

Stany związane: metody dla problemów wielowymiarowych

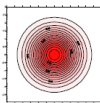
17 listopada 2022

dwuwymiarowy oscylator harmoniczny

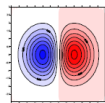
- $H = H_x + H_y$, $H_x = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m_0 \omega_x^2 x^2$
- $H_x \psi_n(x) = (n_x + \frac{1}{2}) \hbar \omega_x \psi_{n_x}(x)$
- $\psi_{n_x}(x) = C_{n_x} \exp(-\frac{m_0 \omega x^2}{2\hbar}) H_n(\sqrt{\frac{m_0 \omega}{\hbar}} x)$, gdzie H_n - wielomian Hermite'a=1, z , $z^2 - 1$, $z^3 - 3z$, etc.
- oscylator izotropowy $\omega = \omega_x = \omega_y$, $V = \frac{m\omega^2}{2} r^2$,
 $E_n = E_{n_x, n_y} = \hbar \omega (1 + n_x + n_y) = \hbar \omega (1 + n)$; $\psi(x, y) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y)$

E	$n = n_x + n_y$	n_x	n_y
$\hbar \omega$	0	0	0
$2\hbar \omega$	1	1	0
$2\hbar \omega$	1	0	1
$3\hbar \omega$	2	1	1
$3\hbar \omega$	2	0	2
$3\hbar \omega$	2	2	0

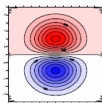
- stan o energii $(1 + n)\hbar \omega$, jest n krotnie **zdegenerowany**. Zazwyczaj stopień degeneracji (liczba zdegenerowanych stanów) rośnie z energią.



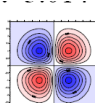
(i,j)=(0,0)



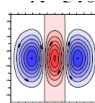
(1,0)



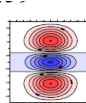
(0,1)



(1,1)



(2,0)



(0,2)

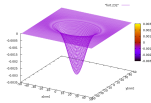
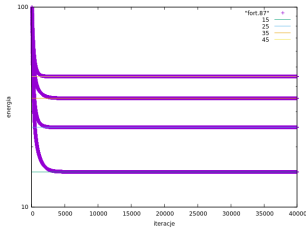
-

metoda czasu urojonego -więcej niż 1 wymiar

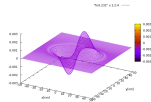
- shooting - nie działa powyżej 1 wymiaru (pomyśleć o strategii poszukiwania rozwiązania)
- metoda czasu urojonego - uogólniania na dowolnie wiele wymiarów, dodatkowych stopni swobody (spin), etc.
- aplikacja: 2D oscylator harmoniczny
- $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}m(\omega_x^2x^2 + \omega_y^2y^2)$
- poziomy energetyczne $E_{n_x, n_y} = \hbar\omega_x(n_x + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_y(n_y + \frac{1}{2})$
- siatka 2D, $\Psi_{ij} = \Psi(i\Delta x, j\Delta y)$, $\Delta x = \Delta y = \Delta$
- iteracja $\Psi := \Psi - \alpha H\Psi$
- $\Psi_{ij} := \Psi_{ij} - \alpha \left[\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} (\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j} + \Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1} - 4\Psi_{i,j}) + \frac{1}{2}m(\omega_x^2x_i^2 + \omega_y^2y_j^2)\Psi_{i,j} \right]$

metoda czasu urojonego 2D

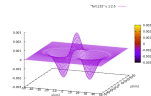
- poziomy energetyczne $E_{n_x, n_y} = \hbar\omega_x(n_x + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_y(n_y + \frac{1}{2})$
- $\omega_x = 10$ meV, $\omega_y = 20$ meV



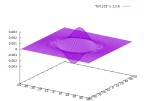
15 meV ($n_x = n_y = 0$)



25 meV ($n_x = 1, n_y = 0$)



35 meV ($n_x = 2, n_y = 0$)



35 meV ($n_x = 0, n_y = 1$)

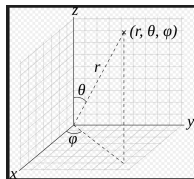
- aplikacja: 2D oscylator harmoniczny, diagonalizacja Hamiltonianu
- $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}m(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2)$
- poziomy energetyczne $E_{n_x, n_y} = \hbar\omega_x(n_x + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_y(n_y + \frac{1}{2})$
- siatka 2D, $\Psi_{ij} = \Psi(i\Delta x, j\Delta y)$, $\Delta x = \Delta y = \Delta$
- $H\Psi_{ij} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} (\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j} + \Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1} - 4\Psi_{i,j}) + \frac{1}{2}m(\omega_x^2 x_i^2 + \omega_y^2 y_j^2)\Psi_{i,j} \right]$
- do diagonalizacji musimy przenumerować indeksy – każdy punkt w macierzy podany jednym numerem
- $(i, j) \in (1 : N, 1 : N)$, $n = i + (j - 1) \times N$
- odwrotna przyporządkowanie : $j = (n - 1)/N + 1$ (dzielenie bez reszty), $i = n - (j - 1) \times N$
- $H\Psi_n = \left[-\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} (\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1} + \Psi_{n+N} + \Psi_{n-N} - 4\Psi_n) + \frac{1}{2}m(\omega_x^2 x_i^2 + \omega_y^2 y_j^2)\Psi_n \right]$
- Macierz do diagonalizacji - o 5 przekątnych,
- Uwaga: sama macierz w 2D ma wymiar $N^2 \times N^2$ - ale jest rzadka i ma uporządkowaną strukturę, 5 przekątnych, poza diagonalą 0 lub określona wartość
- Wymaga precyzyjnego doboru specjalistycznej procedury do diagonalizacji, metody, all-purpose, wykluczone poza etapem testów
- metoda czasu urojonego: wymaga minimalnej ilości pamięci - tyle ile zajmuje diagonalą macierzy (informacja o potencjale)

Atom wodoru: metody dla problemów wysokiej symetrii

17 listopada 2022

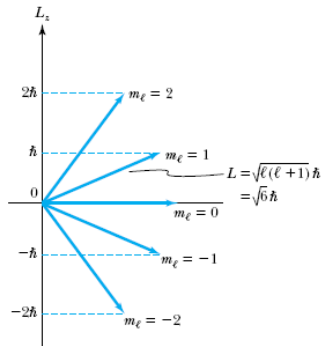
moment pędu 3D

- $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$
- $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$
- $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}$
- operator nie zawiera r , a więc jest przemienne z każdym $V(r)$
- ponadto $H = V(r) - \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2$
- $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2$
- $[H, \hat{L}^2] = 0$

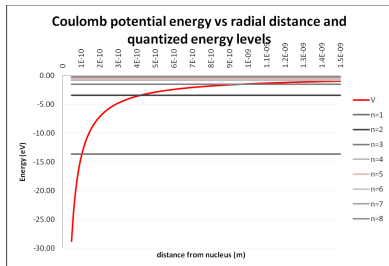


moment pędu 3D

- $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$, $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2 \theta}$
- $\hat{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m$
- energia dla potencjałów radialnych zależy tylko od l , degeneracja ze względu na m
- $l = 0, 1, 2, 3$, orbitale s, p, d, f ,
 $m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l$
- $\hat{L}_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m$
- $Y_l^m(\theta, \phi) = N_l^m P_l^m(\cos \theta) \exp(im\phi)$
- P_l^m - stowarzyszone wielomiany Legendre'a,
 $P_l^m = C_m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$



atom wodoru



- rozmiar orbity - proporcjonalny do n^2 (atom wodoru może być dowolnie wielki)
- atomy rydbergowskie, $n \rightarrow \infty$
- jony wodoropodobne, $E_n^Z = -Z^2 E_n^H$, $a_n^Z = a_0 / Z$.

TABLE 4.7: The first few radial wave functions for hydrogen, $R_{nl}(r)$.

$$R_{10} = 2a^{-3/2} \exp(-r/a)$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a}\right) \exp(-r/2a)$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{24}} a^{-3/2} \frac{r}{a} \exp(-r/2a)$$

$$R_{30} = \frac{2}{\sqrt{27}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) \exp(-r/3a)$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a}\right) \left(\frac{r}{a}\right) \exp(-r/3a)$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \exp(-r/3a)$$

$$R_{40} = \frac{1}{4} a^{-3/2} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{a} + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a}\right)^2 - \frac{1}{192} \left(\frac{r}{a}\right)^3\right) \exp(-r/4a)$$

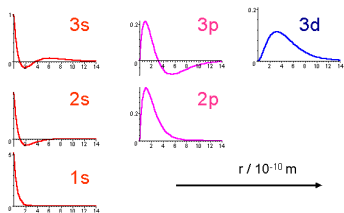
$$R_{41} = \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{3}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{r}{a} + \frac{1}{80} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) \frac{r}{a} \exp(-r/4a)$$

$$R_{42} = \frac{1}{64\sqrt{5}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{r}{a}\right) \left(\frac{r}{a}\right)^2 \exp(-r/4a)$$

$$R_{43} = \frac{1}{768\sqrt{35}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a}\right)^3 \exp(-r/4a)$$

widmo i potencjał kulombowski

Electron wave functions of atomic hydrogen $R_{nl}(r)$



- $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$
- próg continuum

Numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schrodingera

- Hamiltonian w jednostkach atomowych $H = -\frac{Z}{r} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right)$
- dyskretyzacja na siatce z krokiem Δr , $r_n = n\Delta r$, $\Psi_n = \Psi(r_n)$
- $H\Psi|_{r=r_n} = W_n\Psi_n - \frac{\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1} - 2\Psi_n}{2\Delta r^2} - \frac{\Psi_{n+1} - \Psi_{n-1}}{2r_n\Delta r}$, gdzie $W_n = \frac{l(l+1)}{2r_n^2} - \frac{Z}{r_n}$

$$E \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\Delta r^2} + W_1 & -\frac{1}{2\Delta r^2} - \frac{1}{2r_1\Delta r} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2\Delta r^2} + \frac{1}{2r_2\Delta r} & \frac{1}{\Delta r^2} + W_2 & -\frac{1}{2\Delta r^2} - \frac{1}{2r_2\Delta r} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2\Delta r^2} + \frac{1}{2r_3\Delta r} & \frac{1}{\Delta r^2} + W_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \dots \\ \Psi_N \end{pmatrix} =$$

Numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schroedingera

- Hamiltonian w jednostkach atomowych $H = -\frac{Z}{r} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right)$
- dyskretyzacja na siatce z krokiem Δr , $r_n = n\Delta r$, $\Psi_n = \Psi(r_n)$
- $H\Psi|_{r=r_n} = W_n\Psi_n - \frac{\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1} - 2\Psi_n}{2\Delta r^2} - \frac{\Psi_{n+1} - \Psi_{n-1}}{2r_n\Delta r}$, gdzie $W_n = \frac{l(l+1)}{2r_n^2} - \frac{Z}{r_n}$

$$E \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\Delta r^2} + W_1 & -\frac{1}{2\Delta r^2} - \frac{1}{2r_1\Delta r} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2\Delta r^2} + \frac{1}{2r_2\Delta r} & \frac{1}{\Delta r^2} + W_2 & -\frac{1}{2\Delta r^2} - \frac{1}{2r_2\Delta r} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2\Delta r^2} + \frac{1}{2r_3\Delta r} & \frac{1}{\Delta r^2} + W_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \dots \\ \Psi_N \end{pmatrix} =$$

- problem : macierz po dyskretyzacji nie jest hermitowska ze względu na pierwszą pochodną
- jeśli macierz jest hermitowska, to wartości własne rzeczywiste, a funkcje własne ortogonalne
- utrata hermitowskości macierzy jest kosztowna numerycznie - inne procedury numeryczne do użycia (do macierzy ogólnych, a nie do hermitowskich)

Numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schroedingera

- Hamiltonian w jednostkach atomowych $H = -\frac{Z}{r} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right)$
- $H\Psi = E\Psi$
- wyeliminować pierwszą pochodną
-

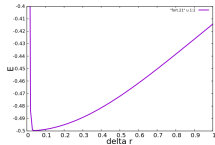
Numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schroedingera

- Hamiltonian w jednostkach atomowych $H = -\frac{Z}{r} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right)$
- $H\Psi = E\Psi$
- $\Psi = \frac{\phi(r)}{r}$, $\phi(r)$ - funkcja pomocnicza. Wstawić do równania własnego.
- $H\Psi = -\frac{Z}{r^2} \phi + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^3} \phi - \frac{1}{2} \frac{\phi''}{r} = E \frac{\phi}{r} \Big|_{\times r}$
- $-\frac{1}{2} \phi'' + \left(\frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Z}{r} \right) \phi = E \phi$
- równanie z operatorem drugiej pochodnej jak dla 1D z potencjałem efektywnym
- asymptotyki: $r \rightarrow 0$ jest $\Psi_l = r^l f(r)$, $r \rightarrow \infty$ jest $\Psi_l \rightarrow 0$
- $\phi(r=0) = 0$ niezależnie od l , tj również dla $l = 0$ (dlaczego ?)
- $\phi(r=R) = 0$, gdzie R - odpowiednio duże
- problem do rozwiązania jak dla nieskończonej studni potencjału z dodatkowym potencjałem wewnątrz
- dobór: R - tak aby nie wpływał na rozwiązanie w interesującym nas zakresie

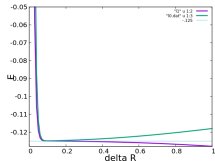
Numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schroedingera

- wyniki 200 oczek siatki, $Z = 1$, $E_n = -\frac{1}{2n^2}$, wyniki w funkcji Δr

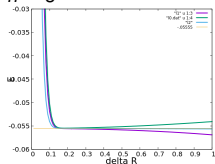
$n = 1$



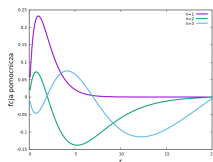
$n = 2$



$n = 3$



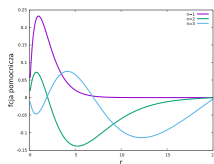
- niżej, wyniki dla $l = 0$ przy $\Delta r = 0.1$.



- dla $n = 2$ oraz $n = 3$ pudło jest zbyt małe - studnia nieskończona podnosi energię. Mamy atom we wnętrzu potencjału, zamiast atomu w pustej przestrzeni.
- dla zbyt dużego Δr - problem z dokładnością
- problem z doбором Δr , lub R - metoda różnicowa nie jest wariacyjna.
- nie możemy patrzeć na minimum, najwyżej możemy patrzeć na plateau
- tam gdzie najmniejsza zależność od Δr - tam rozmiar pudła minimalne znaczenie dla wyników

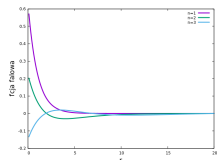
Numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schroedingera

- wyniki 200 oczek siatki, $Z = 1$, $E_n = -\frac{1}{2n^2}$, wyniki w funkcji Δr
- niżej fcja pomocnicza, wyniki dla $l = 0$ przy $\Delta r = 0.1$.



- energie dla $n=1,2,3$ -0.4987 -0.1249 -0.0502
- uwaga zniesienie degeneracji przypadkowej przez dokładność rachunku

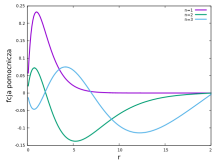
- tutaj: funkcja falowa $\Psi = \frac{\phi}{r}$



Numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schroedingera

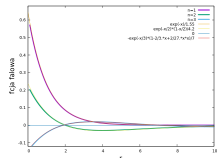
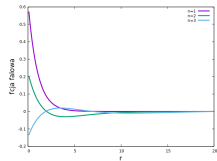
- wyniki 200 oczek siatki, $Z = 1$, $E_n = -\frac{1}{2n^2}$, wyniki w funkcji Δr

- niżej fcja pomocnicza, wyniki dla $l = 0$ przy $\Delta r = 0.1$.



- energie dla $n=1,2,3$ -0.4987 -0.1249 -0.0502

- tutaj: funkcja falowa $\Psi = \frac{\phi}{r}$



Twierdzenie wariacyjne. Metoda wariacyjna.

17 listopada 2022

Twierdzenie wariacyjne

- $H\Psi_n = E_n\Psi_n, E_1 \leq E_2 \leq E_3 \dots$
- Φ - dowolna funkcja falowa
- Twierdzenie wariacyjne: $\frac{\langle \Phi | H \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_1$ oraz $\frac{\langle \Phi | H \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = E_1 \iff \Phi = a\Psi_1$, gdzie a - stała
- uzasadnienie: $\Phi = \sum_n c_n |\Psi_n\rangle$ (funkcje własne H tworzą bazę zupełną w przestrzeni funkcji całkownych z kwadratem i ciągłych z pochodną).
- ponadto, ponieważ H jest hermitowski jest to baza ortonormalna $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{mn}$
- licznik: $\langle \Phi | H \Phi \rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle \Psi_m | H \Psi_n \rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle \Psi_m | E_n \Psi_n \rangle = \sum_{mn} E_n c_m^* c_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \sum_{mn} E_n c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n E_n |c_n|^2$
- mianownik: $\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2$
- dla unormowanej Φ jest $\sum_n |c_n|^2 = 1$
- nierówność w tezie tw: bo $E_n \geq E_1$
- równość gdy $\forall_{n>2} |c_n|^2 = 0$, czyli $\Phi = c_1 \Psi_1$, z $|c_1| = 1$

Metoda wariacyjna

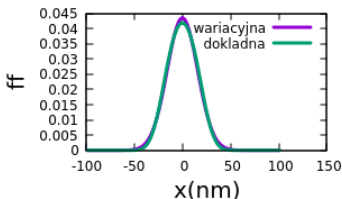
- Im bliżej dokładnej funkcji falowej, tym niższa wartość oczekiwana energii.
- Metoda wariacyjna: funkcja próbna z parametrami wariacyjnymi, po których minimalizujemy wartość oczekiwaną Hamiltonianu.
- $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = \sqrt{\pi/\beta}$
- $\Phi = (2\alpha/\pi)^{1/4} \exp(-\alpha x^2)$ z α jako parametrem wariacyjnym przykład : oscylator harmoniczny
- $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$
- $\frac{\langle \Phi | H \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \langle \Phi | H \Phi \rangle,$
- $\langle \Phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha = \langle T \rangle$
- $\langle \Phi | \frac{m\omega^2}{2} x^2 \Phi \rangle = \frac{m\omega^2}{8\alpha} = \langle V \rangle$
- $\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$
- minimum po α , α tzw. nieliniowy parametr wariacyjny
- $\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \alpha} = 0, \alpha = \frac{m\omega}{\hbar^2}$ i $E = \frac{\hbar\omega}{2}$

przykład drugi: potencjał x^4

- $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = \sqrt{\pi/\beta}$
- $\Phi = (2\alpha/\pi)^{1/4} \exp(-\alpha x^2)$ z α jako parametrem wariacyjnym
- $H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2L^2} x^4$
- $\langle \Phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha = \langle T \rangle$
- $\langle \Phi | \frac{m\omega^2}{2L^2} x^4 \Phi \rangle = \frac{3m\omega^2}{32\alpha^2 L^2} = \langle V \rangle$
- $\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \alpha} = 0, \alpha = \frac{\sqrt{3}}{2(\hbar L)^{2/3}} (m\omega)^{2/3}$ i $E = \frac{3}{8} \frac{m\omega^2 \hbar^2 \sqrt[3]{3}}{(m^2 \omega^2 \hbar L)^{2/3}}$

Twierdzenie wariacyjne

- $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = \sqrt{\pi/\beta}$
- $\Phi = (2\alpha/\pi)^{1/4} \exp(-\alpha x^2)$ z α jako parametrem wariacyjnym $\alpha = \frac{\sqrt{3}}{2(\hbar L)^{2/3}} (m\omega)^{2/3}$ i
$$E = \frac{3}{8} \frac{m\omega^2 \hbar^2 \sqrt[3]{3}}{(m^2 \omega^2 \hbar L)^{2/3}}$$
- "dokładnie" dla $m = 0.067$, $\hbar\omega = 5$ meV, $x_l = 30$ nm, $E_1 = 1.6755$ meV
- wariacyjnie: $\langle H \rangle = 1.709$ meV, porównanie funkcji falowych



-
- poprawiać dalej – zwiększyć elastyczność funkcji wariacyjnej, nowe parametry, albo baza

Metoda wariacyjna Reyleigha-Ritza: baza funkcyjna

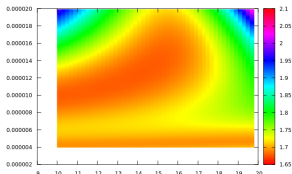
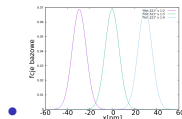
- dany operator H
- $\Psi = \sum_n c_n \psi_n$ funkcja próbna jest superpozycją funkcji liniowo niezależnych i unormowanych
- Minimum energii po c_n , nazywanych liniowymi parametrami wariacyjnymi. Problem wyznaczenia ich optymalnej wartości jest liniowy.
- $\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n S_{mn} = 1$
- $\langle \Psi | H \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \psi_m | H \psi_n \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n H_{mn}$
- minimum drugiego równania z więzami pierwszego
- $\frac{\partial}{\partial c_k^*} \left(\sum_{m,n} c_m^* c_n H_{mn} - \lambda \left[\sum_{m,n} c_m^* c_n S_{mn} - 1 \right] \right) = 0$, λ - nieoznaczony mnożnik Lagrange'a
- $\frac{\partial}{\partial c_k^*} \left(\sum_{m,n} c_m^* c_n H_{mn} - \lambda \sum_{m,n} c_m^* c_n S_{mn} \right) = 0$
- $\sum_{m,n} \delta_{mk} c_n H_{mn} - \lambda \sum_{m,n} \delta_{mk} c_n S_{mn} = 0$
- $\sum_n c_n H_{kn} - \lambda \sum_n c_n S_{kn} = 0$
- $\mathbf{Hc} = \lambda \mathbf{Sc}$ - uogólniony problem własny Hamiltonianu, λ nabiera sensu wartości własnej energii macierzy H , poza tym jest $\lambda = \frac{\langle \Phi | H \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$

metoda Galerkina

- metoda Reyleigha-Ritza - gdy stosowalna - jest równważna metodzie Galerkina
- $H\Psi(x) = E\Psi(x) \rightarrow H\Psi(x) - E\Psi(x) = 0$ (silna forma równania - tutaj Schroedingera, ale może być dowolne)
- rozwiązanie próbne $\Psi(x) = \sum_{m=1}^k c_m \phi_m(x)$ - baza niezależnych liniowo funkcji
- $\sum_{m=1}^k c_m H\phi_m(x) - E \sum_{m=1}^k c_m \phi_m(x) = z(x)$ na ogół $z(x) \neq 0$, z residuum
- metoda Galerkina: żądanie ortogonalności z do każdej z funkcji bazowych ϕ_m
- $\sum_{m=1}^k \langle \phi_n | H\phi_m \rangle c_m - E \sum_{m=1}^k \langle \phi_n | \phi_m \rangle c_m = \langle \phi_n | z \rangle = 0$
- $\sum_{m=1}^k H_{nm} c_m - E \sum_{m=1}^k S_{nm} c_m = 0$
- **Hc = ESc** - to samo uogólnione równanie własne jak w metodzie RR
- gdy baza obejmie całą przestrzeń - znika miejsce na błąd - zbieżność rachunku

Twierdzenie wariacyjne

- $H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2L^2} x^4$
- baza: $f_i(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\alpha(x - x_i)^2)$ - gaussiany rozłożone wzdłuż osi x , ze środkami $x_i = (i - n/2 - 1)dx$
- nieliniowe parametry wariacyjne α , dx
- $\Psi = \sum_{i=1}^n c_i f_i(x)$
- $Hc = \lambda Sc$
- $S_{ij} = \exp(-\frac{\alpha}{2}(x_i - x_j)^2)$
- $H_{ij} = S_{ij} \left[\frac{\alpha}{2m} \left(1 - \alpha(x_i - x_j)^2\right) + V \left(\frac{1}{16}(x_i + x_j)^4 + \frac{3}{8\alpha}(x_i + x_j)^2 + \frac{3}{16\alpha^2} \right) \right]$



- oś pozioma: dx w nm, oś pionowa α w j.at., kolor: energia w meV $n = 3$
- min: $dx = 14.3$ nm, $\alpha = 1.3e - 5$, $E = 1.6761$ meV
- przypominamy dokładnie: $E = 1.6755$ meV, z jednym gaussianem $\langle E \rangle = 1.709$ meV

Twierdzenie wariacyjne

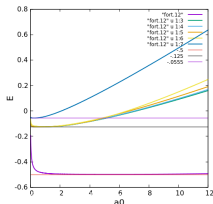
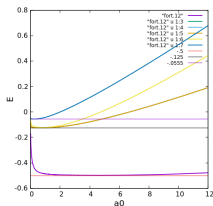
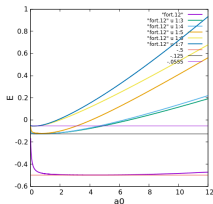
- baza 5 funkcji: $dx = 10.5 \text{ nm}$, $\alpha = 1.66e - 5$, $E = 1.6760 \text{ meV}$
- przypominamy dokładnie: $E = 1.6755 \text{ meV}$, z jednym gaussianem $\langle E \rangle = 1.709 \text{ meV}$
- uzyskaliśmy rozwiązanie wysokiej precyzji rozwiązując problem własny 5×5 , zamiast np. 100×100 .
- zysk obliczeniowy z rachunków w bazie: rośnie gdy więcej wymiarów
- inwestycja polegała na wyznaczeniu (całkowaniu) elementów macierzowych oraz minimalizacji po parametrach nieliniowych
- elementy wyznaczono całkując analitycznie, ale automatyzacja z całkowaniem numerycznym jest możliwa / prosta
- minimalizacja w wielu wymiarach jest problemem trudnym - niekiedy unika się go, albo ogranicza do optymalizacji jednowymiarowej. procedura wielokrotnego rozwiązania problemu dla różnych funkcji bazowych
- rachunek z bazą funkcyjną: metoda Galerkina, do której należy np. metoda elementów skończonych
- w MES: zamiast nieliniowych parametrów wariacyjnych, elastyczna baza funkcyjna minimalizacja wyłącznie po liniowych parametrach wariacyjnych - przez rozwiązanie liniowych problemów algebraicznych
- podobne podejście w metodzie oddziaływania konfiguracji dla problemów wielociałowych

Metoda wariacyjna. Przykład - widmo atomu wodoru

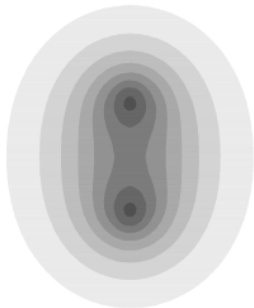
- Znamy rozwiązanie analityczne dla at. wodoru.
- jako ćwiczenie - rozwiązanie w bazie gaussowskiej
- $\Psi_m = \sum_m f_m(x, y, z)$
- gdzie $f_m = \exp(-a_m r^2) x^{m_x} y^{m_y} z^{m_z}$
- $S_{mn} = \langle f_m | f_n \rangle = I(m_x + n_x, a_m + a_n) I(m_y + n_y, a_m + a_n) I(m_z + n_z, a_m + a_n)$
- $I(2k, a) = \int_{-\infty}^{\infty} x^{2k} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{(2k-1)!!}{(2a)^k}$
- $T_{mn} = \langle f_m | -\frac{1}{2} \nabla^2 f_n \rangle$
- $T_{xmn} = \langle f_m | -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} f_n \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} f_m \middle| \frac{\partial}{\partial x} f_n \right) =$
 $I(m_y + n_y, a_m + a_n) I(m_z + n_z, a_m + a_n) [m_x n_x I(m_x + n_x - 2, a_m + a_n) + 4a_m a_n I(m_x + n_x + 2, a_m + a_n) - (2a_m n_x - 2a_n m_x) I(m_x + n_x, a_m + a_n)]$
- $V_{mn} = \langle f_m | -\frac{1}{r} | f_n \rangle$
- $f_m = \exp(-a_m r^2) r^{m_x + m_y + m_z} \cos(\theta)^{m_x} \sin(\theta)^{m_y} \cos(\phi)^{m_x} \sin(\phi)^{m_y}$
- $V_{mn} = -\int_0^{\infty} r^{m_x + n_x + m_y + n_y + m_z + n_z + 1} dr \exp(-(a_m + a_n) r^2) \int_0^{\pi} \sin(\theta)^{m_x + m_y + n_x + n_y + 1} d\theta \int_0^{2\pi} \sin(\phi)^{m_x + n_x} \cos(\phi)^{m_y + n_y} d\phi$

Metoda wariacyjna

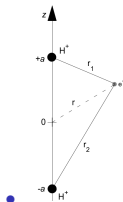
- Znamy rozwiązanie analityczne dla at. wodoru.
- jako ćwiczenie - rozwiązanie w bazie gaussowskiej
- $\Psi_m = \sum_m f_m(x, y, z)$
- gdzie $f_m = \exp(-a_m r^2) x^{m_x} y^{m_y} z^{m_z}$
- $a_m = a_0/m^{2.5}$, $m_x + m_y + m_z \leq n$
- po prawej:
- $n = 2$, jedno a , 27 elementów bazowych
- $n = 2$, dwa a , 54 elementów bazowych
- $n = 2$ trzy a , 81 elementów bazowych



Metoda wariacyjna: najprostsza molekula kowalencyjna

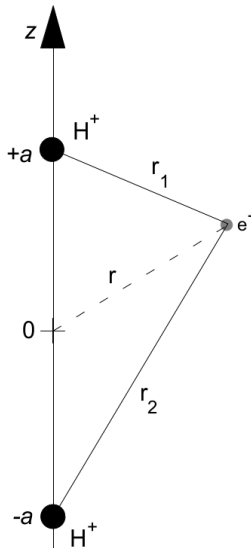


-
- moduł z funkcji falowej



Metoda wariacyjna. Przykład 2. najprostsza molekula kowalencyjna

- jednostki atomowe $m_e = 1$, $m_p = 1836$
- $H = -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{2m_p} \nabla_{\rho_1}^2 - \frac{1}{2m_p} \nabla_{\rho_2}^2 + \frac{1}{r_{\rho_1 \rho_2}} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}$
- $m_p \gg m_e$: elektrony poruszają się znacznie szybciej niż protony. można w przybliżeniu zwanym p. Borna-Oppenheimera:
- elektrony widzą protony jak cząstki klasyczne, natomiast protony widzą tylko gęstość ładunku elektronowego



Metoda wariacyjna: najprostsza molekula kowalencyjna

- jednostki atomowe $m_e = 1$, $m_p = 1836$
- $H = -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{2m_p} \nabla_{\rho 1}^2 - \frac{1}{2m_p} \nabla_{\rho 2}^2 + \frac{1}{r_{p_1 p_2}} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}$
- $m_p \gg m_e$: elektrony poruszają się znacznie szybciej niż protony. można w przybliżeniu zwanym p. Borna-Oppenheimera, potraktować protony jako nieruchome cząstki klasyczne

- H. elektrony: $H_e = -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}$

- $H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$, $E_{tot} = E_e + \frac{1}{2a}$

- rachunek wariacyjny

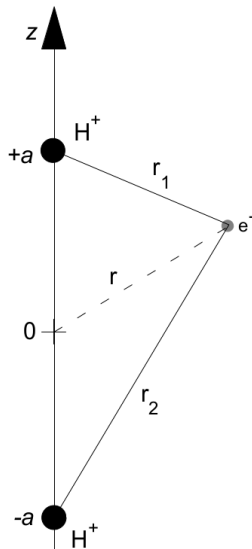
$$\Psi_e = \sum_k^n c_k f_k = \sum_k^n c_k \exp(-a_{k_1} r_1^2 - a_{k_2} r_2^2)$$

- $S_{kl} = \langle f_k | f_l \rangle$, $H_{kl} = \langle f_k | H_e f_l \rangle$

- dla $A = a_{k_1}$, $B = a_{k_2}$, $C = a_{l_1}$, $D = a_{l_2}$

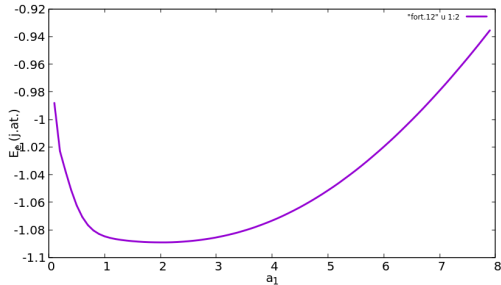
- $S_{ll} = \pi^{3/2} / (A + B + C + D)^{3/2} \exp(-\frac{4a^2(A+C)(B+D)}{A+B+C+D})$

- $H_{ll} = \frac{\pi^{3/2}}{(A+B+C+D)^{3/2}} \left(3(A+B)(C+D) - \frac{8a^2(BC-AD)^2}{(A+B+C+D)^2} \right) \exp(-\frac{4a^2(A+C)(B+D)}{A+B+C+D}) - \frac{A+B+C+D}{2a(A+B+C+D)^{3/2}} \operatorname{erf}(\frac{2a(B+D)}{A+B+C+D}) \exp(-\frac{4a^2(A+C)(B+D)}{A+B+C+D}) - \frac{A+B+C+D}{2a(A+C)} \operatorname{erf}(\frac{2a(A+C)}{A+B+C+D}) \exp(-\frac{4a^2(A+C)(B+D)}{A+B+C+D})$

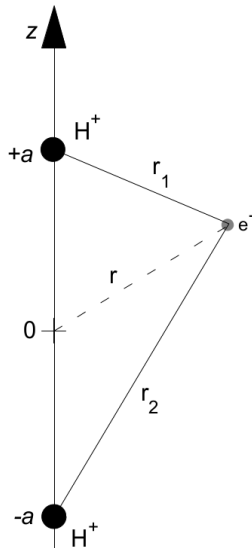


Metoda wariacyjna: najprostsza molekula kowalencyjna

- $\Psi_e = \sum_k^n c_k f_k = \sum_k^n c_k \exp(-a_{k_1} r_1^2 - a_{k_2} r_2^2)$
- $a_m = a_1 / m^3$
- $a_1 n = 3 \times 3$

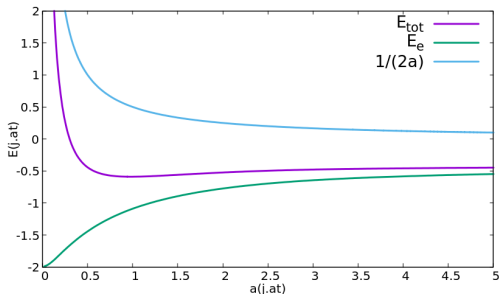


- energia elektronowa vs parametr wariacyjny a_1 dla ustalonej odległości proton-proton

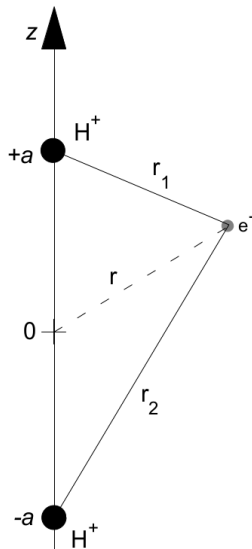


Metoda wariacyjna: najprostsza molekula kowalencyjna

- $\Psi_e = \sum_k^n c_k f_k = \sum_k^n c_k \exp(-a_{k1} r_1^2 - a_{k2} r_2^2)$
- $a_m = a_1 / m^3$
- $a_1 \ n = 3 \times 3$

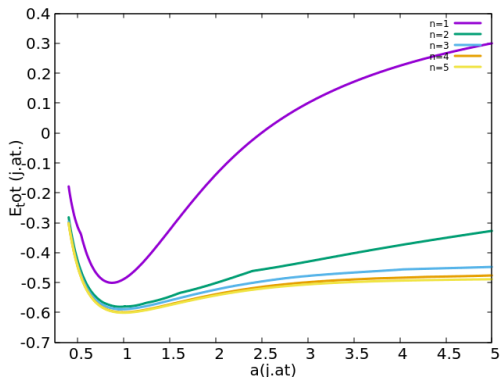


- optymalna energia w funkcji odległości proton-proton
- energia elektronowa, całkowita, energia odpychania protonów

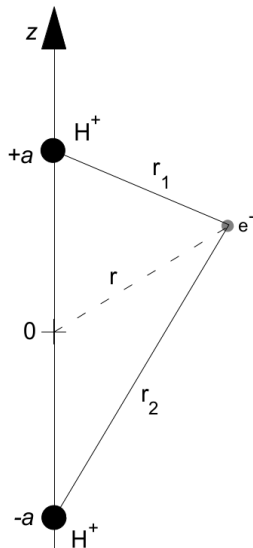


Metoda wariacyjna: najprostsza molekula kowalencyjna

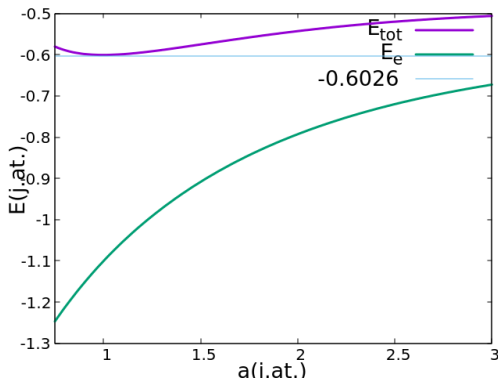
- $\Psi_e = \sum_k^n c_k f_k = \sum_k^n c_k \exp(-a_{k_1} r_1^2 - a_{k_2} r_2^2)$
- $a_m = a_1 / m^3$
- $a_1 \text{ } n = 3 \times 3$



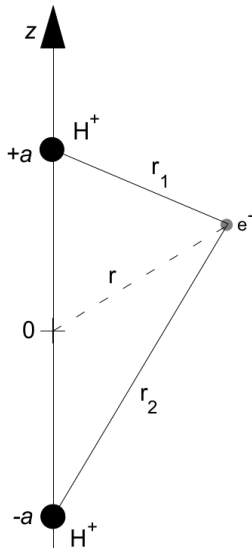
- energia całkowita. Dokładny wynik: odległość równowagi $2a = 1.997$, energia całkowita : $E_{tot} = -0.6026$
- zwrócić uwagę na problem z granicą dużego 'a'



Metoda wariacyjna: najprostsza molekula kowalencyjna



- energia całkowita dla $n = 5 \times 5$. Dokładny wynik: odległość równowagi $2a = 1.997$, energia całkowita : $E_{tot} = -0.6026$ (J.Chem.Phys **53**, 851 (1970))
- energia wiązania względem rozpadu na H oraz H^+ :
 $E_{bind} = -0.5 - E_{tot} = .1026(j.at) = 2.79 eV$
- doświadczalnie (Wikipedia) energia wiązania jest mniejsza: drgania podukładu protonów, dla których $E_{tot}(a)$ pełni rolę potencjału



Rachunek zaburzeń

17 listopada 2022

Rachunek zaburzeń

- Do rozwiązania problem własny $H\Psi_n = E_n\Psi_n$ (*)
- przy czym $H = H_0 + \lambda H'$
- rozwiązanie $H_0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$ znamy, a λ jest małe
- $\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda\Psi_n^1 + \lambda^2\Psi_n^2 + \dots$
- $E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$
- poprawki ortogonalne do 0-wego rzędu $\Psi_n^1 = \sum_{l \neq n} a_l \Psi_l^0$ (**) podobnie dla wyższych poprawek
- wstawić rozwinięcia do (*), porównać wyrażenia z tym samym rzędem λ
- rząd 1-szy : $H_0\Psi_n^1 + H'\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^1 + E_n^1\Psi_n^0$
- wyrzutować na Ψ_n^0 , skorzystać z (**) $E_n^1 = \langle \Psi_n^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle$
- wniosek: poprawka pierwszego rzędu do energii to "metoda wariacyjna bez parametrów":
wniosek $E_n^0 + \lambda E_n^1 \geq E_n$

Rachunek zaburzeń

- Do rozwiązania problem własny $H\Psi_n = E_n\Psi_n$ (*)
- przy czym $H = H_0 + \lambda H'$
- $\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda\Psi_n^1 + \lambda^2\Psi_n^2 + \dots$
- $E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$
- $\Psi_n^1 = \sum_{l \neq n} a_l \Psi_l^0$, (**)
- rząd 1-szy : $H_0\Psi_n^1 + H'\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^1 + E_n^1\Psi_n^0$
- wstawić (**) do rzędu pierwszego, wyrzutować na Ψ_l^0 z $l \neq n$
- $a_l = \frac{\langle \Psi_l^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_l^0}$
- powyższe: poprawka pierwszo rzędu do funkcji falowej

Rachunek zaburzeń

- rząd drugi : $H_0 \psi_n^2 + H' \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0$
- wyrzutować na ψ_n^0
- $E_n^2 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^1 \rangle$
- $\psi_n^1 = \sum_{l \neq n} a_l \psi_l^0, (**)$
- $a_l = \frac{\langle \psi_l^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_l^0}$
- $E_n^2 = \sum_{l \neq n} \frac{\langle \psi_n^0 | H' | \psi_l^0 \rangle \langle \psi_l^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_l^0}$
- powyższe: poprawka drugiego rzędu do energii
- wniosek E_n^2 dla stanu podstawowego - ujemna

atom helu



- H - rozwiązanie od Schroedingera. Dla układów oddziaływujących brak ścisłych analitycznych rozwiązań.
- najprostszy atom dwuelektronowy - hel
- $H = h_1 + h_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$
- $h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$

fermiony i bozony

- identyczne cząstki (np. elektrony w atomie) są nierozróżnialne, nie można ich ponumerować
- $|\Psi(1, 2, 3, \dots)|^2 = |\Psi(2, 1, 3, \dots)|^2 = |P_{12}\Psi(1, 2, 3, \dots)|^2$
- operator zamiany indeksów cząstek jest hermitowski, wartości własne - rzeczywiste ± 1
- $\Psi(1, 2, 3, \dots) = \pm \Psi(2, 1, 3, \dots)$, te z '-' - fermiony, te z '+' bozony,
- s - połówkowa - fermiony (elektrony, kwarki)
- s - całkowita - bozony (fotony, mezony)

2e - singlety i tryplety

- $\hat{S}_z |\chi_{m_s}\rangle = m_s \frac{\hbar}{2} |\chi_{m_s}\rangle$
- dla elektronów $m_s = \pm 1$
- brak sprzężenia spin orbita, $H\psi = E\psi$, separacja zmiennych spinowych i orbitalnych
 $\psi = \phi(\vec{r})\chi_{m_s}(\sigma)$
- 2 elektrony: $H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$
- nietypowy przypadek separowalnego H
- $\Psi(1, 2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$
- przeciwne symetrie części przestrzennej Φ oraz spinowej χ względem zamiany cząstek
części spinowej i przestrzennej

2e - singlety i tryplety

- $\Psi(1, 2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$
- przeciwne symetrie części przestrzennej Φ oraz spinowej χ względem zamiany cząstek części spinowej i przestrzennej
- symetryczna spinowa $S = 1$:
- $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2), m_S = 1$
- $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2), m_S = -1$
- $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) + \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)), m_S = 0$
- dla nich $\Phi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Phi_T(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ - stan trypletowy (degeneracja 3-krotna) $S = 1$
- antysymetryczna spinowa $S = 0$:
- $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1)\chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) - \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1)\chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2)), m_S = 0$
- $\Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_S(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$

2e - singlety i tryplety

- $\Phi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Phi_T(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$
- $\Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_S(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$
- dla 2 orbitali jednoelektronowych
- $\Phi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2))$
- $\Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))$
- zobacz, że dla $a = b$ jest $\Psi_T = 0$
- zobacz, że dla Ψ_T funkcja znika gdy $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$.
- zakaz Pauliego.
- dla helu stan podstawowy jest singletem, dlatego rachunek 2-elektrony z funkcją Hartree $\Phi_S^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)$ nie łamie symetrii fermionowej.
- Dla 3 elektronów symetria i spiny muszą być uwzględnione w sposób jawny. Wyznacznik Slatera.

atom helu

- w stanie podstawowym przeciwne spiny elektronów. Obydwa zajmują orbital 1s.
- jednostki atomowe: $H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}}$, $h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$
- funkcja próbna $\Psi(r_1, r_2) = C \exp(-\alpha(r_1 + r_2))$.
- rachunek dla h_1
- $\int_0^\infty r^n \exp(-\beta r) dr = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$
- normalizacja: $\psi_1 = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\alpha r)$
- $-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_1 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi_1$
- E dla jednego elektronu : $\langle \psi_1 | h_1 \psi_1 \rangle = \frac{\alpha^2}{2} - Z\alpha$
- minimum energii dla $\alpha = Z$, wtedy $E = -\frac{Z^2}{2}$

atom helu

- funkcja próbna $\Psi(r_1, r_2) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right) \exp(-\alpha(r_1 + r_2))$.
- $H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}}$
- $\langle \Psi | H \Psi \rangle = \alpha^2 - 2Z\alpha + \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$
- $d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = dr_1 r_1 dr_2 r_2 dr_{12} r_{12} d\Omega_E$
- Ω_E - kąty Eulera - orientacja płaszczyzny $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{0})$ w przestrzeni
- $\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = 8\pi^2 \frac{\alpha^6}{\pi^2} \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp(-2\alpha r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 \exp(-2\alpha r_2) \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12} r_{12} \frac{1}{r_{12}}$
-

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle &= 8\alpha^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp(-2\alpha r_1) \left(\int_0^{r_1} dr_2 r_2 \exp(-2\alpha r_2) (r_1 + r_2 - r_1 + r_2) \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 \exp(-2\alpha r_2) (r_1 + r_2 + r_1 - r_2) \right) = \frac{5}{8} \alpha \end{aligned} \quad (1)$$

atom helu

- w stanie podstawowym przeciwne spiny elektronów. Obydwa zajmują orbital 1s.
- jednostki atomowe: $H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}}$, $h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$
- funkcja próbna $\Psi(r_1, r_2) = \exp(-\alpha(r_1 + r_2))$. bez oddziaływania $\alpha = Z$.
- $\frac{\langle \Psi | H \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha$
- dla $\alpha = Z$ - rachunek odpowiada pierwszemu rzędowi rachunku zaburzeń: $E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$
- dla zwariowanego α
- $\frac{dE}{d\alpha} = 2\alpha - 2Z + \frac{5}{8}$, optymalny parametr $\alpha = Z - \frac{5}{16}$
- interpretacja : jądro ekranowane przez drugi elektron, a raczej część $\frac{5}{16}$ jego ładunku
- $E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}$
- dla $Z = 2$, $\alpha = 1.6875$, $E = -2.84765$
- doświadczalnie dostępna energia jonizacji $E - \frac{Z^2}{2}$

Metoda Hartree

- poprzednio funkcja próbna $\Psi(r_1, r_2) = \exp(-\alpha(r_1 + r_2)) = \psi_1(r_1)\psi_1(r_1)$
- szukaliśmy rozwiązania z orbitalem w formie eksponenty. Uwolnijmy jego formę: metoda Hartree: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$
- funkcja próbna w postaci iloczynu orbitali. funkcja Hartree - przybliżenie cząstek rozróżnialnych - elektrony są ponumerowane, (funkcja separowalna jako przeciwieństwo *splątanej*)
- optymalna forma orbitali: taka, przy której wartość oczekiwana energii minimalna z więzami: każdy orbital ma być unormowany
- $H = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=1, i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}$
- $\langle H \rangle = \sum_i \int d^3\mathbf{r}_i \psi_i^*(\mathbf{r}_i) h_i \psi_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3\mathbf{r}_i \int d^3\mathbf{r}_j \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_j)$

Metoda Hartree

- $\langle H \rangle = \sum_i \int d^3\mathbf{r}_i \psi_i^*(\mathbf{r}_i) h_i \psi_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3\mathbf{r}_j \int d^3\mathbf{r}_i \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j)$
- $\frac{\delta \langle H \rangle}{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}_k)} = \sum_i \int d^3\mathbf{r}_i \delta_{ki} h_i \psi_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i, j, i \neq j} \int d^3\mathbf{r}_j \int d^3\mathbf{r}_i \delta_{kj} \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i, j, i \neq j} \int d^3\mathbf{r}_j \int d^3\mathbf{r}_i \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \delta_{ki} \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) =$
 $\int d^3\mathbf{r}_k h_k \psi_k(\mathbf{r}_k) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \int d^3\mathbf{r}_k \int d^3\mathbf{r}_i \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ik}} \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_k(\mathbf{r}_k) +$
 $\frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \int d^3\mathbf{r}_j \int d^3\mathbf{r}_k \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{kj}} \psi_k(\mathbf{r}_k) \psi_j(\mathbf{r}_j) =$
 $\int d^3\mathbf{r}_k h_k \psi_k(\mathbf{r}_k) + \sum_{i \neq k} \int d^3\mathbf{r}_k \int d^3\mathbf{r}_i \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ik}} \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_k(\mathbf{r}_k) =$
 $\int d^3\mathbf{r}_k \left[h_k + \sum_{i \neq k} \int d^3\mathbf{r}_i \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ik}} \psi_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi_k(\mathbf{r}_k) = \int d^3\mathbf{r}_k [h_k + V_H(\mathbf{r}_k)] \psi_k(\mathbf{r}_k)$
- gdzie $V_H(\mathbf{r}_k) = \sum_{i \neq k} \int d^3\mathbf{r}_i \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ik}} \psi_i(\mathbf{r}_i) = \int d^3\mathbf{r}_i |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{ik}}$ - potencjał Hartree
- teraz wiemy: $F = \langle H \rangle - \sum_i \lambda_i [\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1]$
- teraz wiemy: $\frac{\delta \langle F \rangle}{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}_k)} = \frac{\delta \langle H \rangle}{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}_k)} - \sum_i \lambda_i \int d^3\mathbf{r}_i \delta_{ik} \phi_i = 0$
- $\frac{\delta \langle F \rangle}{\delta \psi_k^*(\mathbf{r}_k)} = \int d^3\mathbf{r}_k [h_k + V_H(\mathbf{r}_k) - \lambda_k] \psi_k(\mathbf{r}_k) = 0$
- spełnione gdy funkcja podcałkowa znika dla każdego $\forall k \in [1, N]$:
- $[h_k + V_H(\mathbf{r}_k)] \psi_k(\mathbf{r}_k) = \lambda_k \psi_k(\mathbf{r}_k) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}_k)$

metoda Hartree dla atomu helu

- Metoda Hartree- najlepsze rozwiązanie *separowalne*
- $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$
- 2 elektrony - obydwa zajmą orbital s , $\psi_1 = \psi_2$, V_H pozostanie sferyczno-symetryczny (można rozwiązywać równanie radialne), oraz równanie na jedną funkcję falową
- $H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}}$ z $h_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i}$
- warunek minimalnej energii prowadzi do układu równań:
- $h_1^H \psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + V_H(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i)$ dla $i = 1, 2, \dots, N$
- V_H - potencjał Hartree, $V_H(\mathbf{r}_i) = \int d\mathbf{r}_j |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}}$
- energia całkowita $E_{tot} = \sum_i \epsilon_i - E_o$, gdzie $E_o = \sum_i \langle \psi_i | V_H | \psi_i \rangle$
- uwaga: elektron 1 widzi partnera 2 przez potencjał elektrostatyczny gęstość ładunku (V_H zamiast $\frac{1}{r_{12}}$), stąd metoda Hartree jest jedną z **metod pola średniego**.
- patrz również na funkcję falowa: rozkład prawdopodobieństwa elektronu (1) nie zależy od rozkładu elektronu (2). W metodach pola średniego elektron (1) reaguje tylko na gęstość ładunku elektronu (2) a nie jego aktualne położenie.
- Hamiltonian zależy od gęstości ładunku, konsekwencje: 1) równanie wymaga samouzgodnienia 2) równanie przestaje być równaniem liniowym

Metoda Hartree: najprostsze zastosowanie - atom helu, jon dwuelektronowy

- w rachunkach będzie potrzebny potencjał Hartree
- V_H - potencjał Hartree, $V_H(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}}$
- $\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho(\mathbf{r})$ - równanie Poissona w jednostkach atomowych
- $\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = +4\pi|\psi(\mathbf{r})|^2$, bo $\rho = -|\psi|^2$, $\mathbf{E} = -\nabla V_H$
- we współrzędnych sferycznych $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$
- dla radialnej gęstości ładunku, V_H symetria radialna, tak że tylko 2 pierwsze operatory dają niezerowy przyczynek
- $\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) V_H(\mathbf{r}) = 4\pi|\psi(r')|^2$
- albo rozwiązać, albo skorzystać z prawa Gaussa
- $4\pi r^2 E(r) = 4\pi \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' = -4\pi \int_0^r r'^2 |\psi_1(\mathbf{r})|^2 dr'$
- $E(r) = -\frac{dV_H}{dr}$
- $\int_{r_P}^{r_K} E(r) dr = -V_H(r_K) + V_H(r_P)$, $V_H(r_k \rightarrow \infty) = \frac{1}{r_k}$
- $V_H(r) = \int_r^{r_K} E(r) dr + \frac{1}{r_K}$, gdzie r_K dalej niż gęstość ładunku

Metoda Hartree dla atomu helu

- iteracja

- 1 zaczynamy od $V_H = 0$

- 2
$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + V_H(\mathbf{r}) \right] \psi_1(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1 \psi_1(\mathbf{r}_1)$$

- 3
$$V_H(r) = \int_r^{r_K} E(r) dr + \frac{1}{r_K}$$

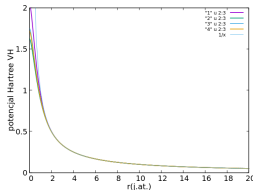
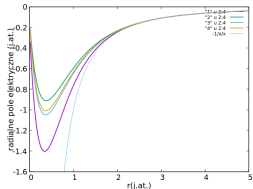
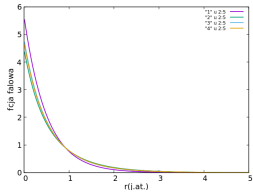
- 4 liczymy $E_{tot} = 2\epsilon_1 - E_o$

- 5 jeśli E_{tot} przestaje się zmieniać, kończymy iterację, jeśli nie, wracamy do (2)

- rachunek na siatce: 1801 punktów, pudło o rozmiarze 20 jednostek atomowych

it	ϵ	E_o	E_{tot}
1	-1.9997	1.2612	-5.2607
2	-0.8108	0.9705	-2.5922
3	-0.9423	1.0522	-2.9369
4	-0.9002	1.0280	-2.8595
5	-0.9122	1.0351	-2.8503
6	-0.9086	1.0330	-2.8530
7	-0.9097	1.0336	-2.8525
8	-0.9094	1.0335	-2.8524

Metoda Hartree dla atomu helu



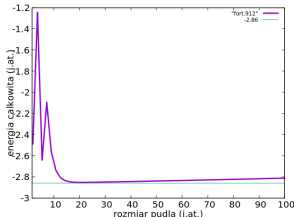
- $V_H(r) = \int_r^{r_K} E(r)dr + \frac{1}{r_K}$, gdzie r_K dalej niż gęstość ładunku

Metoda Hartree dla atomu helu

- | | it | ϵ | E_o | E_{tot} |
|------------|----|------------|--------|-----------|
| | 1 | -1.9997 | 1.2612 | -5.2607 |
| • iteracja | 2 | -0.8108 | 0.9705 | -2.5922 |
| | 3 | -0.9423 | 1.0522 | -2.9369 |
| | 8 | -0.9094 | 1.0335 | -2.8524 |
- przybliżona interpretacja energii jednoelektronowej ϵ : minimalna energia potrzebna do oderwania elektronu od atomu
 - faktycznie: energia jonizacji to $E_{tot} + \frac{Z^2}{2}$ czyli - dla wyniku zbieżnego: 0.8524

Metoda Hartree dla atomu helu

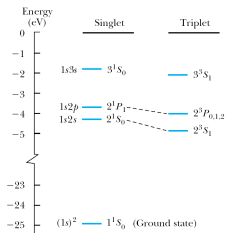
- rachunek na siatce - wybór rozmiaru pułda, 1801 oczek



wavefunction	parameters	energy
$e^{-Z(r_1+r_2)}$	$Z = 2$	-2.75
$e^{-\alpha(r_1+r_2)}$	$\alpha = 1.6875$	-2.84765
$\psi(r_1)\psi(r_2)$	best $\psi(r)$	-2.86168
$e^{-\alpha(r_1+r_2)}(1 + cr_{12})$	best α, c	-2.89112
Hylleraas (1929)	10 parameters	-2.90363
Pekeris (1959)	1078 parameters	-2.90372

- H^- - energia -0.52775 , tylko stan podstawowy związany, funkcja separowalna nie przewiduje wiązania układu
- korelacja elektronowa

Hel, stany wbudzone i całka wymiany



- $\Phi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \phi_{2s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2))$
- $\Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \phi_{2s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2))$
- $\langle \frac{1}{r_{12}} \rangle = C \mp X$ (minus dla Φ_T)
- całka kulombowska $C = \int \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{2s}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{2s}(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$
- całka wymiany $X = \int \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{2s}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{2s}(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$
- całka kulombowska: oddziaływanie gęstości ładunku jednoelektronowego
- całka wymiany: poprawka na oddziaływanie kulombowskie wynikające z antysymetrii części przestrzennej, która zabrania im przebywać w tym samym punkcie
- dla He: obydwie całki są dodatnie
- stan wysokospinowy ma mniejszą energię oddziaływania

Metoda Hartree - uogólnienie na układy wielu cząstek

- N elektronów:

- $H = \sum_i h_i + \sum_{i,j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$, gdzie $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $h_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i}$

- $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$

- warunek minimalnej energii całkowitej jako funkcjonału ψ_i produkuje równania Hartree

- $h_i^H \psi_i(\mathbf{r}_i) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + V_H(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i)$ dla $i = 1, 2, \dots, N$

- V_H - potencjał Hartree, $V_H(\mathbf{r}_i) = \sum_j' \int d\mathbf{r}_j |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}}$

- energia całkowita $E_{tot} = \sum_i \epsilon_i - E_o$, gdzie $E_o = \sum_i \langle \psi_i | V_H | \psi \rangle$

- problem 1) sumowanie z primem: albo różne elektrony odczuwają różny potencjał (z wykluczeniem i), albo V_H zawiera samooddziaływanie samooddziaływanie (bez wykluczenia)

- problem 2) funkcja Hartree dla $N > 2$ - nie posiada odpowiedniej symetrii względem wymiany cząstek

- problem 3) brak spinu - brak efektów spinowych (II reguła Hunda)

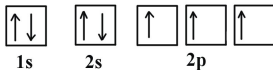
- problem 3) elektrony widzą tylko pole średnie

- 1+2 - rozwiązane w tzw. metodzie Hartree-Focka, 3 - funkcje próbne, rozwiązanie metodą oddziaływania konfiguracji

reguły Hunda

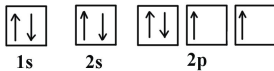
- reguły obsadzeń dla stanu podstawowego
- 0. powłoki zapełniane są kolejno. powłoka niższa w pełni zapełniona nim następna zaczyna być obsadzana. (źródło: decydująca rola potencjału jądrowego)
- 1. na ostatniej powłoce maksymalizowany spin (źródło: oddziaływanie wymiany)

Nitrogen



- Ni: $1s^2 2s^2 2p^3$

Oxygen



- O: $1s^2 2s^2 2p^4$

- źródło rysunku: ChemWiki
- 2. Dla danego S maksymalizowany moment pędu (źródło: oddziaływanie kulombowskie, interpretacja klasyczna: elektrony obracają się w tym samym kierunku by rzadziej się spotykać)
- 3. Dla podpowłoki zapełnionej w połowie lub mniej stan podstawowy ma minimalny całkowity moment pędu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Dla powłok zapełnionych w połowie lub bardziej: maksymalny \vec{J} - źródło - oddziaływanie spin-orbita.

wyznacznik Slatera

- $\Psi(1, 2, \dots, N) =$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\chi_1(1) & \phi_2(1)\chi_2(1) & \phi_3(1)\chi_3(1) & \dots & \phi_N(1)\chi_N(1) \\ \phi_1(2)\chi_1(2) & \phi_2(2)\chi_2(2) & \phi_3(2)\chi_3(2) & \dots & \phi_N(2)\chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N)\chi_1(N) & \phi_2(N)\chi_2(N) & \phi_3(N)\chi_3(N) & \dots & \phi_N(N)\chi_N(N) \end{vmatrix}$$

- w wyznaczniku jednoelektronowe spinorbitale ortogonalne
- $\chi = \chi_{+1/2}$ lub $\chi = \chi_{-1/2}$
- zamiana współrzędnych elektronów to wymiana wierszy – wyznacznik Slatera zmienia znak
- jeśli wstawimy 2 identyczne spinorbitale - funkcja falowa zniknie (zakaz Pauliego)
- wyznacznik zapisany w postaci permutacji jest kombinacją liniową $N!$ składników
- zapisać na tablicy Slatera i wartość oczekiwaną energii dla konfiguracji $1s^2 2s$ atomu litu

Metoda Hartree-Focka

- wynik - układ jednoelektronowych równań Hartree-Focka
- $F_a \phi_a(r_a) = \epsilon_a \phi_a(r_a)$
- $F_a = h_a + J_a - K_a$
- J, K - operator kulombowski i wymienny
- $J_a \phi_a(r_1) \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \int \frac{\phi_b^*(r_2) \phi_b(r_2)}{r_{12}} dr_2 \langle \chi_b | \chi_b \rangle \phi_a(r_1) \chi_a(1)$
- $K_a \phi_a(r_1) \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \int \frac{\phi_b^*(r_2) \phi_a(r_2)}{r_{12}} dr_2 \langle \chi_b | \chi_a \rangle \phi_b(r_1) \chi_b(1)$
- operator kulombowski wprowadza oddziaływanie Hartree
- operator wymienny:
 - 1 działa tylko między równoległymi spinami ($\langle \chi_b | \chi_a \rangle$)
 - 2 uwzględnia osłabienie odpychania między elektronami przez fakt, iż nie mogą przebywać w tym samym punkcie
 - 3 preferuje równoległe ustawienie spinów (II reguła Hunda)
 - 4 dokładnie znosi samooddziaływanie

Metoda Hartree-Focka

- $[h(1) + J(1) - K(1)] \phi_a(1) = \epsilon_a \phi_a(1)$ dla $a = 1, N$, z założoną KONFIGURACJĄ ELEKTRONOWĄ, NP. 1s22p ... (rysunek), potem iterowane
- $J\phi_a(r_1)\chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \int \frac{\phi_b^*(r_2)\phi_b(r_2)}{r_{12}} dr_2 \langle \chi_b | \chi_b \rangle \phi_a(r_1)\chi_a(1)$
- $K\phi_a(r_1)\chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \int \frac{\phi_b^*(r_2)\phi_a(r_2)}{r_{12}} dr_2 \langle \chi_b | \chi_a \rangle \phi_b(r_1)\chi_b(1)$
- J - tani rachunkowo - pojedyncze równanie Poissona w jednej iteracji
- $J\phi_a(r_1)\chi_a(1) = V_H(r_1)\phi_a(r_1)\chi_a(1)$, gdzie
- $V_H(r_1) = \sum_{b=1}^N \int \frac{\phi_b^*(r_2)\phi_b(r_2)}{r_{12}} dr_2$
- operator V_H jest lokalny - sprowadza się do mnożenia funkcji przez pewną wartość
- operator wymiany jest nielokalny - całkę trzeba wyliczać osobno dla każdego elektronu
- ponadto, dla rachunków w bazie $\phi_a(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^K c_n f_n(\mathbf{r})$ - konieczne całkowanie dla każdego b (elektronu), oraz każdego (n) - elementu bazowego.
- koszt względem V_H rośnie $N \times K$ razy
- HF historycznie ważny, lecz obecnie rzadko używany. Metody pola średniego - metody DFT (density functional theory), które wprowadzają w niektórych lokalne, przybliżone potencjały wymiennie-korelacyjne, które po kalibracji pozwalają na rachunki (tanie i dokładne), zanim do DFT - metoda oddziaływania konfiguracji.
- wyniki z HF. Metoda CI.