Vánoční lekce na požádání

Aproximace Static - Exchange

- Cílem bude odvodit první úroveň aproximace pro interakci elektronu (rozptylovaného) s molekulou. Zafixujeme molekulové jádra v polohách $\{R_j\}_1^M$ a budeme řešit ~~elektronovou~~ elektronickou část:

$$H\,\Psi(1,\dots N+1) = E\,\Psi(1,\dots N+1)$$

proměnná 1, 2, ..

$1 \equiv \{\vec{r}, s\}$ také spin

Celkový Hamiltonián H:

$$H = H_m(1\dots N) + V_{int}(1,\dots N+1) - \frac{1}{2}\nabla^2_{N+1},$$

kde

$$V_{int}(1,\dots N+1) = \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{N+1}-\vec{r}_i|}}_{\text{repulze s vázanými elektrony molekuly}} - \underbrace{\sum_{j=1}^{M} \frac{Z_j}{|\vec{r}_{N+1}-\vec{R}_j|}}_{\text{atrakce s jádry}}.$$

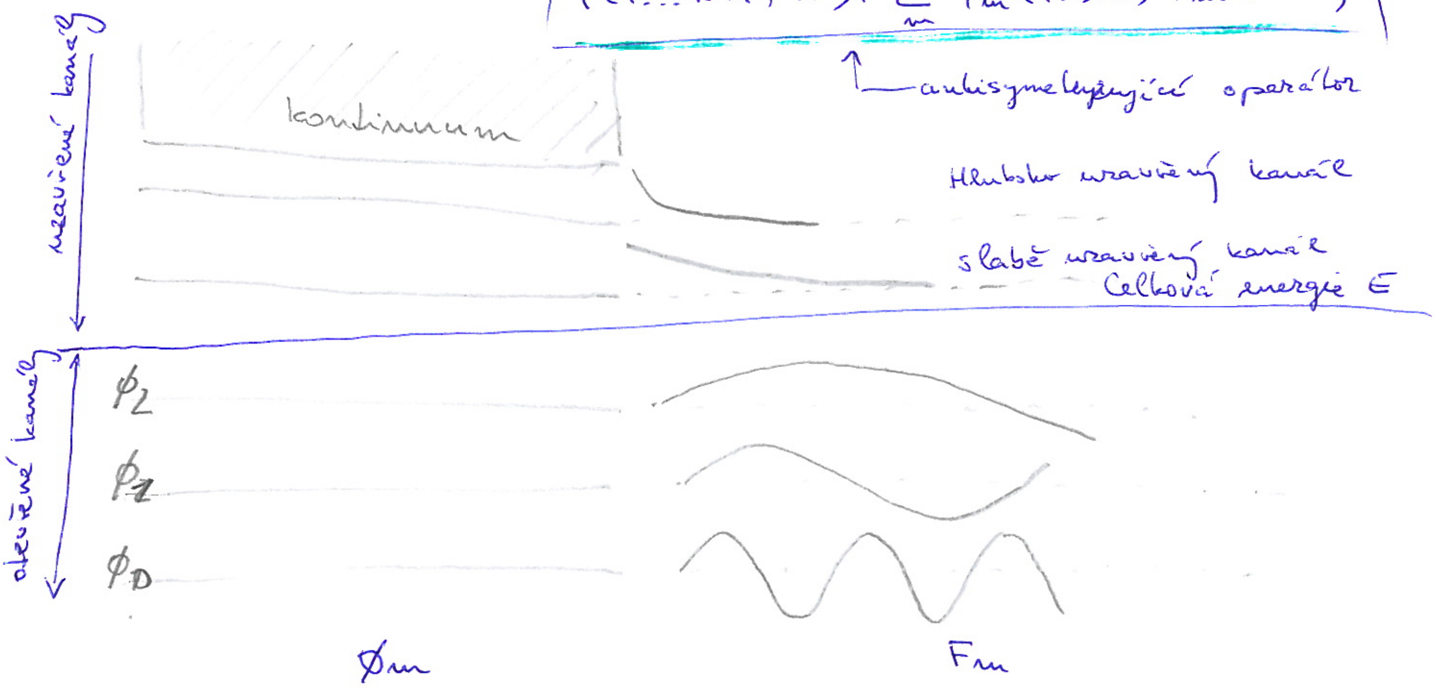
Mějme kompletní sadu řešení molekulového Hamiltoniánu H_m:

$$H_m(1\dots N)\,\phi_m(1\dots N) = E_m\,\phi_m(1\dots N)$$

Pak můžu psát:

$$\boxed{\Psi(1\dots N+1) = \mathcal{A}\sum_m \phi_m(1\dots N)\,F_m(N+1)}$$

antisymetrizující operátor



Aproximace static - exchange:

$$\boxed{\Psi_{SE}(1 \ldots N+1) = \mathcal{A}\, \phi_0(1 \ldots N)\, F_0(N+1)}$$

Polarizace je modelování členů s $m>0$. I když uzavřené kanály nepřispívají do asymptotické části $r \to \infty$, takže $S, R, T \ldots$ matice nemají indexy přes uzavřené kanály, přesto jsou v krátkedosahové oblasti vytvářené součásty s kanály otevřenými. Proto tyto virtuální excitace do uzavřených kanálů ovlivňují řešení v otevřených kanálech.

- Jak se dá realizovat antisymetrizující operátor $\mathcal{A}$?

N-1 je zvolená fáze

$$\boxed{\Psi_{SE}(1 \ldots N+1) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{i=1}^{N+1} \phi(i^{-1})\, F(i)\, (-1)^{N+i-1}}$$

- Chceme získat rovnici pro rozptylový elektron, takže vyprejeltujeme ven molekulové stupně volnosti

$$i^{-1} \equiv \underbrace{\{1, 2, \ldots i-1, i+1, \ldots N+1\}}_{N \text{ proměnných, kde chybí } "i"}$$

$$\boxed{\int d\tau\, \phi_0^*(1 \ldots N) \left[H(1 \ldots N+1) - E \right] \Psi_{SE}(1 \ldots N+1) = 0}$$

$d\tau \equiv d1\, d2 \ldots dN$

$d1 \equiv d^3\vec{r}_1 \sum_{s_1=-1/2}^{+1/2}$

$\Downarrow$ Dosadíme Ψ_{SE}

$$\frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{i=1}^{N+1} \int d\tau\, \phi_0^*(1 \ldots N) \left[H(1 \ldots N+1) - E \right] \phi_0(i^{-1})\, F(i)\, (-1)^{N+i-1}$$

Prvních N členů v sumě je stejných, vždy se dají převést na N-tý:

Např. člen N-1:

$$\int d\tau\, \phi_0^*(1 \ldots N) \left[H(1 \ldots N+1) - E \right] \phi_0([N-1]^{-1})\, F(N-1)\, (-1)^{2N-2}$$

$$\Big\downarrow \text{ zaměňme } N \longleftrightarrow N-1$$

$$\int d\tau\, -\phi_0^*(1 \ldots N) \left[H(1 \ldots N+1) - E \right] \phi_0(N^{-1})\, F(N)$$

, ale N-tý člen je záporný kvůli fázi $(-1)^{N+i-1}$

Takže máme:

$$\text{(A)} \quad \int d\tau\, \Phi_0^*(1\ldots N)\left[H(1\ldots N+1)-E\right]\left\{\Phi_0([N+1]^{-1})F(N+1) - N\Phi(N-1)F(N)\right\} = 0$$

N identických členů v sumaci $\frac{1}{\sqrt{N+1}}\sum_{i=1}^{N+1}$

Druhé zjednodušení $\Phi_0(1\ldots N)$ bude Slaterův determinant

$$\Phi_0(1\ldots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \ldots & \varphi_1(N) \\ \vdots & & \\ \varphi_N(1) & \ldots & \varphi_N(N)\end{vmatrix} \Rightarrow \Psi_{SE} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \ldots & \varphi_1(N) & \varphi_1(N+1) \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \ldots & \varphi_N(N) & \varphi_N(N+1) \\ F(1) & \ldots & F(N) & F(N+1)\end{vmatrix}$$

až na fázi -1

Zkrácené $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}}|\varphi_1(1)\ldots\varphi_N(N)|$; Můžeme předpokládat $\int F\varphi_i^* = 0 \ \forall i$. Protože Ψ_{SE} se nezmění, pokud F ortogonalizujeme vůči φ_i

Dosadíme do rovnice (A):

$$\frac{1}{N!}\int d\tau\, |\varphi_1(1)\ldots\varphi_N(N)|^*\Big[\underset{(A)}{H_M(1\ldots N)} + \underset{(B)}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec r_{N+1}-\vec r_i|}} - \underset{(C)}{\sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec r_{N+1}-\vec R_j|}} - \underset{(D)}{\frac{1}{2}\nabla^2_{N+1}} - E\Big]\Big[\underbrace{|\varphi_1(1)\ldots\varphi_N(N)|F(N+1)}_{(1)} - \underbrace{N|\varphi_1(1)\ldots\varphi_{N-1}(N-1)\varphi_N(N+1)|F(N)}_{(2)}\Big] = 0$$

1A) $E_0 F(N+1)$

1B) $\sum_{i=1}^N \int \frac{|\varphi_i(\vec r)|^2}{|\vec r_{N+1}-\vec r|}d^3r$

1C) $-\sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec r_{N+1}-\vec R_j|}F(N+1)$

1D) $-\frac{1}{2}\nabla^2_{N+1}F(N+1) - EF(N+1)$

2A) $\emptyset$

2B) $-\sum_{i=1}^{N}{}' \int \frac{\varphi_i^*(\vec r)F(\vec r)}{|\vec r_{N+1}-\vec r|}d^3r\ \varphi_i(\vec r_{N+1})$

$\sum'$ přes stejné spiny jako má F, jinak automatická ortogonalita

2C) $\emptyset$

2D) $\emptyset$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{2}k^2 + V_{SE}\right]F = 0, \text{ kde}$$

$$(V_{SE}F)(\vec r) = \underbrace{\left[-\sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec r-\vec R_j|} + \sum_{i=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_i(\vec r')|^2}{|\vec r-\vec r'|}\right]F(\vec r)}_{\text{Statická (lokální) část}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N}{}' \varphi_i(r)\int \frac{\varphi_i^*(\vec r')F(\vec r')}{|\vec r-\vec r'|}d^3r'}_{\text{Nelokální výměnná interakce}}$$