Kvantna mehanika2

Barbara Horvat

18.5.2005

Metoda variacije in metoda Hartreeja-Focka, A1

NAVODILO

Variacijsko določi osnovno stanje atoma ^4He. Za variacijski nastavek uporabi produktno funkcijo dveh vodikovih orbital $1s$ ter upoštevaj senčenje.

REŠITEV

Variacijski nastavek je oblike:

$$|\psi>=|100>|100>|0,0>, \; kjer$$

$|100>=\psi_{100}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}(\frac{Z^*}{a})^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Z^*}{a}r}$ predstavlja radialni del valovne funkcije za vodik,
Z^* senčeni naboj, ki je naš parameter,
a Bohrov radij;
$|0,0>$ pa predstavlja antisimetrični spin.

Variacijski princip:

Vemo, da vedno velja: $E_0 \leq \frac{<\psi|H|\psi>}{<\psi|\psi>}$, kjer je E_0 energija osnovnega stanja.
Mi pa imamo seveda energijo odvisno od nekega parametra μ oz. $E(\mu)=\frac{<\psi(\mu)|H|\psi(\mu)>}{<\psi(\mu)|\psi(\mu)>}$. Tako funkcijo minimiziramo. Če je v μ_0 minimum energije, potem dobimo zgornjo mejo za energijo osnovnega stanja, ki ga iščemo oz. $E_0 \leq E(\mu_0)$.

Naš Hamiltonjan je oblike:

$$H=\frac{1}{2m}\vec{p_1}^2+\frac{1}{2m}\vec{p_2}^2-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|}=H_1+H_2+V, \; kjer$$

$H_i=\frac{1}{2m}\vec{p_i}^2-\frac{Ze^2}{r_i}$, za $i=1,2$,
Z je število elektronov (2),
$V=\frac{e^2}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|}$.

$$<\psi|H|\psi>=2E_0(Z^*)-2<\psi|\frac{e^2(Z-Z^*)}{r_1}|\psi>+<\psi|\frac{e^2}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|}|\psi>, \; kjer$$

$E_0(Z^*)=<\psi|(\frac{1}{2m}\vec{p_1}^2-\frac{Z^*e^2}{r_1})|\psi>=<\psi|(\frac{1}{2m}\vec{p_2}^2-\frac{Z^*e^2}{r_2})|\psi>$,
$<\psi|\frac{e^2(Z-Z^*)}{r_1}|\psi>=<\psi|\frac{e^2(Z-Z^*)}{r_2}|\psi>$.

Vemo, da za $|\psi>=|nlm>$ velja, da je lastna vrednost energije $E_n=-\frac{Z^2}{n^2}Ry$, kjer je $Ry=13,6eV$ Rydbergova konstanta. V našem primeru je n=1, tako da $\underline{E_0(Z^*)=-RyZ^{*2}}$.

Odvisnost od parametra Z^* pa imamo še v drugem členu izraza $<\psi|H|\psi>$. Po integriranju po celem prostoru dobimo: $\underline{<100|\frac{e^2Z^*}{r}\frac{(Z-Z^*)}{Z^*}|100>=2RyZ^{*2}\frac{(Z-Z^*)}{Z^*}}$.

Ko pa integriramo zadnji člen, dobimo: $\underline{<\psi|\frac{e^2}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|}|\psi>=Ry\frac{5}{4}Z^*}$.

Te rezultate vstavimo v $<\psi|H|\psi>$ in dobimo:

$$<\psi|H|\psi>=-2Ry(-Z^{*2}+2ZZ^*-\frac{5}{8}Z^*).$$

Ta rezultat variiramo po Z^* in poiščemo minimum, ki je enak: $Z_0^* = Z - \frac{5}{16}$.

Torej za energijo osnovnega stanja dobimo:

$$E_0 =< \psi|H|\psi > |_{Z^*=Z_0^*} = -2Ry(Z - \frac{5}{16})^2.$$

Vemo, da je za He $Z = 2$, tako da je $E_0 = -5,7Ry = -77,5eV$.