

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МНОГИХ ТЕЛ

Методы описания квантовых систем, состоящих из большого количества частиц, взаимодействующих друг с другом (атом, ядро, молекулы, кластеры, плотные газы, плазма, конденсированное состояние вещества...)

Точное решение имеет только задача о движении одной частицы во внешнем стационарном поле или проблема двух взаимодействующих частиц, которая также сводится к задаче о движении одной частицы с приведенной массой. Для остальных случаев нужно использовать приближенные методы описания.

В рамках нерелятивистской квантовой механики система из N частиц описывается уравнением Шредингера:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \Psi(\xi, t) = 0 \quad (1.1)$$

где $\xi = \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ - совокупность координат системы N частиц, включая как пространственные, так и спиновые.

В общем случае полный гамильтониан является заданной функцией координат, операторов импульса и матриц, действующих на спиновые координаты

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i, \sigma_i) \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N V(\vec{r}_i, \sigma_i, \vec{r}_j, \sigma_j) \quad (1.2)$$

\hat{H}_0 – гамильтониан невзаимодействующих частиц,

\hat{H}_{int} – оператор взаимодействия между частицами,

U – внешний потенциал,

V – потенциал парных сил межчастичного взаимодействия.

Если гамильтониан не зависит явно от времени, тогда можно рассматривать стационарные состояния системы, отвечающие полной энергии системы E :

$$\Psi(\xi, t) = \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \Psi(\xi) \quad (1.3-a)$$

$$(\hat{H} - E) \Psi(\xi) = 0 \quad (1.3-b)$$

Точное аналитическое решение уравнений (1.1) или (1.3) для системы из $N > 2$ взаимодействующих частиц в принципе **невозможно**.

Системы невзаимодействующих частиц

Решения стационарного уравнения (1.3) для системы **невзаимодействующих** частиц можно выразить через собственные значения и ортонормированные собственные функции одночастичного гамильтониана

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, \sigma) \right) \phi_i(\vec{r}, \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (1.4)$$

$$\sum_{\sigma} \int \phi_i^*(\vec{r}, \sigma) \phi_k(\vec{r}, \sigma) d\vec{r} = \delta_{ik} \quad (1.5)$$

Волновая функция всей системы может быть представлена как произведение одночастичных волновых функций, а собственное значение (полная энергия системы) равно сумме одночастичных собственных значений

$$\Psi(\xi) = \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (1.6-a)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i} \quad (1.6-b)$$

Важно: формулы (1.6) не отображают свойства *неразличимости частиц* и не удовлетворяют условиям симметрии. Уравнение Шредингера (1.3-б) линейно, поэтому любая суперпозиция решений (1.6-а) тоже является решением. Необходимо *учесть статистику* частиц !

Например, для двух частиц можно составить две линейные комбинации решений, *симметричную* и *антисимметричную* относительно перестановок частиц:

$$\Psi_S = C_1 \left[\phi_1(\xi_1) \cdot \phi_2(\xi_2) + \phi_1(\xi_2) \cdot \phi_2(\xi_1) \right] \quad (1.7-а)$$

$$\Psi_A = C_2 \left[\phi_1(\xi_1) \cdot \phi_2(\xi_2) - \phi_1(\xi_2) \cdot \phi_2(\xi_1) \right] \quad (1.7-б)$$

Из условия *нормировки* $\int |\Psi_S|^2 dV_1 dV_2 = \int |\Psi_A|^2 dV_1 dV_2 = 1$

коэффициенты равны $C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Симметричная (1.7-а) и антисимметричная (1.7-б) линейные комбинации функций описывают системы из двух *бозонов* и двух *фермионов*, соответственно.

Важно, что оператор перестановки коммутирует с гамильтонианом, то есть симметрия есть фундаментальное свойство частиц, интеграл движения.

Системы невзаимодействующих бозонов

Бозоны – частицы с нулевым или целым спином: фотоны, фононы, He^4 , π - и K - мезоны, молекулы и т.д. Волновая функция системы неразличимых бозонов симметрична по отношению к перестановке координат любой пары частиц.

Сформируем из функций (1.6-а) симметризованные произведения

$$\Phi^B(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{N!}} \sum_P (+1) \hat{P} \left[\phi_{k_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \dots \phi_{k_N}(\vec{r}_N, \sigma_N) \right] \quad (1.8)$$

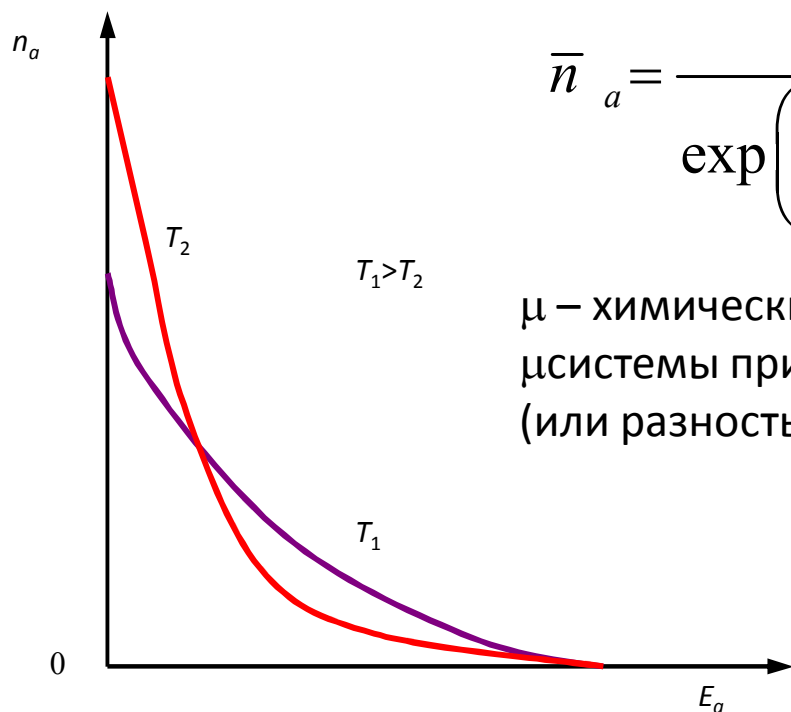
где \hat{P} – оператор перестановки, который меняет местами координаты всеми возможными способами, $(+1)$ показывает, что это симметричные перестановки, n_i – число частиц, имеющих одно и то же i -ое состояние, $\sum_i n_i = N$.

Функции (1.8) образуют полный ортонормированный набор, и произвольную N -бозонную волновую функцию можно разложить по таким симметризованным произведениям, отличающимся совокупностями N одночастичных уровней, входящих в их состав.

Идеальный газ, состоящий из бозонов, подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна.

Распределение Бозе-Эйнштейна

Распределение Бозе-Эйнштейна следует из распределения Гиббса при условии, что число частиц в данном состоянии может быть любым. Оно определяет среднее число частиц n_a в данном состоянии с E_a :



$$\bar{n}_a = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (1.9)$$

μ – химический потенциал, т.е. дополнительная энергия системы при добавке одной дополнительной частицы (или разность полных энергий системы с $N+1$ и N частицами)

$$\mu = E_0(N+1) - E_0(N) = \frac{\partial E_0}{\partial N} \quad (1.10)$$

Рис. 1.1. Функции распределения Бозе-частиц по энергиям при различных температурах

Химический потенциал μ зависит от температуры T и плотности числа частиц n_0 и определяется из условия нормировки, чтобы сумма всех n_a была равна полному числу частиц в системе N . При $T \rightarrow 0$ происходит Бозе-конденсация.

Системы невзаимодействующих фермионов

Фермионы – частицы с полуцелым спином: электроны, протоны, нейтроны, He^3 и т.д. Для фермионов справедлив принцип Паули, поэтому волновая функция должна быть антисимметричной по отношению к перестановке координат (пространственных и спиновых) любой пары частиц.

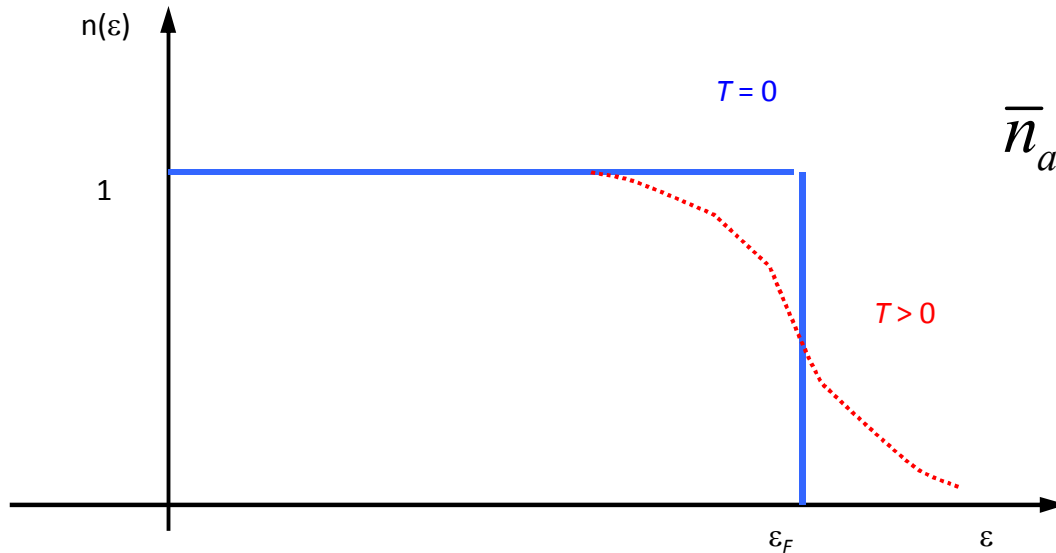
Волновая функция может быть записана в виде Слэтеровского детерминанта

$$\Phi_L^F(\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \gamma_P \hat{P} [\phi_{k_1}(\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1) \dots \phi_{k_N}(\vec{\mathbf{r}}_N, \sigma_N)] \quad (1.11)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_{k_1}(\vec{\mathbf{r}}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_{k_N}(\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_{k_N}(\vec{\mathbf{r}}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \{ \phi_{k_i}(\vec{\mathbf{r}}_j, \sigma_j) \}$$

где \hat{P} – оператор перестановки, который меняет местами координаты всеми возможными способами, $\gamma_P = -1$ для нечетного и $\gamma_P = +1$ для четного числа перестановок.

Функции (1.11) также образуют полный базис для разложения любых фермионных волновых функций. Если две частицы находятся в одном квантовом состоянии $k_1 = k_2$, в детерминанте получаем две одинаковые строки, и он = 0 (**Принцип Паули**).

Идеальный газ фермионов подчиняется *статистике Ферми-Дирака*. Среднее число частиц n_a в состоянии a определяется *распределением ерми-Дирака*:



$$\bar{n}_a = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a - \mu}{kT}\right) + 1} \quad (1.12)$$

Рис. 1.2. Функция распределения Ферми-частиц по энергиям при различных температурах

В основном состоянии при $T = 0$ имеем ступеньку в распределении при *энергии Ферми* E_F или при *импульсе Ферми* p_F . При температуре $T > 0$ ступенька размывается, и частицы распределяются по уровням выше энергии Ферми. Химический потенциал μ идеального газа фермионов равен энергии частицы на Ферми-поверхности:

$$\mu = E_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (1.13)$$

Однородный электронный газ

Модель: совокупность бесконечного или конечного числа электронов в поле однородного положительно заряженного фона. Полный заряд положительного фона равен по модулю заряду электронной, система в целом электронейтральна.

Пусть N электронов заключены в объеме V со средней электронной плотностью $n_0 = \frac{N}{V}$

В основном состоянии в импульсном пространстве заполнены все состояния вплоть до состояния с импульсом Ферми $p = p_F$, а все более высокие – свободны:

$$N = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 V \quad (1.14)$$

Связь электронной плотности n_0 с импульсом Ферми p_F

$$n_0 = \frac{N}{V} = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3} \quad (1.15)$$

Система свободных квазичастиц

В реальных многочастичных системах частицы взаимодействуют друг с другом. Задачу многих тел точно решить оказывается невозможным, необходимо использование приближенных методов.

Возможные ситуации:

1. Энергия взаимодействия между частицами \ll их средней кинетической энергии. Может быть применима теория возмущений.
2. “Газовое приближение” : энергия взаимодействия двух частиц не мало, но частицы друг от друга настолько далеко, что можно учитывать только парные взаимодействия. В металлах, атомах, атомных ядрах, твердом теле оба этих условия не выполняются.

Для сильно взаимодействующих частиц (в в низковозбужденных состояниях) : рассматриваем не сами частицы, входящие в состав системы, а **квазичастицы**, для которых уже можно использовать газовое приближение, т.к. при слабых возбуждениях их количество сравнительно невелико.

Квазичастица – элементарное возбуждение квантовой системы, ведущее себя подобно реальным частицам. В основном состоянии квазичастиц нет. Совокупность низколежащих возбужденных состояний можно рассматривать как газ квазичастиц.

Примеры: дырки в полупроводниках, электроны проводимости (e + периодическое поле решетки в металле, отсюда эффективная масса), коллективные возбуждения (фононы, Плазмоны, магноны, поляроны).

Квазичастицы также разделяются бозоны и фермионы. Однако из-за несохранения числа квазичастиц химический потенциал газа квазичастиц $\mu = 0$.

Теория возмущений

Гамильтониан системы частиц $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, где V – возмущение.

Собственные значения и функции невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0 \phi_i = E_i \phi_i$

Пусть ϕ_0 волновая функция основного состояния невозмущенной системы с энергией E_0

Задача: найти собственные функции и собственные значения основного состояния полного гамильтониана $(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi$

Для простоты используем нормировку $\langle \phi_0 | \psi \rangle = 1$ (так захотелось)

Сдвиг энергии основного состояния $\Delta E = E - E_0 = \langle \phi_0 | \hat{V} | \psi \rangle$ - формула бесполезная.

Неизвестна функция основного состояния полного гамильтониана ψ

Введем *проекционный оператор* R , действие которого на произвольную функцию дает его компоненту $\langle \phi_0 | \xi \rangle$, умноженную на ϕ_0 :

$$\hat{R}|\psi\rangle = \langle \phi_0 | \psi \rangle \cdot |\phi_0\rangle = |\phi_0\rangle \Rightarrow |\psi\rangle = |\phi_0\rangle + (1 - \hat{R})|\psi\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{Q}|\psi\rangle$$

Проекционные операторы удовлетворяют соотношениям $\hat{R}^2 = \hat{R}$; $\hat{Q}^2 = \hat{Q}$

Запишем уравнение $(\hat{H}_0 + \hat{V} - E)|\psi\rangle = 0$ и добавим **произвольную** ε

$$|\psi\rangle = \frac{1}{(\varepsilon - \hat{H}_0)}(\varepsilon - E + \hat{V})|\psi\rangle \Rightarrow |\psi\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0}(\varepsilon - E + \hat{V})|\psi\rangle \quad (1.16)$$

И как это уравнение решать ???

Решать уравнение (1.16) придется методом итераций (причем для любого ε) :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0} (\varepsilon - E + \hat{V}) \right\}^n |\phi_0\rangle \quad (1.17)$$

$$\Delta E = E - E_0 = \langle \phi_0 | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \phi_0 \left| \hat{V} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0} (\varepsilon - E + \hat{V}) \right\}^n \right| \phi_0 \right\rangle \quad (1.18)$$

В зависимости от выбора ε различают ряд частных случаев:

- 1) Теория Бриллюэна-Вигнера, $\varepsilon = E$ (неизвестная величина)
- 2) Теория Рэлея-Шредингера, $\varepsilon = E_0$

Рассмотрим 1-й порядок теории возмущений в рамках случая Бриллюэна-Вигнера

$$\boxed{|\Psi^{(1)}\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{Q} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} |\phi_0\rangle} \quad \text{и разложим правую часть по } \phi_\alpha, \hat{H}_0 |\phi_\alpha\rangle = E_\alpha |\phi_\alpha\rangle$$

учтем $\hat{Q} |\phi_\alpha\rangle = (1 - \langle \phi_0 | \phi_\alpha \rangle) |\phi_0\rangle = (1 - \delta_{0\alpha}) |\phi_0\rangle$

$$\boxed{|\Psi^{(1)}\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle \phi_\alpha | \hat{V} | \phi_0 \rangle}{E - E_\alpha} |\phi_\alpha\rangle} \quad (1.19)$$

Стало лучше ?

Пусть N частиц, а V – оператор **парного** взаимодействия $V_{ij} = V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$

Матричный элемент в (1.19) после интегрирования по координатам остальных невзаимодействующих частиц сводится к двухчастичным матричным элементам

$$\langle ij | \hat{V} | kl \rangle = \iint \varphi_i(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') V(\vec{r}' - \vec{r}'') \varphi_j(\vec{r}'') \varphi_l(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}''$$

где φ – одночастичные функции:

$$|\Psi^{(1)}\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{ijkl} \frac{\langle kl | \hat{V} | ij \rangle}{E - E_\alpha} |\Phi_\alpha\rangle \quad (1.20)$$

То есть, это **суперпозиция** невозмущенного состояния (не содержащего возбуждений) и состояний, где возбуждена только **пара частиц**, выбранная всеми возможными способами.

Все плохо ! Число возбужденных частиц при возрастании N должно возрастать, а вероятность того, что во всей системе возбуждаются **только две частицы**, стремится к нулю. Т.е., волновая функция, записанная в таком виде, носит нефизический характер.

Вывод: в любом конечном порядке теории возмущений волновая функция описывает лишь конечное число парных возбуждений, тогда как истинная волновая функция должна содержать одновременно бесконечное число возбуждений при $N \rightarrow \infty$.

Традиционный подход квантовой механики не работает в случае системы многих тел !

Метод самосогласованного среднего поля

Приближение Хартри

Итак: если в системе существует взаимодействие, то оно смешивает состояния, полученные для системы невзаимодействующих частиц. Полная волновая функция системы есть линейная комбинация волновых функций невзаимодействующих частиц.

Подход: чтобы использовать теорию возмущений для взаимодействующих систем *квазичастиц*, необходимо построить *одночастичное* приближение (приближение нулевого порядка), и эти волновые функции далее использовать как базис. Нужно в одночастичные волновые функции включить как можно большую часть межчастичных взаимодействий, т.е. ввести квазичастицы. Для этого нужно выбрать наилучшее одночастичное приближение

Мысль: попробуем описать систему взаимодействующих частиц как систему *невзаимодействующих квазичастиц*! Пробную волновую функцию возьмем в виде произведения одночастичных волновых функций (пока забыли про симметрию)

$$\Phi = \phi_1(q_1) \cdot \phi_2(q_2) \cdot \dots \cdot \phi_N(q_N) \quad (2.1)$$

Полная энергия системы $E_\Phi = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0$ где E_0 – энергия основного состояния.

Чем ниже значение энергии и чем оно ближе к энергии основного состояния, тем лучше наш выбор пробной волновой функции. Нужно **минимизировать функционал** полной энергии

$$\delta E_\Phi = 0 \quad (2.2)$$

Пусть гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(q_j) \right) + \sum_{j < k} V(q_j - q_k) = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} V(q_j - q_k) \quad (2.3)$$

Внешний потенциал

Будем искать пробную функцию в виде (2.1) и минимизируем полную энергию

$$E_{\Phi} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_j \langle \phi_j | \hat{H}_j^{(0)} | \phi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \langle \phi_j \phi_k | V | \phi_j \phi_k \rangle \quad (2.4)$$

Потребуем для функционала полной энергии (2.4) выполнения следующих условий:

- 1) Его минимум для основного состояния многочастичной системы и
- 2) ортонормированность одночастичных волновых функций $\langle \phi_j | \phi_k \rangle = \delta_{jk}$,
то есть варьирование будет производиться с использованием множителей

Лагранжа:

$$\delta \left[E_{\Phi} - \sum_{j,k} \lambda_{jk} \langle \phi_j | \phi_k \rangle \right] = 0 \quad (2.5)$$

Варьирование можно производить по функциям ϕ и ϕ^* .

В результате получаем систему **уравнений Хартри** относительно одночастичных функций

$$\left[\hat{H}^{(0)} + \sum_k \int \phi_k^*(q') V(q - q') \phi_k(q') dq' \right] \phi_j(q) = \varepsilon_j \phi_j(q) \quad (2.6)$$

Свойства уравнений Хартри:

- 1) Система уравнений Хартри - система *интегро-дифференциальных* уравнений, то есть она нелинейна и решается методом итераций.
- 2) Одночастичные энергии ε_j играют роль энергий связи отдельных частиц в системе, однако *их сумма не равна полной энергии* системы.
- 3) Нельзя заранее гарантировать ортогональность волновых функций, поэтому при решении обычно осуществляют "насильственную" ортогонализацию.

Пример для системы частиц, взаимодействующих *кулоновским потенциалом*:

$$\left[\hat{H}^{(0)} + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_k |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Важно: Хартриевский потенциал описывает среднее поле, действующее на j -ую частицу, создаваемое всеми частицами. При этом в сумме по k присутствует слагаемое $k = j$, т.е. учитывается "самодействие" электрона. Его обычно исключают:

$$\left[\hat{H}^{(0)} + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{k \neq j} |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (2.8)$$

NB: но в этом случае волновые функции перестают быть ортогональными !

Итого: Уравнения Хартри учитывает часть взаимодействия между частицами, сводя ее к **среднему полю**, в котором движутся независимые **квазичастицы**.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(q_j) + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{k \neq j} |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right) \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r})$$

Хорошо:

- 1) Система ДУ однородная, решать легко и приятно
- 2) Самосогласование в результате итерационной процедуры сходится быстро

Плохо:

- 1) При исключении самодействия функции не ортогональны
- 2) Не учитывается антисимметрия системы

Вывод:

Надо учесть, что у нас фермионы, то есть включить *обменное взаимодействие*.

Приближение Хартри-Фока.

Теперь будем искать пробную волновую функцию системы фермионов в виде детерминанта (1.11) из одночастичных функций:

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \left\{ \phi_i(\vec{r}_j) \right\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_N(\vec{r}_N)$$

Среднее значение полной энергии системы с гамильтонианом (2.3) стало равно

$$E_\Phi = \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_m \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{H}^{(0)} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \hat{V} | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \hat{V} | \phi_j \phi_i \rangle \quad (2.9)$$

Снова ищем минимальное значение энергии, варьируя (2.9) по одночастичным волновым функциям при условии их ортонормированности:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left[E_\Phi - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right] = 0$$

Получаем систему уравнений *Хартри-Фока*

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \phi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_i(\vec{r}) - \\ - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \phi_j^*(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Важно: в сумме по состояниям j имеется слагаемое с $j=i$, описывающее самодействие, однако в силу равенства Хартриевского и Фоковского (обменного) интегралов **самодействие исключается!** Функции остаются ортогональными.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(q_j) + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_k |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right) \phi_j(\vec{r}) -$$

$$- \sum_k \delta_{\sigma_k \sigma_j} \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_k(\vec{r}') \phi_j^*(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r})$$

Хорошо:

- 1) Учли антисимметрию
- 2) Самодействие исключается автоматически
- 3) Функции ортогональны

Плохо:

- 1) Система стала неоднородной с точки зрения процедуры самосогласования

Электронный газ в приближении Хартри-Фока

Пусть есть электронный газ и однородно распределенный положительный фон, потенциал которого компенсирует электронный заряд. Уравнения Хартри-Фока для электронов:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}) + e^2 \sum_l \left[\psi_k(\vec{r}) \int \frac{\psi_l^*(\vec{r}') \psi_l(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \delta_{\sigma_k \sigma_l} \psi_l(\vec{r}) \int \frac{\psi_l^*(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Здесь U – потенциал положительного фона. Из-за локальной электронной нейтральности системы потенциал положительного фона равен по величине Хартриевскому потенциалу

$$U(\vec{r}) = -V_H(\vec{r})$$

Остается только обменная компонента уравнения:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(\vec{r}) - e^2 \sum_{l \leq k_F} \delta_{\sigma_k \sigma_l} \psi_l(\vec{r}) \int \frac{\psi_l^*(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Решением уравнения (2.10) для однородного электронного газа является плоская волна

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{объем системы} \quad (2.11)$$

Задача: вычислить полную энергию газа электронов в приближении Хартри-Фока.

Полная энергия системы записывается в виде суммы: $E = E_{kin} + E_{HF}$

где кинетическая и обменная энергии равны (см.(2.9-2.10)) :

$$E_{kin} = \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.12)$$

$$E_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{l, k < k_F} \langle lk | V | kl \rangle \quad (2.13)$$

$$E_{kin} = \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{2m} \int_{k < k_F} k^2 d^3k = \frac{V\hbar^2}{(2\pi)^3 m} \int_0^{k_F} 4\pi k^4 dk = \frac{V\hbar^2}{2\pi^2 m} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} V$$

Импульс Ферми из (1.15) $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow E_{kin} = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} (3\pi^2 n)^{5/3} V \quad (2.14)$

Плотность кинетической энергии однородного электронного газа

$$\varepsilon_{kin} = \frac{E_{kin}}{V} = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} (3\pi^2 n)^{5/3} \quad (2.15)$$

Хартри-Фоковская добавка к полной энергии электронного газа.

Хартриевский член компенсируется взаимодействием с положительным фоном (2.10), поэтому остается только обменный член (2.13)

$$E_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{l,k < k_F} \langle lk | V | kl \rangle$$

Можно показать, что матричный элемент $\langle lk | \widehat{V} | kl \rangle = \frac{4\pi e^2}{V |\vec{q}|} = \frac{4\pi e^2}{V |\vec{l} - \vec{k}|}$

Тогда после суммирования (2.13)

$$E_{ex} = \frac{e^2 V}{4\pi^3} k_F^4 = \frac{e^2 V}{4\pi^3} (3\pi^2 n)^{4/3} \quad (2.15)$$

Плотность обменной энергии однородного электронного газа (формула Дирака-Слэтера)

$$\varepsilon_{exch} = \frac{E_{exch}}{V} = \frac{e^2 (3\pi^2 n)^{4/3}}{4\pi^3} = \gamma n^{4/3} \quad (2.16)$$

Кстати, что плотность обменной энергии пропорциональна плотности в степени 4/3, можно угадать по размерности

$$[\varepsilon] = \frac{[E]}{[V]} = \frac{e^2 / m}{m^3} = \frac{e^2}{m^4} \quad ; \quad [n^{-1/3}] = m$$

Многоэлектронный атом в приближении Хартри-Фока

Система самосогласованных уравнений Хартри-Фока:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r} \right) \phi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_i(\vec{r}) -$$

$$- \sum_j \delta_{\mu_i \mu_j} \int \phi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Индексы i и j обозначают наборы квантовых чисел (n, l, m, μ) , ε_i – одночастичные энергии.

Вспомним, что в центральном поле возможно разделение переменных !

В сферической системе координат оператор Лапласа имеет вид:

$$\hat{\nabla}^2 \equiv \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \equiv \hat{\nabla}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda},$$

где угловая часть оператора Лапласа, называемая иногда оператором Лежандра, имеет вид:

$$\hat{\Lambda} = \frac{\partial}{\sin \theta \partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Собственные функции оператора Лежандра – сферические гармоники

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \varphi) + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0$$

$$\hat{\Lambda} Y_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Тогда волновые функции могут быть представлены в виде

$$\phi_{nlm\mu}(\vec{r}, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma) \quad (2.18)$$

Решение системы уравнений (2.17) сводится к решению системы одномерных радиальных уравнений Хартри-Фока относительно функций $P_{nl}(r)$.

Проблема остается: как вычислять интегралы с кулоновским взаимодействием? Используется разложение Слэтера по сферическим гармоникам:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{m=-q}^q \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} Y_{qm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{qm}(\theta_2, \varphi_2) \quad (2.19)$$

Вот теперь после вычисления интегралов по угловым переменным остаются уравнения для радиальных функций.

На практике уравнения ХФ удобно решать в атомной системе единиц $\hbar = |e| = m = 1$

Единица длины: $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (Боровский радиус).

Единица времени: $t_0 = \frac{\hbar^3}{me^4} = 2.419 \cdot 10^{-17} \text{ с}$.

Единица энергии: $\varepsilon_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = 4.36 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 27.212 \text{ эВ}$.

Еще немного про бозоны:

Маленькое замечание – утверждение, что «обменного взаимодействия» у бозонов нет, не совсем верно. Для них оно проявляется в виде неких правил отбора.

Пример: пусть есть пара бозонов с $S=0$.

Представим их волновую функцию как произведение

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \Phi(\vec{R})\phi(\vec{r})$$

$$\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) / 2; \quad \vec{r} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

Функция относительного движения должна быть четной $\phi(\vec{r}) = \phi(-\vec{r})$

Система центрально-симметрична $\phi(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$

При замене $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ сферическая гармоника преобразуется $Y_{lm}(\theta, \varphi) \rightarrow (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Знак меняться не должен, значит $(-1)^l = 1 \Rightarrow l = 0, 2, 4, \dots$

«Обменное взаимодействие» запрещает состояния, нечетные по *орбитальному моменту*

Приближение центрального поля. Почему оно важно и полезно.

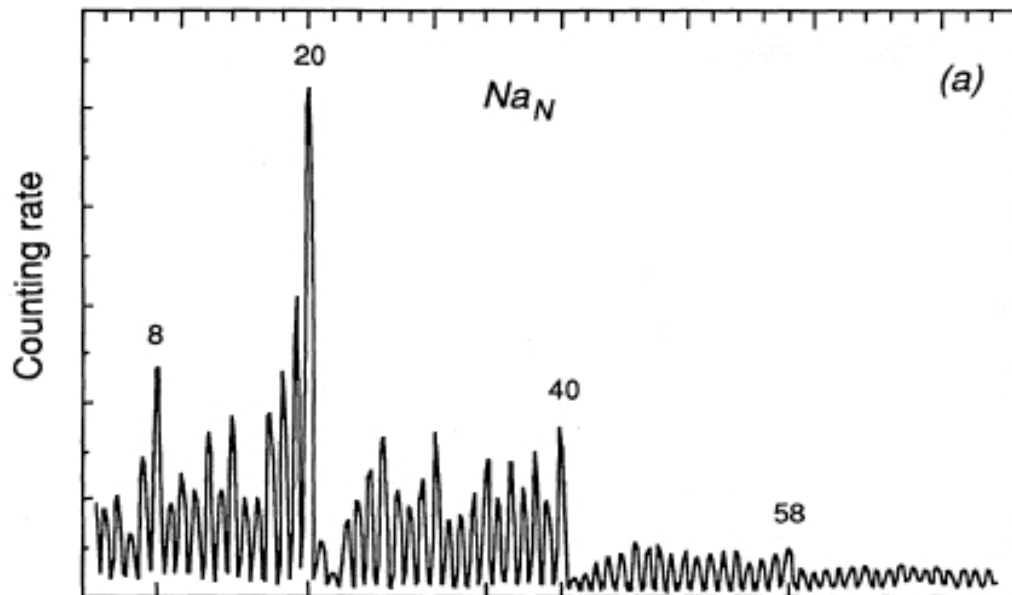
- 1) Атомы, атомные ядра – тут как бы все очевидно
- 2) Парные потенциалы для молекулярной динамики
- 3) Атомные кластеры
- 4) Экситонные комплексы, дроплетоны

.....

Другими словами, любые системы, где образуется **оболочечная структура** !

Признаки образования оболочек:

- 1) «Магические числа» в масс-спектропии
- 2) $\alpha(N) \neq N\alpha_1$ - дипольная поляризуемость.



Пример: распределение по числу атомов в пучке микро-кластеров из атомов натрия

Что важно иметь в виду при проведении расчетов в приближении среднего поля:
полная энергия системы не равна сумме одночастичных энергий квазичастиц!

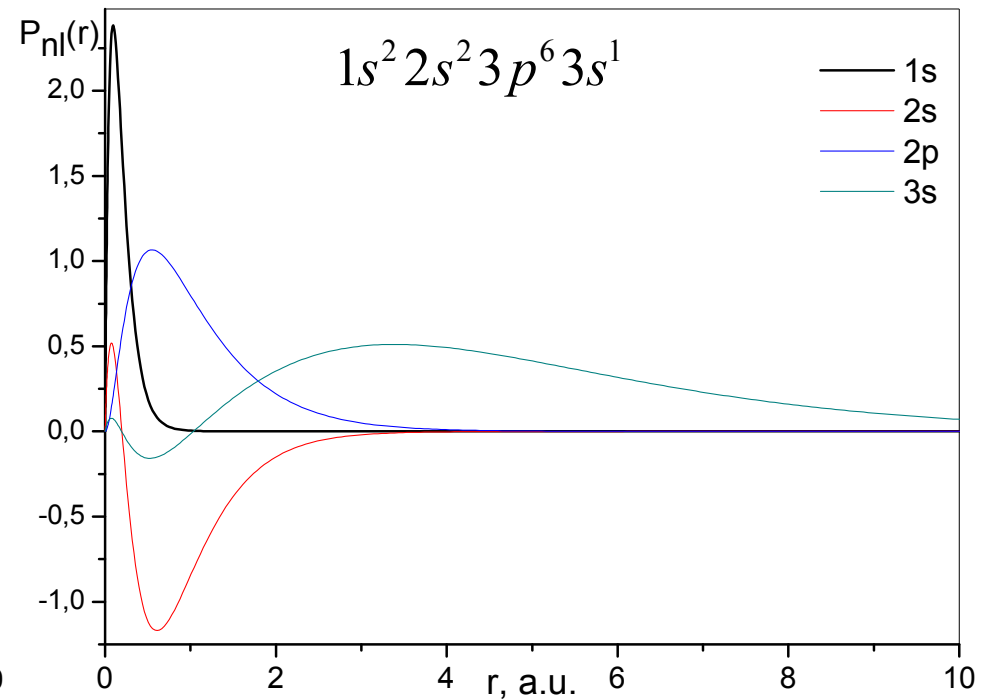
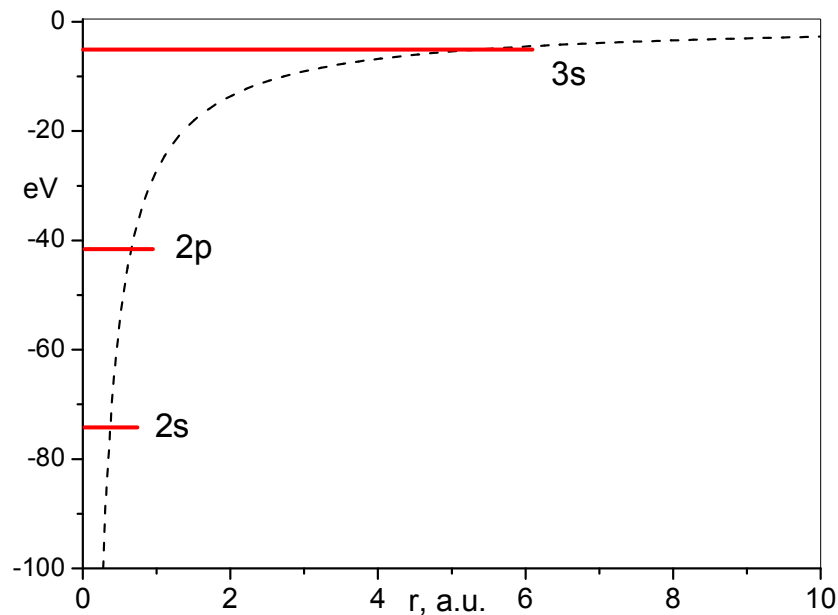
$$E_{tot} \neq \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}$$

В приближении Хартри-Фока:

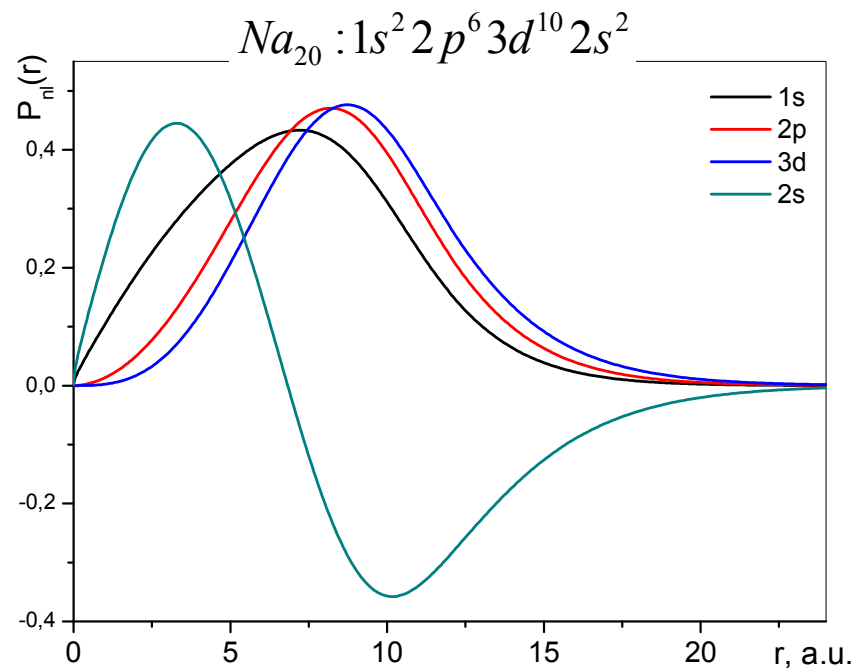
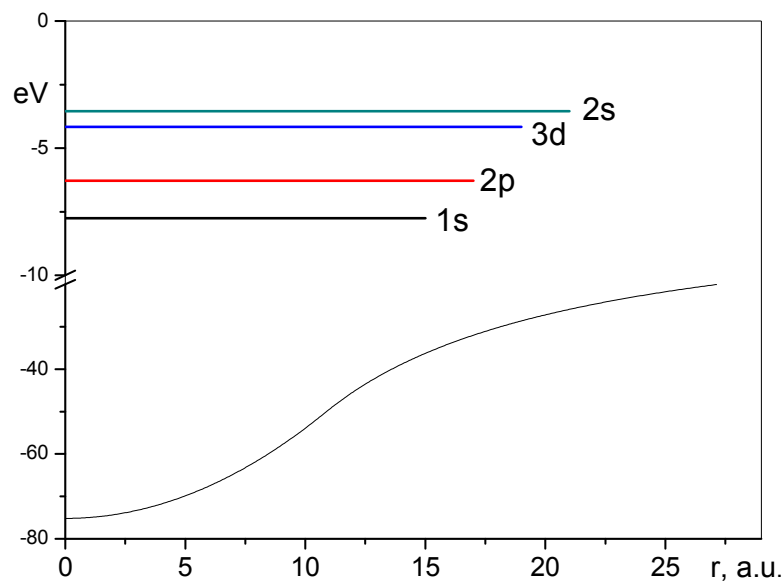
$$E_{tot} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\int \frac{\phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\beta}(\vec{r}') \phi_{\beta}^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \delta_{\sigma_{\alpha}\sigma_{\beta}} \int \frac{\phi_{\alpha}^*(\vec{r}') \phi_{\beta}(\vec{r}') \phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\beta}^*(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \right)$$

Примеры конкретных расчетов в приближении Хартри-Фока

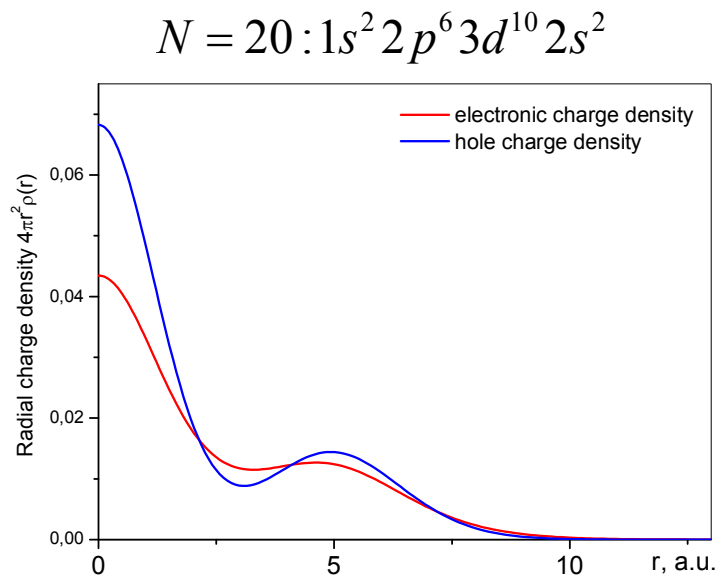
1) Изолированный атом. Натрий.



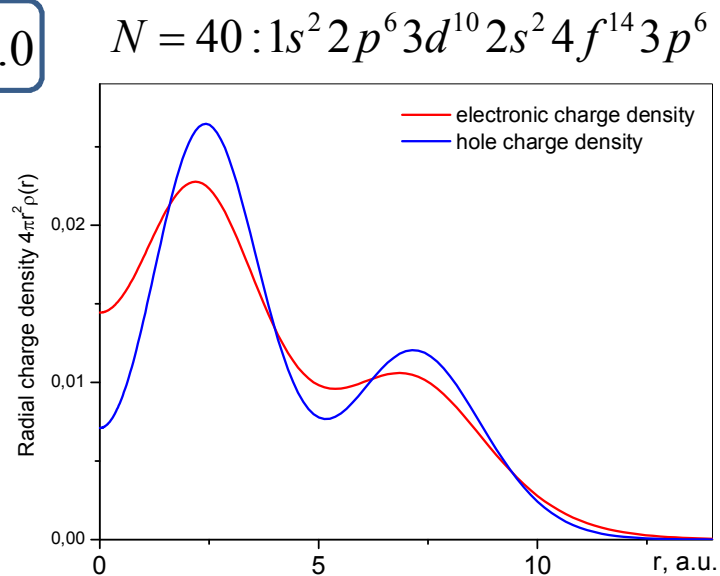
2) Атомные кластеры. Модель «желе».



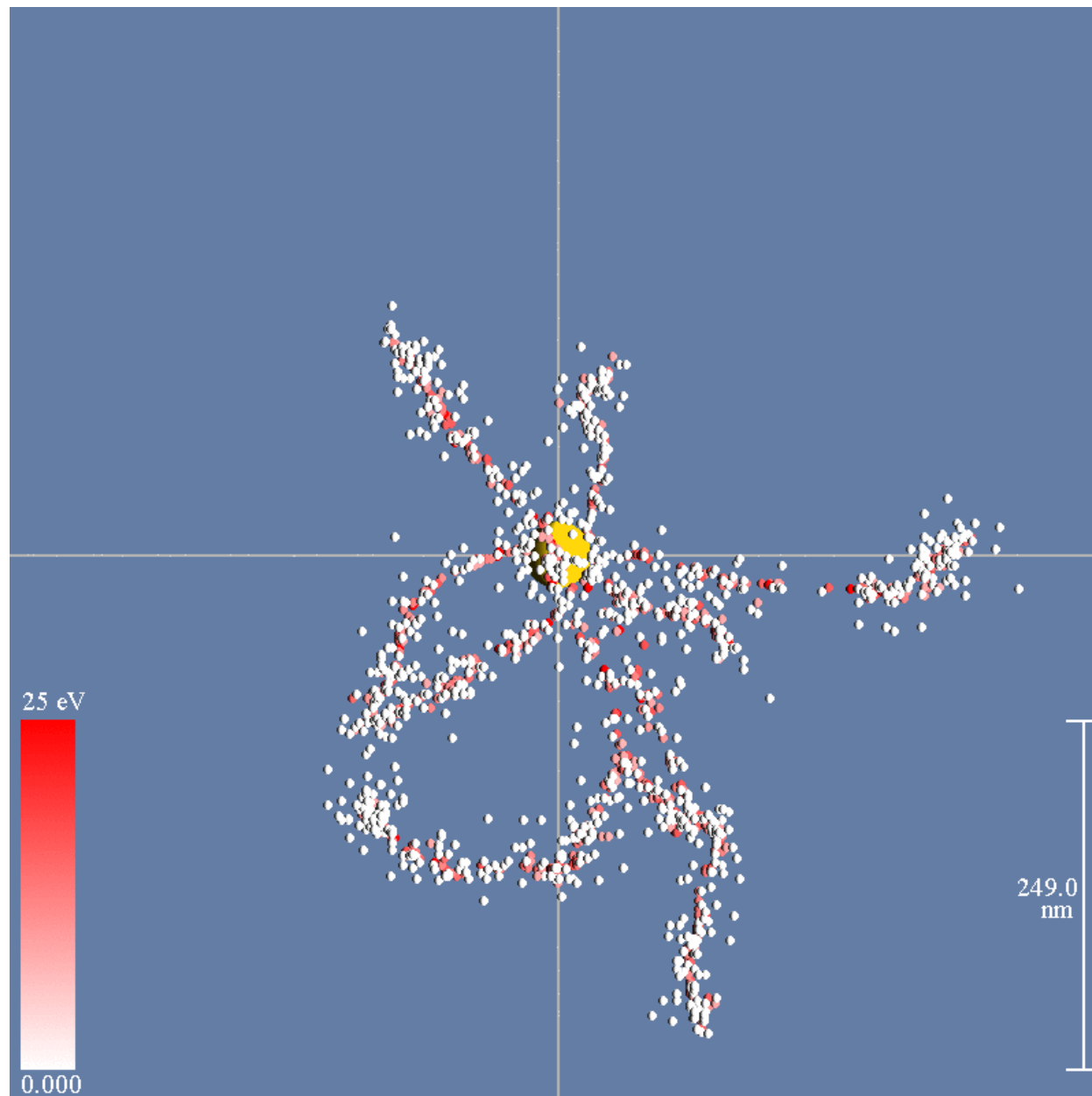
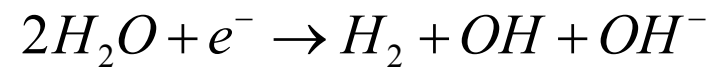
3) Экситонные капли (дроплетоны). Двухкомпонентные ферми-системы.



$$m_h / m_e = 4.0$$



Наночастицы золота (GNP) – потенциальное средство борьбы с раковыми клетками,



Приближение Хартри-Фока в случае центрального поля.

Нас обманывают !

Ведь мы хотели минимизировать полную энергию относительно одночастичных волновых функций (2.5-2.6) ?

$$\frac{\delta \left[\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \sum_{j,k} \lambda_{jk} \langle \phi_j | \phi_k \rangle \right]}{\delta \phi_j} = 0$$

Но при этом хотим еще и **разделения переменных** $\phi_{nlm\mu}(\vec{r}, \sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma)$

То есть, угловую часть мы **задаем** заранее, а варьировать будем **только радиальную** !

Нужно получить полный набор одночастичных волновых функций , соответствующих одночастичным энергиям ε для каждого главного n и орбитального l квантовых чисел.

Каждая одночастичная волновая функция является собственной функцией операторов квадрата момента импульса и проекции момента импульса:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |nlm\mu\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |nlm\mu\rangle \\ \hat{L}_z |nlm\mu\rangle &= \hbar m |nlm\mu\rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

При этом вся система, находящаяся в центральном поле, характеризуется своим полным моментом импульса J и его проекцией. Проблема : *как сложить моменты импульсов электронов в многоэлектронном атоме ?*

(или другой сферически-симметричной системе)

Полный момент импульса атома определяется 1) сложением орбитальных и спиновых моментов или 2) сложением полных моментов отдельных электронов.

Для легких атомов чаще используется $L-S$ связь (*Рассел-Саундерсовская связь*).

В этом приближении мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием по сравнению с кулоновским. Тогда орбитальные и спиновые моменты электронов складываются отдельно в полные орбитальный и спиновый моменты всего атома:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \dots$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

- 1) Легко и приятно описывать атомы с заполненными оболочками: суммарная проекция момента импульса и спина = 0, сам момент импульса и полный спин = 0.
- 2) Также неплохо, если имеем один электрон сверх заполненных оболочек: полный момент атома определяется орбитальным и спиновым моментами наружного электрона.
- 3) Если есть незаполненные оболочки, то все плохо для расчетов. Возможны разные состояния с разными J , L и S моментами, то есть разные *термы* $^{2S+1}L_J$

Для тяжелых атомов лучше подходит релятивистское приближение $J-J$ связи:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

А как складывать угловые моменты ? Тут все не очень просто. Пусть хотим сложить:

$$\vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{j}$$

Как это сделать на языке собственных волновых функций соответствующих операторов ?

Нужно перейти от базиса собственных функций операторов $\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1z}$ ($|j_1 m_1\rangle$) и $\hat{j}_2^2, \hat{j}_{2z}$ ($|j_2 m_2\rangle$) к новому базису собственных функций операторов $\hat{j}^2, \hat{j}_z, \hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2$ ($|j_1 j_2 j m\rangle$).

То есть хотим иметь определенные значения полного момента и его проекции, а также полных складываемых моментов, но не их проекций (по ним суммируем) !

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (2.21)$$

Коэффициенты перехода к новому базису $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle$ называются коэффициентами Клебша-Гордона (Clebsch-Gordan).

Для них выполняются правила треугольника (иначе они = 0) $\Delta(j_1, j_2, j)$:

$$\begin{aligned} |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \\ m = m_1 + m_2 \\ |m_1| \leq j_1, |m_2| \leq j_2, |m| \leq j \end{aligned} \quad (2.22)$$

При этом сумма $j_1 + j_2 + j_3$ должна быть целым числом.

Если же $m = m_1 = m_2 = 0$, то сумма должна быть четной !

На практике чаще пользуются другими коэффициентами, **3j-коэффициентами** Вигнера:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{-j_1+j_2+m} \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_1 j_2 j - m \rangle \quad (2.23)$$

Зачем это вообще все надо ? С их помощью удобно вычислять интегралы с участием **сферических гармоник**. Есть замечательная формула:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3 m_3}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

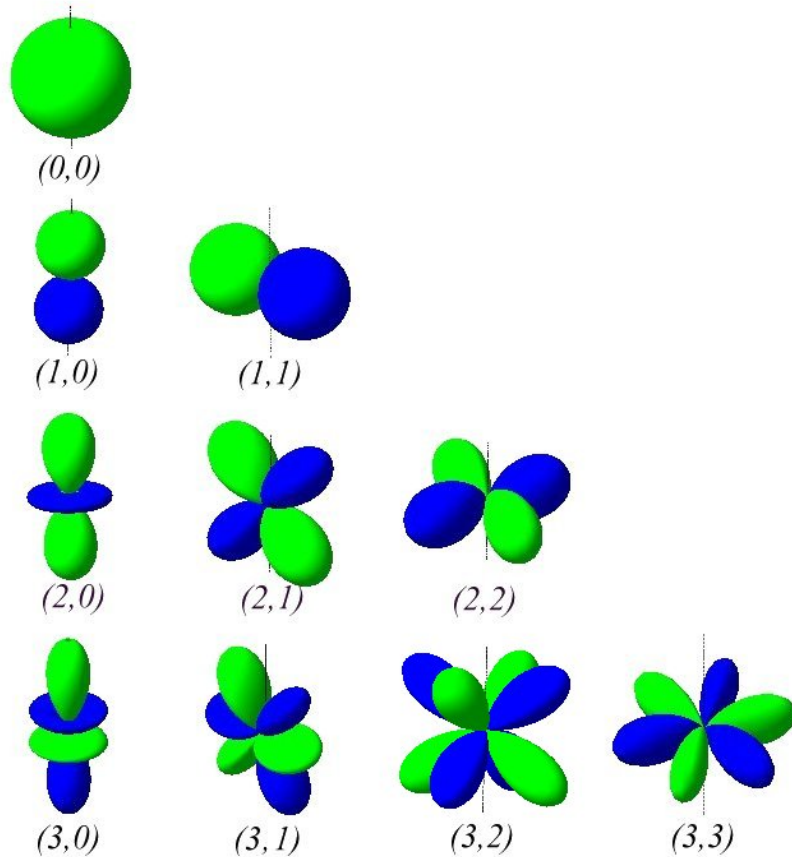
То есть, интегралы по угловым частям при выводе уравнений Хартри-Фока в центральном поле вычисляются аналитически и выражаются через 3j-символы ! Мы варьируем только по радиальным компонентам. Это есть обман, так как **обещали по волновым функциям целиком**. Исправить это можно в рамках многоконфигурационного подхода (корреляции).

(Дмитрий Александрович Варшалович:

Варшалович, Москалев, Херсонский «Квантовая теория углового момента»)

Сферические гармоники, что это такое ? Взаимно ортогональные функции.

$$\int Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}$$



$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1+1}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Важно, что ряд векторных функций может быть разложен в ряд по сферическим гармоникам. Пример - плоская волна (J_l - сферические функции Бесселя):

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vec{n}_k) Y_{lm}(\vec{n}_r)$$

Вернемся к **полной энергии** системы фермионов в центральном поле:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle; \quad \langle \Phi | \Phi \rangle = 1; \quad \Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \{ \phi_\alpha(\vec{r}_j) \}; \quad \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$$

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(r_j) \right) + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \phi_\alpha(q) = \phi_{nlm\mu}(\vec{r}, \sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\mu(\sigma)$$

Результат подстановки можно представить в виде суммы трех слагаемых:

$$E = \sum_{\alpha} I_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha,\beta} K_{\alpha\beta} \quad (2.22)$$

$$I_{\alpha} = \int \phi_{\alpha}^{*}(q_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + U(r_i) \right) \phi_{\alpha}(q_i) \mathrm{d}q_i$$

$$J_{\alpha\beta} = \int \phi_{\alpha}^{*}(q_i) \phi_{\beta}^{*}(q_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_{\alpha}(q_i) \phi_{\beta}(q_j) \mathrm{d}q_i \mathrm{d}q_j \quad \text{Хартриевская компонента}$$

$$K_{\alpha\beta} = \int \phi_{\alpha}^{*}(q_i) \phi_{\beta}^{*}(q_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_{\alpha}(q_j) \phi_{\beta}(q_i) \mathrm{d}q_i \mathrm{d}q_j \quad \text{Обменная компонента}$$

Из экономии места и сил дальше все пишем в атомной системе единиц $\hbar = |e| = m = 1$

Пусть система с замкнутыми оболочками: $L=0, S=0$.

$$I_{\alpha} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \chi_{\mu}^{\dagger}(\sigma) \left(\frac{d^2}{dr^2} + 2U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma) =$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \chi_{\mu}^{\dagger}(\sigma) \chi_{\mu}(\sigma) \int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega \int P_{nl}(r) \left(\frac{d^2}{dr^2} + 2U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P_{nl}(r) dr$$

Сферические гармоники взаимно ортогональны $\int Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}$

Итого:

$$\sum_{\alpha} I_{\alpha} = \sum_{nlm\mu} I_{nlm\mu} = \sum_{nl} q(nl) I_{nl} \quad (2.23)$$

$q(nl) = 2(2l+1)$ - Число электронов в оболочке (n, l)

$$I_{nl} = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} P_{nl}(r) \left(\frac{d^2}{dr^2} + 2U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P_{nl}(r) dr \quad (2.24)$$

↑
Радиальный матричный элемент

А как быть с кулоновскими компонентами в трехмерном случае ?

Тут нам в помощь разложение (2.19)

$$\frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} = \frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_{km}^* (\theta_1, \varphi_1) Y_{km} (\theta_2, \varphi_2) \quad (2.25)$$

Итак:
$$J_{\alpha\beta} = \sum_{\sigma_1\sigma_2} \iint d\vec{\mathbf{r}}_1 d\vec{\mathbf{r}}_2 \left| \phi_{n_\alpha l_\alpha m_\alpha \mu_\alpha} (\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} \left| \phi_{n_\beta l_\beta m_\beta \mu_\beta} (\vec{\mathbf{r}}_2, \sigma_2) \right|^2 \quad (2.26)$$

Свойство сферических гармоник $Y_{lm}^* (\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm} (\theta, \varphi)$

Мучительно больно, но добросовестно и честно раскрываем (2.26):

$$J_{\alpha\beta} = \sum_{\sigma_1\sigma_2} \chi_{\mu_\alpha}^\dagger (\sigma_1) \chi_{\mu_\alpha} (\sigma_1) \chi_{\mu_\beta}^\dagger (\sigma_2) \chi_{\mu_\beta} (\sigma_2) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \iint \left(P_{n_\alpha l_\alpha} (r_1) \right)^2 \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(P_{n_\beta l_\beta} (r_2) \right)^2 dr_1 dr_2 \times$$

$$\times \sum_{m_k=-k}^k \int d\Omega_1 Y_{l_\alpha m_\alpha}^* (\vec{\mathbf{n}}_1) Y_{l_k m_k}^* (\vec{\mathbf{n}}_1) Y_{l_\alpha m_\alpha} (\vec{\mathbf{n}}_1) \int d\Omega_2 Y_{l_\beta m_\beta}^* (\vec{\mathbf{n}}_2) Y_{l_k m_k} (\vec{\mathbf{n}}_2) Y_{l_\beta m_\beta} (\vec{\mathbf{n}}_2)$$

Радиальный матричный элемент

Интегралы от угловых компонент. Как их сосчитать ?

Используем соотношение для сферических гармоник (2.24):

$$\int Y_{l_1 m_1}(\vec{n}) Y_{l_2 m_2}(\vec{n}) Y_{l_3 m_3}(\vec{n}) d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

Радиальный матричный элемент

$$F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \iint \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) \right)^2 \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right)^2 dr_1 dr_2$$

$$J_{\alpha\beta} = \sum_{k, m_k} (-1)^{m_\alpha + m_\beta + m_k} (2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ -m_\alpha & -m_k & m_\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ -m_\beta & m_k & m_\beta \end{pmatrix} F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \quad (2.27)$$

Выглядит преотвратно. Однако из свойств (2.22) имеем: $\begin{cases} m_\alpha - m_\alpha - m_k = 0 \\ m_\beta - m_\beta - m_k = 0 \end{cases}$

Отсюда единственно возможный выбор $m_k = 0$

Обозначим угловую часть в (2.27)

$$a_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) = (-1)^{m_\alpha + m_\beta} (2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \times \quad (2.28)$$

$$\times \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ -m_\alpha & 0 & m_\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ -m_\beta & 0 & m_\beta \end{pmatrix}$$

Тогда при суммировании в (2.22) Хартриевская часть полной энергии равна

$$\sum_{\alpha, \beta} J_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha, \beta} \sum_k a_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \sum_{n_\alpha, n_\beta} \sum_{l_\alpha, l_\beta} \sum_k A_k(l_\alpha, l_\beta) F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta)$$

То есть просуммировали по проекциям моментов и спиновым переменным:

$$A_k(l_\alpha, l_\beta) = 2 \times 2 \times (2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \sum_{\mu_\alpha, \mu_\beta} \sum_{m_\alpha} (-1)^{m_\alpha} \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ -m_\alpha & 0 & m_\alpha \end{pmatrix} \times \sum_{m_\beta} (-1)^{m_\beta} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ -m_\beta & 0 & m_\beta \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Из правил суммирования

$$\delta_{k0} (-1)^{l_\alpha} \sqrt{2l_\alpha + 1} \quad \delta_{k0} (-1)^{l_\beta} \sqrt{2l_\beta + 1}$$

То есть возможно единственное значение переданного момента $k=0$!!! Это почти победа !

$$A_k(l_\alpha, l_\beta) = 2(2l_\alpha + 1) \times 2(2l_\beta + 1) \times (-1)^{l_\alpha} \sqrt{2l_\alpha + 1} \times (-1)^{l_\beta} \sqrt{2l_\beta + 1} \begin{pmatrix} l_\alpha & 0 & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & 0 & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

При этом 3j-символы с $k=0$ (см. книгу Варшаловича): $\begin{pmatrix} l & 0 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^l (2l + 1)^{-1/2}$

Итого:

$$A_k(l_\alpha, l_\beta) = \delta_{k0} \times 2(2l_\alpha + 1) \times 2(2l_\beta + 1) = \delta_{k0} \times q(n_\alpha l_\alpha) q(n_\beta l_\beta) \quad (2.30)$$

Числа заполнения электронных оболочек

Итого, **Хартриевская компонента** полной энергии системы (2.22):

$$\sum_{\alpha, \beta} J_{\alpha\beta} = \sum_{n_\alpha, l_\alpha, n_\beta, l_\beta} q(n_\alpha l_\alpha) q(n_\beta l_\beta) F_0(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \quad (2.31)$$

$$F_0(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \int_0^\infty \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) \right)^2 \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} \left(P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right)^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2} \left(P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right)^2 dr_2 \right) dr_1$$

То есть в системе с заполненными оболочками дает вклад **только монопольная** компонента разложения кулоновского потенциала (2.25). Кто бы мог подумать...

А что у нас с **обменной компонентой** полной энергии ?

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint \phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \sigma_1) \phi_\beta^*(\vec{r}_2, \sigma_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\beta(\vec{r}_1, \sigma_1) \phi_\alpha(\vec{r}_2, \sigma_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.32)$$

Вновь используем разложение (2.25) для кулоновского потенциала:

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{\mu_\alpha}^\dagger(\sigma_1) \chi_{\mu_\beta}(\sigma_1) \chi_{\mu_\beta}^\dagger(\sigma_2) \chi_{\mu_\alpha}(\sigma_2) \times \left(\delta_{\mu_\alpha \mu_\beta} \delta_{\mu_\beta \mu_\alpha} \right) \times \sum_{k=0}^\infty \frac{4\pi}{2k+1} \iint \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) P_{n_\beta l_\beta}(r_1) \right) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_2) P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right) dr_1 dr_2 \times \sum_{m_k=-k}^k \int d\Omega_1 Y_{l_\alpha m_\alpha}^*(\vec{n}_1) Y_{l_k m_k}^*(\vec{n}_1) Y_{l_\beta m_\beta}(\vec{n}_1) \int d\Omega_2 Y_{l_\beta m_\beta}^*(\vec{n}_2) Y_{l_k m_k}(\vec{n}_2) Y_{l_\alpha m_\alpha}(\vec{n}_2) \quad (2.33)$$

Действуем как и при выводе Хартриевской компоненты:

$$K_{\alpha\beta} = \sum_k b_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \delta_{\mu_\alpha \mu_\beta} \quad (2.34)$$

где радиальный матричный элемент

$$G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \iint \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) P_{n_\beta l_\beta}(r_1) \right) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_2) P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right) dr_1 dr_2 \quad (2.35)$$

и угловая часть

$$b_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) = (2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{m_k} \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ -m_\alpha & -m_k & m_\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\alpha \\ -m_\beta & m_k & m_\alpha \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Суммируем по всем оболочкам: $\sum_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta} = \sum_k \sum_{\alpha\beta} B_k(l_\alpha, l_\beta) G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta)$

где

$$B_k(l_\alpha, l_\beta) = \sum_{\mu_\alpha \mu_\beta} \delta_{\mu_\alpha \mu_\beta} \sum_{m_\alpha m_\beta} b_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) \quad (2.37)$$

Для суммирования (2.37) используем полезные соотношения (см. Варшаловича):

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{pmatrix} = (2j+1)^{-1} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta(j_1 j_2 j)$$

$$B_k(l_\alpha, l_\beta) = 2(2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{m_k} \sum_{m_\alpha m_\beta} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\alpha \\ -m_\beta & m_k & m_\alpha \end{pmatrix}^2 (-1)^{l_\alpha + k + l_\beta}$$

Используем (2.38) и учтем требование **четности суммы угловых моментов**:

$$\sum_{m_k} \sum_{m_\alpha m_\beta} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\alpha \\ -m_\beta & m_k & m_\alpha \end{pmatrix}^2 = \sum_{m_\alpha} \sum_{m_k m_\beta} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\alpha \\ -m_\beta & m_k & m_\alpha \end{pmatrix}^2 = \sum_{m_\alpha} \frac{1}{2l_\alpha + 1} = 1$$

Итого:

$$B_k(l_\alpha, l_\beta) = 2(2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (2.39)$$

Суммируем по всем электронам:

$$\sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha\beta} = \sum_{\substack{n_\alpha, l_\alpha \\ n_\beta, l_\beta}} \frac{q(n_\alpha l_\alpha) q(n_\beta l_\beta)}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \quad (2.40)$$

$$G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \int_0^\infty \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) P_{n_\beta l_\beta}(r_1) \right) \left(\int_0^{r_1} \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_2) P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right) dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_2) P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right) dr_2 \right) dr_1$$

где переданные моменты k удовлетворяют правилу треугольника $|l_\alpha - l_\beta| \leq k \leq l_\alpha + l_\beta$ и четности суммы угловых моментов $l_\alpha + l_\beta + k$.

Итак, полная энергия системы в приближении Хартри-Фока равна:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{\alpha} I_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha\beta}$$

Вот теперь варьируем ее по радиальным волновым функциям $P_{nl}(r)$ и получаем систему радиальных уравнений Хартри-Фока при условии взаимной ортогональности радиальных функций (их угловые части, сферические гармоники, и так взаимно ортогональны):

$$\int_0^{\infty} P_{n_1 l}(r) P_{n_2 l}(r) dr = \delta_{n_1 n_2}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + U(r) + \frac{Y(r)}{r} - \varepsilon_{nl} \right] P_{nl}(r) - \frac{1}{q(nl)} \sum_{n'l' \leq F} \sum_{k>0} B_k(l, l') \frac{Y_{n'l', nl}^k(r)}{r} P_{n'l'}(r) = 0 \quad (2.41)$$

$$Y(r) = \sum_{n'l' \leq F} q(n'l') Y_{n'l', n'l'}^0(r) \quad \text{- Хартриевский потенциал}$$

$$Y_{nl, n'l'}^k(r) = \int_0^r P_{n'l'}(r') \left(\frac{r'}{r} \right)^k P_{nl}(r') dr' + \int_r^{\infty} P_{n'l'}(r') \left(\frac{r}{r'} \right)^{k+1} P_{nl}(r') dr'$$