روش وردشی :

هدف: تعیین انرژی حالت پایه اتم هلیوم با استفاده از روش وردشی :

توضیحات کلی در مورد این روش :

✓ معادله ویژه مقداری $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ را برای همیلتونی H در نظر بگیرید

✓ برای $|n\rangle$ فرض کاملیت $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ و راست‌هنجاری $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$ را داریم

✓ اگر مقدار چشم‌داشتی همیلتونی H را در حضور حالت دلخواه $|\psi\rangle$ بدست بیاوریم، داریم :

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle \underbrace{\boxed{\langle n|H|m\rangle}}_{E_m \delta_{nm}} \langle m|\psi\rangle$$

$$= \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

می‌دانیم E_0 حالت پایه انرژی و از همه مقادیر دیگر انرژی کوچکتر است.

$$\longrightarrow \quad \langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle \geq E_0 \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle = E_0 \langle\psi|\psi\rangle$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{E_0 \leq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}}$$

اگر احیاناً $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ بود :

$$\boxed{E_0 \leq \langle\psi|H|\psi\rangle}$$

در اینجا فرض کنید که $|\psi\rangle$ یک پارامتر تعیینی به نام μ داشت. $|\psi(\mu)\rangle$. در این صورت عبارت

روش وردشی
Rayleigh _ Ritz

$$\frac{\langle\psi(\mu)|H|\psi(\mu)\rangle}{\langle\psi(\mu)|\psi(\mu)\rangle} \equiv E(\mu)$$

✓ اگر $E(\mu)$ را نسبت به μ کمینه کنیم $\longleftarrow$ E_0 بدست می‌آید $\left.\frac{dE(\mu)}{d\mu}\right|_{\mu_0} = 0$

$$\Rightarrow \quad E(\mu_0) = E_0$$

✓ هر چه مقدار این پارامترها بیشتر باشد، نتیجه دقیق‌تر خواهد بود.

$\longleftarrow$ تعیین انرژی حالت پایه اتم هلیوم با استفاده از روش وردشی :

استفاده از بار مؤثر Z^* به عنوان پارامتری که نسبت به آن وردش می‌گیریم، و E_0 اتم هلیوم را تعیین می‌کنیم.

$\longleftarrow$ موضوع استتار بار

وضع استار بار

Ansatz:

$$\boxed{\begin{aligned} |\psi(\tilde{Z})\rangle &= |100(\tilde{Z})\rangle\, |100(\tilde{Z})\rangle\, \boxed{|00\rangle} \\ \langle \vec{x}\,|100(\tilde{Z})\rangle &= \psi_{100}(\vec{x},\tilde{Z}) \\ &= \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{\tilde{Z}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{\tilde{Z}r}{a_0}} \end{aligned}}$$

بخش اسپینی در این بازی دخیل نیست

روش: ما باید $\langle\psi(\tilde{Z})|H|\psi(\tilde{Z})\rangle$ را ابتدا بدست بیاوریم و سپس آن را نسبت به $\tilde{Z}$ کمینه کنیم $\longrightarrow \tilde{Z}^*$

$$E_0^{He} = E_0(\tilde{Z}^*)$$

تعریف: $\quad H_i(\tilde{Z}) \equiv \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} - \frac{\tilde{Z}e^2}{r_i}$ همیلتونی الکترون i ام $\quad i=1,2$ استفاده می‌کنیم از

$$H_i(\tilde{Z})\,|100(\tilde{Z})\rangle = E_0(\tilde{Z})\,|100(\tilde{Z})\rangle$$

که در آن

$$E_0(\tilde{Z}) = \frac{-\tilde{Z}^2 R_y}{1^2} = -\tilde{Z}^2 R_y$$

همیلتونی اتم هلیوم:

$$H = \frac{\vec{P}_1^{\,2}}{2m} + \frac{\vec{P}_2^{\,2}}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

$$E(\tilde{Z}) \equiv \langle\psi(\tilde{Z})|H|\psi(\tilde{Z})\rangle =$$

$$= \langle\psi(\tilde{Z})|\, \underbrace{\frac{\vec{P}_1^{\,2}}{2m} - \frac{\tilde{Z}e^2}{r_1}}_{=H_1(\tilde{Z})} + \underbrace{\frac{\vec{P}_2^{\,2}}{2m} - \frac{\tilde{Z}e^2}{r_2}}_{=H_2(\tilde{Z})} - \frac{e^2(Z-\tilde{Z})}{r_1} - \frac{e^2(Z-\tilde{Z})}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\, |\psi(\tilde{Z})\rangle$$

use $\quad H_i(\tilde{Z})\,|\psi(\tilde{Z})\rangle = E_0(\tilde{Z})\,|\psi(\tilde{Z})\rangle \quad , \quad \langle\psi(\tilde{Z})|\psi(\tilde{Z})\rangle = 1$

$$\Rightarrow\quad E(\tilde{Z}) = 2E_0(\tilde{Z}) - e^2(Z-\tilde{Z})\sum_{i=1}^{2} \boxed{\langle\psi(\tilde{Z})|\frac{1}{r_i}|\psi(\tilde{Z})\rangle} \overset{!}{=} \frac{\tilde{Z}}{a_0}$$

$$+\; e^2\, \boxed{\langle\psi(\tilde{Z})|\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}|\psi(\tilde{Z})\rangle} = \frac{5}{8}\frac{\tilde{Z}}{a_0}$$

$$\rightarrow\quad E(\tilde{Z}) = 2E_0(\tilde{Z}) - 2e^2(Z-\tilde{Z})\frac{\tilde{Z}}{a_0} + \frac{5}{8}\frac{\tilde{Z}e^2}{a_0}$$

$$\langle\psi(\tilde{Z})|\frac{1}{r_1}|\psi(\tilde{Z})\rangle = \langle 00|\,{}_{(2)}\langle 100|\,{}_{(1)}\langle 100|\,\frac{1}{r_1}\,|100\rangle_{(1)}\,|100\rangle_{(2)}\,|00\rangle$$

$$\langle 00|00\rangle = 1 \qquad {}_{(2)}\langle 100|100\rangle_{(2)} = 1 \qquad {}_{(1)}\langle 100|\frac{1}{r_1}|100\rangle_{(1)} = ?$$

$${}_{(1)}\langle 100|\frac{1}{r_1}|100\rangle_{(1)} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\tilde{Z}}{a_0}\right)^3 \underbrace{\int d\Omega_1}_{4\pi} \int_0^\infty r_1^2\,dr_1\,\frac{1}{r_1}\,e^{-2\tilde{Z}r_1/a_0}$$

$$ {}_{(1)}\langle 100 | \frac{1}{r_1} | 100 \rangle_{(1)} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tilde{Z}}{a_0}\right)^{3} \underbrace{\int d\Omega_1}_{4\pi} \int_0 r_1^2\, dr_1\, \frac{1}{r_1}\, e $$

$$ = \frac{4\pi}{\pi} \left(\frac{\tilde{Z}}{a_0}\right)^3 \boxed{\int_0^\infty r_1\, dr_1\, e^{-2\tilde{Z} r_1/a_0}} = \frac{a_0^2}{4\tilde{Z}^2} $$

$$ = \frac{4\pi}{4\pi} \frac{\tilde{Z}}{a_0} = \frac{\tilde{Z}}{a_0} \checkmark $$

استفاده می‌کنیم از: $\boxed{1 Ry = \frac{e^2}{2a_0}}$

$$ E(\tilde{Z}) = -2Ry\, \tilde{Z}^2 - 4\tilde{Z}(Z-\tilde{Z})\, Ry + \frac{5}{4} \tilde{Z}\, Ry = $$

$$ E(\tilde{Z}) = 2Ry \left(\tilde{Z} - 2Z + \frac{5}{8} \right) \tilde{Z} $$

$$ \frac{dE(\tilde{Z})}{d\tilde{Z}} = 2Ry \left(\tilde{Z} - 2Z + \frac{5}{8}\right) + 2Ry\, \tilde{Z} $$

$$ = 2Ry \left(2\tilde{Z} - 2Z + \frac{5}{8} \right) = 0 \Longrightarrow \tilde{Z}_0 = Z - \boxed{\frac{5}{16}} $$

~ 0.3 استتار

$$ E_0(\tilde{Z}_0) = 2Ry \left(\tilde{Z}_0 - 2Z + \frac{5}{8}\right) \tilde{Z}_0 \Big|_{\substack{Z=2 \\ \tilde{Z}_0 \sim 1.7}} = -5.7\, Ry = -77.52 eV $$

انرژی حالت پایه اتم هلیوم با استفاده از روش وردش

نتیجه:

$E_0 = -8Ry = -108.8 eV$	بدون اختلال
$= -5.7 Ry = -77.52 eV$	با روش وردش
$= -5.5 Ry = -74.8 eV$	روش اختلال مرتبه اول
$= -5.2 Ry = -78.98 eV$	آزمایش

برهمکنش تبادلی: ← اثر قانون طرد Pauli بر طیف انرژی اتم هلیوم.

Para He: $|S\rangle \equiv \boxed{\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|100\rangle_{(1)} |nlm_l\rangle_{(2)} + |nlm_l\rangle_{(1)} |100\rangle_{(2)} \right)} \boxed{|00\rangle}$ دیدیم:

متقارن مکانی × پادمتقارن اسپینی

Ortho He: $\boxed{|t\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|100\rangle_{(1)} |nlm_l\rangle_{(2)} - |nlm_l\rangle_{(1)} |100\rangle_{(2)} \right)} \boxed{|1, m_s\rangle}$

پادمتقارن مکانی × متقارن اسپینی

می‌خواهیم تصحیح انرژی ناشی از جمله برهمکنش بین الکترونها را در پایه دو حالت $|S\rangle$, $|t\rangle$ بدست بیاوریم

$$ \Delta E^{(S)} = \langle S | \frac{e^2}{r_{12}} | S \rangle , \quad \Delta E^{(t)} = \langle t | \frac{e^2}{r_{12}} | t \rangle $$

$$\Delta E^{(s)} = \langle s | \frac{e^2}{r_{12}} | s \rangle \quad , \quad \Delta E^{(t)} = \langle t | \frac{e^2}{r_{12}} | t \rangle$$

$$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

بطور کلی :

$$\Delta E^{s/t} = \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \, \Big| \psi_{100}(\vec{r}_1) \underbrace{\psi_{n\ell m_\ell}(\vec{r}_2)}_{m_\ell = 0} \overset{\text{Para}}{\underset{\text{Ortho}}{\pm}} \underbrace{\psi_{n\ell m_\ell}(\vec{r}_1)}_{m_\ell=0} \psi_{100}(\vec{r}_2) \Big|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

نکته : قبل از محاسبه این عبارت توجه می‌کنیم که

است از m_ℓ (عدد کوانتومی مربوط به L_z)

در نتیجه ΔE مستقل $\leftarrow$ $\Big[\underbrace{J_z , \frac{e^2}{r_{12}}}_{\text{بخش اختلالی هملیتونی}} \Big] = 0$

$\leftarrow$ به همین دلیل می‌توان محاسبه را راحت‌تر برای $m_\ell = 0$ انجام داد

و ادعا کرد که برای همه m_ℓ ها نتیجه یکسان است .

$$\left.\begin{aligned} \Delta E^{s/t} = & \frac{e^2}{2} \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \, |\psi_{n\ell 0}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & + \frac{e^2}{2} \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \frac{|\psi_{n\ell 0}(\vec{r}_1)|^2 \, |\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}\right\} \text{ضرب ۲} \quad (\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2)$$

$$\left.\begin{aligned} & \pm \frac{e^2}{2} \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \frac{\psi^*_{100}(\vec{r}_1) \psi^*_{n\ell 0}(\vec{r}_2) \, \psi_{n\ell 0}(\vec{r}_1) \, \psi_{100}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & \pm \frac{e^2}{2} \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \frac{\psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{n\ell 0}(\vec{r}_2) \, \psi^*_{n\ell 0}(\vec{r}_1) \, \psi^*_{100}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}\right\} \text{ضرب ۲} \quad \vec{r}_1 \leftrightarrow r_2$$

$$\Delta E^{s/t} = \frac{e^2}{2} \times 2 \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \, |\psi_{n\ell 0}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\overset{\text{Para (s)}}{\underset{\text{Ortho (t)}}{\pm}} \frac{e^2}{2} \times 2 \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \frac{\psi^*_{100}(\vec{r}_1) \, \psi^*_{n\ell 0}(\vec{r}_2) \, \psi_{n\ell 0}(\vec{r}_1) \, \psi_{100}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\overset{\text{نامگذاری}}{\equiv} J_{n\ell} \overset{(s)}{\underset{(t)}{\pm}} \boxed{K_{n\ell}} \longrightarrow \text{Exchange term (جمله تبادلی)}$$

نکته در مورد $J_{n\ell}$: (در اینجا $\ell \neq 0$) در درس قبلی وقتی می‌خواستیم تصحیحات انرژی حالت پایه را بدست بیاوریم

رسیدیم به :

$$\Delta E^{(1)} = e^2 \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \frac{|\psi_{100}(r_1)|^2 \, |\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

عبارت به دست آمده برای $J_{n\ell}$ تعمیم این رابطه است (این جمله تعبیر کلاسیکی دارد، مستقل از اسپین ذرات دارد)

$$\boxed{J_{n\ell} \equiv e^2 \int d^3 r_1 \, d^3 r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \, |\psi_{n\ell 0}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}$$

نکته در مورد $\pm K_{n\ell}$:

$$|\vec r_1 - \vec r_2|$$

نکته درمورد $\pm K_{nl}$:

$$\boxed{\pm K_{nl} \equiv \pm e^2 \int d^3r_1\, d^3r_2 \frac{\psi^*_{100}(\vec r_1)\psi^*_{nl0}(\vec r_2)\ \psi_{nl0}(\vec r_1)\ \psi_{100}(\vec r_2)}{|\vec r_1 - \vec r_2|}}$$

نشان این جمله در این نکته است که به دلیل ثابت اصل طرد Pauli بخش مکانی تابع موج را متقارن سازی $(+)$ یا پادمتقارن سازی کردیم $(-)$ تا تابع موج اتم هلیوم با در نظر گرفتن بخش اسپینی پادمتقارن شود

در هر صورت تصحیح انرژی به دلیل در نظر گرفتن جمله برهمکنش الکترون‌ها وجود داشت در اینجا ازش رفته

$$\Delta E^{(s)} = J_{nl} + K_{nl}$$
$$\Delta E^{(t)} = J_{nl} - K_{nl}$$

ادعا : به نظر می‌رسد که این جداشدگی به اسپین دو الکترون ربط دارد. ما این عبارت را محاسبه نمی‌کنیم فقط در ادامه نشان می‌دهیم که علامت $\pm$ پشت K_{nl} از برهمکنش دو اسپین ناشی می‌شود.

$$\boxed{\Delta E^{(1)} = J_{nl} - \frac{1}{2}\left(1 + \vec\sigma_1 \cdot \vec\sigma_2\right) K_{nl}}$$

$\vec S_1 = \frac{\hbar}{2}\vec\sigma_1$ اسپین ذره ۱

$\vec S_2 = \frac{\hbar}{2}\vec\sigma_2$ اسپین ذره ۲

اثبات: می‌دانیم که برای $\vec S = \vec S_1 + \vec S_2$ داریم

$$\vec S^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s, m_s\rangle$$

از طرفی
$$\vec S^2 = \vec S_1^2 + \vec S_2^2 + 2\vec S_1 \cdot \vec S_2$$

اثر $\vec S^2$ برروی $|00\rangle$ و $|1, m_s\rangle$ را در دو حالت Para, Ortho بررسی می‌کنیم

Para:
$$\vec S^2|00\rangle = \left(\vec S_1^2 + \vec S_2^2 + 2\vec S_1\cdot\vec S_2\right)\left(\frac{1}{\sqrt2}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)\right)$$

$$\boxed{\vec S^2|00\rangle = \left(\frac34\hbar^2 + \frac34\hbar^2 + 2\vec S_1\cdot\vec S_2\right)|00\rangle = \left(\frac32\hbar^2 + 2\vec S_1\cdot\vec S_2\right)|00\rangle}$$

Ortho:
$$\vec S^2|1, m_s\rangle = \left(\vec S_1^2 + \vec S_2^2 + 2\vec S_1\cdot\vec S_2\right)\begin{cases}|\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt2}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right) \\ |\downarrow\downarrow\rangle\end{cases}$$

$$\boxed{\vec S^2|1, m_s\rangle = \left(\frac34\hbar^2 + \frac34\hbar^2 + 2\vec S_1\cdot\vec S_2\right)|1, m_s\rangle}$$ در هر حال

به این ترتیب هم در حالت Para و هم در حالت Ortho خواهیم داشت:

$$\hbar^2 s(s+1) = \frac32\hbar^2 + 2\vec S_1\cdot\vec S_2 \longrightarrow \vec S_1\cdot\vec S_2 = \frac{\hbar^2\left(s(s+1) - \frac32\right)}{2}$$

$$\frac{\cancel{\hbar^2}}{4}\vec\sigma_1\cdot\vec\sigma_2 = \frac{\cancel{\hbar^2}}{2}\left(s(s+1) - \frac32\right) \longrightarrow \frac12\vec\sigma_1\cdot\vec\sigma_2 = s(s+1) - \frac32$$

$$\frac{\cancel{\hbar^2}}{4}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2 = \frac{\cancel{\hbar^2}}{2}\left(s(s+1)-\frac{3}{2}\right) \longrightarrow \frac{1}{2}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2 = s(s+1)-\frac{3}{2}$$

for ParaHe $\quad s=0 \quad \frac{1}{2}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2 = -\frac{3}{2}$

" OrthoHe $\quad S=1 \quad \frac{1}{2}\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2 = 2-\frac{3}{2} = +\frac{1}{2}$

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= J_{nl} - \frac{1}{2}\left(1+\vec{\sigma}_1\cdot\vec{\sigma}_2\right)K_{nl} \\ \left(\Delta E^{(1)}\right)_{Para} &= J_{nl} - \frac{1}{2}(1-3)K_{nl} = J_{nl}+K_{nl} \\ \left(\Delta E^{(1)}\right)_{Ortho} &= J_{nl} - \frac{1}{2}(1+1)K_{nl} = J_{nl}-K_{nl} \end{aligned}}$$