# Reforma a rozvoj výuky Biofyziky pro potřeby 21. století

Číslo výzvy: **IPo - Oblast 2.2 (výzva 15)**

Reg. č. projektu: **CZ.1.07/2.2.00/15.0215**

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
UNIVERSITAS MASARYKIANA BRUNENSIS
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Vícečásticové systémy**

Mnohačásticový systém je popsán Hamiltoniánem

$$\hat{H} = -\sum_{i=0}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_{r_i})^2 + V(r_0, r_1, \ldots, r_N).$$

Použijeme transformaci souřadnic, zavádějící polohu těžiště soustavy:

$$\vec{R} = \frac{\sum_{i=0}^{N} m_i \vec{r}_i}{\sum_{i=0}^{N} m_i} \qquad i = 1, \ldots, N : \vec{R}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_0$$

a dále zavedem pomocné označení 'redukovaných' hmotností jednotlivých částic

$$M = m_0 + \sum_{i=1}^{N} m_i \qquad i = 1, \ldots, N : \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_i}$$

Jednotlivé derivace se transformují jako

$$\frac{\partial}{\partial r_0} = \frac{m_0}{M} \frac{\partial}{\partial R} - \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial R_i} \qquad i = 1, \ldots N : \frac{\partial}{\partial r_i} = \frac{m_i}{M} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial R_i}$$

což přináší Hamiltonián

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} (\vec{\nabla}_R)^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{\mu_i} (\vec{\nabla}_{R_i})^2 - \sum_{i \neq j} \frac{\hbar^2}{2m_0} \vec{\nabla}_{R_i} \cdot \vec{\nabla}_{R_j} + V(\vec{R}, \vec{R}_i)$$

Nově se objevivší třetí člen nese v anglické literatuře zpravidla název "mass-polarization term".

**Vícečásticové systémy**

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}(\vec{\nabla}_R)^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{\mu_i}(\vec{\nabla}_{R_i})^2 - \sum_{i\neq j} \frac{\hbar^2}{2m_0}\vec{\nabla}_{R_i} \cdot \vec{\nabla}_{R_j} + V(\vec{R}, \vec{R}_i)$$

Se získaným Hamiltoniánem $\hat{H}$ můžeme za předpokladu $V(R, R_i) = V(R_i)$ separovat stacionární Schrödingerovu rovnici $\hat{H}\psi = E\psi$ pomocí $\psi = R(\vec{R})\rho(\vec{R}_i)$ do tvaru

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta R = W_R R$$

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2\mu_i}\Delta_i \rho - \sum_{i\neq j} \frac{\hbar^2}{2m_0}(\vec{\nabla}_{R_i} \cdot \vec{\nabla}_{R_j})\rho + V(\vec{R}_i)\rho = W\rho$$

s vazbou $W_R + W = E$.

Předpokládejme, že nultá částice byla vybrána tak, že hmotností výrazně převyšyje částice ostatní. Potom $\mu_i \approx m_i$ a v poslední rovnici můžeme zanedbat smíšený člen, takže dostáváme

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i \rho + V(\vec{R}_i)\rho = W\rho$$

Formálně bude tato rovnice odpovídat i atomárním systémům, které mají těžké jádro fixováno v počátku; $R_i$ jsou potom běžné souřadnice elektronů.

## Heliu podobné atomy

Hamiltonián dvou elektronů, vázaných k těžkému jádru o náboji $Z$, mát tvar

$$\hat{H}\psi = \left[\sum_{i=1,2}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{r_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

kde poslední člen vyjadřuje vzájemnou Coulombovskou interakci obou elektronů.

Energie jednotlivých stavů je definována prostřednictvím střední hodnoty Hamiltoniánu v těchto stavech jako

$$E = \langle\hat{H}\rangle = \int \psi^* \hat{H}\psi \,\mathrm{d}V$$

Vznikající Schrödingerova rovnice není separovatelná kvůli výskytu vzájemné souřadnice $r_{12}$. My se přesto pokusíme najít její řešení ve tvaru

$$\psi(\vec{r}^1, \vec{r}^2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$$

kde

$$\psi(\vec{r}_i) = \sqrt{\frac{Z'^3}{\pi a^3}}\exp\left(-\frac{Z' r_i}{a}\right)$$

jsou jednoelektronové vlnové funkce vodíku podobného atomu s nánojem $Z'$. V rámci obecnosti našeho postupu nebudeme ovšem vyžadovat $Z' = Z$.

**Heliu podobné atomy**

Ke střední hodnotě hamiltoniánu postupně přispěje každý jeho člen. Například příspěvek Laplasiánů je

$$\left\langle \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{r_i} \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{4\pi \int_0^\infty \exp\left(-2\frac{Z' r_i}{a}\right) \left[r_i^2 \frac{Z'^2}{a^2} - 2 r_i \frac{Z'}{a}\right] \, \mathrm{d}r_i \int_0^\infty \exp\left(-2\frac{Z' r_j}{a}\right) r_j^2 \, \mathrm{d}r_j}{4\pi \int_0^\infty \exp\left(-2\frac{Z' r_i}{a}\right) r_i^2 \, \mathrm{d}r_i \int_0^\infty \exp\left(-2\frac{Z' r_j}{a}\right) r_j^2 \, \mathrm{d}r_j}$$

což po provedení dává

$$\left\langle \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{r_i} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{Z'^2}{a^2} = Z'^2 E_1$$

kde $E_1$ je energie první hladiny v atomu vodíku. Obdobně,

$$\left\langle \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \right\rangle = \frac{ZZ'e^2}{4\pi\varepsilon_0 a} = -2ZZ'E_1$$

Sečteny dohromady a přes oba elektrony, dávají předchozí příspěvky se zanedbáním vzájemné elektronové interakce ($Z' = Z$) přesně dvojnásobek energie elektronu na první hladině vodíkupodobného atomu se $Z = 2$.

Příspěvek vzájemné elektronové interakce má tvar

$$\left\langle \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{4}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{2Z'}{a}\right)^6 \int\int \frac{\exp\left(-2Z'\dfrac{r_1 + r_2}{a}\right)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} r_1^2 r_2^2 \, \mathrm{d}r_1 \, \mathrm{d}r_2$$

### Heliu podobné atomy

Zaveďme hustoty nábojů $\rho(r_i) = e \exp\left(-2Z' \frac{r_i}{a}\right)$.

Můžeme potom vypočítat elektrostatický potenciál, který jeden z elektronů budí, například:

$$\varphi(r_2) = 4\pi \int \frac{\rho(r_1)}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} r_1^2 \,\mathrm{d}r_1$$

s jehož pomocí lze napsat

$$\left\langle \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{4} \left(\frac{2Z'}{a}\right)^6 \frac{1}{4\pi} \int \varphi(r_2)\rho(r_2) r_2^2 \,\mathrm{d}r_2$$

Tímto způsobem se můžem vyhnout obtížné integraci výrazu $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$: mikroskopické Maxwellovy rovnice přináší

$$\mathrm{div}\vec{E}(r) \equiv \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \vec{E}(r)) = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

odkud

$$\vec{E}(r) = \frac{1}{r^2} \int_0^r r_1^2 \frac{\varrho(r_1)}{\varepsilon_0} \,\mathrm{d}r_1$$

As $\vec{E} = \mathrm{grad}\varphi$, we obtain

$$\varphi(r_2) = \int_{r_2}^{\infty} \frac{\mathrm{d}r'}{r'^2} \int_0^{r'} r_1^2 \frac{\varrho(r_1)}{\varepsilon_0} \,\mathrm{d}r_1$$

Zbývající intergál vyřešíme per partes,

$$f'(r') = \frac{1}{r'^2} \qquad g(r') = \int_0^{r'} r_1^2 \frac{\varrho(r_1)}{\varepsilon_0}\,\mathrm{d}r_1$$

odkud

$$\varphi(r_2) = \left[-\frac{1}{r'}\int_0^{r'} r_1^2 \frac{\varrho(r_1)}{\varepsilon_0}\,\mathrm{d}r_1\right]_{r_2}^{\infty} + \int_{r_2}^{\infty} r' \frac{\varrho(r')}{\varepsilon_0}\,\mathrm{d}r'$$

Vezmeme-li v úvahu vlastnosti prvního integrálu, získáváme

$$\varphi(r_2) = \frac{1}{r_2}\int_0^{r_2} r_1^2 \frac{\varrho(r_1)}{\varepsilon_0}\,\mathrm{d}r_1 + \int_{r_2}^{\infty} r' \frac{\varrho(r')}{\varepsilon_0}\,\mathrm{d}r'$$

V konečném důskledku tedy

$$\left\langle \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{4}\left(\frac{2Z'}{a}\right)^6 \frac{1}{4\pi}\int \varphi(r_2)\rho(r_2)r_2^2\,\mathrm{d}r_2 = \frac{5}{4}\frac{Z'}{a}\frac{e^2}{8\pi\varepsilon} = -\frac{5}{4}Z'E_1$$

Složíme-li všechny příspěvky do střední hodnoty Hamiltoniánu, dostáváme konečně

$$\langle \hat{H} \rangle = -2Z'^2E_1 + 4ZZ'E_1 - \frac{5}{4}Z'E_1$$

Zajímá-li nás základní stav dvouelektronového atomu, nalezneme minimum předchozího výrazu,

$$\langle \hat{H} \rangle_{min} : \qquad Z' = Z - \frac{5}{16}$$

Pro helium $Z = 2$ a tedy $Z' \approx 1.69$.