

A Brillouin tétel, mint az energia abszolút minimumának szükséges feltétele UHF determinációsokor

Legyen  $\Psi_0 = \hat{A}[\psi_1(1) \dots \psi_i(i) \dots \psi_N(N)]$  az az  $t$ -re normált (és nem eideumi megosztás) egydetermináns UHF hullámfüggvény, amelyikre az energia abszolút minimuma ( $E_0$ ) tartozik. A Brillouin tétel szerint ebben az esetben

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = 0$$

bármely olyan "egyszeresen gerjesztett"  $\Psi_1$  determinánsra, amelyben valamelyik (jel. az  $i$ -edik) spinpályát ( $\psi_i$ ) egy felzárterítéssel, de a  $\Psi_0$ -ban betöltött pályára ortogonális spinpályára ( $\psi'_i$ ) cseréltük fel:

$$\Psi_1 = \hat{A}[\psi_1(1) \dots \psi'_i(i) \dots \psi_N(N)]$$

Katározzuk meg  $\psi'_i$  normálását úgy, hogy  $\Psi_1$  is  $t$ -re normált legyen. (Csak a determinánsok normáltságát tételezzük fel, az <sup>egyes</sup> pályák külön-külön ortogonális voltát nem szükséges kikötni.) Mivel  $\psi'_i$  ortogonális minden betöltött pályára,  $\langle \Psi_0 | \Psi_1 \rangle = 0$ .

Bizonyítás (indirekt):

Tételezzük fel, hogy a tétel nem igaz, vagyis  $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = H_{00}$  az energia abszolút minimuma, de létezik olyan  $\psi'_i$ , amelyre  $H_{01} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle \neq 0$ . Mivel  $\Psi_0$  és  $\Psi_1$  olyan determinánsok, amelyek csak egy oszlopban különböznek egymástól, a determinánsok ismert tulajdonságai szerint felzárterítéssel lineáris kombinációjuk

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1$$

is felírható egyetlen determinánsként. Katározzuk

meg a  $c_0, c_1$  együtthatókat úgy, hogy a  $\Psi$  kul-  
 (2)  
 tatófüggvényhez a lehető legalacsonyabb  
 energia tartozzon. Ez az energia elefett lesz  
 a rekuráris egyenletnek

$$\begin{vmatrix} H_{00} - E & H_{01} \\ H_{10} & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

Kifejtve:

$$(H_{00} - E)(H_{11} - E) - |H_{01}|^2 = 0 \quad (H_{01} = H_{10}^*)$$

Bevetjük az  $\varepsilon = E - H_{00}$  jelölést (azaz  $E = H_{00} + \varepsilon$ );  
 kapjuk

$$-\varepsilon(-\varepsilon + H_{11} - H_{00}) - |H_{01}|^2 = 0, \text{ vagyis}$$

$$\varepsilon^2 - \varepsilon(H_{11} - H_{00}) - |H_{01}|^2 = 0$$

Az alacsonyabb gyök ("a gyökképpelben):

$$\varepsilon = \frac{H_{11} - H_{00} - \sqrt{(H_{11} - H_{00})^2 + 4|H_{01}|^2}}{2}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ (H_{11} - H_{00}) - (H_{11} - H_{00}) \left[ \sqrt{1 + \frac{4|H_{01}|^2}{(H_{11} - H_{00})^2}} - 1 + 1 \right] \right\} =$$

(az utolsó 1-ből)

hosszabbra és kisebbre

$$= \frac{1}{2} \left\{ \cancel{(H_{11} - H_{00})} - \cancel{(H_{11} - H_{00})} - (H_{11} - H_{00}) \left[ \sqrt{1 + \frac{4|H_{01}|^2}{(H_{11} - H_{00})^2}} - 1 \right] \right\} =$$

$$= -\frac{1}{2} (H_{11} - H_{00}) \left[ \sqrt{1 + \frac{4|H_{01}|^2}{(H_{11} - H_{00})^2}} - 1 \right]$$

A feltétel miatt  $E_0 = H_{00}$  az energia abszolút minimuma,  
 tehát  $H_{11} - H_{00} > 0$ ; a gyök  $> 1$ , tehát a zárójel pozitív.  
 Így  $\varepsilon < 0$ , vagyis  $E < H_{00} = E_0$ . Ellentmondásra jutottunk:  
 $\Psi$  is felírható egy determinánsként, és energiája alacso-  
 nyabb a feltételezett abszolút minimumnál. Követke-  
 zésképp  $E_0$  csak akkor lehet az energia abszolút mi-  
 nimuma, ha  $H_{01} = 0$ . (Ekkor  $\varepsilon = 0$ .) Q.E.D.