:

Áll:

$$(A-B)^{-1} = A^{-1} + (A-B)^{-1} \cdot B A^{-1} \rightarrow \text{(hasonlóan } (A-B)^{-1} = A^{-1} + A^{-1} B (A-B)^{-1} \text{)}$$

bizi: $\cdot (A-B)$

$$(A-B)(A-B)^{-1} = \underbrace{(A-B) A^{-1}}_{1 - BA^{-1}} + BA^{-1} = 1 \quad \checkmark$$

$$(A-B)^{-1} = A^{-1} + A^{-1} B A^{-1} + A^{-1} B A^{-1} B A^{-1} + \dots$$

(ez lényegében az $\frac{1}{1-x}$ Taylor-sora operátorokra)

(konvergens, ha a s.é.-ek < 1 → itt. nem teljesülni)

alk. va

$$E = \langle \phi_0^0 | H^0 + W | \phi_0^0 \rangle + \langle \phi_0^0 | W \frac{P}{\underbrace{E - H^0}_{A} - \underbrace{W}_{B}} W | \phi_0^0 \rangle$$

ahol: Q a red. rezolvens

$$Q = \frac{P}{E - H^0} = Q(E) \rightarrow \langle \phi_0^0 | W Q W + W Q W Q W + W Q W Q W Q W + \dots | \phi_0^0 \rangle$$

(invert. sor.-ba)

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + \underbrace{\langle \phi_0^0 | WQW | \phi^0 \rangle}_{E^{(2)}} + \underbrace{\langle \phi_0^0 | WQWQW | \phi_0^0 \rangle}_{E^{(3)}} + \dots$$

$\Rightarrow$ ez a Brillouin-Wigner-féle perturbációszámítás, mely az egyenlet

E szerepel

↓ sokszor

Rayleigh-féle perturbációszámítás

$\Rightarrow$ ez akkor igaz, ha 0 a $|\phi_0^0\rangle$-ra vetve!

Lippmann-Schwinger-egyenlet

$$E = E^0 + \langle \phi_0 | \underbrace{W + WTW}_{\hat{t}} | \phi_0 \rangle$$

$\hat{t}$: Brueckner-féle reakció op.

ha valaki tudja $\hat{t}$ sajátértékeit, sajátvektorait, ki tudja

viszonylag számolni az energiakorrekciót

$$T = \frac{P}{\underbrace{E - H_0}_{A} - \underbrace{W}_{B}} = \underbrace{\frac{P}{E - H_0}}_{Q} + \frac{P}{E - H} WT$$

$\leftarrow (A-B)^{-1} = A^{-1} + A^{-1} B (A-B)^{-1}$

$$T = Q + QWT \longrightarrow \boxed{TW = Qt}$$

$$TW = QW + QWW + W = Q(W + WTW)$$

↓ ↓

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\hat{t} = \hat{W} + \hat{W}\hat{Q}\hat{t}}$$ Lippmann-Schwinger-egyenlet

↗ ezt kell iterálással megoldani

$$t - WQt = W$$

$$(1 - WQ)t = W$$

$$t = (1 - WQ)^{-1} W$$

$$Q(E) = \frac{P}{E - H_0}$$

↑ függ E-től

$$Q(\mathcal{T}) = \frac{P}{\mathcal{T} - H^0} \quad \rightarrow (\text{l. supraveretős})$$

(Ezzel nem lesz)

Rayleigh-Schr.-egyenlet:

$$E^{(3)} = \langle \phi_0^0 | W | \psi^2 \rangle = \langle \phi | WQW \overset{①}{QW} | \phi \rangle -$$

$$- \langle \phi | W Q \overset{②}{\langle W \rangle} Q W \rangle =$$

$$= \langle \phi | WQ \left(W - \langle W \rangle \right) QW | \phi \rangle$$

Mi lenne, ha csak az ① tag lenne?

$$\sum_{i,k \neq 0} \frac{\langle \phi_0^0 | W | \phi_i^0 \rangle \langle \phi_i^0 | W | \phi_k^0 \rangle \langle \phi_k^0 | W | \phi_0^0 \rangle}{(E_i^0 - E_0^0)(E_k^0 - E_0^0)}$$

– ff

disconnected tag

$\langle W q^2 W \rangle \langle W \rangle$

$\langle \Phi | W q \hat{W} q W | \Phi \rangle - \langle \Phi | W q \langle W \rangle q W | \Phi \rangle$

connected tag

$\leftarrow$ pont a diszkonn. tag

ha másodkv. form.-ban írjuk fel, Φ^0 a Fermi-vákuum

$\Downarrow$

várható értékek kontrakciókkal lehet kiszámolni

diszkonn. tag sérti az extenzivitást $\rightarrow$ ha nem vonnánk le a ② tagot, ez jönne

R.S. p. szám.

$\Rightarrow E^{(3)} = \langle W q W q W \rangle_C$

↑ connected

Linked-Cluster-tétel

(Baldus alkalmazta sokat)

$$E_{RS}^{(2)} = \langle W q W \rangle = - \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{W} | k \rangle \langle k | W | 0 \rangle}{E_k^0 - E_0^0}$$

$\hat{H} = \hat{F} + W$ Møller - Plesset (?)

↑ Fock-op.

diagon. alakban:

$\hat{F} = \sum_{ab} F_{ab} a^+ a^- = \sum_i \varepsilon_i \psi_i^+ \psi_i^-$

pl. atompályák ↑ sajátenergia

molekulapályák (ortogonálisak)

$$|HF\rangle = \psi_N^+ \dots \psi_1^+ |vac\rangle$$

$i < N$ felette nem tud elektront tenni $\to 0$

$$\hat{F}|HF\rangle = \sum_i^N \varepsilon_i \psi_i^+ \psi_i^- \psi_N^+ \dots \psi_1^+ |vac\rangle =$$

$$= \left(\sum_i^N \varepsilon_i\right) \underbrace{\psi_N^+ \dots \psi_1^+ |vac\rangle}_{|HF\rangle}$$

$$E_0^\circ = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

$\Downarrow$

$\hat{F}$ operátor sajátvektora $|HF\rangle$ (Fermi-vákuum) az összenergiával (E_0°)

- Milyen sajátáll.-ok vannak még?

gerjesztett determinánsok (pl. LUMO)

$$\hat{F}|LUMO\rangle = \sum_i \varepsilon_i \psi_i^+ \psi_i^- \psi_{N+1}^+ \psi_{N-1}^+ \dots \psi_1^+ |vac\rangle =$$

$$= E_0^\circ - \varepsilon_H + \varepsilon_L$$

$$E_1^\circ = E_0^\circ - \varepsilon_H + \varepsilon_L$$

$$\Delta E = \varepsilon_L - \varepsilon_H$$

ált. lesz:

$a, b \to p, q$

$$\Delta E = \varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_a - \varepsilon_b$$

$\Rightarrow$ a pert. számítás nevezőjében a gerj. energiák (ΔE) jelennek meg

$$\sum_{k\neq 0} = \overset{(1\times)}{\sum_k} + \overset{(2\times)}{\sum_k} + \overset{(3\times)}{\sum_k} + \dots$$

2. rendben

↑ 1× gerjesztés

pl.

$\langle HF|W|\underbrace{r^+a^-}_{1\times \text{ gerjesztés}}|HF\rangle$

$\hat{H}-\hat{H}$

$\langle HF|\hat{F} \sim \langle HF|$, ami ortogonális a gerj. áll.-okra !

$\langle HF|\overset{W}{\underset{H}{}}|k^+r^+k^-a^-|HF\rangle$

$\langle HF|\overset{W}{\underset{H}{}}|r^+q^+r^+c^-k^-a^-|HF\rangle$

- $\langle HF|H|r^+a^-|HF\rangle = \phi \rightarrow$ (1×) (k) 2. rendben

↑ Brillouin-tétel

- $\langle HF|\hat{H}k^+r^+k^-a^-|HF\rangle$

$\hat{H}^{(1)} + H^{(2)}$

2 részr. operátor

⇒ csak a (2×) gerjesztések járulékosak a 2. rendű perturb. számításban

- $\langle HF|W|r^+q^+r^+c^-k^-a^-|HF\rangle$

$W^{(2)} \rightarrow \mu^+\nu^+\lambda^-\sigma^-$

(magasabb gerjesztésekhez magasabb rend kell)

$$\Rightarrow \boxed{E_{RS}^{(2)} = \langle WQW \rangle = -\sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0|\hat{W}|k\rangle\langle k|\hat{W}|0\rangle}{E_k^0 - E_0^0} =}$$

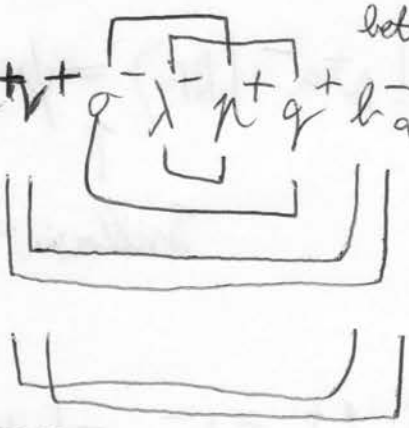
$$= \boxed{-\frac{1}{4}\sum_{\uparrow qb,rs,pq} \frac{|\langle HF|\hat{H}|p^+q^+b^-a^-|HF\rangle|^2}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_a - \varepsilon_b}}$$

mert $\sum$,
$p \leftrightarrow q$ cserélhető
$2\times - 2\times$ számolható

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma]\, \mu^+\nu^+\sigma^-\lambda^-$$

$\not\leftarrow$ ilyen kontr. nincs, mert a,b betöltött, a többi gerj.

$$\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \langle HF|\mu^+\nu^+\sigma^-\lambda^-p^+q^+b^-a^-|HF\rangle =$$



$$= \frac{1}{2}\Big([ab|pq] + \underbrace{[ba|qp]}_{\text{max. } 2\times} - [ab|qp] - [ba|pq] \Big) =$$

(1 2 1 2 alatt)

$$= [ab\,||\,pq]$$

↑ antiszimm.

$$\Rightarrow E_{RS}^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{a,b}^{occ} \sum_{r,s}^{virt} \frac{[ab \| rs]^2}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

MP2 formula
(2. rendű pert. számítás)

~~[illegible]~~

(a 3x gerjesztések csak 4. rendben jelennek meg, mis:

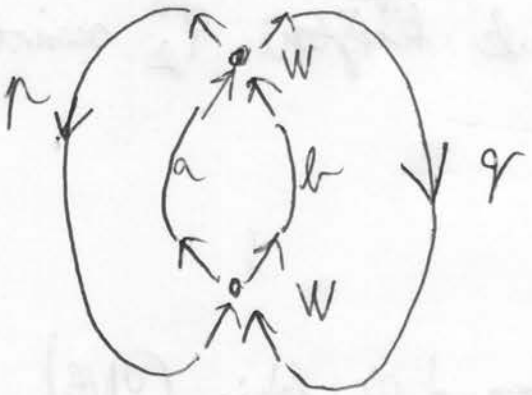
$$\langle 0|W|k\rangle\langle k|W|l\rangle\langle l|W|0\rangle$$

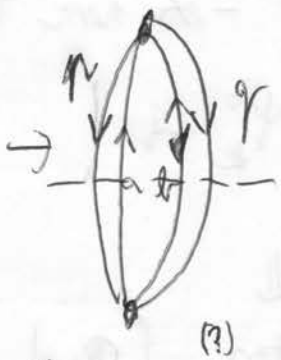
(2x) (2x) (2x)

$|k\rangle$ és $|l\rangle$ is (2x) lehet csak)

szaggatott jelölés → diagramok

4 $\langle 0|W|k\rangle\langle k|W|0\rangle$

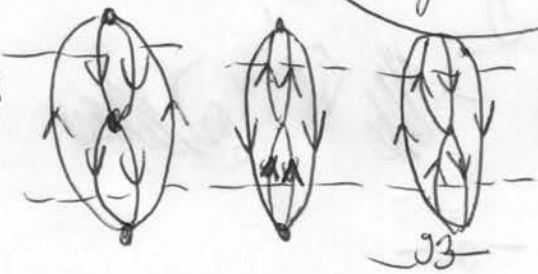




(?)
"Tükrözés" diagram

1 metszés ↔ 1 energia nevező

3. rend:



→ 2 nevező

Eddig: kulcslépés volt, hogy a Fock-op. diagonális volt!

DE kémiai szerkezetben → lokalizált mol. pályák,

ezeken nem diagonális $\hat{F}$

↓

Pert. számítás nem diagonális 0. rendűvel

$H^0 |\phi_n\rangle \neq E_n^0 |\phi_n^0\rangle$ (ilyen bázist választunk)

$H^0 |\phi_0\rangle = E_0 |\phi_0\rangle$ (az alapállapotú adott ismerem)

$$H^0\psi^1 + W\psi^0 = E^0\psi^1 + \cancel{E^1\psi^0}$$

$\langle W \rangle$

ψ^1-et nem tudjuk kifejteni ϕ_k^0 szerint, mert nem ismerjük ϕ_k^0-t!

⇓

tétel: $\{\phi_k\}$ ortonormált bázis (ONB)

$(H^0 - E^0)\psi^1 = -W\psi^0$ ($\psi^0 = \phi^0$) $\Rightarrow$ $\psi^{(1)} = \sum_k c_k \phi_k$

$\sum_k (H^0 - E^0)|\phi_k\rangle c_k = -\hat{W}|\phi_0\rangle$ $/\langle\phi_l|\cdot$

$$\sum_k \underbrace{\langle \phi_l | H^\circ - E^\circ | \phi_k \rangle}_{A_{lk}} c_k = -\underbrace{\langle \phi_l | W | \phi_0 \rangle}_{y}$$

$$\underline{\underline{A}}\,\underline{c} = -\underline{y}$$

$$\underline{c} = -\underline{\underline{A}}^{-1}\underline{y}$$

$\underline{\underline{G}}$

← most a tétel. (ϕ_{lk}) lehison invertálni $H^\circ - E^\circ$ -t !

$$c_k = -\sum_l G_{kl} \langle l | W | 0 \rangle$$

(szükség 3 inverz)

$$\psi^{(1)} = \sum_k c_k |\phi_k\rangle$$

$$\boxed{E^{(2)} = \langle \phi_0^* | W | \psi^{(1)} \rangle = -\sum_{lk} \langle \phi_0 | W | \phi_k \rangle G_{kl} \langle \phi_l | W | \phi_0 \rangle}$$

pl. lokalizált pályákon

hosszadalmas, mert
- G-nagy mátrix inverze
- nincs nevető, de 2 indexe kell összegezni

XII. 2.

9. óra

I) MP2 nem spin-pályákkal

$$E^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{ab}^{occ} \sum_{pq}^{virt} \frac{[ab||pq]}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_a - \varepsilon_b} = -\frac{1}{4} \sum \frac{\left([ab|pq] - [ab|qp]\right)^2}{\dots} =$$

msz.: mert nevesb is szimm. indexekre

$$\left([ab|pq] - [ab|qp]\right)^2 = [ab|pq]^2 + [ab|qp]^2 - 2[ab|pq][ab|qp]$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{AB} \sum_{PQ} \sum_{\substack{\sigma_a \sigma_b \\ \sigma_p \sigma_q}} \underbrace{\left[\begin{matrix} \sigma_a & \sigma_b \\ A & B \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \sigma_p & \sigma_q \\ P & Q \end{matrix}\right]}_{1\,2\;\;1\,2} \left[\begin{matrix} \sigma_a & \sigma_b \\ A & B \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \sigma_p & \sigma_q \\ P & Q \end{matrix}\right] - \left[\begin{matrix} \sigma_a & \sigma_b \\ A & B \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \sigma_p & \sigma_q \\ P & Q \end{matrix}\right] \left[\begin{matrix} \sigma_a & \sigma_b \\ A & B \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \sigma_q & \sigma_p \\ Q & P \end{matrix}\right] =$$

$\dots$

$B-Q$, $A-P$: $4\times$ $\qquad$ $B-Q$, $A-P$ (keresztben) : $2\times$

$$= -2 \sum_{AB}^{occ} \sum_{PQ}^{virt} [AB|PQ]^2 / (\dots) - \sum_{ABPQ} \frac{[AB|PQ] \cdot [AB|QP]}{(\dots)} =$$

$$= \boxed{E^{(2)} = -\sum_{AB}^{occ} \sum_{PQ}^{virt} \frac{[AB|PQ]\left(2[AB|PQ] - [AB|QP]\right)}{\varepsilon_P + \varepsilon_Q - \varepsilon_A - \varepsilon_B}}$$

II) Bloch-egyenlet

- HF szinten először

$$\hat{P} = \sum_i^{occ} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$$

(φ_i: kanonikus mol. pályák Fock-op. sajátf.-ei)

$$\hat{P}|\chi\rangle = \sum_i^{occ} \underbrace{\langle\varphi_i|\chi\rangle}_{c_i}|\varphi_i\rangle$$

$$\langle\chi_\mu|\hat{P}|\chi_\nu\rangle = \sum_i^{occ} \underbrace{\langle\chi_\mu|\varphi_i\rangle}_{c_{\mu i}}\underbrace{\langle\varphi_i|\chi_\nu\rangle}_{c_{\nu i}} = P_{\mu\nu}$$

P-re ~~nincs~~ valami egyszerűbb eset?

- Tulajdonságok:

$$\left.\begin{aligned}&[F,P]=0\\&P^2=P\\&\mathrm{Tr}\,P=N\end{aligned}\right\}\ \underline{P}\text{-t meghatározza}$$

$$[F,P]=FP-PF=0 \quad /\cdot P$$

$$FP^{\cancel{2}}-PFP=0 \Rightarrow \boxed{FP=PFP}$$

$$\underbrace{(1-P)}_{Q}FP=0$$

(lyuksűrűség) $\rightarrow \boxed{QFP=0}$ ↘ sűrűségmátrix Bloch-egyenlete

↓

s. d.-ek nélkül kapjuk P-t ← lokális Brillouin-tétel: ciszt. és betöltött pályák között F-nek nincs mátrixeleme

- Új P: $P' = P + \eta QFP$

↑ valami becslésből, de nem egzakt

↳ ha iteráció konvergens → helyes P-t kapjuk

$P^2=P \Rightarrow P'^2=P'$ ⟶ ↳ iteráció η-ra érzékeny, lassan konvergál

III) Általános: Löwdin-féle nemlineáris Schrödinger-egyenlet

1) $H\Psi = E\Psi = \langle\Psi|H|\Psi\rangle|\Psi\rangle$

$E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle$ ⇓

$H|\Psi\rangle = |\Psi\rangle\langle\Psi|H|\Psi\rangle \;/\cdot\langle\Psi|$

$H|\Psi\rangle\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi|H|\Psi\rangle\langle\Psi|$

sűrűségoperátor → Ω Ω Ω

↓

$\boxed{H\Omega = \Omega H\Omega}$

$\Omega^2 = \Omega$

$\Omega^+ = \Omega$

$\Omega|\varphi\rangle = |\Psi\rangle\underbrace{\langle\Psi|\varphi\rangle}_{\lambda} = \lambda|\Psi\rangle$

$\mathrm{Tr}\,\Omega = 1$

2) nem hermitikus eset

$\boxed{\hat{\Omega} := |\Psi\rangle\langle\varphi|}$

- $\Omega^2 = |\Psi\rangle\underbrace{\langle\varphi|\Psi\rangle}_{\text{kikötés: } \langle\Psi|\varphi\rangle = 1}\langle\varphi| = \Omega$ → idempotens
- de $\Omega^+ \neq \Omega$ → ferde projektor, ~~(H)~~ nem hermitikus

↳ ezek milyen egyenlet ran?

$H\Psi = E\Psi$

$\underbrace{\langle\varphi|H|\Psi\rangle}_{\text{átmeneti formula}} = E\underbrace{\langle\varphi|\Psi\rangle}_{1}$

$H|\Psi\rangle = \underbrace{|\Psi\rangle\langle\varphi|}_{\Omega}H|\Psi\rangle$

$H\underbrace{|\Psi\rangle\langle\varphi|}_{\Omega} = \Omega H\underbrace{|\Psi\rangle\langle\varphi|}_{\Omega}$

$\boxed{H\Omega = \Omega H\Omega}$

3) Több dimenziós eset : nem egy, hanem több állapotra vagyunk kíváncsiak

↳ multi-referencia probléma

p dim altér

↳ $\varphi_1, \dots \varphi_p$ modellfv.-k

$\Psi_1, \dots \Psi_p$ egzakt fv.-ek $\quad H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad i=1,\dots p$

kikötés : $\langle \varphi_i | \Psi_i \rangle \neq 0$ → összefüggés miatt

interdiációs mátrix $\boxed{T_{ik} \equiv \langle \varphi_i | \Psi_k \rangle}$, ebben

$$\boxed{\hat{\Omega} = \sum_{i,k=1}^{p} |\Psi_i\rangle \left(T^{-1}\right)_{ik} \langle \varphi_k|}$$ → nem herm. est

↳ det. nem megy → perd. számítás

↓

- tul.-k

- $\Omega^2 = \Omega$ idempotens, mis:

$$\Omega^2 = \sum_{ijke=1}^{p} |\Psi_i\rangle T_{ik}^{-1} \underbrace{\langle \varphi_k | \Psi_j \rangle}_{T_{kj}} T_{je}^{-1} \langle \varphi_e| = \sum_{ie} |\Psi_i\rangle T_{ie}^{-1} \langle \varphi_e| = \Omega$$

δ_{ke}

- $\Omega^+ \neq \Omega$
- $\mathrm{Tr}\,\Omega = p$, mis:

$$\mathrm{Tr}\,\Omega = \sum_{a}^{\infty} \langle \varphi_a | \Omega | \varphi_a \rangle = \sum_{a}^{\infty} \sum_{ik}^{p} \underbrace{\langle \varphi_a | \Psi_i \rangle}_{T_{ai}} T_{ik}^{-1} \underbrace{\langle \varphi_k | \varphi_a \rangle}_{\delta_{ka}} = \sum_{k}^{p} 1 = p$$

δ_{ak}

- egyenlet kell T-re

↓

• energia mátrix:

$$E_i \equiv E_i \delta_{ij}$$

$$H\Psi_i = E\Psi_i$$

$$\langle \varphi_k | H | \Psi_i \rangle = \langle \varphi_k | \Psi_i \rangle E_i$$

~~$E_{ij} := E_i$~~

$$H\Psi_i = (\underline{\underline{E}}\,\underline{\Psi})_i \quad / \langle \varphi_a |$$

$$\langle \varphi_a | H | \Psi_i \rangle = \langle \varphi_a | (E\Psi)_i \rangle = \sum_k \langle \varphi_a | E_{ik} | \Psi_k \rangle = \sum_k \underbrace{\langle \varphi_k | \Psi_k \rangle}_{T_{ak}} E_{ik}$$

$$\boxed{E_{ij} = \sum_k T^{-1}_{jk} \langle \varphi_k | H | \Psi_i \rangle}$$

• $$H|\Psi_i\rangle = \sum_j E_{ij} \Psi_j = \sum_{jk} \underbrace{|\Psi_j\rangle T^{-1}_{jk} \langle \varphi_k|}_{\Omega} \hat{H} |\Psi_i\rangle \quad / \sum_{il} \cdot T^{-1}_{il} \langle \varphi_l |$$

$$\sum_{il} \hat{H} \underbrace{|\Psi_i\rangle T^{-1}_{il} \langle \varphi_l|}_{\Omega} = \Omega H \underbrace{\sum_{il} |\Psi_{ia}\rangle T^{-1}_{il} \langle \varphi_l|}_{\Omega}$$

$$\boxed{H\Omega = \Omega H \Omega} \quad \rightarrow \text{sok megoldás} \rightarrow \text{nehéz lesz}$$

– <u>effektív Hamilton:</u>

$$\boxed{H^{\text{eff}}_{ab} := \langle \varphi_a | H \Omega | \varphi_b \rangle}$$

$$\boxed{H^{\text{eff}}_{ab} = \sum_{ik} \langle \varphi_a | H | \Psi_i \rangle T^{-1}_{ik} \underbrace{\langle \varphi_k | \varphi_b \rangle}_{\delta_{kb}} = \sum_i \langle \varphi_a | H | \Psi_i \rangle T^{-1}_{ib}}$$

$$\sum_b H^{\text{eff}}_{ab} T_{bc} = \sum_{ib} \langle \varphi_a | H | \Psi_i \rangle \underbrace{T^{-1}_{ib} T_{bc}}_{\delta_{ic}}$$

$$\sum_b H^{\text{eff}}_{ab} T_{bc} = \langle \varphi_a | \underbrace{H | \Psi_c \rangle}_{E_c |\Psi_c\rangle} = E_c T_{ac}$$

$$\Downarrow$$

$$\Downarrow$$

$$H_{\text{eff}} \underline{\underline{T}} = \underline{\underline{T}}\,\underline{\underline{E}}$$

$$\underline{\underline{E}} = \underline{\underline{T}}^{-1} H_{\text{eff}} \underline{\underline{T}}$$

→ eff Ham.-ből egzakt E

először pertur. → $H_{\text{eff}}^{\text{alg}}$ → diagonalizálás

IV) kvantumkémiai Bloch-egyenlet

(Lindgren)

$$H\Psi = E\Psi$$

- $P^2 = P$, $Q^2 = 0$, $QP = 0$

  Q: modellt projektora

- pertur.: $H = H^0 + V$

$$H^0 \Phi_a^0 = E_a^0 \Phi_a^0 \quad \text{ismert}$$

$$\hat{Q} = \sum_{a \in S} |\Phi_a^0\rangle\langle\Phi_a^0|$$

↑ alter, d dim

$\Psi_1 \dots \Psi_d$ egzakt sfv.-ek

$\Phi_i = \hat{Q}\Psi_i$ modellfv.

$\Psi_i = \Omega \Phi_i$ ↗ ↘ $\Phi_i = \hat{Q}\hat{\Omega}\Phi_i \quad / \sum_i$

$\hat{Q} = \hat{Q}\hat{\Omega}\hat{Q}$ alter volt invers

→ partíció bevása Schr. -egy.-be:

$$E_i \psi_i - H^\circ \psi_i = V \psi_i \qquad / \cdot \hat{\Omega}\hat{O}$$

$$E_i \psi_i - H^\circ \hat{\Omega} \psi_i = V \hat{\Omega} \psi_i \qquad (1)$$

$$E_i \hat{\Omega}\underbrace{\hat{O}\psi_i}_{\phi_i} - \hat{\Omega}\hat{O}H^\circ \psi_i = \hat{\Omega}\hat{O} V \hat{\Omega} \psi_i$$

$\underbrace{\qquad\qquad}_{\psi_i}$

↓ ϕ_i írható helyette

$$E_i \psi_i - \Omega H^\circ \underbrace{\hat{O}\phi_i}_{\phi_i} = \hat{\Omega}\hat{O}\hat{V}\hat{\Omega}\psi_i \qquad (2)$$

(1)−(2) : energiás tag kiesik:

$$(\hat{\Omega} H^\circ - H^\circ \hat{\Omega})\,\phi_i = (V\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{O}V\hat{\Omega})\,\phi_i$$

$$(\Omega H^\circ - H^\circ \Omega)\,O = (V\Omega - \Omega O V \Omega)\,O$$

$$\boxed{[\Omega, H^\circ]\,O = (1 - \Omega O)\,V\Omega O}$$

általánosított Bloch-egyenlet

↓

perturlatív oldható

↳ mátrixos példa:

$$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{0pp} \\ H_{p0} & H_{pp} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} x_{00} \\ x_{p0} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} x_{00} \\ x_{p0} \end{pmatrix} = \left(\frac{E}{=}\right)_{00}$$

↑ csak az első 0 tér dimenzió megfelelő nekünk

$$H_{oo} X_{oo} + H_{op} X_{po} = X_{oo} E$$
$$H_{po} X_{oo} + H_{pp} X_{po} = X_{po} E$$

$$H_{eff} := X_{oo} \cdot E \cdot X_{oo}^{-1}$$

$$\Sigma \equiv X_{po} X_{oo}^{-1}$$

$$H_{oo} + H_{op} \cdot \Sigma = H_{eff}$$

$$H_{po} + H_{pp} \Sigma = X_{po} E X_{oo}^{-1} =$$

$$= \underbrace{X_{po} X_{oo}^{-1}}_{\Sigma} \underbrace{X_{oo} E X_{oo}^{-1}}_{H_{eff}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} H_{oo} + H_{op} \cdot \Sigma &= H_{eff} \\ H_{po} + H_{pp} \cdot \Sigma &= \Sigma \cdot H_{eff} \end{aligned}}$$

iterative oldható

↓

nehéz, nem lin.

$$H_{eff} X_{oo} = X_{oo} \cdot E$$

Energia Independens Particionálási Technika = EIP

$$H_{ab}^{eff} = \sum_i T_{ai} E_i T_{ib}^{-1}$$ → ezzel analóg a mostani

↑ H_{eff} legyártható, ha minden ismert

→ pl. gerjesztési effektusok tanulmányozhatóak

XII. 9.

10. óra

Spinfüggvények szerkezete

I) Permutációs csoport

Nelemű ~ S_N $\quad P(1,2,3,\dots N) = (p_1, p_2 \dots p_N)$

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ p_1 & p_2 & & \dots & p_N \end{pmatrix}$$

- N elemű csoport rendje: $N!$
- ciklikus permutáció

$$\begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \dots & i_N \\ i_2 & i_3 & \dots & i_1 \end{pmatrix} \equiv (i_1\ i_2 \dots i_N)$$

áll.: ∀ permutáció ciklikus permutációkra bontható (ciklusok szorzatára)

pl. $\begin{pmatrix} 1&2&3&4&5&6&7&8 \\ 3&2&4&5&1&6&8&7 \end{pmatrix} = (1\ 3\ 4\ 5)(2)(6)(7\ 8)$

2 elemű perm. ≡ felcserélés

- ∀ permutáció felcserélések szorzatára is bontható, de nem egyértelműen

pl. $(123) = \begin{pmatrix} 1&2&3 \\ 2&3&1 \end{pmatrix} = (13)(12)(123) = (13)(213) = (231)$

$(12)(23)(123) = (12)(132) = (231)$ ✓

áll.: 2 perm. szorzata nem felcserélhető → nem Ábel-csoport

permutációk → páros perm.
→ páratlan -"-

konjugáció:
$\hat{Q} = R P R^{-1}$ //

konj. elemek száma = inv. dir. száma

ciklus
$\hat{C} = (c_1 c_2 \dots c_K)$

$$\hat{R}\,\hat{C}\,\hat{R}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ r_1 & \dots & & r_N \end{pmatrix} (c_1 \dots c_N) \begin{pmatrix} r_1 & \dots & r_N \\ 1 & \dots & N \end{pmatrix} = (d_1 \dots d_N)$$

ciklusra felbontás:

ciklus szerkezete invariáns a konj.-ra

$$\hat{P} = \hat{P}_1 \cdot \hat{P}_2 \cdot \dots \hat{P}_K$$

↑ felbontjuk K db ciklusra

$$\hat{R}\,\hat{P}\,\hat{R}^{-1} = \underbrace{\hat{R}\,\hat{P}_1\,R^{-1}}\,\underbrace{R\,P_2\,R^{-1}}\,\underbrace{R \quad R^{-1}}\,\underbrace{R\,P_N\,R^{-1}}$$

⇒ Konjugáció megőrzi a ciklusos felbontás szerkezetét

⇓

adott ciklusos felbontások elemei 1 konj. elemosztályt fognak alkotni

S_N $\quad \hat{P} = \hat{P}_1 \dots \hat{P}_K \qquad n_1 + n_2 + \dots n_N = K$

n_1 db 1 elemű ciklus
n_2 db 2 elemű -"-
n_N db N elemű -"-

$1 \cdot n_1 + 2 \cdot n_2 + \dots N \cdot n_N = N$

$\lambda_1 \equiv n_1 + n_2 + \dots n_N$

$\lambda_2 \equiv \quad n_2 + \dots n_N$

$\vdots$

$\lambda_N \equiv n_N$

legyen

$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \lambda_N$

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \dots \lambda_N = N$$

λ számok az N szám partíciói

pl. $[\lambda] = (\lambda_1\ \lambda_2\ \lambda_3 \dots \lambda_N)$

$\Downarrow$

<u>ineq</u> száma = N szám partícióinak száma

(ennyi félén lehet ciklusokra bontani az N elemű permutációkat)

pl. S_3

	λ_1	λ_2	λ_3	
3=	3	0	0	$\equiv [3]$
	2	1	0	$\equiv [21]$
	1	1	1	$\equiv [1^3]$

milyen felbontásnak felelnek meg ezek a partíciók

$n_1 = \lambda_1 - \lambda_2$

$n_2 = \lambda_2 - \lambda_3$

$\vdots$

most $[3] \to$ sp-ben $\quad n_1 = 1 \quad \to$ 1 db 1 elemű

$n_2 = 1$ 1 db 2 elemű

$n_3 = 0$ ciklus

- $N=2$

  $2! = 2$ féle perm.

  $E = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = (1)(2) \to [2]$ osztály $\to$ 2 elemű csoport

  $P = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} = (12) \to [1^2]$ osztály Abel-csoport

- S_3 $\quad 3!$ 6 elemű csoport

$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$
$(1)(2)(3)$	$(1)(23)$	$(13)(2)$	$(12)(3)$	(123)	(132)
$[3]$	$[21]$	$[21]$	$[21]$	$[1^3]$	$[1^3]$

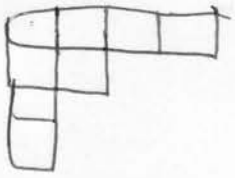
konj. osztályok

2 db 1 dim. $\leftarrow 6 = 1+1+4$

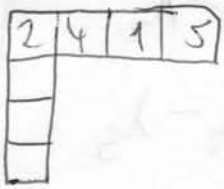
1 db 4 dim. létezés lesz

$(4\ 2\ 1^2)$

adott V_{S_n} partíciója



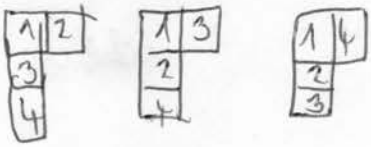
Young-ábra



Young-tábla

$(2\ 1^2)$

$2+1+1$

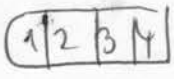


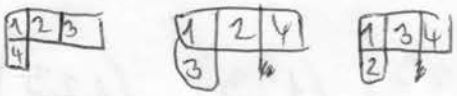
stand. -ll-

jobbra és lefelé növekednek a számok

Áll: ahány félén ki tudom tölteni standard módon a Young táblát, annyi lesz a megfelelő irep dim.ja

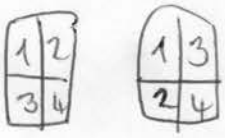
pl. S_4

$[4]$  → 1D irep

$[3\,1]$  → 3D irep

$(2\ 1^2)$ ... → 3D -ll-

(1^4) → 1D irep

$(2^2) =$  → 2D irep

⇓

a perm. csoportok pontosan 2 db 1D ábrázolása van

fajt. állás → $\forall$-ben 1-et kapnak

(N) - ~~ember~~ ~~rendet~~ azonosítjuk

(1^N) másik 1

↓

alkalmazás → $\hat{P}$ (perm. op.) sajátvektorainak keresése

2) $\hat{P}\,\Psi(1,2,\dots N) = 1\cdot\Psi(1\dots N)$ → teljesen szimm.,

$\hat{P}\,\Phi(1,\dots N) = (-1)^{p}\,\Phi(1\dots N)$ ← perm. paritása → teljesen antiszimm.

10 állr. → (N) állr.

↓

(1^N) állr.

↓

az összes többi hullámfv.

több dim. ábrázolásba ~~tartozik~~ tartozik

Slater-det. pont ilyen Φ fv.

$$\Psi = \sum_{\hat{P}=\hat{1}}^{N!} (-1)^{p}\hat{P}\,\Psi_1(1)\,\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N)$$

(permutációkra)

Slater-hullámfv.

$$\hat{P}_i \cong \sum_{R\in\Omega} \chi_i(R)\cdot\hat{R}$$

$$\hat{A}\,\psi_1(1)\,\psi_2(2) = \psi_1(1)\,\psi_2(2) - \psi_1(2)\,\psi_2(1)$$

$$\hat{S}\,\psi_1(1)\,\psi_2(2) = \psi_1(1)\,\psi_2(2) + \psi_2(1)\,\psi_1(2)$$

$$\hat{S} = \sum_{P=1}^{N!} \hat{P}$$

↑ perm. csoport elemeire (perm.-ra)

több dim. általánosítás:

pl. 1 2. l

1	1	2 3
2	4	
k	5	

$$\hat{Y} = \hat{A}\,\hat{S}$$

$$\hat{A} = \hat{A}_1\,\hat{A}_2 \dots \hat{A}_k$$ lefelé antiszimm

$$\hat{S} = \hat{S}_1\,\hat{S}_2 \dots \hat{S}_l$$ vízsz. szimm.

pl.

1	2
3	

$A_1 = \hat{I} - (13)$ (1/3)

$A_2 = \hat{I}$ (2)

$S_1 = \hat{I} + (12)$ (1 2)

$S_2 = \hat{I}$ (3)

standard Young táblázat sora alkotja

→ első el nem tűnő helyig megyek

algoritmus: Young tábla

$$\hat{T}_i = \hat{P}_i \hat{T}_1$$

$$\phi_1 (1 \dots N) \rightarrow T_1$$

$$\phi_i = \hat{P}_i \phi_1$$

$$\Psi_i = \hat{Y}_i \phi_i$$

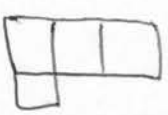
$\Downarrow$ (több dim.)

lényeges irrep.-eknek megfelelő hullámfv.-ek így le lehet generálni

Duális reprezentációk

2 repr. duális, ha a Young-tábla írásai egymás tükörképei

pl.



(λ)

$\sim$

$(\tilde{\lambda})$

→ a duálisban a szimmetr. és antiszimm. megfordul (hullámfr.-ben)

$$\chi[\tilde{\lambda}] = \underbrace{(-1)^p}_{\sim} \cdot \chi[\lambda]$$

a duális karakter ± 1 szerese az eredetinek, ha P a permutáció páratlan

$$\Downarrow$$

$$[\lambda] \otimes [\tilde{\lambda}]$$

$$c_{[1^N]} = \frac{1}{N!} \underbrace{\sum_{\hat{p}=1}^{N!} \frac{\chi_{[1^n]}}{(-1)^p} \cdot \chi_{(\lambda)} \cdot (-1)^p \cdot \chi_{[\tilde{\lambda}]}}_{N!} =$$

$$= \frac{N!}{N!} = 1$$

$$\Downarrow$$

a teljesen antisziimm. állapotot a dualizált direkt szorzata pontosan 1-szer fogja tartalmazni

$$\Downarrow$$

1. kv. formalizmus

Pauli-elvet nem csak úgy lehet kielégíteni, hogy a spinindexeket antisziimm., hanem úgy (Hilbert dim.) nagyon bonyolult permutációs direkt szorzat a dualizálással

$$\psi^{[1^N]} = \sum_{n}^{m_\lambda} (-1)^p \psi_n^{[\lambda]} \psi_n^{[\tilde{\lambda}]}$$

↑ tér ↑ spin

↳ ki lehet integrálni → elkel.

de ilyenkor a térbeli

hullámfv. egy nagyon bonyolult több dim. permutációs impr. szerint fog is.

(se nem szimm., se nem antiszimm.)

2. kvantált formalizmus: klass. sp. → unitér invariáns

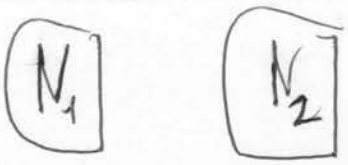
(leírja az unitér trafók, mindenhol kiesik)

bázis trafók → unitér trafók → unitér csoportot alkotnak fogásrsp.

↓

elsorolt unitér csoport ábrázolásaira áttérni (?)

II) Spinfv.-ek szimmetriái

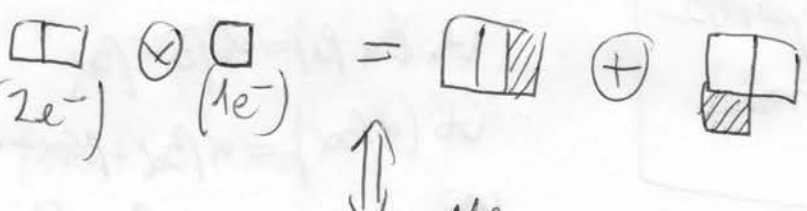


$S_{N_1+N_2}$ $[\mu] \otimes [\nu]$

$[\mu]$ $[\nu]$

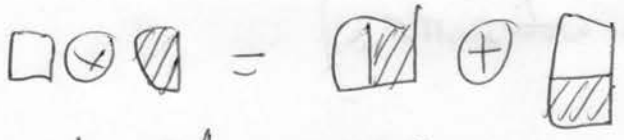
S_{N_1} S_{N_2}

pl. $S_2 \otimes S_1$



$$[2] \otimes [1] = [3] \oplus [21]$$

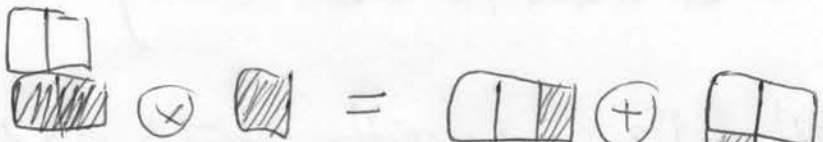
- $2e^-$:



$S=\frac{1}{2}$ $S=\frac{1}{2}$ $S=1$ $S=0$

(szimm.) (antiszim.)

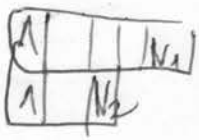
- $3e^-$:



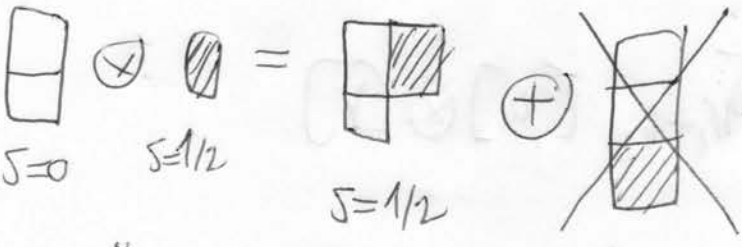
$S=1$ $1/2$ $3/2$ $1/2$

$1+\frac{1}{2}$ $1-\frac{1}{2}$

(Def. ker:



$S=\frac{N_1-N_2}{2}$)



$S=0$ $S=1/2$ $S=1/2$

⇓

spiekénél csak olyan Young-táblák léteznek, melyeknek legfeljebb 2 soruk van

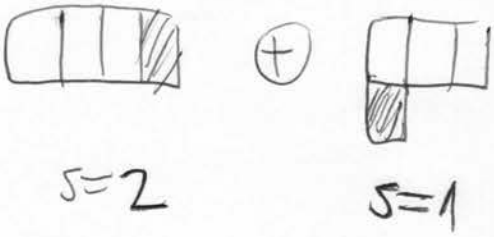
↑ Def.: nincs ilyen, mert $3e^-$-t már nem lehet antiszimm.

$A(\alpha\beta) = \alpha\beta - \beta\alpha$

$A(\alpha\beta\alpha) = \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha$

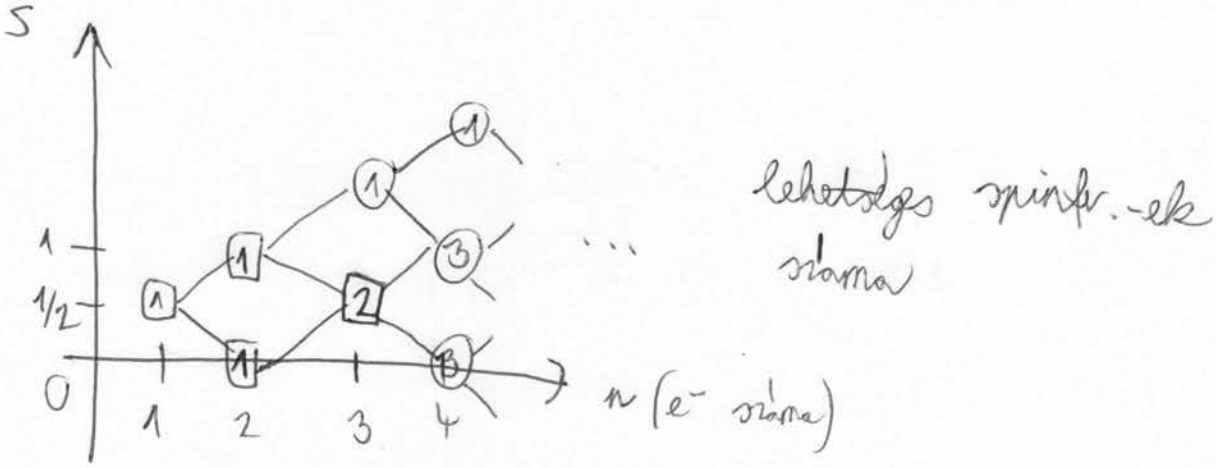
$-\alpha\alpha\beta = 0$

• 4 e^- .



$S=2$ $S=1$

$S=1$ $S=0$



• Young-táblák → számsávtani leszármaztatás

• spinoperátor → numerikus —II—

tételek

- ~~BW~~ másodkvantált repr.
- sűr. mtx
- ~~töltési~~ pályák
- Brillouin
- HF
- e-ly szint
- MP2 formula

↗ hullámf.
Dirman-S. egyenlet
Bloch

• perd. szám. — R-S, BW formula
particionálás