

1. Variációs elvek a molekulafizikában

1.1. Hidrogén atom

A molekulák és atomok stacionárius állapotait leíró Hamilton operátor alulról korlátos, így létezik variációs elv az alapállapot hullámfüggvényére és energiájára. A variációs elv alapján becsüljük meg először a hidrogén atom alapállapot energiáját. A Hamilton operátort a következő alakban adhatjuk meg:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}. \quad (1)$$

Célszerű áttérnünk polárkoordinátákra:

$$H = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}. \quad (2)$$

A variációs elv értelmében a rendszer

$$E = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (3)$$

energiáját minimalizálja a legoptimálisabb alapállapot hullámfüggvény. Tekintsük a következő $\varphi = e^{-\alpha r}$ próbafüggvényt, amelynek paramétere az α kitevő. Az optimális választásnál az energia paraméter szerinti deriváltja eltűnik:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = 0 \quad (4)$$

A derivált kiszámításához számítsuk ki a 4 számú egyenletben fellépő integrálokat. Kezdjük a próbafüggvény normájával:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr = \frac{2}{(2\alpha)^3} = \frac{1}{4\alpha^3} \quad (5)$$

A 4. egyenlet számlálójának kiszámításához először határozzuk meg a Hamilton operátor hatását a próbafüggvényre:

$$H|\varphi\rangle = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} e^{-\alpha r} - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} = \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \alpha e^{-\alpha r} - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} = \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} (2r\alpha - r^2\alpha^2) e^{-\alpha r} - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} \quad (6)$$

A Hamilton operátor várhatóértékére a következő integrált kapjuk:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} (2r\alpha - r^2\alpha^2) e^{-2\alpha r} r^2 dr - \int_0^\infty -\frac{1}{r} e^{-2\alpha r} r^2 dr = \frac{1}{8\alpha} - \frac{1}{4\alpha^2} \quad (7)$$

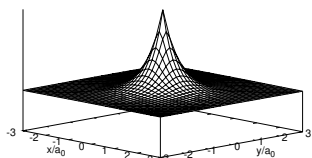
A 2 számú egyenlet energiájára a következő eredményt kapjuk az α optimalizációs paraméter függvényében:

$$E(\alpha) = \left(\frac{1}{8\alpha} - \frac{1}{4\alpha^2} \right) 4\alpha^3 = \frac{1}{2}\alpha^2 - \alpha \quad (8)$$

Az optimális esetben az energia deriváltja eltűnik:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \alpha - 1 = 0, \quad \alpha = 1 \quad (9)$$

Ha az optimális α paramétert behelyettesítjük 8 számú képletbe, akkor a hidrogén atom alapállapotú energiájára a pontos $E = -1/2$ értéket kapjuk atomi egységben, vagyis Hartree-ban. Az egyezés annak köszönhető, hogy a próbafüggvényt éppen a pontos alapállapotú hullámfüggvény alakjával megegyező alakban kerestük.



A hidrogénatom alapállapotú hullámfüggvénye

Mielőtt megvizsgáljuk azt, hogy mi történik akkor, ha nem a legoptimálisabb alakban keressük az alapállapotú hullámfüggvényt, tekintsük át a pontos hullámfüggvény néhány tulajdonságát. A potenciális energiának szingularitása van az $r = 0$ pontban, amelyet a kinetikus energiának kell kompenzálnia. Koordináta reprezentációban a kinetikus energia operátora a Laplace operátor, amely a hullámfüggvény görbületét méri. Tehát a hullámfüggvénynek olyan alakúnak kell lennie, amely görbülete szinguláris - tű hegyes - a potenciális energia szingularitásának a helyén.

A $\varphi = e^{-\alpha r}$ függvény éppen teljesíti ezt a feltételt. Nyilvánvalóan minden függvény görbülete szinguláris az origóban, amely r -szerinti deriváltja nem tűnik el ugyanitt. Általánosságban megmutatható, hogy ha a potenciális energia $Z/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ szerint szinguláris az \mathbf{r}_0 -pontban, akkor a hullámfüggvény r -szerinti deriváltja Z kell, hogy legyen ugyanebben a pontban. Ezt a feltételt hívjuk Kato féle *cusp* feltételnek.

Válasszuk most a próbafüggvényünket $\varphi = e^{-\alpha r^2}$ alakban. A Gauss függvény nem teljesíti a *cusp* feltételt, ezért elvárásaink szerint az exponens variálásával az alapállapotú energiánál nagyobb energiát kell kapnunk. Először számítsuk ki a függvény normánéyzetét:

$$\int_0^\infty e^{-2\alpha r^2} r^2 dr = \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}}$$

A számításaink során a következő összefüggést fogjuk használni:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(n+1)!!\sqrt{\pi}}{2^{n/2}\alpha^{\frac{n+1}{2}}}$$

A következő lépésben határozzuk meg a Laplace operátor hatását a próbafüggvényre:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} e^{-\alpha r^2} = -\frac{1}{r^2} 2\alpha r^3 e^{-\alpha r^2} = -\frac{1}{r^2} (6\alpha r^2 - 4\alpha^2 r^4) e^{-\alpha r^2} . \quad (10)$$

Ennek alapján a kinetikus energia várható értékét a következő integrállal határozhatjuk meg:

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty (6\alpha r^2 - 4\alpha^2 r^4) e^{-2\alpha r^2} dr = \left(\alpha \frac{3\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - 2\alpha^2 \frac{3\sqrt{\pi}}{8(2\alpha)^{\frac{5}{2}}} \right) = \frac{3}{2} \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad (11)$$

Határozzuk meg a potenciális energiát is:

$$- \int_0^\infty \frac{1}{r} e^{-2\alpha r^2} r^2 dr = - \frac{1}{4\alpha} e^{-2\alpha r^2} \Big|_0^\infty = -\frac{1}{4\alpha} \quad (12)$$

Az előző integrálokat összefoglalva az anergiára a következő kifejezést kapjuk:

$$E = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{\frac{3}{2} \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\alpha}}{\frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}}} = \frac{3}{2} \alpha - \frac{2^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Az energia deriváltjának el kell tűnnie az optimumnál:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha = 0, \quad \alpha = \frac{8}{9\pi}, \quad E = -\frac{8}{6\pi} = -0.425, \quad (14)$$

tehát a Gauss típusú próbafüggvénnyel lényegesen nagyobb energiát kaptunk mint az egzakt alapállapot energiája.

1.2. Hélium atom

Hasonlóan kaphatunk variációs becslést a helium atom alapállapotára is. Próbafüggvénynek válasszunk exponenciálisan lecsengő Slater típusú függvényt. A szingulett alapállapotú független részecske hullámfüggvényt, jelen esetben a próbafüggvényünket, a következő alakban keressük:

$$\Phi(r_1, r_2) = \varphi(r_1)\varphi(r_2) = 4\alpha^3 e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} \quad (15)$$

Írjuk fel helium atom Hamilton operátorát atomi egységekben:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \quad (16)$$

Az energia várható értéke a 15 számú függvénnyel egyszerűen számolható:

$$E = 2 \left\langle \varphi \left| \frac{p_1^2}{2m} \right| \varphi \right\rangle - 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + \left\langle \varphi(r_1)\varphi(r_2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \varphi(r_1)\varphi(r_2) \right\rangle \quad (17)$$

Szerencsére az integrálok jó részét már a hidrogén atom esetében meghatároztuk:

$$2 \left\langle \varphi \left| \frac{p_1^2}{2m} \right| \varphi \right\rangle = \alpha^2, \quad 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle = 4\alpha, \quad (18)$$

az egyedüli komplikációt az 17. számú egyenlet utolsó tagjának, az úgy nevezett Coulomb integrálnak a kiszámítása okozza. Az integrált többféleképpen is meghatározhatjuk.

a. Az integrál elvégzéséhez használjuk az $1/|r_1 - r_2|$ multipól sorfejtését:

$$\frac{1}{|r - r'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) Y_l^m(\vartheta', \varphi'), \quad (19)$$

ahol (r, ϑ, φ) a \mathbf{r} vektor gömbi koordinátái, $r_{<}$ és $r_{>}$ rendre a kisebb és a nagyobb az r és r' közül. Miután a $\varphi(r)$ gömbszimmetrikus csak az $l = 0$ tagoknak lesz járuléka az 19. kifejtésből.

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi(r)\varphi(r') \left| \frac{1}{|r - r'|} \right| \varphi(r)\varphi(r') \right\rangle &= (4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\infty} r'^2 dr' e^{-2\alpha r} e^{-2\alpha r'} \frac{1}{|r - r'|} \\ &= 2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} r^2 dr e^{-2\alpha r} \int_0^r dr' r' e^{-2\alpha r'} \end{aligned} \quad (20)$$

Az integrálás során először az $r < r'$ félsíkra integrálunk, majd a másik félsíkra. A szimmetria miatt a két integrál megegyezik, innen származik a kettős faktor az 20. integrál elején.

$$\begin{aligned} &2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} r^2 dr e^{-2\alpha r} \int_0^r dr' r' e^{-2\alpha r'} = \\ &2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} r^2 dr e^{-2\alpha r} \left(\frac{1}{4\alpha^3} - \left(\frac{1}{4\alpha^3} + \frac{r}{2\alpha^2} + \frac{r^2}{2\alpha} \right) e^{-2\alpha r} \right) \\ &= 2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} \frac{r}{4\alpha^3} e^{-2\alpha r} dr - 2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{r}{4\alpha^3} + \frac{r^2}{2\alpha^2} + \frac{r^3}{2\alpha} \right) e^{-4\alpha r} dr \\ &= 32\alpha^3 \left(\frac{1}{4\alpha^3(2\alpha)^2} - \frac{1}{4\alpha^3(4\alpha)^2} - \frac{2}{2\alpha^2(4\alpha)^3} - \frac{6}{2\alpha(4\alpha)^4} \right) = \frac{5}{8}\alpha \end{aligned} \quad (21)$$

b. Az integrál kiszámításához meghatározhatjuk a Hartree potenciált is a Poisson egyenlet megoldásával:

$$\Delta V_H = -\rho(r) = -4\alpha^3 e^{-2\alpha r} , \quad (22)$$

ahol a 4π faktort mindkét oldalról elhagytuk. Írjuk fel a Laplace operátort gömbi koordináta rendszerben:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r V_H}{\partial r^2} = -4\alpha^3 e^{-2\alpha r} . \quad (23)$$

Az előző egyenletben a parciális deriváltakat helyettesíthetjük egyenes deriváltakkal is

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 r V_H}{dr^2} = -4\alpha^3 e^{-2\alpha r} , \quad \frac{d^2 U}{dr^2} = -4\alpha^3 r e^{-2\alpha r} , \quad (24)$$

ahol bevezettük az $U(r) = rV_H(r)$ jelölést. A differenciál egyenletet kétszeres integrálással egyszerűen megoldhatjuk:

$$\frac{dU}{dr} = -4\alpha^3 \int r e^{-2\alpha r} dr = \alpha(2\alpha r + 1)e^{-2\alpha r} + C \quad (25)$$

$$U = \int \alpha(2\alpha r + 1)e^{-2\alpha r} dr + Cr = -(\alpha + 1)e^{-2\alpha r} + Cr + B \quad (26)$$

A két szabad paramétert a határfeltételek szabják meg. A végtelenben egységnyi töltést látunk, ezért a potenciálnak $1/r$ szerint kell eltűnnie, vagyis $\lim_{r \rightarrow \infty} U(r) = 1$, így $C = 0$ és $B = 1$. A Hartree potenciál tehát:

$$V_H = \frac{1}{r} - \frac{1 + \alpha r}{r} e^{-2\alpha r} \quad (27)$$

A Coulomb integrál a Hartree potenciál mátrixeleme:

$$E_C = \langle \varphi | V_H | \varphi \rangle = 4\alpha^3 \int_0^\infty \left(\frac{1}{r} - \frac{1 + \alpha r}{r} e^{-2\alpha r} \right) e^{-2\alpha r} r^2 dr = \frac{5}{8}\alpha \quad (28)$$

Most már minden integrál rendelkezésre áll a 17 energia kifejezéshez és annak α szerinti deriváltjához:

$$E(\alpha) = \alpha^2 - 4\alpha + \frac{5}{8}\alpha , \quad \frac{dE}{d\alpha} = 2\alpha - \frac{27}{8} . \quad (29)$$

Az optimális α paraméter $\alpha = \frac{27}{16}$ és a hozzá tartozó energia $E = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.847$. A pontos alapállapot energiája -2.903 Hartree, amely néhány század Hartree-val alacsonyabb

mint a független részecske modellen alapuló variációs becslésünk, de ne felejtjük el, hogy a 0.056 Hartree elektronvoltban $\Delta E = 1.52 eV$, amely hozzávetőleg 15000 K hőmérsékletnek felel meg! De miért nem megfelelő a hullámfüggvényünk alakja? Ha megvizsgáljuk a 16 hamilton operátort, akkor észrevehetjük, hogy nem csak a magok potenciális energiája szinguláris, hanem az elektronok közötti taszítás is. Ezt a szingularitást is a kinetikus energiának kell kompenzálnia, ezért a relatív koordinátákban felírt hullámfüggvénynek is teljesíteni kell egy *cusp* feltételt. A mi próbafüggvényünk nyilvánvalóan nem felel meg ennek a követelménynek, ha viszont kiegészítjük egy relatív koordinátáktól függő szorzó-faktorral, lényegesen közelebb kerülhetünk a pontos megoldáshoz. A $\varphi(r_1, r_2) = e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} (1 + c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|))$ hullámfüggvénnyel az alapállapot energiája $E_0 = -2.891 eV$ -nak adódik, amely kevéssel több mint 1% -kal haladja meg az egzakt értéket.

2. Hartree-Fock egyenletek

1. Mutassuk meg, hogy He atom esetén a szingulett alapállapot szorzat hullámfüggvény variálásával a Hartree-Fock egyenletet kapjuk!

megoldás:

Általánosságban a megszorításos kanonikus Hartree-Fock egyenleteknek a következő az alakja atomi egységekben:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\Delta\varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|}\varphi_i(\mathbf{r}) + 2 \int \sum_{j \in occ.} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}')^* \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr'^3 \varphi_i(\mathbf{r}) \\ & - \int \sum_{j \in occ.} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}')^* \varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') dr'^3 = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (30)$$

A He atom alapállapota esetében az egyrészecske állapotokat jelölő indexek csak egy értéket vehetnek fel, ezért ezeket el is hagyjuk. Ebben az esetben 30 számú Hartree-Fock egyenletben az utolsó, úgy nevezett kicserélődési tag éppen kiejti a Hartree tag felét, tehát az alapállapot HF egyenlete He atomra a következő alakú lesz:

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi(\mathbf{r}) - \frac{2}{r}\varphi(\mathbf{r}) \int \frac{\varphi(\mathbf{r}')^* \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr'^3 \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}), \quad (31)$$

ahol feltételeztük, hogy a He atom magja az origóban helyezkedik el.

Most írjuk fel az alapállapotot a variációs számítás segítségével. A hullámfüggvényt a következő alakban keressük:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}') \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right). \quad (32)$$

A He atom Hamilton operátora atomi egységekben:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (33)$$

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = -\langle \varphi | \Delta | \varphi \rangle - 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + \left\langle \varphi(1)\varphi(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi(1)\varphi(2) \right\rangle \quad (34)$$

Variáljuk az alapállapot energiájának kifejezését φ^* szerint és mellékfeltételként rögzítjük ki a φ egyrészecske függvény normáltságát: $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$.

$$\delta E = -\langle \delta\varphi | \Delta | \varphi \rangle - 2 \left\langle \delta\varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + 2 \left\langle \delta\varphi(1)\varphi(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi(1)\varphi(2) \right\rangle - \lambda(\langle \delta\varphi | \varphi \rangle - 1) = 0 \quad (35)$$

Az előző egyenlet alapján az energia δE elsőrendű variációja akkor tűnik el, ha a következő egyenlet teljesül:

$$-\Delta\varphi(\mathbf{r}) - 2\frac{2}{r}\varphi(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{\varphi(\mathbf{r}')^*\varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \varphi(\mathbf{r}) = \lambda\varphi(\mathbf{r}), \quad (36)$$

amely $\lambda = 2\varepsilon$ választással éppen megegyezik a He atom 31 számú HF egyenletével.

2. Írjuk fel a Hartree-Fock egyenleteket az elsőrendű redukált sűrűség mátrix segítségével!

megoldás:

Ha a sokielektronos hullámfüggvény $\{\varphi_i\}$ kétszeresen betöltött egyelektron hullámfüggvényekből alkotott Slater determináns alakban adott, akkor az egyelektronos redukált sűrűségmátrix a következő alakú lesz:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{j \in occ.} \varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}'). \quad (37)$$

A 30 számú Hartree-Fock egyenletben könnyen felismerhetjük a fenti sűrűségmátrixot:

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \varphi_i(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \varphi_i(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'^3 = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}).$$

3. A Moshinsky atom esetében két harmonikus potenciálban mozgó részecske harmonikus potenciállal hat kölcsön egymással. A probléma Hamilton operátorát a következőképpen adhatjuk meg:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2(r_1^2 + r_2^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(r_1 - r_2)^2 \quad (38)$$

Határozzuk meg az egzakt és a Hartree-Fock alapállapot energiát!

megoldás:

Egzakt megoldás:

Vezessük be az $r = r_1 - r_2$ relatív és $R = r_1 + r_2$ összeg koordinátákat és a hozzájuk tartozó impulzusokat: $p = p_1 - p_2$, $P = p_1 + p_2$ Írjuk fel az impulzusoperátorokat az új koordináták segítségével:

$$p_1 = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial r}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial r} \right) = P + p \quad (39)$$

$$p_2 = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial R}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial r}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial r} \right) = P - p \quad (40)$$

A Hamilton operátort a következőképpen írhatjuk fel:

$$H = \frac{P^2}{m} + \frac{p^2}{m} + \frac{1}{4}m\Omega^2(R^2 + r^2) + \frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (41)$$

A fenti operátor nyilvánvalóan szeparálható két független harmonikus oszcillátor Hamilton operátorának az összegére:

$$H = 2 \left(\frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m \left(\frac{\Omega}{2} \right)^2 R^2 \right) + 2 \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m \left(\left(\frac{\Omega}{2} \right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2 \right) r^2 \right) \quad (42)$$

A megoldásokat szorzatalakban írhatjuk fel:

$$\Psi_{n,m}(r_1, r_2) = \psi_n(r_1 + r_2)\phi_m(r_1 - r_2), \quad (43)$$

ahol ψ és ϕ a harmonikus oszcillátor megoldásai.

$$\psi_n(r) = 1/N e^{-\left(\frac{r}{X_0}\right)^2} L_n\left(\frac{r}{X_0}\right), \quad X_0 = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\Omega}} \quad (44)$$

$$\phi_n(r) = 1/N e^{-\left(\frac{r}{x_0}\right)^2} L_n\left(\frac{r}{x_0}\right), \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}, \quad \omega_0 = \sqrt{\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2} \quad (45)$$

$$(46)$$

Szem előtt tartva, hogy a teljes hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak lenni, az antiszimmetrikus $S=0$ spin részhez szimmetrikus térbeli rész tartozik, míg a szimmetrikus

$S=1$ állapothoz a térbeli résznek antiszimmetrikusnak kell lennie:

$$S = 0 \quad \Psi_{n,m}(r_1, r_2) = \psi_n(r_1 + r_2)\phi_m(r_1 - r_2) \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right) \quad m \text{ even}$$

$$S = 1 \quad \Psi_{n,m}(r_1, r_2) = \psi_n(r_1 + r_2)\phi_m(r_1 - r_2) \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right) \quad m \text{ odd}$$

Az állapotokhoz tartozó energiát a következőképpen kaphatjuk meg:

$$E_{n,m} = \frac{1}{2}(2n + 1)\hbar\Omega + (2m + 1)\hbar\sqrt{\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2} \quad (47)$$

Hartree-Fock megoldás

Keressük az $S = 0$ szingulet alapállapotot:

$$\Phi(r_1, r_2) = \phi(r_1)\phi(r_2) \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right). \quad (48)$$

Miután szingulet állapotban a két részecskének ellenkező spinje van, nincsen közöttük kicserélődés és a HF egyenletet a következőképpen írhatjuk fel:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2 r^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle \phi | (r - r')^2 | \phi \rangle \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (49)$$

A HF egyenleteket önkonzisztens iterációval oldhatjuk meg. Kezdő egyrészecske hullámfüggvénynek válasszuk a kölcsönhatás mentes megoldást. Ekkor

$\langle \phi | r | \phi \rangle = 0$, $\langle \phi | r^2 | \phi \rangle = \frac{x_0^2}{2}$, ahol $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\Omega}}$. Helyettesítsük be a HF egyenletbe:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2 r^2 + \frac{1}{4}m\omega^2 x_0^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (50)$$

vagyis:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m(\Omega^2 + \omega^2) r^2 \right) \phi_i(r) = \left(\varepsilon_i - \frac{1}{4}m\omega^2 x_0^2 \right) \phi_i(r) \quad (51)$$

Az első iteráció után konvergál az önkonzisztens eljárás és egy olyan harmonikus oszcillátore Schrödinger egyenletét kaptuk, amelynek saját frekvenciája $\omega_0 = \sqrt{\Omega^2 + \omega^2}$ és az energiája eltolódott $\frac{1}{4}m\omega^2 x_0^2$ -tel.