Енергія атома гелію

1. Постановка задачі

Гамільтоніан атома гелію:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{1}$$

2. Антисиметризована пробна функція

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1)] \tag{2}$$

де повна спін-орбіталь:

$$\psi_p(\mathbf{x}) = \phi_p(\mathbf{r})\,\gamma_p(\sigma), \qquad \gamma_p(\sigma) \in \{\alpha(\sigma), \beta(\sigma)\}.$$

3. Обчислення енергії

$$E = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \tag{3}$$

$$E = \frac{1}{2}\langle\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1)|\hat{H}|\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1)\rangle \tag{4}$$

Щоб не рябило в очах, вводимо нотацію:

$$E = \frac{1}{2}\langle ij - ji|\hat{H}|ij - ji\rangle \tag{5}$$

Розкриваємо добуток:

$$E = \frac{1}{2}[\langle\psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{H}|\psi_i(1)\psi_j(2)\rangle - \langle\psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{H}|\psi_i(2)\psi_j(1)\rangle$$
$$- \langle\psi_i(2)\psi_j(1)|\hat{H}|\psi_i(1)\psi_j(2)\rangle + \langle\psi_i(2)\psi_j(1)|\hat{H}|\psi_i(2)\psi_j(1)\rangle]$$

або:

$$E = \frac{1}{2}[\langle ij|\hat{H}|ij\rangle - \langle ij|\hat{H}|ji\rangle \\ - \langle ji|\hat{H}|ij\rangle + \langle ji|\hat{H}|ji\rangle] \tag{6}$$

4. Використання симетрії гамільтоніана

Перший і четвертий терми однакові, другий і третій теж однакові:

$$E = \langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{H}|\psi_i(1)\psi_j(2)\rangle - \langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{H}|\psi_i(2)\psi_j(1)\rangle, \tag{7}$$

або в зручній нотації:

$$E = \langle ij|\hat{H}|ij\rangle - \langle ij|\hat{H}|ji\rangle, \tag{8}$$

5. Двоелектронні інтеграли зі спіновими функціями

5.1. Спін-орбіталі

Ортонормованість спінових функцій:

$$\langle \alpha|\alpha\rangle = \int \alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma)\,d\sigma = 1,$$
$$\langle \beta|\beta\rangle = \int \beta^*(\sigma)\beta(\sigma)\,d\sigma = 1,$$
$$\langle \alpha|\beta\rangle = \int \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma)\,d\sigma = 0.$$

5.2. Двоелектронний інтеграл

Визначення двоелектронних інтегралів:

$$\langle pq|rs\rangle = \iint \psi_p^*(\mathbf{x}_1)\psi_q(\mathbf{x}_2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi_r^*(\mathbf{x}_1)\psi_s(\mathbf{x}_2)\,d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2.$$

де:

- p, q, r, s — **індекси квантових станів** (орбіталей)
- $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ — **номери електронів** (координати першого та другого електронів)
- $r_{12} = |r_1 - r_2|$ — відстань між електронами

Позиційна нотація

$$\langle pq|rs\rangle = \langle \underbrace{p}_{1}\underbrace{q}_{2}|\underbrace{r}_{1}\underbrace{s}_{2}\rangle$$

- **Позиція 1:** електрон 1 — орбіталі i та k
- **Позиція 2:** електрон 2 — орбіталі j та l

Інтеграл описує ймовірність кулонівської взаємодії між двома електронами при переході з початкового стану (p, q) в кінцевий стан (r, s).

6. Двоелектронні інтеграли: кулонівський та обмінний

Розкладаємо $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \gamma)$:

$$\langle pq|rs\rangle = \underbrace{\iint \phi_p(\mathbf{r}_1)\phi_q(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_r(\mathbf{r}_1)\phi_s(\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{(pq|rs)} \cdot \underbrace{\int \gamma_p^*(\sigma_1)\gamma_r(\sigma_1)\, d\sigma_1}_{\delta_{pr}} \cdot \underbrace{\int \gamma_q^*(\sigma_2)\gamma_s(\sigma_2)\, d\sigma_2}_{\delta_{qs}}.$$

Отже:

$$\langle pq|rs\rangle = (pq|rs)\,\delta_{pr}\,\delta_{qs}.$$

6.1. Кулонівський інтеграл J

Кулонівський інтеграл виникає тоді, коли перший електрон знаходиться на орбіталі i, а другий електрон на орбіталі j, тоді індекси групуються по парах:

$$J_{ij} = \langle ij|ij\rangle = (ij|ij)\,\underbrace{\delta_{ii}}_{=1}\,\underbrace{\delta_{jj}}_{=1} = (ij|ij), \tag{9}$$

або

$$\begin{aligned} J_{ij} = \iint \phi_i{}^*(\mathbf{r}_1)\phi_j{}^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \iint \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2|\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}}\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

Фізичний сенс — класичне електростатичне відштовхування між електронними хмарами.

Він описує класичне кулонівське відштовхування між електронною густиною орбіталі i та густиною орбіталі j. Спінові дельти тут завжди дорівнюють 1, отже J_{ij} не залежить від спіну.

6.2. Обмінний інтеграл K

$$K_{ij} = \langle ij|ji\rangle = (ij|ji)\,\delta_{ij}\delta_{ji} = (ij|ji)\,\delta_{ij}. \tag{10}$$

Цей інтеграл існує лише для паралельних спінів, тобто коли $\gamma_i = \gamma_j$. Тобто, обмінна взаємодія можлива лише між електронами з паралельними спінами, що є прямим наслідком антисиметрії хвильової функції.

Розпишемо:

$$K_{ij} = \iint \phi_i{}^*(\mathbf{r}_1)\phi_j{}^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \iint \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_i(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Обмінна енергія виникає через ідентичність електронів та можливість їх обміну між станами i і j. Кожен електрон частково перебуває в стані i і частково в стані j. «Різні частини» одного електрона взаємодіють між собою через кулонівське відштовхування, що дає **енергію взаємодії**, яку називають обмінною енергією.

Ця енергія не має класичного аналога і є чисто квантовим ефектом обміну електронів між різними станами.

7. Детальний аналіз термів

7.1. Перший терм (пряма взаємодія)

$$\langle\psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{H}|\psi_i(1)\psi_j(2)\rangle = \langle ij|\hat{H}|ij\rangle \tag{11}$$

Розкладаємо гамільтоніан:

$$= \langle\psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}|\psi_i(1)\psi_j(2)\rangle = \\ = \langle ij|\left(\hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}\right)|ij\rangle \tag{12}$$

Одноелектронні терми:

$$\langle\psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{h}(1)|\psi_i(1)\psi_j(2)\rangle = \langle\psi_i(1)|\hat{h}(1)|\psi_i(1)\rangle\langle\psi_j(2)|\psi_j(2)\rangle =$$

$$= \langle \psi_i(1)|\hat{h}(1)|\psi_i(1)\rangle =$$

$$= \int \gamma_i^*(1)\gamma_i(1)\, d\omega_1 \int \phi_i{}^*(1)\hat{h}(1)\phi_i(1)\ dV_1$$

$$= 1 \cdot (i|\hat{h}|i) = (i|\hat{h}|i) = h_{ii} \quad (13)$$

Двоелектронний терм:

$$\langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_i(1)\psi_j(2)\rangle = \langle ij|ij\rangle = (ij|ij) = J_{ij} \quad (14)$$

Підсумок:

$$\langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{H}|\psi_i(1)\psi_j(2)\rangle = h_{ii} + h_{jj} + J_{ij} \quad (15)$$

7.2. Другий терм (обмінна взаємодія)

$$\langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{H}|\psi_i(2)\psi_j(1)\rangle = \langle ij|\hat{H}|ji\rangle \quad (16)$$

Розкладаємо гамільтоніан:

$$= \langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}|\psi_i(2)\psi_j(1)\rangle \quad (17)$$

Одноелектронні терми:

$$\langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{h}(1)|\psi_i(2)\psi_j(1)\rangle = \langle \psi_i(1)|\hat{h}(1)|\psi_i(2)\rangle\langle \psi_j(2)|\psi_j(1)\rangle =$$

$$\langle ij|\hat{h}(1)|ji\rangle = \langle i\cdot|\hat{h}(1)|\cdot i\rangle\langle \cdot j|j\cdot\rangle \quad (18)$$

Оскільки $\hat{h}(1)$ діє тільки на координати електрона 1:

$$= \langle \varphi_i(1)|\hat{h}(1)|\varphi_i(2)\rangle\langle \gamma_i(1)|\gamma_i(2)\rangle\langle \varphi_j(2)|\varphi_j(1)\rangle\langle \gamma_j(2)|\gamma_j(1)\rangle =$$

$$= \left(i\cdot|\hat{h}(1)|\cdot i\right)(\cdot j|j\cdot)\langle \gamma_i|\gamma_j\rangle\langle \gamma_j|\gamma_i\rangle \quad (19)$$

Але $\left(i\cdot|\hat{h}(1)|\cdot i\right) = 0$ (різні координати), тому:

$$\langle ij|\hat{h}(1)|ji\rangle = 0 \quad (20)$$

Аналогічно:

$$\langle ij|\hat{h}(2)|ji\rangle = 0 \quad (21)$$

Двоелектронний терм:

$$\langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_i(2)\psi_j(1)\rangle = \langle ij|\frac{1}{r_{12}}|ji\rangle = \langle ij|ji\rangle = (ij|ji)\delta_{ij} = K_{ij} \quad (22)$$

8. Підсумковий результат

$$E = h_{ii} + h_{jj} + J_{ij} - K_{ij} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + +J_{ij} - K_{ij} \tag{23}$$

Результат ми можемо записати у вигляді суми:

$$E = \sum_{i=1}^{2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} (J_{ij} - K_{ij}), \quad J_{ii} = 0,\ K_{ij} = 0 \tag{24}$$

9. Отримання рівнянь Хартрі-Фока з варіаційного принципу

$$F = E - \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} (\varepsilon_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij})$$

$$\begin{aligned}
\delta F = &\left\langle \delta\mathbf{1} \middle| \hat{h} \middle| \mathbf{1} \right\rangle + \left\langle \delta\mathbf{2} \middle| \hat{h} \middle| \mathbf{2} \right\rangle + \\
+\frac{1}{2} &\left\langle \delta\mathbf{1}\mathbf{2} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{1}\mathbf{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{1}\delta\mathbf{2} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{1}\mathbf{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \delta\mathbf{2}\mathbf{1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{2}\mathbf{1} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{2}\delta\mathbf{1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{2}\mathbf{1} \right\rangle - \\
-\frac{1}{2} &\left\langle \delta\mathbf{1}\mathbf{2} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{2}\mathbf{1} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \delta\mathbf{2}\mathbf{1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{1}\mathbf{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{1}\delta\mathbf{2} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{2}\mathbf{1} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{2}\delta\mathbf{1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{1}\mathbf{2} \right\rangle - \\
&- \varepsilon_{11} \langle \delta\mathbf{1} | \mathbf{1} \rangle - \varepsilon_{12} \langle \delta\mathbf{1} | \mathbf{2} \rangle - \varepsilon_{21} \langle \delta\mathbf{2} | \mathbf{1} \rangle - \varepsilon_{22} \langle \delta\mathbf{2} | \mathbf{2} \rangle + \\
&+ \text{c. c.} = 0
\end{aligned}$$

$$\left(\hat{h} + \frac{1}{2} \left\langle .\mathbf{2} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| .\mathbf{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{2}. \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{2}. \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle .\mathbf{2} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{2}. \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{2}. \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| .\mathbf{2} \right\rangle \right) |\mathbf{1}\rangle = \varepsilon$$

$$\left(\hat{h} + \frac{1}{2} \left\langle .\mathbf{1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| .\mathbf{1} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{1}. \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{1}. \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle .\mathbf{1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{1}. \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{1}. \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| .\mathbf{1} \right\rangle \right) |\mathbf{2}\rangle = \varepsilon$$

Canonical HF-Equations

$$\left(\hat{h} + \left\langle .\mathbf{2} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| .\mathbf{2} \right\rangle - \left\langle .\mathbf{2} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{2}. \right\rangle \right) |\mathbf{1}\rangle = \varepsilon_{11} |\mathbf{1}\rangle$$

$$\left(\hat{h} + \left\langle .\mathbf{1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| .\mathbf{1} \right\rangle - \left\langle .\mathbf{1} \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \mathbf{1}. \right\rangle \right) |\mathbf{2}\rangle = \varepsilon_{22} |\mathbf{2}\rangle$$

Columb operator

$$\hat{J}_{\mathbf{2}}\left|\mathbf{1}\right\rangle = \left\langle .\,\mathbf{2}\left|\frac{1}{r_{12}}\right|.\,\mathbf{2}\right\rangle\left|\mathbf{1}\right\rangle = \int\frac{.\,\varphi_{\mathbf{2}}(2)\,.\,\varphi_{\mathbf{2}}(2)}{r_{12}}d(2)\cdot\varphi_{\mathbf{1}}(1) = \int\frac{.\,\varphi_{\mathbf{2}}(2)\varphi_{\mathbf{1}}(1)\varphi_{\mathbf{2}}(2)}{r_{12}}d(2)$$

Columb integral

$$\left\langle\mathbf{1}\right|\hat{J}_{\mathbf{2}}\left|\mathbf{1}\right\rangle = \left\langle\mathbf{1}\right|\left\langle .\,\mathbf{2}\left|\frac{1}{r_{12}}\right|.\,\mathbf{2}\right\rangle\left|\mathbf{1}\right\rangle = \iint\frac{\varphi_{\mathbf{1}}(1)\varphi_{\mathbf{2}}(2)\varphi_{\mathbf{1}}(1)\varphi_{\mathbf{2}}(2)}{r_{12}}d(2)d(1)$$

Exchange operator

$$\hat{K}_{\mathbf{2}}\left|\mathbf{1}\right\rangle = \left\langle .\,\mathbf{2}\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\mathbf{2}\,.\right\rangle\left|\mathbf{1}\right\rangle = \int\frac{.\,\varphi_{\mathbf{2}}(2)\varphi_{\mathbf{2}}(1)\,.}{r_{12}}d(2)\cdot\varphi_{\mathbf{1}}(1) = \int\frac{.\,\varphi_{\mathbf{2}}(2)\varphi_{\mathbf{2}}(1)\varphi_{\mathbf{1}}(2)}{r_{12}}d(2)$$

Exchange integral

$$\left\langle\mathbf{1}\right|\hat{K}_{\mathbf{2}}\left|\mathbf{1}\right\rangle = \left\langle\mathbf{1}\right|\left\langle .\,\mathbf{2}\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\mathbf{2}\,.\right\rangle\left|\mathbf{1}\right\rangle = \iint\frac{\varphi_{\mathbf{1}}(1)\varphi_{\mathbf{2}}(2)\varphi_{\mathbf{2}}(1)\varphi_{\mathbf{1}}(2)}{r_{12}}d(2)d(1)$$