

Атом гелію

1. Атом гелію без міжелектронної взаємодії

1.1. Гамільтоніан системи

Розглянемо атом гелію ($Z = 2$) з двома електронами. В атомній системі одиниць повний гамільтоніан має вигляд:

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

де:

- перші два доданки — кінетична енергія електронів
- третій і четвертий доданки — притягання електронів до ядра ($Z = 2$)
- останній доданок — кулонівська взаємодія між електронами

1.2. Наближення незалежних електронів

Припущення: знехтуємо міжелектронною взаємодією $1/r_{12}$.
Тоді гамільтоніан спрощується:

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad (2)$$

Це можна переписати як суму незалежних одноелектронних гамільтоніанів:

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \quad (3)$$

де:

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \quad (4)$$

$$\hat{h}_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \quad (5)$$

1.3. Розділення змінних та факторизація

Ключовий момент: оскільки гамільтоніан розділяється на суму $\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$, хвильова функція може бути факторизована:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (6)$$

Фізичний сенс: електрони рухаються незалежно один від одного, кожен у полі ядра.

1.4. Розв'язання рівняння Шредінгера

Рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}_0 \Psi = E \Psi \quad (7)$$

Підставляючи факторизовану функцію:

$$(\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) = E\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (8)$$

Ділимо на $\Psi = \psi_1\psi_2$:

$$\frac{\hat{h}_1\psi_1(\mathbf{r}_1)}{\psi_1(\mathbf{r}_1)} + \frac{\hat{h}_2\psi_2(\mathbf{r}_2)}{\psi_2(\mathbf{r}_2)} = E \quad (9)$$

Ключове спостереження: перший доданок залежить тільки від \mathbf{r}_1 , другий — тільки від \mathbf{r}_2 . Щоб їх сума була константою, кожен доданок повинен дорівнювати константі:

$$\hat{H}_1\psi_1(\mathbf{r}_1) = E_1\psi_1(\mathbf{r}_1) \quad (10)$$

$$\hat{H}_2\psi_2(\mathbf{r}_2) = E_2\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (11)$$

де $E = E_1 + E_2$.

1.5. Водневоподібні атоми

Кожне з рівнянь описує водневоподібний атом з ядерним зарядом $Z = 2$:

Енергії:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{2}{n^2} \text{ а.о.} \quad (12)$$

Хвильові функції:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (13)$$

Основний стан атома гелію (наближення):

$$\Psi_{gs} = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad (14)$$

$$E_{gs} = 2 \times E_{1s} = 2 \times \left(-\frac{4}{2}\right) = -4 \text{ а.о.} \quad (15)$$

2. Атом гелію з міжелектронною взаємодією

2.1. Повний гамільтоніан

Повертаємося до повного гамільтоніана з взаємодією:

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (16)$$

2.2. Неможливість точної факторизації

Проблема: доданок $1/r_{12}$ не може бути розділений на суму функцій від \mathbf{r}_1 та \mathbf{r}_2 окремо:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \neq f(\mathbf{r}_1) + g(\mathbf{r}_2) \quad (17)$$

Математичний доказ неможливості факторизації:

Припустимо, що $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$. Тоді:

$$\hat{H}_{full}\Psi = \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (18)$$

$$= \hat{h}_1\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\hat{h}_2\psi_2(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{r_{12}}\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (19)$$

Ділячи на $\psi_1\psi_2$:

$$\frac{\hat{h}_1\psi_1(\mathbf{r}_1)}{\psi_1(\mathbf{r}_1)} + \frac{\hat{h}_2\psi_2(\mathbf{r}_2)}{\psi_2(\mathbf{r}_2)} + \frac{1}{r_{12}} = E \quad (20)$$

Висновок: доданок $1/r_{12}$ залежить від обох координат одночасно, тому неможливо розділити змінні. Факторизація не працює!

2.3. Фізичні наслідки

Кореляція електронів: через взаємодію $1/r_{12}$ рух електронів стає скорельованим — позиція одного електрона впливає на ймовірність знаходження іншого.

Квантова запутаність: електрони утворюють запутаний квантовий стан, який не може бути описаний добутком індивідуальних хвильових функцій.

3. Теорія збурень для атома гелію

3.1. Чому теорія збурень?

З попереднього розділу ми побачили, що:

- **Без взаємодії** $1/r_{12}$: можемо точно розв'язати (факторизація працює)
- **З взаємодією** $1/r_{12}$: точний розв'язок неможливий (факторизація не працює)

Ідея: якщо взаємодія між електронами “не дуже сильна” порівняно з взаємодією з ядром, то можна використати теорію збурень:

- “Головна” частина: електрони в полі ядра (знаємо точний розв'язок)
- “Мале” збурення: взаємодія між електронами

Обґрунтування: в атомі гелію $Z = 2$, тому притягання до ядра сильніше за відштовхування між електронами. Це робить теорію збурень розумним наближенням.

3.2. Постановка задачі

Представимо повний гамільтоніан у вигляді:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (21)$$

де:

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \quad (\text{незбурений гамільтоніан}) \quad (22)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{збурення}) \quad (23)$$

3.3. Незбурені власні функції та енергії

З попереднього розділу знаємо:

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (24)$$

$$\Psi_n^{(0)} = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \quad (25)$$

$$E_n^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} \quad (26)$$

3.4. Основний стан

Для основного стану ($1s^2$ конфігурація):

$$\Psi_{gs}^{(0)} = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad (27)$$

$$E_{gs}^{(0)} = 2E_{1s} = 2 \times \left(-\frac{Z^2}{2} \right) = -Z^2 = -4 \text{ а.о.} \quad (28)$$

3.5. Перша поправка до енергії

Згідно з теорією збурень першого порядку:

$$E_{gs}^{(1)} = \langle \Psi_{gs}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{gs}^{(0)} \rangle \quad (29)$$

Підставляючи:

$$E_{gs}^{(1)} = \left\langle \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \right\rangle \quad (30)$$

$$E_{gs}^{(1)} = \iint \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (31)$$

Оскільки ψ_{1s} — дійсна функція:

$$E_{gs}^{(1)} = \iint \psi_{1s}^2(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}^2(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (32)$$

3.6. Кулонівський інтеграл

Позначимо цей інтеграл як кулонівський інтеграл J :

$$J = E_{gs}^{(1)} = \iint \psi_{1s}^2(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}^2(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (33)$$

Фізичний сенс кулонівського інтеграла:

Інтеграл J представляє електростатичну взаємодію між двома електронними зарядовими хмарами:

- $|\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2$ — густина ймовірності першого електрона
- $|\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2$ — густина ймовірності другого електрона
- $1/r_{12}$ — кулонівська взаємодія між елементами зарядових хмар

Інтерпретація: J — це енергія відштовхування між двома сферично симетричними електронними хмарами в $1s$ стані.

3.7. Загальна енергія основного стану

Енергія основного стану в першому порядку теорії збурень:

$$E_{gs} = E_{gs}^{(0)} + E_{gs}^{(1)} = -Z^2 + J = -4 + J \quad (34)$$

Чисельне значення: точне обчислення дає $J = 5/8Z = 1.25$ а.о.

Таким чином:

$$E_{gs} = -4 + 1.25 = -2.75 \text{ а.о.} \quad (35)$$

Порівняння з експериментом:

- Теорія збурень: $E_{gs} = -2.75$ а.о.
- Експеримент: $E_{gs} = -2.90$ а.о.
- Похибка: $\sim 5\%$

3.8. Фізичні висновки

1. Міжелектронна взаємодія **підвищує** загальну енергію (робить атом менш зв'язаним)
2. Кулонівський інтеграл $J > 0$ представляє енергію відштовхування електронів
3. Теорія збурень дає розумне наближення для основного стану

3.9. Недоліки теорії збурень

1. Відсутність кореляційних ефектів: Теорія збурень першого порядку не враховує:
 - **Динамічні кореляції:** електрони “уникають” один одного в реальному часі
 - **Кутові кореляції:** електрони мають тенденцію знаходитися на протилежних сторонах ядра
2. Математичні проблеми:
 - Ряд теорії збурень може розходитися для сильних збурень
 - Вищі порядки стають все складнішими для обчислення

Висновок: теорія збурень — хороший початок, але потрібні більш досконалі методи для точного опису багатоелектронних атомів.

4. Метод Хартрі

4.1. Мотивація методу

Після аналізу недоліків теорії збурень постає питання: чи можна знайти кращий спосіб врахувати міжелектронну взаємодію, зберігши при цьому можливість факторизації?

Ідея Хартрі: замінити точну миттєву взаємодію між електронами на взаємодію кожного електрона з усередненим електростатичним полем, створеним усіма іншими електронами.

4.2. Основна концепція

Фізична картина:

- Кожен електрон рухається незалежно
- Але в ефективному полі, створеному “розмазаними” іншими електронами

- Розподіл інших електронів визначається їх хвильовими функціями

Математично: шукаємо розв'язок у факторизованому вигляді:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (36)$$

але тепер ψ_i визначаються самоузгоджено з урахуванням взаємодії.

4.3. Рівняння Хартрі

Рівняння Хартрі:

Для першого електрона:

$$\left[\hat{h}_1 + \int \frac{|\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d^3r_2 \right] \psi_1(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1 \psi_1(\mathbf{r}_1) \quad (37)$$

Для другого електрона:

$$\left[\hat{h}_2 + \int \frac{|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2}{r_{12}} d^3r_1 \right] \psi_2(\mathbf{r}_2) = \varepsilon_2 \psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (38)$$

де хартрівські потенціали:

$$V_H^{(2)}(\mathbf{r}_1) = \int \frac{|\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d^3r_2 \quad (39)$$

$$V_H^{(1)}(\mathbf{r}_2) = \int \frac{|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2}{r_{12}} d^3r_1 \quad (40)$$

4.4. Фізичний сенс і одноелектронне наближення

Хартрівський потенціал $V_H^{(2)}(\mathbf{r}_1)$:

- Представляє електростатичний потенціал, створений зарядовою густиною $-\psi_2(\mathbf{r}_2)^2$ другого електрона
- Перший електрон “бачить” другий як розмазану хмару
- Статичний потенціал (не залежить від часу)

Ключове спостереження: хоча електрони реально взаємодіють, рівняння Хартрі дозволяють розглядати кожен електрон окремо.

Як це працює:

- Кожен електрон рухається в індивідуальному одноелектронному рівнянні
- Взаємодія з іншими електронами “захована” в хартрівському потенціалі V_H
- Електрон “не знає” точних координат інших електронів

- Відчуває тільки усереднене електростатичне поле від них

Фізична аналогія: електрон рухається як “одинок” частинка в ефективному полі, створеному розмазаними зарядовими хмарами інших електронів.

Математичні наслідки:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (41)$$

Факторизація знову стає можливою! Але тепер орбіталі ψ_i визначаються самоузгоджено, а не як прості водневоподібні функції.

Зв’язок з попередніми методами:

- **Незалежні електрони:** $V_H = 0$, факторизація точна
- **Теорія збурень:** V_H замінюється на “малу поправку”
- **Метод Хартрі:** V_H визначається самоузгоджено з орбіталей

4.5. Самоузгодженість — ітераційна процедура

Проблема: щоб знайти ψ_1 , потрібно знати ψ_2 , і навпаки!

Розв’язок — ітераційна процедура:

1. Задати початкові наближення $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}$
2. Обчислити $V_H^{(2)}$ з $\psi_2^{(0)}$ та розв’язати рівняння для $\psi_1^{(1)}$
3. Обчислити $V_H^{(1)}$ з $\psi_1^{(1)}$ та розв’язати рівняння для $\psi_2^{(1)}$
4. Повторювати до збіжності: $\psi_i^{(n+1)} \approx \psi_i^{(n)}$

Самоузгодженість означає: кожен електрон створює електростатичне поле, в якому рухається інший електрон, і це поле узгоджується з розподілом електронів.

5. Принцип Паулі та недоліки методу Хартрі

5.1. Проблема з факторизацією в методі Хартрі

Хоча метод Хартрі покращує теорію збурень, він має принципову проблему: **не враховує принцип Паулі**.

5.2. Принцип Паулі

Формулювання: хвильова функція системи ферміонів (електронів) повинна бути антисиметричною відносно перестановки будь-яких двох частинок.

Для двох електронів:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (42)$$

5.3. Проблема простої факторизації

У методі Хартрі ми використовуємо:

$$\Psi_{Hartree}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (43)$$

Перевірка антисиметрії:

$$\Psi_{Hartree}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1) \quad (44)$$

$$\neq -\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) = -\Psi_{Hartree}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (45)$$

Висновок: проста факторизація Хартрі **не є антисиметричною** і порушує принцип Паулі!

5.4. Приклад: основний стан гелію

Для основного стану гелію ($1s^2$) обидва електрони мають протилежні спіни, тому принцип Паулі дозволяє їм займати одну і ту ж орбіталь $1s$.

Правильна антисиметрична функція:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\beta(2) - \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\alpha(2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\beta(1)] \quad (46)$$

де α, β — спінові функції.

Спрощено (просторова частина):

$$\Phi_{\text{spatial}} = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad (47)$$

У цьому випадку метод Хартрі дає правильний результат, бо спінова частина автоматично антисиметрична.

5.5. Коли метод Хартрі особливо неточний

Збуджені стани з однаковими спінами: Наприклад, стан $1s^1 2s^1$ з паралельними спінами. Тут принцип Паулі критично важливий, а метод Хартрі дає принципово неправильні результати.

Висновок: потрібен метод, який поєднує переваги Хартрі (самоузгодженість) з правильною антисиметрією (принцип Паулі).

6. Метод Хартрі-Фока

6.1. Мотивація

Метод Хартрі-Фока поєднує переваги методу Хартрі (самоузгодженість, одноелектронне наближення) з правильним врахуванням принципу Паулі через антисиметричну хвильову функцію.

6.2. Антисиметрична хвильова функція — детермінант Слейтера

Для системи двох електронів правильна антисиметрична хвильова функція будується у вигляді детермінанта Слейтера:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (48)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_2(\mathbf{r}_2) - \chi_2(\mathbf{r}_1)\chi_1(\mathbf{r}_2)] \quad (49)$$

де $\psi_i(\mathbf{r})$ — спин-орбіталі, які включають і просторову, і спінову частини:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r})\gamma_i \quad (50)$$

γ_i — спінові функції α або β .

6.3. Перевірка антисиметрії

При перестановці електронів 1 \leftrightarrow 2:

$$\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1) - \psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1)] \quad (51)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)] \quad (52)$$

$$= -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (53)$$

Антисиметрія виконується!

Застосовуючи варіаційний принцип до детермінанта Слейтера, отримуємо рівняння Хартрі-Фока:

$$\hat{f}_i \chi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{r}) \quad (54)$$

де \hat{f}_i — оператор Фока:

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_{j \neq i} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (55)$$

Компоненти оператора Фока:

- \hat{h}_i — одноелектронний гамільтоніан (кінетична енергія + ядерне притягання)
- \hat{J}_j — кулонівський (хартрівський) оператор
- \hat{K}_j — обмінний оператор (новий!)

6.4. Кулонівський та обмінний оператори

Кулонівський оператор:

$$\hat{J}_j \chi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int \frac{|\chi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \chi_i(\mathbf{r}_1) \quad (56)$$

Обмінний оператор:

$$\hat{K}_j \chi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int \frac{\chi_j^*(\mathbf{r}_2) \chi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \chi_j(\mathbf{r}_1) \quad (57)$$

6.5. Фізичний сенс обмінної взаємодії

Кулонівська взаємодія \hat{J}_j :

- Класична електростатична відштовхування
- Електрон відчуває усереднене поле зарядової густини інших електронів
- Аналогічно до методу Хартрі

Обмінна взаємодія \hat{K}_j :

- Чисто квантово-механічний ефект
- Виникає з антисиметрії хвильової функції
- Діє тільки між електронами з паралельними спінами
- Створює ефективне “відштовхування” без класичного аналогу

Обмінна енергія завжди від’ємна, тому знижує загальну енергію системи.