

Автор выражает благодарность Устину Яникову за его конспект, фрагменты которого тут используются

Данная серия методичек посвящается лучшему преподавателю по квантовой теории в седьмом семестре  
 Парфёнову Константину Владимировичу

Парфёнов: (Читает сложную лекцию)

Парфёнов: Перерыв, после него летучка по лекции!

Студент1 студенту2: Оцени свою готовность к летучке по десяти балльной шкале. Ноль или один?

Студент2: Мнимая единица. Я готов, но по другому предмету...

И вот мы добрались до самосогласованного поля



Рассмотрим реальный случай – атом. Увы, там электроны взаимодействуют между собой:

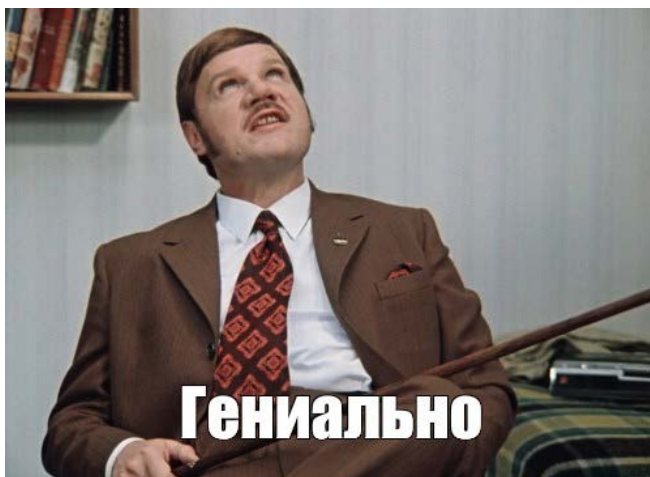
$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\hat{p}_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{e^2}{|r_k - r_l|}$$

Красное слагаемое как раз и отвечает за электростатическое отталкивание электронов между собой.

Мы такое не решим! В прошлый раз мы пытались решать одним способом – теорией возмущения. Сейчас же у нас другая идея:

Идея: а что, если атомы не взаимодействуют между собой, а каждый находится в своём потенциале – т.н. потенциале самосогласованного поля?

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^n \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + U_{\text{эфф}}(r)$$



Мы получаем приближение самосогласованного поля.

А как же нам найти этот эффективный потенциал  $U_{\text{эфф}}(r)$ ? Существуют разные методы. Причём чем сложнее метод, тем лучше он подбирает потенциал. Парфёнов приводит аналогию: если вы потеряли ночью на тёмной улице ключи, то логично их искать под фонарными столбами. Не потому что там вероятность больше, а потому что их там найти проще ☺ Чем больше вы щурите глаза, то чем больше у вас вероятность найти их. А если глаза не могут, то придётся взять под фонарным столбом те ключи, которые там лежали... не обязательно ваши ☺

Парфёнов приводит два метода по поиску эффективного потенциала: прямой вариационный и Хартри-Фока. Начнём с прямого вариационного, он проще.

Алгоритм прямого вариационного метода:

1. Угадываем эффективный потенциал  $U_{\text{эфф}}(\mathbf{r})$  в виде заранее готовой функции с неизвестным параметром  $a$  (или несколькими параметрами  $\mathbf{a}$ ).
2. Считаем для него, считая  $a$  параметром, ВФ основного состояния  $|\Psi\rangle$
3. Считаем среднее значение энергии как  $E(a) = \langle \Psi(a) | \hat{H}_{\text{точн}} | \Psi(a) \rangle$
4. Находим минимум энергии по  $a$ .

Т.е. мы задачу поиска функции сводим к задаче поиска минимума от переменной (одной или несколько), что является матаном-1 (или матаном-2), а не вариационкой (которая будет в Хартри-Фоке), т.е. гораздо проще.

Решим задачу Парфёнова:

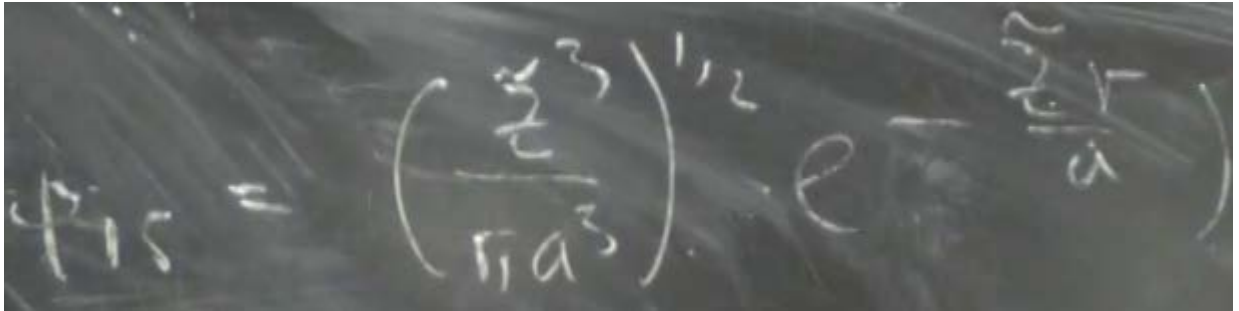
10. Найти энергию основного состояния атома гелия с помощью прямого вариационного метода в кулоновском приближении.

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^n \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + U_{\text{эфф}}$$

Где  $U_{эфф} = \frac{Z_{эфф}}{r}$ , т.е.

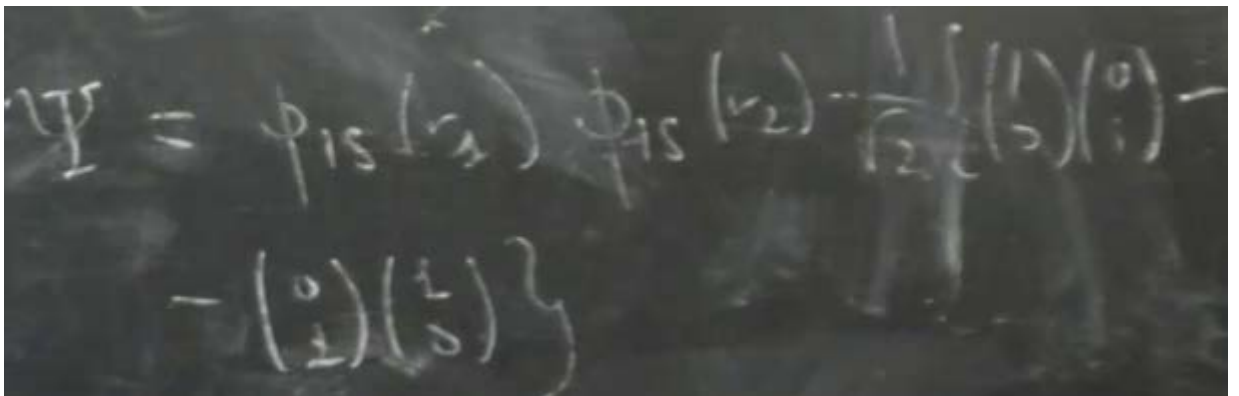
$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{\tilde{Z}}{r}$$

Где  $\tilde{Z}$  – эффективный заряд. Мы подразумеваем, что он лежит между 1 и 2. На атомке были получены собственные функции основного состояния для одного электрона:



(напомним -  $\tilde{Z}$  является искомым параметром):

Далее нам надо применить «рецепт», чтобы получить ВФ уже двух электронов:



Теперь мы готовы искать энергию:

$$E(\tilde{Z}) = \langle \Psi(\tilde{Z}) | \hat{H}_{\text{точн}} | \Psi(\tilde{Z}) \rangle = \int \int dV_1 dV_2 \Psi^+(\tilde{Z}) * \hat{H}_{\text{точн}} \Psi(\tilde{Z})$$

Надо подсчитать стрёмный интеграл. Подставляем гамильтониан:

$$\hat{H}_{\text{точн}} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

Лишний раз напомним, что тут надо подставлять **точный** гамильтониан, без согласованного поля.

$$E(\tilde{Z}) = \int \int dV_1 dV_2 \Psi^+(\tilde{Z}) * \left( \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \Psi(\tilde{Z})$$


Далее Парфёнов разбивает всё это на сумму трёх интегралов и считает каждый по отдельности.

Это кин.энергия первого электрона:

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi^* \frac{p_1^2}{2m} \Psi = \int d\vec{r}_1 \phi_{1s}^*(\vec{r}_1) \frac{p_1^2}{2m} \phi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \int d\vec{r}_2 |\phi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 = - \left( \frac{2^2 \hbar^2}{2a} \right)$$

Аналогично считается кин. энергия второго.

Оставшийся интеграл Парфёнов как-то считал, вот ответ:

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \cdot |\phi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\phi_{1s}(\vec{r}_2)|^2$$


$$+ \frac{5}{8} \frac{\hbar^2 e^2}{a}$$

Складываем:

$$E\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) = \frac{2^2 \hbar^2 e^2}{a} - \frac{4^2 \hbar^2 e^2}{a} + \frac{5}{8} \frac{\hbar^2 e^2}{a} =$$

$$= \frac{e^2}{a} \left\{ \frac{2^2 \hbar^2}{2m} - \frac{2^2 \hbar^2}{8m} \right\}$$

Получаем квадратный трёхчлен относительно  $\tilde{Z}$ . Его минимум находим по формуле из школы:  $-b/2a$ . Получаем  $27/16$ , что на отрезке  $[1..2]$ .

Ну а энергия тогда будет  $E = -\frac{27e^2}{16a}$ .

Переходим к методу Хартри-Фока.

Байка от Парфёнова:

Был у меня друг, который в 80-х считал шесть низших уровней атома гелия. И считал он их, разумеется, Хартри-Фоком. На тогдашних ЭВМ расчёт занял два года. Начинайте, ребята, писать диплом заранее ☺

Алгоритм:

- 1) Строим т.н. функцию Хартри-Фока по «рецепту» из СФ гамильтониана  $\phi_n$  одночастичной системы.
- 2) Ищем экстремум – минимум по  $E$  в зависимости от одночастичной СФ  $\phi_n$ . Т.е. единственное упрощение, который нам даёт этот метод – нам нужно варьировать по одночастичной ВФ, а не многочастичной.

На семе Парфёнов применяет Х-Ф к тому же атому гелия. Мы не будем тратить время и сразу решим задачу к зачёту:

13. Методом Хартри-Фока найти энергию основного состояния системы из двух тождественных частиц спина  $1/2$  с гамильтонианом

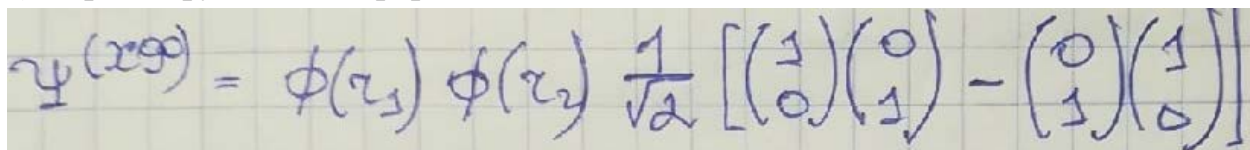
$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2}{2m} + \frac{m\omega^2(\hat{r}_1^2 + \hat{r}_2^2)}{2} + \frac{k}{2}(\hat{r}_1 - \hat{r}_2)^2.$$

Сравнить с результатами точного решения и теории возмущений в первом и втором порядке по взаимодействию.

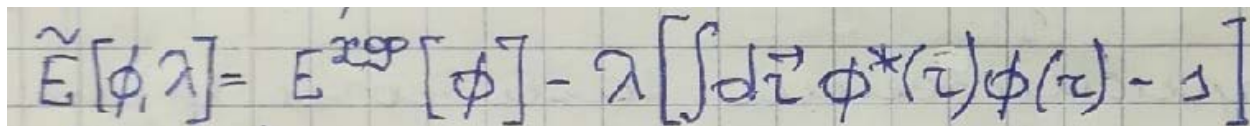
Задача слегка издевательская, потому что решается точно, а от нас требуют решение приближённое.

Решение Х-Ф:

- 1) Строим функцию Хартри-Фока:



- 2) Варьируем. Причём искать минимум нам нужно вот от этого функционала:



Это связано с тем, что нам нужна  $\phi$  не абы какая, а с условием нормировки.

Т.е. мы ищем **условный** экстремум и вынуждены использовать нереально противный метод множителей Лагранжа. Тогда у нас будут 2 уравнения:

обычная частная производная

и вариационная производная

Далее Парфёнов упарывается, считая эту вариационную производную.

Посмотрите сами, а ☺

Точное решение:

По аналогии с теоремехом нужно перейти к каноническим координатам:

$$\vec{R} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad \vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2, \quad \vec{p} = \frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2}$$

Где  $\vec{R}$  и  $\vec{p}$  имеют смысл центра масс и суммарного импульса, а  $\vec{r}$  и  $\vec{p}$  – относительные координаты и импульс относительно центра масс.

Тогда, подставив, убедимся, что оператор кинетической энергии запишется как

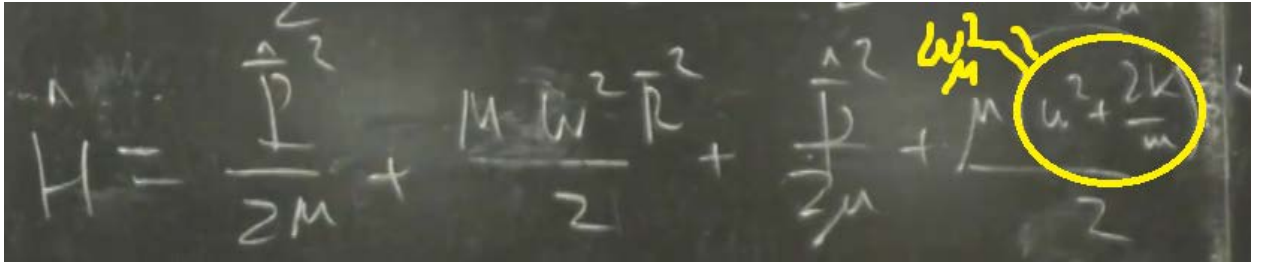
$$\frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2}{2m} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$$

( $M$  – суммарная масса ( $2m$ ),  $\mu$  – приведённая масса ( $m/2$ )).

Второе слагаемое переписывается как

И переменные поделятся:

Искомая частота уже видна:



$$\omega_{\mu} = \sqrt{\omega^2 + \frac{2k}{m}} = \omega\sqrt{1 + 2\mathcal{E}}$$

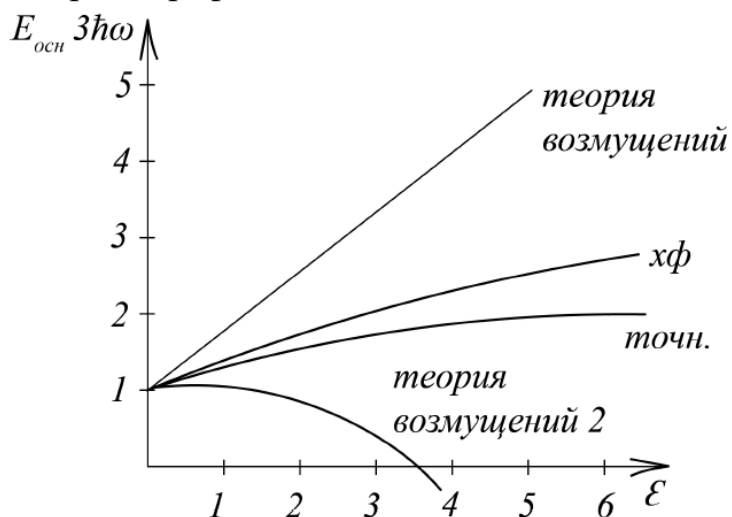
$$E_{\text{осн}}^{\text{точн.}} = \frac{3}{2}\hbar\omega + \frac{3}{2}\hbar\omega_{\mu} = \frac{3}{2}\hbar\omega(1 + \sqrt{1 + 2\mathcal{E}})$$

Решения по теории возмущений Парфёнов не приводит, даёт только ответы:

$$1\text{-ый порядок: } E_{\text{осн}} = 3\hbar\omega \left( 1 + \frac{\mathcal{E}}{2} \right).$$

$$2\text{-ой порядок: } E_{\text{осн}} = 3\hbar\omega \left( 1 + \frac{\mathcal{E}}{2} - \frac{\mathcal{E}^2}{4} \right)$$

И строит графики:



Как мы видим, теория возмущений даёт совсем невыразительные ответы. Это связано с тем, что она хорошо работает для малых возмущений. А если они не малые, то...