

Policz wartość oczekiwaną energii elektronowej atomu helu (z nieruchomym jądrem) w stanie podstawowym, wykorzystując funkcję próbną o następującej postaci:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{N} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_{12}}, \quad (1)$$

gdzie \mathcal{N} to stała normalizacji funkcji, a współczynniki α , β i γ to (rzeczywiste) parametry wariacyjne.

Wskazówki:

- 1 Znamy wartość całki:

$$\int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{e^{-a r_1 - b r_2 - c r_{12}}}{r_1 r_2 r_{12}} = \frac{1}{(a+b)(b+c)(a+c)} \quad (2)$$

- 2 Oczywiście w praktyce będą potrzebne całki z innymi potęgami r_1, r_2 i r_{12} . Pomyślcie o tym, co by się stało, gdyby zróżniczkować powyższą całkę po którymś z parametrów a, b, c, \dots
- 3 Dla ułatwienia podaję wyprowadzone już wyrażenie na wartość oczekiwaną energii kinetycznej:

$$\langle \psi_1 | \hat{T} | \psi_2 \rangle = -\frac{1}{4} \langle \psi_1 | \frac{r_2^2 (\alpha_1 \gamma_2 + \alpha_2 \gamma_1)}{r_1 r_{12}} | \psi_2 \rangle + \frac{1}{4} \langle \psi_1 | \frac{r_{12} (\alpha_1 \gamma_2 + \alpha_2 \gamma_1)}{r_1} | \psi_2 \rangle \quad (3)$$

$$+ \frac{1}{4} \langle \psi_1 | \frac{r_1 (\alpha_1 \gamma_2 + \alpha_2 \gamma_1)}{r_{12}} | \psi_2 \rangle - \frac{1}{4} \langle \psi_1 | \frac{r_1^2 (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1)}{r_{12} r_2} | \psi_2 \rangle \quad (4)$$

$$+ \frac{1}{4} \langle \psi_1 | \frac{r_2 (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1)}{r_{12}} | \psi_2 \rangle + \frac{1}{4} \langle \psi_1 | \frac{r_{12} (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1)}{r_2} | \psi_2 \rangle \quad (5)$$

$$+ \frac{1}{2} \langle \psi_1 | \alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2 + 2\gamma_1 \gamma_2 | \psi_2 \rangle \quad (6)$$

- 5 Pamiętajcie, że funkcja falowa musi mieć określoną symetrię względem zamiany elektronów. Stan, którym się zajmujemy, jest singletem, czyli jego część spinowa¹ jest antysymetryczna, a część przestrzenna — symetryczna (więc funkcja jako całość jest, jak powinna, antysymetryczna). Tak naprawdę zatem zamiast $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ powinniśmy liczyć:

$$\left\langle \frac{1}{2}(\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)) \middle| \hat{H} \middle| \frac{1}{2}(\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)) \right\rangle \quad (7)$$

Podobnie dla całki nakrywania. W ten sposób dla każdej wartości oczekiwanej dostajemy 4 razy więcej całek do przeliczenia. :(Na szczęście, na gruncie argumentów związanych z symetrią², musimy policzyć ostatecznie nie po 4, a po 2 całki:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \left(\langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{H} | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle + \langle \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) | \hat{H} | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \right) \quad (8)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \left(\langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle + \langle \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \right) \quad (9)$$

- 6 Optymalizację parametrów w funkcji falowej najlepiej wykonać numerycznie (np. „FindMinimum” w Mathematicie). W najgorszym razie, gdyby ten punkt nie wychodził, można ograniczyć się do policzenia energii dla jakichś wybranych wartości parametrów (np. $\alpha = 2, \beta = 2, \gamma = -0.2$), ale zadanie będzie wyżej punktowane (i da ciekawszy wynik) rozwiązane do końca.
- 7 Szczegóły rozwiązania dowolne. Można pomóc sobie pisząc program, użyć Matematyki/Wolframa lub czegokolwiek innego.

¹która poza tym punktem nie obchodzi nas w tym zadaniu i podczas rozwiązywania zadania możecie w ogóle ją (i zmienne spinowe) zignorować

²hamiltonian jest symetryczny względem zamiany elektronów

- Zadanie należy oddać do następnego poniedziałku (20.11.2017), w jakiejś formie nadającej się do sprawdzenia (może być kartka, skan, pdf itp.). Jeśli napiszecie program, też proszę o przesłanie.
- W razie problemów zachęcam do konsultacji ze mną lub z innymi studentami. Jedynym, co uważam za niedopuszczalne, to spisywanie bez zrozumienia. Inne chwytły (zapewniające zrozumienie materiału) dozwolone.
- Po zrobieniu zadania, już z czystej ciekawości spróbujcie poszukać (lub policzyć, np. <https://www.webmo.net/demo/index.html>) wartości oczekiwanej energii helu obliczonej metodą Hartree-Focka, a także jakimiś innymi metodami. Jak wygląda Wasz wynik na ich tle?
- Rozwiązanie zadania zwalnia z pierwszego kolokwium. Po sprawdzeniu zaproponuję, ile punktów „kolokwialnych” mogę dać za Wasze rozwiązanie. Jeśli nie będzie Was to satysfakcjonowało, zawsze możecie pisać kolokwium.