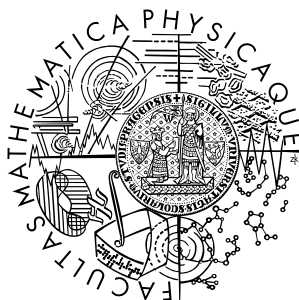


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Daniel Šimsa

Optimalizace stínících konstant pro víceelektronové atomy

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jaroslav Zamastil, Ph.D.
Studijní program: Fyzika

2010

Děkuji vedoucímu práce doc. Mgr. Jaroslavovi Zamastilovi, Ph.D. za výběr zajímavého tématu, ochotu při řešení problémů i lidský a otevřený přístup. Děkuji také svým rodičům, za permanentní podporu.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

Daniel Šimsa

Obsah

1	Úvod	5
2	Základní poznatky kvantové mechaniky	6
2.1	Jednoelektronový atom	6
2.1.1	Atomové jednotky	6
2.1.2	Řešení jednoelektronového atomu	7
2.2	Poruchová teorie	8
2.2.1	Vztahy pro výpočet $E^{(1)}$	8
2.2.2	Vztahy pro výpočet $E^{(2)}$	9
3	Výpočet energie monoexcitovaných stavů helia	11
3.1	Formulace problému	11
3.1.1	Struktura spektra helia a monoexcitované stavy	11
3.1.2	Symetrie prostorové části vlnové funkce	11
3.1.3	Tradiční rozdělení hamiltoniánu	12
3.1.4	Nové rozdělení hamiltoniánu	12
3.1.5	Porucha související s výměnou	13
3.2	Energie nultého řádu	14
3.2.1	Odvození energie z transformace souřadnic	14
3.2.2	Adaptace k symetrii	15
3.3	Energie prvního řádu	16
3.4	Energie druhého řádu	16
4	Diskuse výsledků	18
5	Závěr	24
A	Označení a metody výpočtů některých integrálů	25

Název práce: Optimalizace stínících konstant pro víceelektronové atomy
Autor: Daniel Šimsa
Katedra (ústav): Katedra chemické fyziky a optiky
Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jaroslav Zamastil, Ph.D.
e-mail vedoucího: zamastil@karlov.mff.cuni.cz

Abstrakt: V předložené práci je studována poruchová metoda pro monoexcitované stavy dvouelektronových atomů. Tato metoda se snaží systematicky popsat představu, že pro monoexcitované stavy je náboj jádra částečně odstíněn vnitřním elektronem. Je ukázáno, že tato metoda dává výsledky, které jsou v soulase s přesnými hodnotami. Souhlas se zlepšuje se zvyšujícími kvantovými čísly n a l .

Klíčová slova: spektrum helia, poruchová teorie, stínící konstanty

Title: Optimization of the screening constants for many-electron atom
Author: Daniel Šimsa
Department: Department of chemical physics and optics
Supervisor: doc. Mgr. Jaroslav Zamastil, Ph.D.
Supervisor's e-mail address: zamastil@karlov.mff.cuni.cz

Abstract: In the present work the perturbation method for monoexcited states of two-electron atoms is studied. This method is systematically trying to describe the idea, that for the monoexcited states the charge of the nuclei is partly screened by inner electron. It is shown, that this method gives results, that are in agreement with the exact values. The agreement improves with increasing quantum numbers n and l .

Keywords: helium spectra, perturbation theory, screening constants

Kapitola 1

Úvod

Problematický člen interakce dvou elektronů, úměrný $1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, vystupuje v každém hamiltoniánu, popisujícím víceelektronový atom. Právě díky tomuto členu odolal atom helia všem pokusům o nalezení analytického tvaru vlnové funkce, která by popisovala stacionární stavy.

Přesto bychom rádi vysvětlili rentgenová spektra atomu helia, tak jak se to povedlo pro atom vodíku. První pokus učinil C. Eckart v článku [1]. Zavedl tzv. stínící konstanty a jejich optimalizací ve variační metodě se mu podařilo vysvětlit energie nejnižších stavů dané spektrální série. V současné době se užívá tzv. metoda explicitně korelovaných funkcí, jež je popsána v [2]. Použití explicitně korelovaných funkcí poskytne velice dobré výsledky, problémem však je náročnost této metody - tedy nemožnost rozšíření na atomy s větším počtem elektronů. Dalším omezením této metody je obtížnost popisu vysoce excitovaných stavů.

V této práci navazujeme na nápad z [1] použít stínící konstantu, tj. představu, že náboj jádra je částečně odstíněn vlivem vnitřního elektronu (elektron s nižším hlavním kvantovým číslem). V kapitole 2 jsou shrnuty základní poznatky z poruchové teorie a kvantové mechaniky potřebné v této práci. V kapitole 3 je použita tato metoda na monoexcitované stavy. Nakonec, v kapitole 4, jsou diskutovány spočtené výsledky.

Kapitola 2

Základní poznatky kvantové mechaniky

Při studiu stacionárních stavů nerelativistických systémů kvantové mechaniky, vycházíme z bezčasové Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

kde \hat{H} je hamiltonián, který plně definuje problém. Jeho vlastní vektory $|\Psi\rangle$, resp. vlastní čísla E popisují stavy systému, resp. jeho energii.

Před započítáním vlastní práce se nejprve seznámíme se základními metodami a vyřešenými podproblémy našeho tématu.

2.1 Jednoelektronový atom

2.1.1 Atomové jednotky

Hamiltonián atomu s jedním elektronem a nábojem jádra Ze má v těžišťové soustavě v jednotkách SI tvar

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_r}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.2)$$

kde $r = |\hat{\mathbf{r}}|$ a $m_r = m_e m_j / (m_e + m_j)$ je redukovaná hmotnost soustavy elektronu o hmotnosti m_e a jádra o hmotnosti m_j . Z praktických důvodů se v kvantové mechanice používají tzv. přirozené jednotky $\hbar = c = \epsilon_0 = 1$. Použijeme-li navíc bezrozměrnou konstantu jemné struktury

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137,036}, \quad (2.3)$$

můžeme hamiltonián (2.2) přepsat do tvaru

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2m_r} - \frac{Z\alpha}{r}. \quad (2.4)$$

Pro další zjednodušení je vhodné přejít k bezrozměrným (tzv. atomovým) jednotkám, tj. provést transformaci $r \rightarrow \lambda r_A$

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\nabla^2}{2m_r} - \frac{Z\alpha}{r}\right) |\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \\ \left(-\frac{\nabla_A^2}{2\lambda^2} - \frac{Zm_r\alpha}{\lambda r_A}\right) |\Psi\rangle &= m_r E|\Psi\rangle \\ \left(-\frac{\nabla_A^2}{2} - \frac{Zm_r\alpha\lambda}{r_A}\right) |\Psi\rangle &= \lambda^2 m_r E|\Psi\rangle. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Zvolíme-li zatím neurčenou konstantu λ tak, aby $Zm_r\alpha\lambda = 1$, pak z (2.5) dostaneme

$$\left(-\frac{\nabla_A^2}{2} - \frac{1}{r_A}\right) |\Psi\rangle = E_A |\Psi\rangle, \quad (2.6)$$

kde pro bezrozměrnou energii v atomových jednotkách platí $E_A = E/(m_r Z^2 \alpha^2)$. Protože budeme v dalším textu používat především atomové jednotky, vypustíme index A .

2.1.2 Řešení jednoelektronového atomu

Způsobů, jak nalézt řešení atomu vodíkového typu je několik. Buď můžeme rovnici (2.6) napsat v souřadnicové reprezentaci a řešit diferenciální rovnici (tento přístup viz [3]), nebo můžeme řešení najít užitím komutačních relací Runge-Lenzova vektoru (viz [4],[5]).

V obou případech dostaneme vlastní stavy hamiltoniánu $|\Psi\rangle = |n, l, m\rangle |s\rangle$. Hamiltonián nepůsobí na spinovou část řešení $|s\rangle$, takže její stav je nezávislý. Pro prostorovou část $|n, l, m\rangle$ platí

$$\begin{aligned} \hat{H}|n, l, m\rangle &= -\frac{1}{2n^2}|n, l, m\rangle, \\ \hat{L}^2|n, l, m\rangle &= l(l+1)|n, l, m\rangle, \\ \hat{L}_3|n, l, m\rangle &= m|n, l, m\rangle, \end{aligned}$$

kde $n \in \{1, 2, \dots\}$, $l \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ a $m \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$. V souřadnicové reprezentaci dostáváme

$$\langle \mathbf{r} | n, l, m \rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (2.7)$$

kde $R_{nl}(r)$ je normovaná radiální část vlnové funkce, kterou lze pomocí zobecněných Laguerrových polynomů $L_s^k(x)$ zapsat ve tvaru

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2}{n}\right) \left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right) e^{-r/n}, \quad (2.8)$$

a $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ je sférická funkce, kterou lze pomocí přidružených Legendreových polynomů $P_s^k(x)$ zapsat ve tvaru

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (2.9)$$

2.2 Poruchová teorie

Poruchová teorie se používá, pokud neznáme analytické řešení nějakého systému, ale můžeme si příslušný hamiltonián rozdělit na části

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda_1 \hat{H}_1 + \lambda_2 \hat{H}_2 + \lambda_1 \lambda_2 \hat{H}_3, \quad (2.10)$$

tj. na neporušený hamiltonián \hat{H}_0 , který je analyticky řešitelný

$$\hat{H}_0 |\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle. \quad (2.11)$$

a na tzv. poruchy \hat{H}_1 , \hat{H}_2 a \hat{H}_3 , které jsou malé ve srovnání s \hat{H}_0 . Konstanta λ_i označuje parametr (řád poruchy), podle kterého rozvíjíme.

Obecně platí, že poruchový rozvoj konverguje tím rychleji, čím je porucha menší.

Protože předpokládáme, že poruchy jsou malé, můžeme skutečnou vlnovou funkci $|\Psi\rangle$ (získanou řešením bezčasové Schrödingerovy rovnice pro hamiltonián \hat{H}) hledat ve tvaru, který se od neporušené vlnové funkce $|\Psi^{(0)}\rangle$ liší jen o malé příspěvky v řádu poruch

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + \lambda_1 |\Psi_{10}^{(1)}\rangle + \lambda_2 |\Psi_{01}^{(1)}\rangle + \lambda_1^2 |\Psi_{20}^{(2)}\rangle + \lambda_1 \lambda_2 |\Psi_{11}^{(2)}\rangle + \lambda_2^2 |\Psi_{02}^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.12)$$

Stejný předpoklad uděláme pro energie E příslušnou k vlnové funkci $|\Psi\rangle$

$$E = E^{(0)} + \lambda_1 E_{10}^{(1)} + \lambda_2 E_{01}^{(1)} + \lambda_1^2 E_{20}^{(2)} + \lambda_1 \lambda_2 E_{11}^{(2)} + \lambda_2^2 E_{02}^{(2)} + \dots \quad (2.13)$$

Použili jsme značení, kde vždy u mocnin $\lambda_1^n \lambda_2^m$ stojí $|\Psi_{nm}^{(n+m)}\rangle$ nebo $E_{nm}^{(n+m)}$.

Dosazením (2.10), (2.12) a (2.13) do bezčasové Schrödingerovy rovnice (2.1)

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_0 + \lambda_1 \hat{H}_1 + \lambda_2 \hat{H}_2 + \lambda_1 \lambda_2 \hat{H}_3 \right) \left(|\Psi^{(0)}\rangle + \lambda_1 |\Psi_{10}^{(1)}\rangle + \lambda_2 |\Psi_{01}^{(1)}\rangle + \dots \right) = \\ & = \left(E^{(0)} + \lambda_1 E_{10}^{(1)} + \lambda_2 E_{01}^{(1)} + \dots \right) \left(|\Psi^{(0)}\rangle + \lambda_1 |\Psi_{10}^{(1)}\rangle + \lambda_2 |\Psi_{01}^{(1)}\rangle + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

porovnáním obou stran dostaneme vztahy pro výpočet všech členů rozvoje (2.12) a (2.13). Pro nultý řád dostaneme přímo (2.11).

2.2.1 Vztahy pro výpočet $E^{(1)}$

U prvního řádu λ_1 získáme

$$\left(\hat{H}_0 - E^{(0)} \right) |\Psi_{10}^{(1)}\rangle = - \left(\hat{H}_1 - E_{10}^{(1)} \right) |\Psi^{(0)}\rangle \quad (2.15)$$

Nyní použijeme tzv. “intermediate normalization” (volnost v rozvoji vlnové funkce) a jednotlivé členy rozvoje vybereme navzájem ortogonální

$$\langle \Psi_{nm}^{(n+m)} | \Psi_{kl}^{(k+l)} \rangle = \delta_{nk} \delta_{ml}. \quad (2.16)$$

Přenásobíme-li tedy výraz (2.15) zleva bra-vektorem $|\Psi^{(0)}\rangle$, dostaneme výraz pro určení korekce k energii prvního řádu u λ_1

$$E_{10}^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi^{(0)} \rangle. \quad (2.17)$$

Stejným postupem bychom došli i ke korekci k energii prvního řádu u λ_2

$$E_{01}^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_2 | \Psi^{(0)} \rangle. \quad (2.18)$$

2.2.2 Vztahy pro výpočet $E^{(2)}$

Obdobně se postupuje pro druhý řád. Nejprve z porovnání příslušných výrazů u λ_1^2 v rovnici (2.14) dostaneme

$$\left(\hat{H}_0 - E_0 \right) | \Psi_{20}^{(2)} \rangle = - \left(\hat{H}_1 - E_1 \right) | \Psi_{10}^{(1)} \rangle + E_{20}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle. \quad (2.19)$$

Opět stačí přenásobit bra-vektorem $\langle \Psi^{(0)} |$. Stejně postupujeme i pro další mocniny $\lambda_1 \lambda_2$ a λ_2^2 :

$$E_{20}^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_{10}^{(1)} \rangle, \quad (2.20)$$

$$E_{02}^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_2 | \Psi_{01}^{(1)} \rangle, \quad (2.21)$$

$$E_{11}^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_3 | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_{01}^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_2 | \Psi_{10}^{(1)} \rangle. \quad (2.22)$$

Ve vztazích výše neznáme vlnové funkce $| \Psi_{10}^{(1)} \rangle$ a $| \Psi_{01}^{(1)} \rangle$, tedy opravy k vlnové funkci stojící u λ_1 ($| \Psi_{10}^{(1)} \rangle$) a u λ_2 ($| \Psi_{01}^{(1)} \rangle$). Konkrétně $| \Psi_{10}^{(1)} \rangle$ vystupuje ve vztahu (2.15), odkud ji můžeme vyjádřit

$$| \Psi_{10}^{(1)} \rangle = - \frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}} \left(\hat{H}_1 - E_{10}^{(1)} \right) | \Psi^{(0)} \rangle. \quad (2.23)$$

Stejně by se postupovalo pro $| \Psi_{01}^{(1)} \rangle$. Pro výpočet korekcí k energii druhého řádu tedy dostáváme

$$E_{20}^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 \frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}} \left(\hat{H}_1 - E_{10}^{(1)} \right) | \Psi^{(0)} \rangle, \quad (2.24)$$

$$E_{02}^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_2 \frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}} \left(\hat{H}_2 - E_{01}^{(1)} \right) | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.25)$$

a

$$\begin{aligned} E_{11}^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_3 | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 \frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}} \left(\hat{H}_2 - E_{01}^{(1)} \right) | \Psi^{(0)} \rangle + \\ &+ \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_2 \frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}} \left(\hat{H}_1 - E_{10}^{(1)} \right) | \Psi^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.26)$$

Tyto výrazy se dají spočítat jednoduše, pokud použijeme úplné spektrum neporušeného Hamiltoniánu (za předpokladu, že toto spektrum je diskrétní)

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (2.27)$$

kde index n označuje tzv. referenční stav.

Z volby "intermediate normalization" (2.16) víme, že projekce $|\Psi^{(1)}\rangle$ do $|\Psi^{(0)}\rangle$ je nulová, takže po vložení rozkladu jedničky $\sum_{n=0}^{\infty} |\Psi_n^{(0)}\rangle\langle\Psi_n^{(0)}|$ se dají korekce k energii druhého řádu konkrétního stavu vyjádřit užitím následujících vztahů

$$E_{20}^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}_1|\Psi_k^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (2.28)$$

$$E_{02}^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}_2|\Psi_k^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (2.29)$$

a

$$\begin{aligned} E_{11}^{(2)} &= \langle\Psi^{(0)}|\hat{H}_3|\Psi^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}_1|\Psi_k^{(0)}\rangle\langle\Psi_k^{(0)}|\hat{H}_2|\Psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \\ &+ \sum_{k \neq n} \frac{\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}_2|\Psi_k^{(0)}\rangle\langle\Psi_k^{(0)}|\hat{H}_1|\Psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Kapitola 3

Výpočet energie monoexcitovaných stavů helia

3.1 Formulace problému

V případě atomu se dvěma elektrony má hamiltonián tvar (v bezrozměrných atomových jednotkách)

$$\hat{H} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_1} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{Z} \frac{1}{r_{12}}. \quad (3.1)$$

kde indexy 1 a 2 čísují první a druhý elektron a $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. V hamiltoniánu (3.1) neuvažujeme relativistické opravy, spinorbitální a spin-spinovou interakci a podobně.

Není znám způsob, jak najít analytické řešení tohoto problému, takže se musíme uchýlit k použití přibližné metody. Protože je účelem najít energie excitovaných stavů, je vhodné použít poruchovou teorii. Variační metoda (její zavedení viz [5], [6]) není použitelná přímo na excitované stavy. V práci [1] se nepodařilo vypočítat energii pro vyšší stavy dané spektrální sérií, právě proto, že při výpočtu nebyly odečteny průměty nižších stavů do optimalizovaných excitovaných stavů.

3.1.1 Struktura spektra helia a monoexcitované stavy

Spektrum atomu helia je podstatně komplikovanější než spektrum atomu vodíku. V atomu vodíku je jasně oddělena diskrétní a spojitá část spektra, které odpovídají vázaným a volným stavům.

V atomu helia jsou však vázané pouze monoexcitované stavy, tj. stavy, kdy vnitřní elektron má $n = 1$ a $l = 0$. Biexcitované stavy (oba elektrony mají hlavní kvantové číslo větší než jedna) mají stejnou energii jako stavy s jedním elektronem v základním stavu a druhým ve volném stavu.

3.1.2 Symetrie prostorové části vlnové funkce

Hamiltonián (3.1) komutuje s operátorem výměny částic \hat{P}_{12} (důkaz v [6]). Fyzikálně to odpovídá tomu, že elektrony jsou nerozlišitelné. Elektrony jsou fermiony a

splňují tedy Pauliho princip. Tento princip vyplývá z toho, že vlnové funkce při záměně elektronů mění znaménko

$$\hat{P}_{12}|\Psi(1, 2)\rangle = |\Psi(2, 1)\rangle = -|\Psi(1, 2)\rangle. \quad (3.2)$$

Hamiltonián (3.1) nepůsobí na spin, takže celkovou dvoučásticovou vlnovou funkci $|\Psi(1, 2)\rangle$ můžeme rozseparovat stejným způsobem jako v podsekti o řešení atomu vodíku 2.1.2, tj. $|\Psi(1, 2)\rangle = |\psi\rangle|\sigma\rangle$, kde $|\psi\rangle$ je prostorová část a $|\sigma\rangle$ je spinová část. Z teorie pro skládání momentu hybnosti (viz [5], [6]) dostáváme, že jediné možné tvary spinové části jsou

$$\begin{aligned} |\sigma\rangle &= |\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2) \quad \text{nebo} \quad |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 \quad \text{pro triplet} \\ \text{nebo} \\ |\sigma\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2) \quad \text{pro singlet} \end{aligned}$$

Aby celková vlnová funkce $|\Psi(1, 2)\rangle$ byla antisymetrická, musí být prostorová část $|\psi\rangle$ antisymetrická pro triplet a symetrická pro singlet.

3.1.3 Tradiční rozdělení hamiltoniánu

Na první pohled se nabízí rozdělení hamiltoniánu do tvaru

$$\hat{H}_0 = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_1} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_2} \quad \text{a} \quad \lambda\hat{H}_1 = \frac{1}{Z} \frac{1}{r_{12}}. \quad (3.3)$$

Neporušený hamiltonián \hat{H}_0 splňuje stejné komutační relace jako \hat{H} , takže vlnová funkce musí být i vlastní funkcí operátoru \hat{P}_{12} . V nejjednodušším případě stačí za prostorovou část zvolit vhodně symetrizovaný součin vlnových funkcí pro atom vodíku. Tento přístup byl použit v článku [1] a běžně se používá v učebnicích jako příklad použití poruchové metody (např. [5]).

3.1.4 Nové rozdělení hamiltoniánu

Pro naše výpočty si hamiltonián atomu helia rozepíšeme následujícím způsobem

$$\hat{H} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_1} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{(1 - \frac{1}{Z})}{r_2} + \frac{1}{Z} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.4)$$

a jednotlivé části určíme jako

$$\hat{H}_0 = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_1} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{(1 - \frac{1}{Z})}{r_2} \quad (3.5)$$

a

$$\lambda_1\hat{H}_1 = \frac{1}{Z} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.6)$$

kde $\lambda_1 = 1/Z$.

Nevýhodou tohoto přístupu je, že \hat{H}_0 narozdíl od \hat{H} nekomutuje s operátorem \hat{P}_{12} . Pro neporušenou funkci $|\Psi^{(0)}\rangle$ se tedy ztrácí efekt výměny částic. Stavů příslušející hamiltoniánu \hat{H}_0 odpovídají vlnovým funkcím, které nemusí být antisymetrické vůči permutaci částic, což je v protikladu k postulátům kvantové mechaniky.

3.1.5 Porucha související s výměnou

Abychom výměnný efekt do výpočtu zahrnuli, budeme uvažovat přechod od antisymetrické či symetrické prostorové části vlnové funkce $|\psi\rangle$ k obecné vlnové funkci $|\varphi\rangle$, bez požadavku na antisymetrii, podle vztahu

$$|\psi\rangle = \frac{1 \pm \hat{P}_{12}}{2} |\varphi\rangle. \quad (3.7)$$

kde vrchní znaménko (+) odpovídá singletu a spodní (-) tripletu. Ze vztahu (3.7) dosadíme do Schrödingerovy rovnice (2.1) a najdeme nový hamiltonián \hat{H}' , jehož řešením nemusí být antisymetrické stavy:

$$\hat{H} \frac{1 \pm \hat{P}_{12}}{2} |\varphi\rangle = E \frac{1 \pm \hat{P}_{12}}{2} |\varphi\rangle \quad (3.8)$$

$$\left[\hat{H} \pm (\hat{H} - E) \hat{P}_{12} \right] |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle. \quad (3.9)$$

Nový hamiltonián $\hat{H}' = \hat{H} \pm (\hat{H} - E) \hat{P}_{12}$ dává řešením stejné energie jako původní hamiltonián \hat{H} a navíc od takto získaných vlnových funkcí $|\varphi\rangle$ se dá k původním funkcím $|\psi\rangle$ přejít snadno podle vztahu (3.7). Poruchu související s výměnou označíme

$$\lambda_2 \hat{H}'_2 = \pm \lambda_2 \left(\hat{H}_0 + \lambda_1 \hat{H}_1 - E \right) \hat{P}_{12}. \quad (3.10)$$

Parametr λ_2 jsme přidali pro snadnější orientaci ve vztazích. Při číselném výpočtu položíme $\lambda_2 = 1$.

Hamiltonián rozdělíme na

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda_1 \hat{H}_1 + \lambda_2 \hat{H}_2 + \lambda_1 \lambda_2 \hat{H}_3, \quad (3.11)$$

kde

$$\hat{H}_0 = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_1} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{(1 - \frac{1}{Z})}{r_2}, \quad (3.12)$$

$$\lambda_1 \hat{H}_1 = \frac{1}{Z} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.13)$$

$$\lambda_2 \hat{H}_2 = \pm \lambda_2 \left(\hat{H}_0 - E \right) \hat{P}_{12} \quad (3.14)$$

a

$$\lambda_1 \lambda_2 \hat{H}_3 = \pm \frac{1}{Z} \lambda_2 \left[\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right) - E \right] \hat{P}_{12}. \quad (3.15)$$

Dostali jsme tak formálně stejný rozklad, jako v sekci o poruchové teorii 2.2. Vlnovou funkci a energii tedy rozvineme stejným způsobem a použijeme odvozené vzorce.

Dále budeme počítat pouze korekce $E_{10}^{(1)}$, $E_{01}^{(1)}$ a naznačíme řešení pro příspěvky druhého řádu. Rozvoj energie, která vystupuje v poruše $\lambda_2 \hat{H}'_2$, aproximujeme pouze prvními třemi členy tj.:

$$E \approx E^{(0)} + \lambda_1 E_{10}^{(1)} + \lambda_2 E_{01}^{(1)}. \quad (3.16)$$

Navíc se ukáže, že člen $E_{01}^{(1)}$ je nulový, takže jej v dalším nebudeme uvažovat.

Pro \hat{H}_2 a \hat{H}_3 tak dostáváme

$$\lambda_2 \hat{H}_2 = \pm \lambda_2 \left(\hat{H}_0 - E^{(0)} \right) \hat{P}_{12} \quad (3.17)$$

a

$$\lambda_1 \lambda_2 \hat{H}_3 = \pm \frac{1}{Z} \lambda_2 \left[\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right) - E_{10}^{(1)} \right] \hat{P}_{12}. \quad (3.18)$$

Při započítání vyšších řádů rozvoje energie bychom formálně dostali další poruchové členy, které by bylo korektní započítat. Poruchy řádu $E_{nm}^{(n+m)}$ by se ale projeví až u členů s $\lambda_1^n \lambda_2^{m+1}$, takže pro výpočet poruch druhého řádu je rozdělení hamiltoniánu \hat{H}' z (3.11) i neúplný rozvoj energie (3.16) v pořádku. Touto aproximací se v řádech, které počítáme žádné chyby nedopustíme.

3.2 Energie nultého řádu

3.2.1 Odvození energie z transformace souřadnic

Nejprve musíme nalézt analytické řešení neporušeného hamiltoniánu

$$\hat{H}_0 |\varphi_0\rangle = E^{(0)} |\varphi_0\rangle. \quad (3.19)$$

Protože je $\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ složen ze dvou nezávislých vodičku podobných hamiltoniánů

$$\hat{h}_1 = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_1}, \quad (3.20)$$

$$\hat{h}_2 = -\frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{\left(1 - \frac{1}{Z}\right)}{r_2}, \quad (3.21)$$

můžeme hledat řešení ve tvaru $|\varphi_0\rangle = |\varphi_{01}\rangle |\varphi_{02}\rangle$, takové, že

$$\hat{h}_1 |\varphi_{01}\rangle = E_1^{(0)} |\varphi_{01}\rangle \quad (3.22)$$

a

$$\hat{h}_2 |\varphi_{02}\rangle = E_2^{(0)} |\varphi_{02}\rangle. \quad (3.23)$$

Řešení atomu vodíkového typu je vyloženo v podsekci 2.1.2. Rovnice pro hamiltonián \hat{h}_1 (3.22) je ve tvaru rovnice pro atom vodíku (2.6), takže rovnou dostáváme $|\varphi_{01}\rangle = |n, l, m\rangle$.

Pro \hat{h}_2 musíme nejprve provést záměnu souřadnic podobnou té, kterou jsme ukázali v podsekcí o atomových jednotkách 2.1.1, tj. musíme provést transformaci $r \rightarrow \lambda r'$.

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{(1 - \frac{1}{Z})}{r} \right) |\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \\ \left(-\frac{\nabla_1'^2}{2\lambda^2} - \frac{(1 - \frac{1}{Z})}{\lambda r'} \right) |\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \\ \left(-\frac{\nabla_1'^2}{2} - \frac{(1 - \frac{1}{Z})\lambda}{r'} \right) |\Psi\rangle &= \lambda^2 E|\Psi\rangle \end{aligned} \quad (3.24)$$

Zvolíme-li neurčenou konstantu λ tak, aby $(1 - 1/Z)\lambda = 1$, pak z (3.24) dostaneme

$$\left(-\frac{\nabla'^2}{2} - \frac{1}{r'} \right) |\Psi\rangle = E'|\Psi\rangle, \quad (3.25)$$

kde pro energii v nových jednotkách r' platí

$$E' = \frac{E}{(1 - 1/Z)^2}. \quad (3.26)$$

Použijme označení $|\varphi_{02}\rangle = |N, L, M\rangle$.

Chceme znát energii $E_2^{(0)}$ ze vztahu (3.23) (v souřadnicích r), nikoli $E_2'^{(0)}$ (v souřadnicích r'). Rovnice (3.25) je už ve tvaru rovnice popisující atom vodíku (2.6), takže máme $E' = -1/(2N^2)$ s použitím (3.26) i $E_2^{(0)} = -(1 - 1/Z)^2/(2N^2)$.

Energii nultého řádu už zjistíme přímo zapůsobením \hat{H}_0 na stav $|n, l, m\rangle|N, L, M\rangle$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0|n, l, m\rangle|N, L, M\rangle &= (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)|n, l, m\rangle|N, L, M\rangle = \\ &= \left(-\frac{1}{2n^2} - \frac{(1 - \frac{1}{Z})^2}{2N^2} \right) |n, l, m\rangle|N, L, M\rangle \end{aligned}$$

Dostali jsme tedy výsledek

$$E^{(0)} = -\frac{1}{2n^2} - \frac{(1 - \frac{1}{Z})^2}{2N^2}. \quad (3.27)$$

3.2.2 Adaptace k symetrii

V důsledku sférické symetrie (není preferován žádný specifický směr) komutuje hamiltonián dvouelektronového atomu (3.1) s operátory $\hat{L}^2 = (\hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2)^2$ a $\hat{L}_z = \hat{L}_{1,z} + \hat{L}_{2,z}$, jak je ukázáno např. v [5]. Hamiltonián nekomutuje s $\hat{L}_{1,z}$ nebo $\hat{L}_{2,z}$ samotnými. Správné by tedy bylo přecházet od kvantových čísel m a M daných nekomutujícími operátory ke kvantovým číslům J a M_J příslušným k operátorům \hat{L}^2 a \hat{L}_z .

Pro monoexcitované stavy však tento přechod provádět nemusíme, protože v případě $l = 0$ a $m = 0$ dostáváme $J = L$ a $M_J = M$.

Jak je známo, stavy s daným L a různým M jsou degenerované. Pro jednoduchoost budeme ve výpočtech brát $M = 0$.

3.3 Energie prvního řádu

Energii prvního řádu dostaneme přímo dosazením poruchy \hat{H}_1 a \hat{H}_2 a stavu $|\varphi_0\rangle = |n, l, m\rangle|N, L, M\rangle$ do vztahů (2.17) a (2.18):

$$E_{10}^{(1)} = \langle\varphi_0|\frac{1}{Z}\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right)|\varphi_0\rangle \quad (3.28)$$

a

$$E_{01}^{(1)} = \langle\varphi_0|\pm\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)\hat{P}_{12}|\varphi_0\rangle. \quad (3.29)$$

Protože máme $\langle\varphi_0|\hat{H}_0 = \langle\varphi_0|E^{(0)}$, je výraz (3.29) je nulový

$$E_{01}^{(1)} = \langle\varphi_0|\pm\left(E^{(0)} - E^{(0)}\right)\hat{P}_{12}|\varphi_0\rangle = 0. \quad (3.30)$$

Vztah (3.28) můžeme přepsat užitím označení integrálů (A.1) – (A.4) z přílohy A do tvaru

$$E_{10}^{(1)} = \frac{1}{Z}[J(n, l, m, N, L, M) - R(N, L, M, N, L, M)]. \quad (3.31)$$

3.4 Energie druhého řádu

Ideální by bylo započítat všechny poruchy druhého řádu

$$E_{20}^{(2)} = \langle\Psi^{(0)}|\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right)\frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}}\left(\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right) - E_{10}^{(1)}\right)|\Psi^{(0)}\rangle, \quad (3.32)$$

$$E_{02}^{(2)} = \pm\langle\Psi^{(0)}|\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)\hat{P}_{12}\frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}}\left(\pm\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)\hat{P}_{12} - E_{01}^{(1)}\right)|\Psi^{(0)}\rangle \quad (3.33)$$

a

$$E_{11}^{(2)} = \langle\Psi^{(0)}|\pm\left[\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right) - E_{10}^{(1)}\right]\hat{P}_{12}|\Psi^{(0)}\rangle + \langle\Psi^{(0)}|\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right)\frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}}\left(\pm\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)\hat{P}_{12} - E_{01}^{(1)}\right)|\Psi^{(0)}\rangle \pm \langle\Psi^{(0)}|\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)\hat{P}_{12}\frac{1}{\hat{H}_0 - E^{(0)}}\left(\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right) - E_{10}^{(1)}\right)|\Psi^{(0)}\rangle \quad (3.34)$$

Výpočet výrazů výše je však obtížný s výjimkou první části energie $E_{11}^{(2)}$. Problém je v tom, že úplné spektrum hamiltoniánu vodíku má diskrétní a spojitou část. Právě práce se spojitou částí spektra je komplikovaná a pro výpočet nepoužitelná. Nejčastěji se postupuje tak, že se místo vlastních vodíkových funkcí použijí tzv. Sturmovské funkce, které tvoří diskrétní spektrum (více viz [5]).

Zmíněnou část energie, která se dá spočítat stejným způsobem jako v předchozí sekci, označme

$$E_{11}^{(2a)} = \langle \varphi_0 | \pm \frac{1}{Z} \lambda_2 \left[\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right) - E_{10}^{(1)} \right] \hat{P}_{12} | \varphi_0 \rangle \quad (3.35)$$

kde, jak bylo zmíněno v podsekci o poruše související s výměnou 3.1.5, odpovídá vrchní znaménko singletu a spodní tripletu. Opět přepíšme výraz užitím označení integrálů (A.1), (A.3) a (A.4).

$$E_{11}^{(2a)} = \pm \frac{1}{Z} [K(n, l, m, N, L, M) - R(n, l, m, N, L, M) \cdot S(n, l, m, N, L, M) - E_{10}^{(1)} \cdot S^2(n, l, m, N, L, M)] \quad (3.36)$$

Detaily výpočtů integrálů ze vzorců pro $E_{10}^{(1)}$ (3.31) i $E_{11}^{(2a)}$ (3.36) jsou vyloženy v příloze A.

Kapitola 4

Diskuse výsledků

Hodnoty energií monoexcitovaných atomů helia ($Z = 2$) spočítané do nultého, prvního a s částečným příspěvkem druhého řádu jsou vyneseny v Tabulkách 4.1, 4.2 a 4.3. Výsledky jsou uvedeny v jednotkách Hartree ($1 E_h = 27, 211396132 \text{ eV}$).

U energií je uvedena i relativní odchylka ΔE od přesné nerelativistické hodnoty E_p , převzané z [2]. Vzorec pro určení odchylky je

$$\Delta E = \frac{E - E_p}{E_p} \cdot 100\%. \quad (4.1)$$

Odchylka má záporné znaménko, pokud je vypočtená energie výše než skutečná.

Z tabulek 4.1 – 4.3 můžeme vysledovat určité trendy, o jejichž interpretaci se dále pokusíme:

- S rostoucím hlavním kvantovým číslem N odchylka klesá ve všech řádech poruchové teorie. – To není překvapivé, protože čím vyšší stav, tím je průměrná vzdálenost vnějšího elektronu od jádra větší, takže i námi použitá aproximace dává větší smysl
- S rostoucím vedlejším kvantovým číslem L odchylka klesá typicky o řád. – I zde je důvod podobný jako v předchozím. Čím má stav vyšší L , tím se i elektronová hustota nachází ve větší vzdálenosti od jádra. (V klasické analogii to odpovídá tomu, že elektron má větší moment hybnosti, takže se při zachování energie drží ve větší vzdálenosti od jádra.)
- Energie tripletních stavů je ve všech případech níže než námi spočtená. – Je to pravděpodobně nedostatečným započtením výměnné interakce. Ta se projevuje až ve druhém řádu (ve 4 z pěti členů), ale my jsme započítali jen jediný.
- Energie singletních stavů s $L = 0$ se v nultém řádu nachází nad přesnou energií. Započtením prvního řádu se dostanou pod přesnou energii a absolutní hodnota odchylky se sníží. Částečný druhý řád však energii znova sníží, takže absolutní hodnota odchylky výrazně naroste.
- Energie singletních stavů s $L = 1$ se v nultém řádu jako jediné nacházejí pod přesnou hodnotou. Snížením energie v prvním řádu dojde jako u jediných

hodnot ke zhoršení odchylky. Ke zvýšení energie dojde až ve druhém řádu, kde je energie výrazně zvýšena a dostane se nad přesnou hodnotu. Oproti prvnímu řádu jde o výrazné snížení absolutní hodnoty odchylky. V porovnání s nultým řádem je však nižší pouze do $N = 4$.

- Energie tripletních stavů s $L = 0$ a $L = 1$ se započtením prvního řádu přiblíží přesným hodnotám. Druhý řád energií stavů s $L = 0$ však energii zvýší (zvýší se tedy i odchylka - dokonce nad úroveň nultého řádu). Energie stavů s $L = 1$ je dále ve druhém řádu snížena (sníží se i odchylka).
- Přidáváním poruchových oprav k energiím stavů s $L = 2$ se odchylka od skutečné hodnoty (už teď v řádu 10^{-3} %) mění v řádu 10^{-4} %. U stavů s $L > 2$ je vliv oprav ještě menší.

Při sledování trendů jsme si všimli, že stavy s $L = 0$ jsou přidáním části druhého řádu výrazně zhoršeny. Rozštěpení v našich výpočtech určíme podle z (3.36) jako rozdíl

$$E_{rozst.} = E_{11,trip.}^{(2a)} - E_{11,singl.}^{(2a)} \quad (4.2)$$

Podíváme-li se do tabulky 4.4, kde jsou vyneseny rozdíly mezi energiemi singletů a tripletů, tak vidíme, že právě pro stavy s $L = 0$ je rozštěpení opačné (triplet má v našem výpočtu vyšší energii než než singlet). Tato chyba je pravděpodobně kompenzována až přidáním dalších členů.

N	L	$E^{(0)}$ [E_h]	ΔE – singlet [%]	ΔE – triplet [%]
2	0	-2,1250000000000000	-0,98	-2,31
2	1	-2,1250000000000000	$0,54 \cdot 10^{-1}$	-0,38
3	0	-2,0555555555555556	-0,28	-0,63
3	1	-2,0555555555555556	$0,20 \cdot 10^{-1}$	-0,12
3	2	-2,0555555555555556	$-0,32 \cdot 10^{-2}$	$-0,39 \cdot 10^{-2}$
4	0	-2,0312500000000000	-0,11	-0,26
4	1	-2,0312500000000000	$0,89 \cdot 10^{-1}$	$-0,53 \cdot 10^{-1}$
4	2	-2,0312500000000000	$-0,15 \cdot 10^{-2}$	$-0,19 \cdot 10^{-2}$
4	3	-2,0312500000000000	$-0,25 \cdot 10^{-3}$	$-0,25 \cdot 10^{-3}$
5	0	-2,0200000000000000	$-0,58 \cdot 10^{-1}$	-0,13
5	1	-2,0200000000000000	$0,47 \cdot 10^{-2}$	$-0,27 \cdot 10^{-1}$
5	2	-2,0200000000000000	$-0,78 \cdot 10^{-3}$	$-0,10 \cdot 10^{-2}$
5	3	-2,0200000000000000	$-0,15 \cdot 10^{-4}$	$-0,15 \cdot 10^{-3}$
5	4	-2,0200000000000000	$-0,35 \cdot 10^{-4}$	$-0,35 \cdot 10^{-4}$
6	0	-2,0138888888888889	$-0,33 \cdot 10^{-1}$	$-0,74 \cdot 10^{-1}$
6	1	-2,0138888888888889	$0,27 \cdot 10^{-2}$	$-0,16 \cdot 10^{-1}$
6	2	-2,0138888888888889	$-0,46 \cdot 10^{-3}$	$-0,62 \cdot 10^{-3}$
6	3	-2,0138888888888889	$-0,89 \cdot 10^{-4}$	$-0,90 \cdot 10^{-4}$
6	4	-2,0138888888888889	$-0,22 \cdot 10^{-4}$	$-0,23 \cdot 10^{-4}$
6	5	-2,0138888888888889	$-0,72 \cdot 10^{-5}$	$-0,72 \cdot 10^{-5}$
7	0	-2,010204081632653	$-0,21 \cdot 10^{-1}$	$-0,46 \cdot 10^{-1}$
7	1	-2,010204081632653	$0,17 \cdot 10^{-2}$	$-0,10 \cdot 10^{-1}$
7	2	-2,010204081632653	$-0,30 \cdot 10^{-3}$	$-0,40 \cdot 10^{-3}$
7	3	-2,010204081632653	$-0,58 \cdot 10^{-4}$	$-0,59 \cdot 10^{-4}$
7	4	-2,010204081632653	$-0,15 \cdot 10^{-4}$	$-0,15 \cdot 10^{-4}$
7	5	-2,010204081632653	$-0,50 \cdot 10^{-5}$	$-0,50 \cdot 10^{-5}$
7	6	-2,010204081632653	$-0,19 \cdot 10^{-5}$	$-0,19 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 4.1: Energie singletních a tripletních stavů spočtená v nultém řádu poruchové teorie

N	L	$E^{(0)} + \frac{1}{Z}E^{(1)}$ [E_h]	ΔE - singlet [%]	ΔE - triplet [%]
2	0	-2,1465200000000000	$0,25 \cdot 10^{-1}$	-1,32
2	1	-2,1260400000000000	0,10	-0,33
3	0	-2,061853681795203	$0,28 \cdot 10^{-1}$	-0,33
3	1	-2,055908637031299	$0,37 \cdot 10^{-1}$	-0,11
3	2	-2,055558928515775	$-0,30 \cdot 10^{-2}$	$-0,38 \cdot 10^{-2}$
4	0	-2,033895772723962	$0,15 \cdot 10^{-1}$	-0,13
4	1	-2,031405290089730	$0,17 \cdot 10^{-1}$	$-0,45 \cdot 10^{-1}$
4	2	-2,031251988956500	$-0,14 \cdot 10^{-2}$	$-0,18 \cdot 10^{-2}$
4	3	-2,031250006614260	$-0,25 \cdot 10^{-3}$	$-0,25 \cdot 10^{-3}$
5	0	-2,021351995176412	$0,87 \cdot 10^{-1}$	$-0,63 \cdot 10^{-1}$
5	1	-2,020080983726991	$0,87 \cdot 10^{-2}$	$-0,23 \cdot 10^{-1}$
5	2	-2,020001158040396	$-0,73 \cdot 10^{-3}$	$-0,98 \cdot 10^{-3}$
5	3	-2,020000005616454	$-0,15 \cdot 10^{-3}$	$-0,15 \cdot 10^{-3}$
5	4	-2,020000000008552	$-0,35 \cdot 10^{-4}$	$-0,35 \cdot 10^{-4}$
6	0	-2,014670467307088	$0,53 \cdot 10^{-1}$	$-0,35 \cdot 10^{-1}$
6	1	-2,013936214321644	$0,51 \cdot 10^{-2}$	$-0,13 \cdot 10^{-1}$
6	2	-2,013889603788561	$-0,43 \cdot 10^{-3}$	$-0,59 \cdot 10^{-3}$
6	3	-2,013888892945380	$-0,89 \cdot 10^{-4}$	$-0,90 \cdot 10^{-4}$
6	4	-2,013888888898406	$-0,23 \cdot 10^{-4}$	$-0,23 \cdot 10^{-4}$
6	5	-2,013888888888897	$-0,72 \cdot 10^{-5}$	$-0,72 \cdot 10^{-5}$
7	0	-2,010695958059372	$0,35 \cdot 10^{-2}$	$-0,22 \cdot 10^{-1}$
7	1	-2,010234058022060	$0,32 \cdot 10^{-2}$	$-0,85 \cdot 10^{-2}$
7	2	-2,010204548992338	$-0,27 \cdot 10^{-3}$	$-0,38 \cdot 10^{-3}$
7	3	-2,010204084516216	$-0,58 \cdot 10^{-4}$	$-0,58 \cdot 10^{-4}$
7	4	-2,010204081640846	$-0,15 \cdot 10^{-4}$	$-0,15 \cdot 10^{-4}$
7	5	-2,010204081632664	$-0,50 \cdot 10^{-5}$	$-0,50 \cdot 10^{-5}$
7	6	-2,010204081632653	$-0,19 \cdot 10^{-5}$	$-0,19 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 4.2: Energie singletních a tripletních stavů spočtená v prvním řádu poruchové teorie

N	L	singlet		triplet	
		$E^{(0)} + \frac{1}{Z}E^{(1)} + \frac{1}{Z}E_{11}^{(2a)}$	ΔE [%]	$E^{(0)} + \frac{1}{Z}E^{(1)} + \frac{1}{Z}E_{11}^{(2a)}$	ΔE [%]
2	0	-2,17019338577920	1,13	-2,12284661422080	-2,41
2	1	-2,12221706666667	$-0,77 \cdot 10^{-1}$	-2,12986293333333	-0,15
3	0	-2,06822896003469	0,34	-2,05547840355571	-0,64
3	1	-2,05467395186425	$-0,23 \cdot 10^{-1}$	-2,05714332219835	$-0,46 \cdot 10^{-1}$
3	2	-2,05554608208051	$-0,36 \cdot 10^{-2}$	-2,05557177495104	$-0,31 \cdot 10^{-2}$
4	0	-2,03648995268632	0,14	-2,03130159276160	-0,26
4	1	-2,03087142819314	$-0,98 \cdot 10^{-2}$	-2,03193915198632	$-0,19 \cdot 10^{-1}$
4	2	-2,03124453273919	$-0,17 \cdot 10^{-2}$	-2,03125944517382	$-0,14 \cdot 10^{-2}$
4	3	-2,03124998097550	$-0,25 \cdot 10^{-3}$	-2,03125003225302	$-0,25 \cdot 10^{-3}$
5	0	-2,02265737130957	$0,73 \cdot 10^{-1}$	-2,02004661904325	-0,13
5	1	-2,01980474016226	$-0,50 \cdot 10^{-2}$	-2,02035722729172	$-0,96 \cdot 10^{-2}$
5	2	-2,01999684818202	$-0,94 \cdot 10^{-3}$	-2,02000546789877	$-0,77 \cdot 10^{-3}$
5	3	-2,0199998399591	$-0,15 \cdot 10^{-3}$	-2,02000002723700	$-0,15 \cdot 10^{-3}$
5	4	-2,0199999997508	$-0,35 \cdot 10^{-4}$	-2,02000000004202	$-0,35 \cdot 10^{-4}$
6	0	-2,01541864759681	$0,42 \cdot 10^{-1}$	-2,01392228701737	$-0,72 \cdot 10^{-1}$
6	1	-2,01377546260648	$-0,29 \cdot 10^{-2}$	-2,01409696603681	$-0,55 \cdot 10^{-2}$
6	2	-2,01388695358731	$-0,56 \cdot 10^{-3}$	-2,01389225398982	$-0,45 \cdot 10^{-3}$
6	3	-2,01388887738835	$-0,90 \cdot 10^{-4}$	-2,01388890850241	$-0,89 \cdot 10^{-4}$
6	4	-2,01388888886129	$-0,23 \cdot 10^{-4}$	-2,01388888893552	$-0,23 \cdot 10^{-4}$
6	5	-2,01388888888887	$-0,72 \cdot 10^{-5}$	-2,01388888888893	$-0,72 \cdot 10^{-5}$
7	0	-2,01116434378864	$0,27 \cdot 10^{-1}$	-2,01022757233010	$-0,45 \cdot 10^{-1}$
7	1	-2,01013249450231	$-0,18 \cdot 10^{-2}$	-2,01033562154181	$-0,34 \cdot 10^{-2}$
7	2	-2,01020282053272	$-0,36 \cdot 10^{-3}$	-2,01020627745195	$-0,29 \cdot 10^{-3}$
7	3	-2,01020407348239	$-0,58 \cdot 10^{-4}$	-2,01020409555004	$-0,58 \cdot 10^{-4}$
7	4	-2,01020408160897	$-0,15 \cdot 10^{-4}$	-2,01020408167273	$-0,15 \cdot 10^{-4}$
7	5	-2,01020408163262	$-0,50 \cdot 10^{-5}$	-2,01020408163271	$-0,50 \cdot 10^{-5}$
7	6	-2,01020408163265	$-0,19 \cdot 10^{-5}$	-2,01020408163265	$-0,19 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 4.3: Energie singletních a tripletních stavů spočtená v prvním řádu poruchové teorie s částečným příspěvkem druhého řádu

N	L	$E_{rozst.}$ podle (4.2)	přesné rozštěpení
2	0	$0,47 \cdot 10^{-1}$	$-0,29 \cdot 10^{-1}$
2	1	$-0,76 \cdot 10^{-2}$	$-0,93 \cdot 10^{-2}$
3	0	$0,13 \cdot 10^{-1}$	$-0,74 \cdot 10^{-2}$
3	1	$-0,25 \cdot 10^{-2}$	$-0,29 \cdot 10^{-2}$
3	2	$-0,26 \cdot 10^{-4}$	$-0,16 \cdot 10^{-4}$
4	0	$0,52 \cdot 10^{-2}$	$-0,29 \cdot 10^{-2}$
4	1	$-0,11 \cdot 10^{-2}$	$-0,13 \cdot 10^{-2}$
4	2	$-0,15 \cdot 10^{-4}$	$-0,90 \cdot 10^{-5}$
4	3	$-0,51 \cdot 10^{-7}$	$-0,24 \cdot 10^{-7}$
5	0	$0,26 \cdot 10^{-2}$	$-0,14 \cdot 10^{-2}$
5	1	$-0,55 \cdot 10^{-3}$	$-0,65 \cdot 10^{-3}$
5	2	$-0,86 \cdot 10^{-5}$	$-0,52 \cdot 10^{-5}$
5	3	$-0,43 \cdot 10^{-7}$	$-0,20 \cdot 10^{-7}$
5	4	$-0,67 \cdot 10^{-10}$	$-0,27 \cdot 10^{-10}$
6	0	$0,15 \cdot 10^{-2}$	$-0,81 \cdot 10^{-3}$
6	1	$-0,32 \cdot 10^{-3}$	$-0,37 \cdot 10^{-3}$
6	2	$-0,53 \cdot 10^{-5}$	$-0,32 \cdot 10^{-5}$
6	3	$-0,31 \cdot 10^{-7}$	$-0,15 \cdot 10^{-7}$
6	4	$-0,74 \cdot 10^{-10}$	$-0,30 \cdot 10^{-10}$
6	5	$-0,61 \cdot 10^{-13}$	$-0,22 \cdot 10^{-13}$
7	0	$0,94 \cdot 10^{-3}$	$-0,50 \cdot 10^{-3}$
7	1	$-0,20 \cdot 10^{-3}$	$-0,24 \cdot 10^{-3}$
7	2	$-0,35 \cdot 10^{-5}$	$-0,21 \cdot 10^{-5}$
7	3	$-0,22 \cdot 10^{-7}$	$-0,10 \cdot 10^{-7}$
7	4	$-0,64 \cdot 10^{-10}$	$-0,25 \cdot 10^{-10}$
7	5	$-0,84 \cdot 10^{-13}$	$-0,30 \cdot 10^{-13}$

Tabulka 4.4: Porovnání přesného a námi vypočteného rozštěpení singletních a tripletních stavů

Kapitola 5

Závěr

V této práci jsme nejprve připomenuli základní poznatky, týkající se použitých jednotek, řešení jednoelektronového atomu a odvodili jsme vztahy pro použití poruchové teorie v našem konkrétním případě.

V druhé části jsme rozdělili hamiltonián dvouelektronového atomu na neporušenou a porušenou část. Ve snaze o popis výměnné interakce jsme k hamiltoniánu přidali poruchu související s výměnou. Následně jsme odvodili vzorce pro výpočet energií nultého, prvního a části druhého řádu. V závěrečné části jsme do tabulek vynesli vypočtené energie a jejich odchylky od přesných hodnot a diskutovali jsme různé trendy.

Při celkovém pohledu na odchylky od přesných hodnot energií je vidět, že i takto jednoduchá představa stínění elektronu ve vyšším stavu elektronem v základním stavu dává dobré výsledky.

Co je v této práci nové oproti existujícím pracem, je snaha o systematické uchopení výměnné interakce a započtení jejího vlivu pomocí poruchy související s výměnou.

Další pokračování této práce jsou následující:

1. Dopočtení druhého řádu poruchové teorie (případně vyšších řád) a zjištění konvergence poruchových rozvojų.
2. Provedení výpočtů pro biexcitované stavy a vyzkoušení pro ně dalšího typu stínění – pohlížení na vnitřní elektron a jádro jako na dipól.
3. Rozšíření metody vyvinuté zde na víceelektronové atomy.

Příloha A

Označení a metody výpočtů některých integrálů

Pro další výpočty označme $\xi = 1 - 1/Z$ a integrály, které se v práci vyskytují následujícím způsobem

- Coulombický integrál

$$\begin{aligned} J(n, l, m, N, L, M) &= \langle n, l, m | \langle N, L, M | \frac{1}{r_{12}} | N, L, M \rangle | n, l, m \rangle = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{r_1^2 r_2^2}{r_{12}} R_{nl}^2(r_1) R_{NL}^2(\xi r_2) |Y_{lm}(\vartheta_1, \varphi_1)|^2 |Y_{LM}(\vartheta_2, \varphi_2)|^2 \times \\ &\times \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 dr_1 dr_2 d\vartheta_1 d\varphi_1 d\vartheta_2 d\varphi_2 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

- Výměnný integrál

$$\begin{aligned} K(n, l, m, N, L, M) &= \langle n, l, m | \langle N, L, M | \frac{1}{r_{12}} | n, l, m \rangle | N, L, M \rangle = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{r_1^2 r_2^2}{r_{12}} R_{nl}^*(r_1) R_{NL}(\xi r_1) R_{nl}(r_2) R_{NL}^*(\xi r_2) \times \\ &\times Y_{lm}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{LM}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{lm}^*(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{LM}(\vartheta_2, \varphi_2) \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \times \\ &\times dr_1 dr_2 d\vartheta_1 d\varphi_1 d\vartheta_2 d\varphi_2 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

- R integrál

$$\begin{aligned} R(n, l, m, N, L, M) &= \langle n, l, m | \frac{1}{r} | N, L, M \rangle = \int_0^\infty r R_{nl}^*(r) R_{NL}(\xi r) dr \times \\ &\times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{LM}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{lL} \delta_{mM} \int_0^\infty r R_{nl}^*(r) R_{NL}(\xi r) dr \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

- Překryvový integrál

$$\begin{aligned}
S(n, l, m, N, L, M) &= \langle n, l, m | N, L, M \rangle = \int_0^\infty r R_{nl}^*(r) R_{NL}(\xi r) dr \times \\
&\times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{LM}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{lL} \delta_{mM} \int_0^\infty r^2 R_{nl}^*(r) R_{NL}(\xi r) dr \quad (\text{A.4})
\end{aligned}$$

Integrály (A.1) – (A.4) jsou přímo analyticky řešitelné, ale jak je ukázáno v [4], přímé analytické výpočty jsou numericky nestabilní a proto je vhodnější použít rekurentní metodu vyloženou tamtéž.

K výpočtům těchto integrálů jsme použili MAPLE program, který vedoucí práce, doc. Zamastil, napsal pro potřeby článku [4].

Literatura

- [1] Eckart C.: *The theory and calculation of screening constants*, Phys. Rev. **36** (1930), 878.
- [2] Drake G. W. F.: *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996.
- [3] Skála L.: *Úvod do kvantové mechaniky*, Academia, Praha, 2005.
- [4] Zamastil J., Vinette F. and Šimánek M.: *Calculation of atomic integrals using commutation relations*, Phys. Rev. A **75** (2007), 022506.
- [5] Zamastil J.: *Kvantová teorie*, skripta k přednášce, bude publikováno
- [6] Bohm A.: *Quantum Mechanics: Foundations and Applications*, Springer-Verlag, New York, 1986.