

## Rozdział 39

# (U.18) Metoda wariacyjna

### 39.1 Metoda wariacyjna

#### 39.1.1 Uwagi wstępne

Rachunek zaburzeń stosujemy wtedy, gdy hamiltonian układu można zapisać w postaci  $H = H_0 + V$ , przy czym

- umiemy rozwiązać zagadnienie własne dla  $H_0$ , tj. znamy stany  $\{|\varphi_n\rangle\}$  i energie  $\{E_n\}$  spełniające  $H_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$ .
- zaburzenie  $V$  jest "małe". Sens tego stwierdzenia dyskutowaliśmy w rozdziale o rachunku zaburzeń.

W wielu praktycznych zagadnieniach przynajmniej jedno z tych założeń nie jest spełnione i rachunek zaburzeń jest tym samym niestosowny. Potrzebujemy innych metod przybliżonych.

Niech  $\mathcal{H}$  będzie przestrzenią stanów pewnego układu fizycznego, zaś  $H$  jego hamiltonianem. Weźmy stan  $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$  (niekoniecznie unormowany) i utwórzmy liczbę

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (39.1)$$

Liczba ta oczywiście zależy od wyboru stanu  $|\phi\rangle$ , dlatego  $E(\phi)$  nazywamy funkcjonałem (funkcjonał odwzorowuje przestrzeń funkcji, w tym wypadku przestrzeń stanów, w ciało liczb, tu rzeczywistych). Tak zbudowany funkcjonal ma bardzo pożyteczne własności, które sformułujemy jako twierdzenia.

#### 39.1.2 Twierdzenia pomocnicze

**Twierdzenie 39.1** Funkcjonał  $E(\phi)$  ma (ze względu na dobór stanu  $|\phi\rangle$ ) ekstremum wtedy i tylko wtedy, gdy  $|\phi\rangle$  jest stanem własnym hamiltonianu  $H$ , tj., gdy  $H|\phi\rangle = E(\phi)|\phi\rangle$ .

**Dowód.** Rozpoczynamy od obliczenia wariacji funkcjonału  $E(\phi)$ . Z (39.1) mamy

$$\begin{aligned} \delta E(\phi) &= \frac{\delta \langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} + \langle \phi | H | \phi \rangle \left( -\frac{1}{\langle \phi | \phi \rangle^2} \right) \delta \langle \phi | \phi \rangle \\ &= \frac{\delta \langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - E(\phi) \frac{\delta \langle \phi | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \end{aligned} \quad (39.2)$$

skąd wynika, że

$$\langle \phi | \phi \rangle \delta E(\phi) = \delta \langle \phi | H | \phi \rangle - E(\phi) \delta \langle \phi | \phi \rangle. \quad (39.3)$$

Obliczmy składniki tej formuły. Biorąc pod uwagę, że hamiltonian  $H$  jest ustalony

$$\begin{aligned}\delta \langle \phi | H | \phi \rangle &= \delta \langle \phi + \delta\phi | H | \phi + \delta\phi \rangle - \langle \phi | H | \phi \rangle \\ &= \langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \delta\phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta\phi \rangle + \langle \delta\phi | H | \delta\phi \rangle - \langle \phi | H | \phi \rangle\end{aligned}\quad (39.4)$$

gdzie  $\delta\phi$  jest dowolną, infinitezymalną zmianą (wariacją) stanu  $|\phi\rangle$ . Pierwszy i ostatni składnik znoszą się. Zaniedbujemy składnik czwarty, jako małą wyższego rzędu. Zatem

$$\delta \langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \delta\phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta\phi \rangle. \quad (39.5)$$

Analogicznie obliczymy

$$\delta \langle \phi | \phi \rangle = \langle \delta\phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta\phi \rangle. \quad (39.6)$$

Wykorzystując (39.5) i (39.6) w (39.3) otrzymujemy

$$\begin{aligned}\langle \phi | \phi \rangle \delta E(\phi) &= \langle \delta\phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta\phi \rangle - E(\phi) \langle \delta\phi | \phi \rangle - E(\phi) \langle \phi | \delta\phi \rangle \\ &= \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta\phi \rangle.\end{aligned}\quad (39.7)$$

Założmy teraz, że funkcjonal ma ekstremum. Wobec tego  $\delta E(\phi) = 0$  i z (39.7) wynika, że

$$\begin{aligned}0 &= \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta\phi \rangle \\ &= \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle^* \\ &= 2 \operatorname{Re} \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle.\end{aligned}\quad (39.8)$$

Wariacja  $\delta\phi$  jest dowolna. Zastąpimy ją przez  $i\delta\phi'$ . Wówczas, zamiast (39.8) dostaniemy

$$\begin{aligned}0 &= \langle i\delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | i\delta\phi' \rangle \\ &= -i \langle \delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + i \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta\phi' \rangle \\ &= -i \langle \delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + i \langle \delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle^* \\ &= 2 \operatorname{Im} \langle \delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle.\end{aligned}\quad (39.9)$$

Opuszczając  $i$  i zestawiając ostatnią równość z (39.8) stwierdzamy, że

$$\langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle = 0. \quad (39.10)$$

Ze względu na dowolność wariacji  $\delta\phi$  z (39.10) wynika

$$(H - E(\phi)) | \phi \rangle = 0 \quad \implies \quad H | \phi \rangle = E(\phi) | \phi \rangle, \quad (39.11)$$

a więc stan  $|\phi\rangle$  jest stanem własnym hamiltonianu  $H$  z wartością własną  $E(\phi)$ . Pierwsza część twierdzenia jest udowodniona.

Dowód w odwrotną stronę wychodzi z założenia  $H | \phi \rangle = E(\phi) | \phi \rangle$ . Rozumowanie powyższe prowadzimy "z dołu w górę" i otrzymamy, że wariacja funkcjonału  $e(\phi)$  musi zniknąć. Fakt że  $\delta E(\phi) = 0$  oznacza, że  $E(\phi)$  ma ekstremum. Dowód twierdzenia jest zakończony. ■

### 39.1.3 Funkcjonał $E(\phi)$ szacuje energię od góry

Zagadnienia własnego dla hamiltonianu (z wyjątkiem kilku szczególnych przypadków) nie umiemy rozwiązać w sposób ścisły. Mimo to jednak wiemy, że posiada on energie własne  $\{E_n\}$ , które możemy zawsze ponumerować tak, aby

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots \quad (39.12)$$

Energie te mogą być zdegenerowane, wówczas energii  $E_n$  odpowiada podprzestrzeń  $\mathcal{H}_n$  o wymiarze  $g_n$  równym stopniowi degeneracji energii  $E_n$ . Niech  $\mathbf{P}_n$  oznacza operator rzutowania na podprzestrzeń własną  $\mathcal{H}_n$ . Dowolny stan  $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$  można zapisać jako sumę rzutów

$$|\phi\rangle = \sum_n \mathbf{P}_n |\phi\rangle, \quad (39.13)$$

przy czym  $\mathbf{P}_n |\phi\rangle$  jest stanem własnym hamiltonianu, tj.,

$$H \mathbf{P}_n |\phi\rangle = E_n \mathbf{P}_n |\phi\rangle. \quad (39.14)$$

Zbadajmy teraz różnicę

$$E(\phi) - E_1 = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - E_1. \quad (39.15)$$

Ponieważ zachodzą relacje (39.13) i (39.14) więc

$$\begin{aligned} \langle \phi | H | \phi \rangle &= \langle \phi | H \sum_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle = \langle \phi | \sum_n E_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle \\ &= \sum_n \langle \phi | E_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle \end{aligned} \quad (39.16)$$

Natomiast z rozkładu jedynek  $\sum_n \mathbf{P}_n = \hat{1}$ , zatem

$$E_1 = \frac{\langle \phi | E_1 | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\langle \phi | E_1 \sum_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_n \langle \phi | E_1 \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (39.17)$$

Podstawiając (39.16) i (39.17) do (39.15) dostajemy

$$\begin{aligned} E(\phi) - E_1 &= \frac{\sum_n \langle \phi | E_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle - \sum_n \langle \phi | E_1 \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \\ &= \frac{\sum_n \langle \phi | (E_n - E_1) \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \\ &= \sum_n (E_n - E_1) \frac{\langle \phi | \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \\ &= \sum_{n \neq 1} (E_n - E_1) \frac{\langle \phi | \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \end{aligned} \quad (39.18)$$

bo z sumy wypada składnik z  $n = 1$ . Szacujemy teraz kolejne czynniki. W myśl założenia (39.12) mamy  $E_n - E_1 > 0$ . Stan  $|\phi\rangle$  jest niezerowy, więc  $\|\phi\|^2 = \langle \phi | \phi \rangle > 0$ . Z idempotentności i hermitowskości projektorów

$$\langle \phi | \mathbf{P}_n | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{P}_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{P}_n^\dagger \mathbf{P}_n | \phi \rangle = \|\mathbf{P}_n \phi\|^2 \geq 0. \quad (39.19)$$

Tu mamy nierówność nieostrą, bo może się zdarzyć  $\mathbf{P}_n |\phi\rangle = 0$ , tj., stan  $|\phi\rangle$  może być ortogonalny do podprzestrzeni  $\mathcal{H}_n$ . Wobec tego, prawa strona wyrażenia (39.18) jest sumą nieujemnych składników, więc cała jest nieujemna. Nieujemna jest więc i lewa strona, to jest

$$E(\phi) - E_1 \geq 0 \quad \implies \quad E(\phi) \geq E_1. \quad (39.20)$$

Wykazaliśmy więc następujące

**Twierdzenie 39.2** Niech  $H$  będzie hamiltonianem pewnego układu fizycznego i niech  $\mathcal{H}$  oznacza odpowiednią przestrzeń stanów. Wówczas dla dowolnego stanu  $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$  funkcjonal  $E(\phi)$  spełnia nierówność

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_1, \quad (39.21)$$

to znaczy daje oszacowanie energii stanu podstawowego badanego układu od góry (prawdziwa wartość energii  $E_1$  jest nie większa niż wartość  $E(\phi)$ ). Równość zachodzi wtedy i tylko wtedy, gdy stan  $|\phi\rangle$  jest stanem własnym hamiltonianu  $H$ .

**Dowód.** Pierwsza część tezy jest wyprowadzona powyżej. Druga wynika z twierdzenia pomocniczego udowodnionego nieco wcześniej. ■

Zastosowane rozważania dotyczyły stanu podstawowego (o najniższej energii). Można jednak kontynuować nasze rozważania. Niech stan  $|\phi_1\rangle$ , za pomocą którego zbudujemy funkcjonal  $E(\phi_1)$ , będzie ortogonalny do podprzestrzeni  $\mathcal{H}_1$  odpowiadającej energii stanu podstawowego, to jest niech

$$\langle \phi_1 | \mathbf{P}_1 | \phi_1 \rangle = 0. \quad (39.22)$$

teraz zamiast różnicy (39.15) budujemy

$$E(\phi_1) - E_2 = \frac{\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle} - E_2. \quad (39.23)$$

W zupełnie identyczny sposób zamiast (39.18) dostaniemy

$$E(\phi_1) - E_2 = \sum_n (E_n - E_2) \frac{\langle \phi_1 | \mathbf{P}_n | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}. \quad (39.24)$$

Oczywiście zeruje się człon  $n = 2$ , ale również na mocy (39.22) znika składnik  $n = 1$ . Zatem teraz

$$E(\phi_1) - E_2 = \sum_{n \geq 3} (E_n - E_2) \frac{\langle \phi_1 | \mathbf{P}_n | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}. \quad (39.25)$$

Analogiczne rozumowanie pozwala teraz stwierdzić, że

$$E(\phi_1) - E_2 \geq 0 \quad \implies \quad E(\phi_1) \geq E_2. \quad (39.26)$$

A więc po oszacowaniu od góry energii stanu podstawowego, możemy powtórzyć obliczenia (odpowiednio wybierając drugi stan  $|\phi_1\rangle$ ) i oszacować od góry energię  $E_2$  pierwszego stanu wzbudzonego.

Wybierając dalej stan  $|\phi_2\rangle$  ortogonalny do podprzestrzeni  $\mathcal{H}_1$  i  $\mathcal{H}_2$  oszacujemy (od góry) energię  $E_3$  drugiego stanu wzbudzonego. W zasadzie możemy kontynuować takie postępowanie bez ograniczeń. Oczywiście od strony technicznej, niezbędne obliczenia mogą być niezmiernie skomplikowane.

### 39.1.4 Procedura obliczeń metodą wariacyjną

Przeprowadzoną formalną dyskusję ujmijmy w konkretną procedurę obliczeniową.

- Rozważamy układ fizyczny, którego hamiltonian znamy, ale nie potrafimy rozwiązać odpowiedniego zagadnienia własnego.

- Wybieramy pewien stan próbny  $|\phi(\alpha)\rangle$  zależny od parametru  $\alpha \in \mathbb{R}$ . Wybór ten jest czasem prosty, a czasem trudny. W reprezentacji położeniowej będzie to pewna funkcja falowa  $\phi(\alpha, \vec{r})$  również jakoś zależna od parametru  $\alpha$ .
- Obliczamy wartość funkcjonału

$$E(\phi_\alpha) = \frac{\langle \phi_\alpha | H | \phi_\alpha \rangle}{\langle \phi_\alpha | \phi_\alpha \rangle}, \quad (39.27)$$

a więc obliczamy wartość oczekiwaną hamiltonianu w stanie  $|\psi_\alpha\rangle$  i normę tego stanu. Funkcjonał ten aproksymuje z góry (to zapewnia nierówność (39.21) energię  $E_1$  stanu podstawowego układu.

- Obliczoną wartość  $E(\phi_\alpha)$  traktujemy jako funkcję parametru  $\alpha$ . Szukamy jej minimum, aby jak najlepiej dopasować oszacowanie. Im mniejsza jest wartość  $E(\phi_\alpha)$  tym bardziej zbliżamy się (od góry) do poszukiwanej energii  $E_1$ . Używamy tu zwykłych narzędzi analizy matematycznej (szukanie ekstremów funkcji). W rezultacie znajdujemy pewne  $\alpha_0$ , dla którego  $E(\phi_\alpha)$  osiąga minimum.
- Stan  $|\phi_{\alpha_0}\rangle$  (funkcję falową  $\phi(\alpha_0, \vec{r})$ ) uznajemy za przybliżenie stanu podstawowego układu, zaś minimalną wartość  $E(\phi_{\alpha_0})$  za przybliżoną wartość energii tego stanu.
- Wybierając nowy stan próbny  $|\phi'(\beta)\rangle$  ortogonalny do (przybliżonego) stanu podstawowego, możemy kontynuować procedurę dla kolejnych stanów wzbudzonych (o coraz wyższych energiach). Ewentualna degeneracja niestety często utrudnia obliczenia, bo komplikuje wybory stanów próbnych.

Schemat ten przedstawia zasadnicze kroki przybliżonej techniki obliczeniowej zwanej metodą wariacyjną Ritza. Procedurę tę można na różne sposoby rozwijać i uogólniać. Można na przykład brać funkcje próbne zależne od kilku czy kilkunastu (lub więcej) parametrów. Konstrukcja takich funkcji próbnych wymaga na ogół wielkiego doświadczenia. Odpowiednie obliczenia i optymalizacja uzyskanego funkcjonału najczęściej wymagają złożonych obliczeń numerycznych. Innym sposobem uogólnienia jest tworzenie funkcji próbnych jako kombinacji liniowych innych, znanych funkcji falowych, co zwykle daje się efektywnie przeprowadzić jedynie numerycznie. Metody takie bywają często stosowane w fizyce atomowej i molekularnej, gdzie można stosunkowo łatwo wypisać hamiltonian, którego diagonalizacja (rozwiązanie zagadnienia własnego) jest analitycznie niewykonalna.

Nie będziemy tu dyskutować takich uogólnień metody wariacyjnej. Przedstawimy jeden przykład, który wydaje się być koncepcyjnie prosty, a mimo to wymaga dość pracochłonnych obliczeń.

## 39.2 Przykład: energia stanu podstawowego atomu helopodobnego

### 39.2.1 Omówienie problemu

Atom helopodobny składa się z jądra o ładunku  $Ze$  i dwóch elektronów. Układ odniesienia zwiążemy ze środkiem jądra (co praktycznie odpowiada środkowi masy) i wypiszemy hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_1^2}{2\mu} - \frac{Z\beta}{r_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2\mu} - \frac{Z\beta}{r_2} + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad \beta = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (39.28)$$

Składniki  $\frac{\vec{p}_k^2}{2\mu}$  odpowiadają energii kinetycznej obu elektronów, człony  $Z\beta/r_k$  ich energii potencjalnej (oddziaływania coulombowskiego z jądrem). Ostatni składnik hamiltonianu to energia

odpychania coulombowskiego pomiędzy dwoma elektronami. Zauważmy, że hamiltonian ten w żaden sposób nie zależy od spinów elektronów.

Odpychanie coulombowskie pomiędzy elektronami wcale nie musi być małe. Jest ono (dla niezbyt dużych  $Z$ ) podobnego rzędu, co energia potencjalna oddziaływania z jądrem, tak więc stosowność rachunku zaburzeń budzi wątpliwości. Narzuca się więc zastosowanie metody wariacyjnej.

Pierwszy krok procedury wariacyjnej polega na wyborze funkcji próbnej. Gdyby elektrony nie odpychały się, wówczas zamiast hamiltonianu (39.28) mielibyśmy

$$\hat{H}|_{no\ rep.} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (39.29)$$

gdzie indeks "no rep." oznacza brak odpychania elektronów (ang. *no repulsion*), zaś  $\hat{H}_k$  jest hamiltonianem pojedynczego elektronu, identycznym z hamiltonianem atomu wodoropodobnego. Energia stanu podstawowego atomu helopodobnego byłaby równa podwojonej energii stanu podstawowego atomu wodoropodobnego (patrz (15.106))

$$E_1^{(He)}|_{no\ rep.} = 2 E_1^{(H)} = - Z^2 \frac{\beta}{a_0}. \quad (39.30)$$

Stany (funkcje) własne hamiltonianu (39.29) byłyby iloczynem dobrze nam znanych funkcji falowych  $\psi_{nlm}(\vec{r})$  atomu wodoropodobnego (patrz (15.103)). Dla atomu helopodobnego mielibyśmy więc

$$\phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{no\ rep.} = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2). \quad (39.31)$$

Funkcje falowe  $\psi_{100}$  atomu wodoropodobnego są znane

$$\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (39.32)$$

wobec czego, przy braku odpychania między elektronami mielibyśmy

$$\phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{no\ rep.} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp \left( - \frac{Z(r_1 + r_2)}{a_0} \right). \quad (39.33)$$

Niestety jednak elektrony faktycznie oddziałują między sobą, a zatem powyższe rozważania stanowią zbyt grube przybliżenie.

### 39.2.2 Wybór funkcji próbnej. Konstrukcja funkcjonału $E(\phi)$

Odpychanie pomiędzy elektronami ma znak  $+$ . Zmniejsza ono efektywną energię (ujemną) przyciągania przez jądro. Spójrzmy więc tak: jeden elektron ekranuje jądro, przez co drugi elektron "widzi" ładunek jądra nieco mniejszy niż rzeczywisty. Dlatego zamiast "grubej" funkcji falowej (39.33) weźmy funkcję próbną w postaci

$$\phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \exp \left( - \frac{\alpha(r_1 + r_2)}{a_0} \right), \quad (39.34)$$

gdzie  $\alpha$  jest parametrem rzeczywistym (niekoniecznie całkowitym) zastępującym  $Z$ . A więc  $\alpha$  wyznacza efektywny ładunek ( $\alpha e$ ) jądra atomu helopodobnego, taki jaki "widzi" jeden elektron ze względu na to, że drugi ekranuje jądro. Spodziewamy się więc, że ów ładunek efektywny będzie mniejszy od rzeczywistego, tj. spodziewamy się  $\alpha < Z$ . Parametr  $\alpha$  musimy teraz dopasować, aby zgodnie z omówioną procedurą, otrzymać jak najlepsze przybliżenie.

Rozpoczynamy od zbadania normy funkcji próbnej

$$\langle \phi_\alpha | \phi_\alpha \rangle = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 |\phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = 1, \quad (39.35)$$

bowiem funkcja próbna jest iloczynem unormowanych funkcji falowych atomu wodoropodobnego, których normowanie nie zależy od tego, czy ładunek jądra jest dany przez  $Z$ , czy też przez  $\alpha$ .

Wobec tego funkcjonał  $E(\phi_\alpha)$ , który oznaczmy jako  $E(\alpha)$  to po prostu element macierzowy

$$E(\alpha) \equiv E(\phi_\alpha) = \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\alpha \rangle. \quad (39.36)$$

Do tej pory nie wspominaliśmy o spinach elektronów. Oczywiście funkcję próbną  $\phi_\alpha$  można uzupełnić odpowiednimi stanami spinowymi. Jednak hamiltonian  $\hat{H}$  od spinów nie zależy. Stany spinowe wchodzące w skład elementu macierzowego (39.36) są oddzielnie unormowane, dałyby dodatkowy czynnik równy jedności. Istnienie spinu elektronów nie jest więc tu istotne i możemy iść dalej nie myśląc więcej o spinach.

Obliczenia elementu macierzowego (39.36) są żmudne. Najpierw podstawiamy hamiltonian

$$E(\alpha) = \langle \phi_\alpha | \left( \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) | \phi_\alpha \rangle. \quad (39.37)$$

Hamiltonian elektronu  $H_k$  możemy zapisać jako (patrz (14.16))

$$H_k = - \frac{\hbar^2}{2\mu r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left( r_k^2 \frac{\partial}{\partial r_k} \right) + \frac{\vec{L}_k^2}{2\mu r_k^2} - \frac{Z\beta}{r_k}. \quad (39.38)$$

Badamy stan podstawowy, w którym liczby kwantowe związane z orbitalnym momentem pędu są równe zeru. Dlatego operatory  $\vec{L}_k^2$  nie dadzą wkładu do elementu (39.37). Pozostaną jedynie części radialne, zatem

$$E(\alpha) = \langle \phi_\alpha | \left[ - \frac{\hbar^2}{2\mu r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left( r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) - \frac{Z\beta}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu r_2^2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left( r_2^2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) - \frac{Z\beta}{r_2} + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle. \quad (39.39)$$

Obliczmy (w reprezentacji położeniowej) jeden z członów różniczkowych

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar^2}{2\mu r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left( r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \frac{1}{\pi} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \exp \left( - \frac{\alpha(r_1 + r_2)}{a_0} \right) \\ &= \left[ - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{\mu r_1} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) \right] \phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \end{aligned} \quad (39.40)$$

Analogiczny wynik dostaniemy dla drugiego członu różniczkowego, przy czym  $r_1$  zostanie zastąpione przez  $r_2$ . Wobec tego z (39.39) dostaniemy

$$E(\alpha) = \langle \phi_\alpha | \left[ - \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - Z\beta \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle. \quad (39.41)$$

Pierwszy człon w środku elementu macierzowego jest liczbą, a funkcje  $\phi_\alpha$  są unormowane, więc

$$E(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^2 + \langle \phi_\alpha | \left[ \left( \frac{\hbar^2 \alpha}{\mu a_0} - Z\beta \right) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle. \quad (39.42)$$

Możemy jeszcze uprościć zapis, zauważając, że  $a_0 = \hbar^2/\mu\beta$ , czyli  $\beta = \hbar^2/\mu a_0$

$$E(\alpha) = -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + \langle \phi_\alpha | \left[ \beta(\alpha - Z) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle, \quad (39.43)$$

co w końcu sprowadza się do wyrażenia

$$\begin{aligned} E(\alpha) = & -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + \beta(\alpha - Z) \langle \phi_\alpha | \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_\alpha \rangle \\ & + \beta \langle \phi_\alpha | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_\alpha \rangle, \end{aligned} \quad (39.44)$$

którego efektywne wyliczenie wymaga obliczenia trzech (a tak naprawdę dwóch) elementów macierzowych (całek).

### Pierwsza całka

Aby znaleźć element macierzowy  $\langle \phi_\alpha | \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_\alpha \rangle$  wystarczy obliczyć tylko całkę

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha | \frac{1}{r_1} | \phi_\alpha \rangle &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{1}{r_1} |\phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \\ &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{1}{r_1} \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \exp\left(-\frac{2\alpha(r_1 + r_2)}{a_0}\right). \end{aligned} \quad (39.45)$$

Widać, że zamiana  $r_1$  na  $r_2$  nie zmieni wartości całki. Zatem poszukiwany element macierzowy jest równy podwojonej wartości powyższej całki. Funkcja podcałkowa nie zależy od orientacji wektorów  $\vec{r}_k$ . Przechodząc do współrzędnych sferycznych od razu wykonujemy całki po kątach, w ten sposób mamy

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha | \frac{1}{r_1} | \phi_\alpha \rangle &= 16 \int_0^\infty dr_1 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^3 r_1 \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \\ &\quad \times \int_0^\infty dr_2 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^3 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0}\right) \end{aligned} \quad (39.46)$$

Zamieniamy zmienne całkowania  $x_k = \alpha r_k/a_0$  i dostajemy

$$\langle \phi_\alpha | \frac{1}{r_1} | \phi_\alpha \rangle = 16 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) \int_0^\infty dx_1 x_1 e^{-2x_1} \int_0^\infty dx_2 x_2^2 e^{-2x_2}. \quad (39.47)$$

Całki bierzemy z tablic całek oznaczonych. Otrzymujemy

$$\langle \phi_\alpha | \frac{1}{r_1} | \phi_\alpha \rangle = 16 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) \frac{1!}{2^2} \cdot \frac{2!}{2^3} = \frac{\alpha}{a_0}. \quad (39.48)$$

Poszukiwany element macierzowy jest, zgodnie z powyższą dyskusją, równy podwojonej wartości obliczonej całki, a zatem

$$\langle \phi_\alpha | \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_\alpha \rangle = 2 \frac{\alpha}{a_0}. \quad (39.49)$$

Podstawiamy tę wartość do funkcjonału (39.44) i mamy

$$E(\alpha) = -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + 2\beta(\alpha - Z) \frac{\alpha}{a_0} + \beta \langle \phi_\alpha | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_\alpha \rangle, \quad (39.50)$$

Pozostaje więc obliczyć ostatni składnik – drugą całkę.

### Druga całka

Drugą całkę w (39.44) oznaczmy przez  $J_\alpha$  i piszemy

$$\begin{aligned} J_\alpha &= \langle \phi_\alpha | \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} | \phi_\alpha \rangle \\ &= \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \int d\vec{\mathbf{r}}_2 \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \exp \left( -\frac{2\alpha(r_1 + r_2)}{a_0} \right). \end{aligned} \quad (39.51)$$

Najpierw ustalamy  $\vec{\mathbf{r}}_1$  i obliczamy całkę względem  $\vec{\mathbf{r}}_2$

$$J_\alpha = \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int d\vec{\mathbf{r}}_2 \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right). \quad (39.52)$$

Wektor  $\vec{\mathbf{r}}_2$  wyrażamy we współrzędnych sferycznych tak, aby oś  $z_2$  była równoległa do  $\vec{\mathbf{r}}_1$ . Wobec tego kąt sferyczny  $\theta_2$  jest kątem pomiędzy wektorami  $\vec{\mathbf{r}}_1$  a  $\vec{\mathbf{r}}_2$ , a zatem z twierdzenia cosinusów

$$|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_2} \quad (39.53)$$

i całka  $J_\alpha$  przybiera postać

$$\begin{aligned} J_\alpha &= \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_2 \sin \theta_2 \\ &\quad \times \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_2}} \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right). \end{aligned} \quad (39.54)$$

Całka po  $\varphi_2$  jest trywialna. Dokonując zamiany zmiennej całkowania  $x = \cos \theta_2$  dostajemy

$$\begin{aligned} J_\alpha &= \frac{2}{\pi} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) \\ &\quad \times \int_{-1}^1 dx \frac{1}{\sqrt{(r_1^2 + r_2^2) - 2r_1 r_2 x}}. \end{aligned} \quad (39.55)$$

Na podstawie tablic całek nieoznaczonych mamy teraz

$$\int_{-1}^1 dx \frac{1}{\sqrt{b - ax}} = -\frac{2}{a} \sqrt{b - ax} \Big|_{-1}^{+1} = -\frac{2}{a} \sqrt{b - a} + \frac{2}{a} \sqrt{b + a}. \quad (39.56)$$

Wobec tego z (39.55) otrzymujemy dalej

$$\begin{aligned} J_\alpha &= \frac{2}{\pi} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) \\ &\quad \times \left[ \frac{2}{2r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} - \frac{2}{2r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2} \right]. \end{aligned} \quad (39.57)$$

Całość funkcji podcałkowej nie zależy od orientacji wektora  $\vec{\mathbf{r}}_1$ . Przechodzimy w całce po  $d\vec{\mathbf{r}}_1$  do współrzędnych sferycznych i całka po kątach daje czynnik  $4\pi$ . Czynnik  $r_1 r_2$  skraca się, zatem

$$\begin{aligned} J_\alpha &= 8 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int_0^\infty dr_2 r_2 \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) \\ &\quad \times [(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|]. \end{aligned} \quad (39.58)$$

Znak modułu  $|r_1 - r_2|$  zależy od tego, czy  $r_2$  jest większe, czy mniejsze od  $r_1$ . Z tego powodu całkę po  $dr_2$  rozdzielamy na dwie

$$J_\alpha = 8 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \times \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 r_2 \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) [r_1 + r_2 - (r_1 + r_2)] + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) [r_1 + r_2 + (r_1 - r_2)] \right\}, \quad (39.59)$$

bowiem w pierwszej całce po  $dr_2$  mamy  $r_2 \leq r_1$  czyli  $r_1 - r_2 \geq 0$ , zaś w drugiej  $r_2 \geq r_1$  czyli  $r_1 - r_2 \leq 0$ . Porządkując, otrzymujemy dalej

$$J_\alpha = 16 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \times \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) + r_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 \exp \left( -\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) \right\}. \quad (39.60)$$

Całki w nawiasie kłamrowym obliczamy za pomocą tablic całek nieoznaczonych

$$\begin{aligned} \int_0^{r_1} dr r^2 \exp \left( -\frac{2\alpha r}{a_0} \right) &= \exp \left( -\frac{2\alpha r}{a_0} \right) \left[ -\frac{a_0 r^2}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r}{2\alpha^2} - \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \right]_0^{r_1} \\ &= \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \left[ -\frac{a_0 r_1^2}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r_1}{2\alpha^2} - \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \right] + \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \end{aligned} \quad (39.61)$$

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^\infty dr r \exp \left( -\frac{2\alpha r}{a_0} \right) &= \exp \left( -\frac{2\alpha r}{a_0} \right) \left[ -\frac{a_0 r}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r}{4\alpha^2} \right]_{r_1}^\infty \\ &= \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \left[ \frac{a_0 r_1}{2\alpha} + \frac{a_0^2}{4\alpha^2} \right] \end{aligned} \quad (39.62)$$

Podstawiamy wyliczone całki do (39.60)

$$J_\alpha = 16 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \times \left\{ \frac{a_0^3}{4\alpha^3} + \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \left[ -\frac{a_0 r_1^2}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r_1}{2\alpha^2} - \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \right] + \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \left[ \frac{a_0 r_1}{2\alpha} + \frac{a_0^2}{4\alpha^2} \right] \right\}. \quad (39.63)$$

Po elementarnych uproszczeniach wewnątrz nawiasu kłamrowego otrzymujemy

$$\begin{aligned} J_\alpha &= 16 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \times \left\{ \frac{a_0^3}{4\alpha^3} - \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \left[ \frac{a_0^2 r_1}{4\alpha^2} + \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \right] \right\} \\ &= 4 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \times \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \left[ \frac{\alpha r_1}{a_0} + 1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (39.64)$$

Wprowadzamy nową zmienną całkowania  $x = \alpha r_1/a_0$  i mamy

$$\begin{aligned} J_\alpha &= 4 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) \int_0^\infty dx \, x e^{-2x} \left[ 1 - e^{-2x} (x + 1) \right] \\ &= 4 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) \left[ \int_0^\infty dx \, x e^{-2x} - \int_0^\infty dx \, x^2 e^{-4x} - \int_0^\infty dx \, x e^{-4x} \right]. \end{aligned} \quad (39.65)$$

Całki w nawiasie obliczamy na podstawie tablic całek oznaczonych

$$J_\alpha = 4 \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) \left[ \frac{1!}{2^2} - \frac{2!}{4^3} - \frac{1!}{4^2} \right] = \frac{5}{8} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right), \quad (39.66)$$

co kończy obliczenia drugiej z potrzebnych nam całek.

### 39.2.3 Dyskusja wyników

Żmudnie obliczoną drugą całkę podstawiamy do (39.50) i otrzymujemy funkcjonal  $E(\alpha)$  w postaci

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= -\frac{\beta \alpha^2}{a_0} + 2\beta(\alpha - Z) \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) + \frac{5\beta}{8} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right) \\ &= \frac{\beta}{a_0} \left( \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha \right). \end{aligned} \quad (39.67)$$

Wyrażenie to musimy zminimalizować, aby funkcjonal  $E(\alpha) = \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\alpha \rangle$  jak najlepiej przybliżał (od góry) energię stanu podstawowego atomu helopodobnego.  $E(\alpha)$  jest funkcją kwadratową parametru  $\alpha$  i oczywiście ma minimum, gdy

$$2\alpha - (2Z - \frac{5}{8}) = 0, \quad (39.68)$$

co zachodzi dla wartości

$$\alpha_0 = Z - \frac{5}{16}. \quad (39.69)$$

Minimalna wartość badanego funkcjonału wynosząca  $E(\alpha_0)$  najlepiej (w ramach przyjętego modelu ekranowania jądra przez elektrony) przybliża energię stanu podstawowego atomu helopodobnego. Obliczamy więc z (39.67) i (39.69)

$$\begin{aligned} E(\alpha_0) &= E(Z - \frac{5}{16}) = \frac{\beta}{a_0} \left[ (Z - \frac{5}{16})^2 - 2Z(Z - \frac{5}{16}) + \frac{5}{8}(Z - \frac{5}{16}) \right] \\ &= \frac{\beta}{a_0} \left[ -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \right] \\ &= -\frac{\beta}{a_0} \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2. \end{aligned} \quad (39.70)$$

Wynik ten warto porównać z grubym oszacowaniem (39.30), w którym zaniedbaliśmy wzajemne oddziaływanie (odpychanie) pomiędzy elektronami.

Podsumowując stwierdzamy, że w naszym modelu (ekranowanie jądra) mamy:

- najlepsze oszacowanie energii stanu podstawowego atomu helopodobnego

$$\begin{aligned} E_1 &\approx -\frac{\beta}{a_0} \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -\frac{\beta}{a_0} \left( Z^2 - \frac{5Z}{8} + \frac{25}{256} \right) \\ &= -Z^2 \frac{\beta}{a_0} \left( 1 - \frac{5}{8Z} + \frac{25}{256Z^2} \right) \end{aligned} \quad (39.71)$$

gdzie  $\beta = e^2/(4\pi\epsilon_0)$  oraz  $a_0 = \hbar^2/\mu\beta$ ;

- przybliżoną funkcję falową dla tego stanu

$$\phi_{\alpha_0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\alpha_0}{a_0} \right)^3 \exp \left( -\alpha_0 \frac{r_1 + r_2}{a_0} \right), \quad (39.72)$$

gdzie parametr  $\alpha_0 = Z - \frac{5}{16}$ .

Przybliżona wartość energii stanu podstawowego (39.71) "poprawia" się dla dużych  $Z$ . Warto zdać sobie sprawę z wartości liczbowych uzyskanych rezultatów. Przypomnijmy, że energia jonizacji atomu wodoru wynosi  $E_I = \beta/2a_0 = 13.6$  eV. Wobec tego iloraz  $\beta/a_0 = 27.2$  eV. Zatem, z (39.71) dla atomu helu ( $Z = 2$ ) otrzymujemy

$$E_1 \approx -27.2 \cdot \left( \frac{27}{16} \right)^2 \text{ eV} \approx -27.2 \cdot 2.85 \text{ eV} \approx -77.5 \text{ eV}, \quad (39.73)$$

co zupełnie nieźle zgadza się z wartością zmierzoną eksperymentalnie wynoszącą  $-78.6$  eV. Błąd względny wynosi w przybliżeniu 1.4. Można pokazać, że dla cięższych atomów (np. dla jonu tlenu  $O^{+6}$ , analogiczny błąd względny jest mniejszy niż 0.1

Jak się okazuje, czym zajmiemy się za chwilę, rachunek zaburzeń (w pierwszym rzędzie) daje gorszą zgodność z doświadczeniem.

#### 39.2.4 Pierwszy rząd rachunku zaburzeń

Ponownie rozważymy stan podstawowy atomu helopodobnego, ale tym razem w ramach rachunku zaburzeń pierwszego rzędu. Zrobimy to, choć jego stosowalność może wydawać się wątpliwa.

Hamiltonian niezaburzony przyjmujemy w postaci (39.29) – jako sumę dwóch hamiltonianów "wodoropodobnych". W związku z tym, niezaburzona funkcja falowa ma postać (39.33), to jest

$$\phi_1^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp \left( -\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_0} \right). \quad (39.74)$$

Energia niezaburzonego stanu podstawowego jest sumą dwóch energii "wodoropodobnych" i jest dana w (39.30), co tutaj zapiszemy jako

$$E_1^{(0)} = -Z^2 \frac{\beta}{a_0}. \quad (39.75)$$

Elektrony są obdarzone spinem, więc powinniśmy uzupełnić funkcję falową (39.74) stanami spinowymi określonymi liczbami kwantowymi  $m_{s1}$  i  $m_{s2}$  równymi  $\pm \frac{1}{2}$ . Stany spinowe tworzą 4 możliwe kombinacje, więc stan podstawowy jest 4-krotnie zdegenerowany.

Zaburzeniem będzie oczywiście coulombowskie odpychanie pomiędzy elektronami. Hamiltonian zaburzenia to

$$V = \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (39.76)$$

Stan podstawowy jest zdegenerowany, więc musimy zbudować macierz zaburzenia

$$W = \langle \phi_{1,m_{s1},m_{s2}}^{(0)} | V | \phi_{1,M_{s1},M_{s2}}^{(0)} \rangle, \quad (39.77)$$

o wymiarze  $4 \times 4$ , bowiem uzupełniliśmy funkcję falową stanami spinowymi. Oddziaływanie  $V$  nie zależy od spinów, a stany spinowe są niezależne od orbitalnych oraz ortonormalne. Tym samym, macierz  $W$ , której elementy są numerowane liczbami spinowymi jest diagonalna. Co więcej, na diagonalu mamy tylko jeden element macierzowy  $\langle \phi_1^{(0)} | V | \phi_1^{(0)} \rangle$ . Wszystkie cztery wartości

własne macierzy zaburzenia są równe temu elementowi – zaburzenie nie usuwa degeneracji, a spin nie jest w tym problemie istotny. Omawiany element macierzowy jest po prostu poprawką pierwszego rzędu do energii stanu podstawowego

$$E_1^{(1)} = \langle \phi_1^{(0)} | V | \phi_1^{(0)} \rangle. \quad (39.78)$$

Trzeba teraz obliczyć tę poprawkę. Podstawiając funkcję falową  $\phi_1^{(0)}$  według (39.74) i hamiltonian zaburzenia, dostajemy

$$E_1^{(1)} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^6 \exp \left( -\frac{2Z(r_1 + r_2)}{a_0} \right). \quad (39.79)$$

Całka ta (z dokładnością do czynnika  $\beta$ ) jest formalnie identyczna z całką  $J_\alpha$  określoną w (39.51) tyle, że tutaj  $Z$  zastąpiło parametr  $\alpha$ . Obliczenia są więc zupełnie takie same. Korzystając z wyniku (39.66), mamy od razu

$$E_1^{(1)} = \frac{5\beta}{8} \left( \frac{Z}{a_0} \right), \quad (39.80)$$

co kończy obliczenia. Poprawiona (w pierwszym rzędzie) energia stanu podstawowego atomu helopodobnego wynosi więc

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = -Z^2 \frac{\beta}{a_0} + \frac{5\beta}{8} \left( \frac{Z}{a_0} \right) \\ &= -\frac{\beta}{a_0} \left( Z^2 - \frac{5Z}{8} \right) = -Z^2 \frac{\beta}{a_0} \left( 1 - \frac{5}{8Z} \right). \end{aligned} \quad (39.81)$$

Dyskusja przebiega tu podobnie jak w przypadku wariacyjnym. Porównując ten wynik z energią (39.71) uzyskaną metodą wariacyjną widzimy, że

$$E_1^{(zab)} > E_1^{(war)}, \quad (39.82)$$

wiemy zaś, że metoda wariacyjna przybliży prawdziwą wartość energii od góry. Wynik otrzymany w ramach rachunku zaburzeń pierwszego rzędu ma większą wartość, jest więc rzeczywiście gorszym przybliżeniem niż rezultat wariacyjny. Wynik (39.81) można poprawiać w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, mając nadzieję na otrzymanie lepszego przybliżenia. Ale i metodę wariacyjną można także ulepszać.

\*\*\*\*\*