

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra matematiky

## **Bakalářská práce**

**Kvantitativní srovnání exaktního řešení  
a Hartree-Fockovy aproximace  
základního stavu  
ve zjednodušeném kvantovém modelu**

Plzeň 2015

Anna Malinová

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

V Plzni dne 27. května 2015

Anna Malinová

# Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce RNDr. Radomíru Kuchtovi za vedení, cenné rady, ochotu, trpělivost a zapůjčení literatury a RNDr. Jiřímu Benediktovi, Ph.D., za konzultace k matematické části práce.

# Abstrakt

V této práci se zabýváme kvantitativním srovnáním exaktního řešení stacionární Schrödingerovy rovnice a Hartree-Fockovou aproximací základního stavu systému dvou interagujících elektronů. Ty zjednodušeně popisujeme jako systém dvou lineárních kvantových harmonických oscilátorů se speciálně zvolenou interakcí, která umožňuje jak exaktní řešení, tak analytické řešení Hartree-Fockových rovnic.

**Klíčová slova:** Hartree-Fockova metoda, stacionární Schrödingerova rovnice, kvantový harmonický oscilátor, interagující fermiony

# Abstract

In this thesis we are concerned with quantitative comparison of the exact solution of a time-independent Schrödinger equation and the Hartree-Fock approximation of the basic state of a two-electron interacting system. We consider a system of two linear quantum harmonic oscillators with a specifically chosen interaction as a simplified description of the two-electron system. This interaction allows us to solve the Schrödinger equation exactly as well as to solve the Hartree-Fock equations analytically.

**Keywords:** Hartree-Fock method, time-independent Schrödinger equation, quantum harmonic oscillator, interacting fermions

# Obsah

Úvod	6
<b>1 Základní pojmy</b>	<b>7</b>
<b>2 Exaktní řešení</b>	<b>9</b>
2.1 Jeden harmonický oscilátor . . . . .	9
2.2 Dva interagující kvantové oscilátory . . . . .	13
<b>3 Hartree-Fockova aproximace</b>	<b>16</b>
3.1 Odvození Hartree-Fockových rovnic . . . . .	16
3.2 Řešení Hartree-Fockových rovnic . . . . .	26
<b>4 Výsledky</b>	<b>34</b>
<b>Závěr</b>	<b>38</b>
<b>Literatura</b>	<b>39</b>

# Úvod

Hartree-Fockova metoda, využívaná ve výpočetní fyzice i v chemii, je jednou z nejčastěji používaných nástrojů ke studiu kvantových systémů interagujících částic. Tato aproximativní metoda vycházející z variačního počtu se používá pro přibližné řešení Schrödingerovy rovnice např. pro atomy, molekuly, pevné látky, má své místo i v jaderné fyzice. K aproximaci přistupujeme proto, že není známo exaktní řešení Schrödingerovy rovnice pro systém interagujících částic s realističtější, tedy složitější, interakcí. Obecně tudíž neexistuje kvantitativní srovnání exaktního řešení a Hartree-Fockovy aproximace.

V této bakalářské práci se budeme zabývat zjednodušeným modelem dvou interagujících elektronů neboli lineárních kvantových harmonických oscilátorů v základním stavu se specifickou interakcí, díky níž můžeme exaktně vyřešit Schrödingerovu rovnici a která nám současně umožňuje analytické řešení Hartree-Fockových rovnic. Můžeme tak kvantitativně porovnat získaná řešení a vyhodnotit přesnost Hartree-Fockovy aproximace pro náš případ, což je cílem této práce.

Všechny výpočty vyjma sekce 2.1 jsou původní.

# Kapitola 1

## Základní pojmy

V této kapitole budeme definovat pojmy, které jsou použité v celé práci.

V kvantové fyzice stav lineárního harmonického oscilátoru popisuje komplexní vlnová funkce  $\psi: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ . Tato funkce je prvkem Lebesgueova prostoru  $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ , což je lineární vektorový prostor komplexních lebesgueovsky měřitelných funkcí na  $\mathbb{R}$  integrovatelných s kvadrátem. Na  $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$  je skalární součin definován vztahem

$$(\psi_1, \psi_2) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r) \psi_2(r) dr$$

a příslušná norma jako

$$\|\psi\| = \sqrt{(\psi, \psi)}.$$

Vzhledem k této normě je  $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$  úplný, tj. Hilbertův.

Vzhledem k pravděpodobnostní interpretaci kvadrátu absolutní hodnoty vlnové funkce  $\psi$  požadujeme normovací podmínku

$$\|\psi\|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(r)|^2 dr = 1.$$

V případě systému dvou oscilátorů je jeho stav popsán vlnovou funkcí  $\Psi: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{C}$ ,  $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^2, \mathbb{C})$ . Skalární součin a příslušnou normu definujeme analogicky.

V kvantové fyzice je každé fyzikální veličině  $A$  přiřazen lineární operátor

$$\hat{A}: D(\hat{A}) \rightarrow L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C}), \quad D(\hat{A}) \subset L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C}),$$

který je samoadjungovaný neboli hermitovský [8]. Mějme definován lineární operátor  $\hat{A}$  na hustém podprostoru  $D(\hat{A})$  prostoru  $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ . Definiční obor

$D(\hat{A}^*)$  jeho adjungovaného operátoru  $\hat{A}^*$  tvoří takové prvky  $x$  z prostoru  $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ , pro něž platí, že hustě definované lineární zobrazení

$$y \rightarrow (x, \hat{A}y)$$

je spojitým lineárním funkcioálem. Podle Hahnovy-Banachovy věty a Rieszovy věty o reprezentaci spojitého lineárního funkcioálu (viz [3]) platí, že pokud  $x$  patří do definičního oboru  $\hat{A}^*$ , pak existuje právě jeden prvek  $z \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$  takový, že

$$(x, \hat{A}y) = (z, y)$$

pro všechna  $y \in D(\hat{A})$  a definujeme  $\hat{A}^*x \stackrel{\text{def}}{=} z$ . Pokud  $\hat{A} = \hat{A}^*$ , tj.

$$D(\hat{A}) = D(\hat{A}^*) \quad \text{a} \quad x \in D(\hat{A}) \Rightarrow \hat{A}x = \hat{A}^*x,$$

pak řekneme, že operátor  $\hat{A}$  je samoadjungovaný [11]. Vlastní čísla samoadjungovaného operátoru jsou vždy reálná a odpovídají všem možným výsledkům měření fyzikální veličiny  $A$  a jeho vlastní funkce jsou vzájemně ortogonální.

Hermitovy polynomy  $H_n(x)$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$ , jsou polynomy ve tvaru

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2},$$

které splňují relaci ortogonality (vzhledem k váze  $e^{-x^2}$ , viz [4])

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{n,m}, \quad (1.1)$$

kde  $\delta_{n,m}$  je Kroneckerovo delta.



# Kapitola 2

## Exaktní řešení

### 2.1 Jeden harmonický oscilátor

Odvoďme stručně tvar vlnové funkce a energie základního stavu kvantového harmonického oscilátoru (viz též [1, 9]).

V klasické fyzice za lineární harmonický oscilátor považujeme kuličku na pružině o rovnici

$$F = m \frac{d^2 r}{dt^2} = -kr, \quad (2.1)$$

kde  $m$  je hmotnost kuličky,  $r$  výchylka z rovnovážné polohy a  $k$  tuhost pružiny. Zavedeme vlastní frekvenci oscilátoru

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

a integrací pravé strany rovnice (2.1) určíme potenciální energii  $U(r)$  lineárního harmonického oscilátoru:

$$U(r) = \int_0^r \omega^2 m x dx = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2.$$

Hamiltonovou funkcí  $H$  je pak celková energie, tedy

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2,$$

kde  $p$  je hybnost.

Přípustné hodnoty energie  $E$  kvantového harmonického oscilátoru a příslušné stavy  $\psi$  hledáme jako vlastní čísla a vlastní funkce Hamiltonova operátoru (hamiltoniánu)  $\hat{H}$ , tj. hledáme řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r).$$

Hamiltonův operátor  $\hat{H}$  má tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{r}^2,$$

kde  $\hat{r}$  je operátor souřadnice. Pro kartézské souřadnice platí  $\hat{r}\psi = r\psi$ . Operátor hybnosti  $\hat{p}$  je definován vztahem

$$\hat{p}\psi = -i\hbar\frac{d\psi}{dr},$$

kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta. Stacionární Schrödingerova rovnice má tedy tvar (viz [5])

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2}m\omega^2r^2\right)\psi(r) = E\psi(r). \quad (2.2)$$

Při řešení Schrödingerovy rovnice (2.2) je výhodné přejít k bezrozměrným veličinám. Souřadnici  $r$  zvolíme ve tvaru

$$r = \alpha q,$$

kde  $q$  je bezrozměrné. Úpravami (2.2) získáme

$$\frac{d^2}{dq^2}\psi(q) - \frac{m^2\omega^2\alpha^4q^2}{\hbar^2}\psi(q) + \frac{2m\alpha^2}{\hbar^2}E\psi(q) = 0. \quad (2.3)$$

Je vhodné zvolit

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

a zavést bezrozměrnou energii vztahem

$$\epsilon = \frac{m\alpha^2}{\hbar^2}E = \frac{E}{\hbar\omega},$$

neboť  $\hbar\omega$  má rozměr energie. Pak lze upravit rovnici (2.3) tímto způsobem:

$$\frac{d^2}{dq^2}\psi(q) + (2\epsilon - q^2)\psi(q) = 0. \quad (2.4)$$

Pro velké hodnoty  $|q|$  vyjdeme ze zjednodušené rovnice

$$\frac{d^2}{dq^2}\psi(q) - q^2\psi(q) = 0.$$

Jedná se o Weberovu diferenciální rovnici, jejímž řešením je parabolicko-cylindrická funkce. Proto pro náš výpočet použijeme přibližné řešení, kterým je pro  $q \rightarrow \pm\infty$

$$\psi(q) = e^{-\frac{q^2}{2}}.$$

Exaktní řešení rovnice (2.4) budeme hledat ve tvaru

$$\psi(q) = u(q)e^{-\frac{q^2}{2}}.$$

Dosazením za  $\psi(q)$  do (2.4) a zkrácením nenulovým členem  $e^{-\frac{q^2}{2}}$  dostaneme

$$\frac{d^2}{dq^2}u(q) - 2q\frac{d}{dq}u(q) + u(q)(2\epsilon - 1) = 0. \quad (2.5)$$

Libovolné řešení rovnice (2.5) je holomorfní v celé otevřené komplexní rovině, proto můžeme zvolit funkci  $u(q)$  ve tvaru mocninné řady

$$u(q) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k q^k,$$

kterou dosadíme do (2.5), čímž po úpravě dostaneme rovnici

$$\sum_{k=0}^{\infty} q^k (c_{k+2}(k+2)(k+1) + c_k(2\epsilon - 1 - 2k)) = 0.$$

Tato rovnice musí platit pro všechny hodnoty  $q$ , tedy všechny koeficienty u mocnin  $q$  musejí být identicky rovny nule, a tudíž pro  $c_{k+2}$  dostaneme rekurentní vztah

$$c_{k+2} = c_k \frac{2k+1-2\epsilon}{(k+2)(k+1)}. \quad (2.6)$$

Porovnejme koeficienty  $c_k$  s koeficienty Maclaurinovy mocninné řady funkce  $e^{\frac{q^2}{2}}$ . Platí

$$e^{\frac{q^2}{2}} = \sum_{m=0}^{\infty} q^{2m} b_{2m},$$

kde

$$b_{2m} = \frac{1}{2^m m!}.$$

Rekurentní předpis pro  $b_{k+2}$ , kde  $k = 2m$ , je

$$b_{k+2} = \frac{1}{k+2} b_k.$$

Porovnáním podílů  $\frac{c_{k+2}}{c_k}$  a  $\frac{b_{k+2}}{b_k}$

$$\frac{c_{k+2}}{c_k} = \frac{2k+1-2\epsilon}{(k+2)(k+1)} \sim \frac{2}{k},$$

$$\frac{b_{k+2}}{b_k} = \frac{1}{k+2} \sim \frac{1}{k},$$

kde  $\sim$  značí asymptotickou rovnost, zjistíme, že podle limitního srovnávacího kritéria pro dostatečně velká  $k$  posloupnost koeficientů  $c_k$  roste rychleji než posloupnost  $b_k$ , tudíž platí

$$c_k \geq ab_k,$$

kde  $a > 0$  je konstanta, a odtud

$$\sum_{\substack{k \geq 0 \\ k \text{ sudé}}} c_k q^k \geq a \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q^{2m}}{2^m m!} = ae^{\frac{q^2}{2}}.$$

Tedy  $\psi(q)$  v limitě pro  $q \rightarrow \pm\infty$  nejde k nule, a tudíž  $\psi$  není prvkem  $L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$  a nespĺňuje normovací podmínku. Proto musí být rozvoj  $u(q)$  konečný, tj.  $c_k = 0$  pro  $k > n$ . Řešení je závislé na volbě  $n$  a zřejmě má tedy  $n$  úlohu kvantového čísla (oscilátorové kvantové číslo,  $n \in \mathbb{N}_0$ ). Redukci  $u(q)$  na polynom stupně  $n$  provedeme položením

$$\epsilon = \epsilon_n = \frac{1}{2} + n \Rightarrow E = E_n = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + n \right)$$

v rekurentním vztahu (2.6), čímž jsme získali energetické spektrum kvantového harmonického oscilátoru s minimální energií

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (2.7)$$

Pro

$$2\epsilon - 1 = 2n$$

je rovnice (2.5) rovnicí pro Hermitovy polynomy. Přechodem k původní proměnné  $r$  a vydělením normou  $\psi(r)$  s využitím vztahu (1.1) získáme

$$\psi_n(r) = \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2},$$

což je hledaná normovaná vlnová funkce  $\psi_n(r)$  odpovídající energii  $E_n$ . Speciálně pro  $n = 0$  obdržíme

$$\psi_0(r) = \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2}, \quad (2.8)$$

což je vlnová funkce základního stavu kvantového lineárního harmonického oscilátoru odpovídající minimální energii  $E_0$ .

## 2.2 Dva interagující kvantové oscilátory

Uvažujme model dvou interagujících kvantových lineárních harmonických oscilátorů v bodech  $r_1$  a  $r_2$ , jejichž potenciální energie mají tvar

$$U(r_1) = \frac{1}{2}m\omega^2 r_1^2,$$

$$U(r_2) = \frac{1}{2}m\omega^2 r_2^2$$

a interakci mezi nimi bude popisovat člen  $\hat{H}_{\text{int}}$ , který zvolíme jako

$$\hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)}\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{2}V(r_1 - r_2)^2\psi(r_1, r_2),$$

kde  $V$  je nezáporná konstanta, tzv. interakční koeficient. Hamiltonián systému dvou interagujících elektronů je tedy

$$\hat{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_1^2 \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_2^2 \right) + \frac{1}{2}V(r_1 - r_2)^2. \quad (2.9)$$

Označme

$$\hat{H}_{r_1} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_1^2,$$

$$\hat{H}_{r_2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_2^2.$$

Hledejme nyní vlastní energie a funkce celého hamiltoniánu  $\hat{H}$ .

Díky volbě interakčního členu  $\hat{H}_{\text{int}}$  je hamiltonián (2.9) kvadratickou formou v proměnných  $r_1$  a  $r_2$  a tedy může být diagonalizován. Diagonalizaci, tj. eliminaci smíšených členů, provedeme pomocí souřadnicové transformace

$$r = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 + r_2) \quad (\text{poloha těžiště obou elektronů}), \quad (2.10)$$

$$R = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 - r_2) \quad (\text{relativní poloha elektronů vůči sobě}). \quad (2.11)$$

Řešením soustavy dvou rovnic o dvou neznámých získáme předpis pro  $r_1$  a  $r_2$

$$r_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r + R),$$

$$r_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r - R),$$

tedy platí

$$\begin{aligned} r_1^2 + r_2^2 &= r^2 + R^2, \\ (r_1 - r_2)^2 &= 2R^2. \end{aligned}$$

Výpočtem druhých parciálních derivací složené funkce

$$F(r_1, r_2) \stackrel{\text{def}}{=} f(r(r_1, r_2), R(r_1, r_2))$$

obdržíme

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial r_1^2} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial R^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial r \partial R}, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial r_2^2} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial R^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial r \partial R} \end{aligned}$$

a z toho vyplývající vztah

$$\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2}.$$

Dosazením do hamiltoniánu (2.9) dostaneme

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 (r_1^2 + r_2^2) + \frac{1}{2} V (r_1 - r_2)^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 (r^2 + R^2) + V R^2 \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} m \left( \omega \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}} \right)^2 R^2 \right). \end{aligned}$$

Zaved' me substituci

$$\Omega = \omega \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}.$$

Hamiltonián  $\hat{H}$  je tedy nyní ve formě dvou bezinterakčních členů:

$$\hat{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} m \Omega^2 R^2 \right).$$

Hamiltonián

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

odpovídá oscilaci těžiště (viz (2.10)) vůči počátku s frekvencí  $\omega$ , zatímco hamiltonián

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} m \Omega^2 R^2$$

odpovídá superpozici elektronů oscilujících s frekvencí  $\Omega$  vůči sobě navzájem (viz (2.11)). Pro energii základního stavu, tj. vlastní číslo hamiltoniánu  $\hat{H}_r$  pro  $n = 0$ , platí podle (2.7)

$$E_{0,r} = \frac{1}{2} \hbar \omega,$$

podobně

$$E_{0,R} = \frac{1}{2} \hbar \Omega$$

a pro vlnovou funkci základního stavu podle (2.8) dostaneme

$$\psi_0(r, \omega) = \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2},$$

$$\psi_0(R, \Omega) = \left( \frac{m\Omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\Omega}{2\hbar} R^2}.$$

Celková energie základního stavu systému dvou oscilátorů je superpozicí těchto dvou energií, tedy

$$E_0^{\text{exact}} = E_{0,r} + E_{0,R} = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{1}{2} \hbar \Omega = \frac{1}{2} \hbar \omega \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}} \right) \quad (2.12)$$

a pro celkovou vlnovou funkci  $\Psi_0$  dostáváme

$$\Psi_0^{\text{exact}}(r, R) = \psi_0(r, \omega) \psi_0(R, \Omega) = \left( \frac{m}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (\omega\Omega)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m}{2\hbar} (\Omega R^2 + \omega r^2)}. \quad (2.13)$$

Tímto jsme získali exaktní řešení Schrödingerovy rovnice pro dva interagující oscilátory v základním stavu.

# Kapitola 3

## Hartree-Fockova aproximace

### 3.1 Odvození Hartree-Fockových rovnic

Hartree-Fockova metoda vznikala na přelomu 20. a 30. let 20. století, brzy po objevení Schrödingerovy rovnice. V roce 1927 představil Douglas Rayner Hartree tzv. metodu selfkonzistentního pole k výpočtu aproximace vlnových funkcí a energií pro atomy a ionty, ve které nahradil vliv ostatních elektronů na vybraný elektron působením středního pole. Využíval přitom fyzikální aparát z počátku 20. let, vycházel tedy z Bohrova modelu atomu a použil starší formulaci Pauliho vylučovacího principu zakazujícího přítomnost dvou elektronů ve stejném kvantovém stavu. Hartree předpokládal, že mnohaelektronová vlnová funkce je rovna součinu jednoelektronových funkcí, tj. pro dva elektrony

$$\Psi_{1,2}(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2).$$

V roce 1930 John Clarke Slater a Vladimír Alexandrovič Fock nezávisle na sobě poukázali na fakt, že Hartreeova metoda nerespektuje princip antisymetrie vlnové funkce. Modifikací původní Hartreeovy metody pak vznikla Hartree-Fockova metoda [11].

Podle principu nerozlišitelnosti (viz [7]) platí

$$|\Psi_{1,2}(r_1, r_2)|^2 = |\Psi_{1,2}(r_2, r_1)|^2,$$

přičemž mikroobjekty vyhovující požadavku

$$\Psi_{1,2}(r_1, r_2) = -\Psi_{1,2}(r_2, r_1)$$

mají poločíselný spin a nazývají se fermiony, mezi něž patří i elektrony. Vlnová funkce fermionů má být tedy antisymetrická při záměně  $r_1$  a  $r_2$  a pro dva fermiony je popsána Slaterovým determinantem následovně:

$$\Psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_2(r_1)\psi_1(r_2)), \quad (3.1)$$





Douglas Rayner Hartree  
1897–1958

<http://history.computer.org>



Vladimír Alexandrovič Fock  
1898–1974

<http://people.bu.edu>

kde předpokládáme, že pro vlnové funkce  $\psi$  platí relace ortonormality, tj.

$$(\psi_i(r), \psi_j(r)) = \delta_{i,j}, \quad i, j = 1, 2. \quad (3.2)$$

Potom je (3.1) normovanou vlnovou funkcí. Člen  $\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$  nazýváme přímý člen,  $\psi_2(r_1)\psi_1(r_2)$  výměnný člen,  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  je normalizační faktor a indexy 1, 2 v označení vlnové funkce symbolizují, že se každý ze dvou elektronů nachází v jiném kvantovém stavu (více v sekci 3.2).

Hartree-Fockova metoda využívá variační metodu určení minimální energie jako minima kvadratického funkcionálu  $\tilde{\varphi}: L^2(\mathbb{R}^2, \mathbb{C}) \rightarrow \mathbb{C}$ ,

$$\tilde{\varphi}(\Psi) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \hat{H} \rangle_{\Psi} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(r_1, r_2) \hat{H} \Psi(r_1, r_2) dr_1 dr_2,$$

vzhledem k podmnožině určené vazbovou podmínkou  $\|\Psi\| = 1$ . Tento funkcionál přiřazuje každému  $\Psi$  střední hodnotu energie kvantového systému a jeho minimum je vzhledem k  $\|\Psi\| = 1$  rovno minimální energii  $E_0$  příslušející vlnové funkci  $\Psi_0$  základního stavu. Pro složitější systémy však bývá obtížné

toto minimum určit explicitně a proto se používá přibližného výpočtu, při kterém hledáme minimum pouze na vhodné podmnožině funkcí.

Výše uvedené exaktní řešení bylo možné najít pomocí transformace souřadnic, aniž bychom cokoliv věděli o vlastnostech kvantového stavu, zatímco v Hartree-Fockově aproximaci musíme uvážit, že máme systém dvou nerozlišitelných fermionů. Budeme hledat minimum střední energie na množině funkcí ve tvaru (3.1), což výpočet usnadní. Takové minimum je ovšem obecně větší nebo rovno exaktně vypočítané minimální energii. V této práci je naším úkolem zhodnotit chybu Hartree-Fockovy aproximace spočívající ve volbě podmnožiny funkcí ve tvaru (3.1).

Volba vlnové funkce ve tvaru (3.1) znamená, že nyní hledáme minimum funkcionálu  $\varphi: L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C}) \times L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C}) \rightarrow \mathbb{C}$ ,

$$\varphi(\psi_1, \psi_2) \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\varphi} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_2(r_1)\psi_1(r_2) \right) \right),$$

vzhledem k podmnožině dané vazbovými podmínkami (3.2). Toto minimum budeme hledat pomocí Karushových-Kuhnových-Tuckerových nutných podmínek pro úlohu s vazbami, kterou můžeme sestavením Lagrangeova funkcionálu zformulovat jako podmínku stacionárního bodu tohoto funkcionálu. Vazbové podmínky (3.2) pro  $i = j = 1$ , resp.  $i = j = 2$ , zapíšeme pomocí vazbových funkcionálů jako  $g_1(\psi_1) = 0$ , resp.  $g_2(\psi_2) = 0$ , kde

$$g_1(\psi_1) = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(r_1)|^2 dr_1 - 1, \quad g_2(\psi_2) = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 - 1.$$

Pak má Lagrangeův funkcionál tvar

$$L(\psi_1, \psi_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2) = \langle \hat{H} \rangle_{\Psi_{1,2}} - \sum_{i=1}^2 \varepsilon_i g_i(\psi_i)$$

a v něm vystupující Lagrangeovy multiplikátory  $\varepsilon_i \in \mathbb{C}$  mají rozměr energie. Lagrangeův funkcionál neobsahuje vazbovou podmínku (3.2) pro  $i \neq j$ , protože lze bez újmy na obecnosti předpokládat, že příslušný multiplikátor je roven nule (viz [10]).

Předtím, než zformulujeme Karushovy-Kuhnovy-Tuckerovy podmínky, definujme pojem derivace ve směru. Mějme funkcionál  $\lambda: L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C}) \rightarrow \mathbb{C}$ . Jestliže pro  $\psi_0 \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ ,  $h \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$  existuje komplexní číslo  $C$  takové, že

$$\frac{d}{dt} (\lambda(\psi_0 + th)) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\lambda(\psi_0 + th) - \lambda(\psi_0)}{t}$$

se rovná  $C$ , pak  $C$  nazýváme derivací zobrazení  $\lambda$  v bodě  $\psi_0$  ve směru  $h$  neboli Gâteauxovou variací a značíme  $\delta\lambda(\psi_0)(h)$  (viz [2]). Podle Karushových-Kuhnových-Tuckerových podmínek vázaného minima variovatelného funkcionálu platí:

Nechť je  $\psi_1, \psi_2 \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$  bod vázaného minima funkcionálu  $\varphi$  vzhledem k vazbovým podmínkám (3.2) a nechť  $h \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ . Potom existují multiplikátory  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  tak, že  $\delta L(\psi_1, \psi_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2)(\psi_i, h) = 0$ ,  $i = 1, 2$ , kde  $\delta L(\psi_1, \psi_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2)(\psi_i, h)$  je parciální derivace  $L$  v bodě  $(\psi_1, \psi_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2)$  vzhledem k proměnné  $\psi_i$  ve směru  $h$ . Podmínky stacionarity tedy budou ve tvaru

$$\begin{aligned} \delta \left( \langle \hat{H} \rangle_{\Psi_{1,2}} - \sum_{i=1}^2 \left( \varepsilon_i \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_i(r_i)|^2 dr_i - 1 \right) \right) (\psi_1, h) &= 0, \\ \delta \left( \langle \hat{H} \rangle_{\Psi_{1,2}} - \sum_{i=1}^2 \left( \varepsilon_i \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_i(r_i)|^2 dr_i - 1 \right) \right) (\psi_2, h) &= 0 \end{aligned}$$

pro všechna  $h \in L^2(\mathbb{R}, \mathbb{C})$ .

Vypočítejme nyní střední hodnotu hamiltoniánu

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_{1,2}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{1,2}^*(r_1, r_2) \hat{H} \Psi_{1,2}(r_1, r_2) dr_1 dr_2.$$

Hamiltonián  $\hat{H}$  ve tvaru (2.9) jsme rozdělili na součet tří členů

$$\hat{H} = \hat{H}_{r_1} + \hat{H}_{r_2} + \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)},$$

střední hodnota tedy bude ve tvaru, který můžeme vyjádřit jako součet tří integrálů označených  $I_1, I_2, I_3$ :

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_{\Psi_{1,2}} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) - \psi_2^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \right) \\ &\quad \cdot \left( \hat{H}_{r_1} + \hat{H}_{r_2} + \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) - \psi_2(r_1) \psi_1(r_2) \right) dr_1 dr_2 \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) - \psi_2^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \right) \\ &\quad \cdot \hat{H}_{r_1} \left( \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) - \psi_2(r_1) \psi_1(r_2) \right) dr_1 dr_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) - \psi_2^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \right) \\ &\quad \cdot \hat{H}_{r_2} \left( \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) - \psi_2(r_1) \psi_1(r_2) \right) dr_1 dr_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) - \psi_2^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \right) \\ &\quad \cdot \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \left( \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) - \psi_2(r_1) \psi_1(r_2) \right) dr_1 dr_2 \stackrel{\text{def}}{=} I_1 + I_2 + I_3. \end{aligned}$$

Spočítejme jednotlivé integrály:

$$\begin{aligned}
I_1 &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \psi_1^*(r_1)\psi_2^*(r_2) - \psi_2^*(r_1)\psi_1^*(r_2) \right) \\
&\quad \cdot \hat{H}_{r_1} \left( \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_2(r_1)\psi_1(r_2) \right) dr_1 dr_2 \\
&= \frac{1}{2} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_1(r_1) dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_2) \psi_2(r_2) dr_2 \right. \\
&\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_1(r_1) dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_2) \psi_2(r_2) dr_2 \\
&\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_2(r_1) dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 \\
&\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_2(r_1) dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 \right)
\end{aligned}$$

a vzhledem k ortonormalitě vlnových funkcí je

$$I_1 = \frac{1}{2} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_1(r_1) dr_1 + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_2(r_1) dr_1 \right). \quad (3.3)$$

Stejným postupem a přeznačením integračních proměnných  $r_1 \leftrightarrow r_2$  dostaneme

$$I_2 = \frac{1}{2} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_2) \hat{H}_{r_2} \psi_1(r_2) dr_2 + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_2) \hat{H}_{r_2} \psi_2(r_2) dr_2 \right) = I_1. \quad (3.4)$$

Podobně

$$\begin{aligned}
I_3 &= \frac{1}{2} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) dr_1 dr_2 \right. \\
&\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) dr_1 dr_2 \\
&\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_2(r_1) \psi_1(r_2) dr_1 dr_2 \\
&\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_1) \psi_1^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_2(r_1) \psi_1(r_2) dr_1 dr_2 \right), \quad (3.5)
\end{aligned}$$

kde přeznačením integračních proměnných  $r_1 \leftrightarrow r_2$  ve druhém a čtvrtém členu pravé strany rovnice (3.5) a díky symetrii

$$\hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} = \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 = \frac{1}{2} V(r_1 - r_2)^2 = \hat{H}_{\text{int}(r_2, r_1)}$$

dostaneme

$$I_3 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_1(r_1) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_2^*(r_2) \psi_2(r_2) dr_1 dr_2 \\ - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_1(r_2) \psi_2(r_1) dr_1 dr_2. \quad (3.6)$$

Sečtením dílčích výsledků (3.3), (3.4) a (3.6) obdržíme vztah pro střední hodnotu hamiltoniánu  $\hat{H}$

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_{1,2}} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_1(r_1) dr_1 + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_2(r_1) dr_1 \\ + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(r_1)|^2 \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |\psi_2(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \\ - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_1(r_2) \psi_2(r_1) dr_1 dr_2, \quad (3.7)$$

odkud můžeme vyčíst fyzikální smysl tohoto výsledku: Člen

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_1(r_1) dr_1, \quad \text{resp.} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_1) \hat{H}_{r_1} \psi_2(r_1) dr_1,$$

představuje střední bezinterakční energii jednoho elektronu ve stavu popsaném vlnovou funkcí  $\psi_1$ , resp.  $\psi_2$ , zatímco

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(r_1)|^2 \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |\psi_2(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$

představuje *pravděpodobnostní* část interakční energie obou elektronů (tzv. Hartreeova část) a

$$- \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_1(r_2) \psi_2(r_1) dr_1 dr_2 \quad (3.8)$$

*výměnnou* část interakční energie obou elektronů (tzv. Fockova část) v důsledku nerozlišitelnosti elektronů.

Člen (3.8) bychom pro obecný hamiltonián  $\hat{H}_{\text{int}}$  interakce mezi elektrony mohli chápat dvojím způsobem:

1. Ve tvaru

$$- \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_2(r_1) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_1 dr_2$$

představuje výměnu kvantových stavů  $1 \leftrightarrow 2$  v dané poloze.

2. Ve tvaru

$$- \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_1(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_2^*(r_2) \psi_2(r_1) dr_1 dr_2$$

představuje výměnu poloh  $r_1 \leftrightarrow r_2$  v daném kvantovém stavu. V našem případě vzhledem k volbě hamiltoniánu  $\hat{H}_{\text{int}}$  díky komutativitě násobení na pořadí jednotlivých členů v integrálu nezáleží.

Dosažením za  $\hat{H}_{r_1}$  a  $\hat{H}_{\text{int}}$  do střední hodnoty hamiltoniánu (3.7) dostaneme

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_{\Psi_{1,2}} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 \right) \psi_1(r_1) dr_1 \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(r_1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 \right) \psi_2(r_1) dr_1 \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(r_1)|^2 \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \\ &- \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 \psi_1(r_2) \psi_2(r_1) dr_1 dr_2. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Označme

$$\begin{aligned} \psi_1''(r_1) &= \frac{d^2}{dr_1^2} \psi_1(r_1), \\ h''(r_1) &= \frac{d^2}{dr_1^2} h(r_1). \end{aligned}$$

Na základě výsledku (3.9) nyní spočteme parciální derivaci Lagrangeova funkcionálu  $L(\psi_1, \psi_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2)$  vzhledem k  $\psi_1$  ve směru  $h$ :

$$\begin{aligned} \delta L(\psi_i, \psi_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2)(\psi_1, h) &= \delta \left( \langle \hat{H} \rangle_{\Psi_{1,2}} - \sum_{i=1}^2 \left( \varepsilon_i \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_i(r_i)|^2 dr_i - 1 \right) \right) (\psi_1, h) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} (h^*(r_1) \psi_1''(r_1) + \psi_1^*(r_1) h''(r_1)) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 (h^*(r_1) \psi_1(r_1) + \psi_1^*(r_1) h(r_1)) \right) dr_1 \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 \left( |\psi_2(r_2)|^2 (h^*(r_1) \psi_1(r_1) \right. \\ &\quad \left. + \psi_1^*(r_1) h(r_1)) - \psi_2(r_1) \psi_2^*(r_2) (h^*(r_1) \psi_1(r_2) \right. \\ &\quad \left. + \psi_1^*(r_1) h(r_2)) \right) dr_1 dr_2 \\ &- \varepsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} (h^*(r_1) \psi_1(r_1) + \psi_1^*(r_1) h(r_1)) dr_1, \end{aligned}$$

kde jsme využili vzorec pro derivaci součinu. Tento výraz upravíme na součet integrálů, v nichž každý obsahuje pouze  $h$ , nebo pouze  $h^*$ :

$$\begin{aligned}
\delta L(\psi_1, \psi_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2)(\psi_1, h) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} h^*(r_1) \psi_1''(r_1) + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 h^*(r_1) \psi_1(r_1) \right) dr_1 \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 (|\psi_2(r_2)|^2 h^*(r_1) \psi_1(r_1) \\
&\quad - \psi_2(r_1) \psi_2^*(r_2) h^*(r_1) \psi_1(r_2)) dr_1 dr_2 \\
&- \varepsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} h^*(r_1) \psi_1(r_1) dr_1 \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} h''(r_1) \psi_1^*(r_1) + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 h(r_1) \psi_1^*(r_1) \right) dr_1 \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 (|\psi_2(r_2)|^2 h(r_1) \psi_1^*(r_1) \\
&\quad - \psi_2(r_1) \psi_2^*(r_2) h(r_2) \psi_1^*(r_1)) dr_1 dr_2 \\
&- \varepsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} h(r_1) \psi_1^*(r_1) dr_1. \tag{3.10}
\end{aligned}$$

Upravíme druhý člen na pravé straně (3.10):

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 (|\psi_2(r_2)|^2 h^*(r_1) \psi_1(r_1) \\
&\quad - \psi_2(r_1) \psi_2^*(r_2) h^*(r_1) \psi_1(r_2)) dr_1 dr_2 \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} h^*(r_1) \psi_1(r_1) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_2^2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 - r_1 \int_{-\infty}^{\infty} V r_2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \right. \\
&\quad \left. + r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \right) dr_1 \\
&- \int_{-\infty}^{\infty} h^*(r_1) \psi_2(r_1) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_2^2 \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 \right. \\
&\quad \left. - r_1 \int_{-\infty}^{\infty} V r_2 \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 + r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 \right) dr_1.
\end{aligned}$$

Dvakrát aplikovanou metodou per partes eliminujeme 2. derivaci difference  $h$  ve čtvrtém členu na pravé straně (3.10):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(r_1) h''(r_1) dr_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1''^*(r_1) h(r_1) dr_1.$$

Pátý člen na pravé straně (3.10) přeznačením integračních proměnných upra-

víme na

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 (|\psi_2(r_2)|^2 h(r_1) \psi_1^*(r_1) \\
& \quad - \psi_2(r_1) \psi_2^*(r_2) h(r_2) \psi_1^*(r_1)) dr_1 dr_2 \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} h(r_1) \psi_1^*(r_1) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_2^2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 - r_1 \int_{-\infty}^{\infty} V r_2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \right. \\
& \quad \left. + r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \right) dr_1 \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} h(r_1) \psi_2^*(r_1) \left( r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V \psi_1^*(r_2) \psi_2(r_2) dr_2 \right. \\
& \quad \left. - r_1 \int_{-\infty}^{\infty} V r_2 \psi_1^*(r_2) \psi_2(r_2) dr_2 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_2^2 \psi_1^*(r_2) \psi_2(r_2) dr_2 \right) dr_1.
\end{aligned}$$

Odtud plyne, že podmínku

$$\delta L(\psi_1, \psi_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2)(\psi_1, h) = 0$$

můžeme napsat jako

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} h^*(r_1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \psi_1''(r_1) + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 \psi_1(r_1) + \psi_1(r_1) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_2^2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - r_1 \int_{-\infty}^{\infty} V r_2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 + r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \right) \right. \\
& \quad \left. - \psi_2(r_1) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_2^2 \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 - r_1 \int_{-\infty}^{\infty} V r_2 \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 \right) - \varepsilon_1 \psi_1(r_1) \right) dr_1 + c.c. = 0,
\end{aligned}$$

kde *c.c.* značí komplexně sdružený výraz. Vzhledem k tomu, že směr, tj. funkci  $h(r_1)$ , můžeme zvolit libovolně, musí platit

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2m} \psi_1''(r_1) + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 \psi_1(r_1) + \psi_1(r_1) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_2^2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \right. \\
& \quad \left. - r_1 \int_{-\infty}^{\infty} V r_2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 + r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \right) \\
& \quad - \psi_2(r_1) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_2^2 \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 - r_1 \int_{-\infty}^{\infty} V r_2 \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 \right. \\
& \quad \left. + r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V \psi_2^*(r_2) \psi_1(r_2) dr_2 \right) - \varepsilon_1 \psi_1(r_1) = 0,
\end{aligned}$$



což po úpravě můžeme vyjádřit jako

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 \right) \psi_1(r_1) + \psi_1(r_1) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\psi_2^*(r_2) \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 \psi_2(r_1) \right) \psi_1(r_2) dr_2 - \varepsilon_1 \psi_1(r_1) = 0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

neboli

$$\begin{aligned} & \hat{H}_{r_1} \psi_1(r_1) + \psi_1(r_1) \int_{-\infty}^{\infty} \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\psi_2^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_2(r_1) \right) \psi_1(r_2) dr_2 - \varepsilon_1 \psi_1(r_1) = 0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Odvodili jsme Hartree-Fockovu rovnici pro  $\psi_1$  v závislosti na  $\psi_2$ , ve které Lagrangeův multiplikátor  $\varepsilon_1$  představuje Hartree-Fockovu energii elektronu popsaného vlnovou funkcí  $\psi_1$ . Zde vystupující člen

$$W_H(r_1) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \quad (3.13)$$

se nazývá *Hartreeův lokální pravděpodobnostní potenciál*, jenž je vytvořen druhým elektronem a působí na první elektron v bodě  $r_1$ . Člen

$$W_F(r_1, r_2) \stackrel{\text{def}}{=} -\psi_2^*(r_2) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_2(r_1)$$

nazýváme *Fockův nelokální výměnný potenciál* mezi oběma elektrony.

Analogicky odvodíme Hartree-Fockovu rovnici pro  $\psi_2$  v závislosti na  $\psi_1$  odpovídající Hartree-Fockově energii  $\varepsilon_2$ . Její tvar je

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_2^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_2^2 \right) \psi_2(r_2) + \psi_2(r_2) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 |\psi_1(r_1)|^2 dr_1 \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\psi_1^*(r_1) \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 \psi_1(r_2) \right) \psi_2(r_1) dr_1 - \varepsilon_2 \psi_2(r_2) = 0 \end{aligned}$$

neboli

$$\begin{aligned} & \hat{H}_{r_2} \psi_2(r_2) + \psi_2(r_2) \int_{-\infty}^{\infty} \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |\psi_1(r_1)|^2 dr_1 \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\psi_1^*(r_1) \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} \psi_1(r_2) \right) \psi_2(r_1) dr_1 - \varepsilon_2 \psi_2(r_2) = 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

### 3.2 Řešení Hartree-Fockových rovnic

Jak už jsme zmínili výše, antisymetrická vlnová funkce dvou nerozlišitelných elektronů v kvantových stavech 1 a 2 v místech  $r_1$  a  $r_2$  je popsána rovnicí (3.1), tj.

$$\Psi_{1,2}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_2(r_1)\psi_1(r_2) \right).$$

Čísly 1, 2 jsou označeny kvantové stavy elektronů, přičemž stav elektronu určují (v našem případě) dvě kvantová čísla, a to oscilátorové kvantové číslo  $n \in \mathbb{N}_0$  a spinové kvantové číslo  $s \in \{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\}$ , které představuje projekci spinu elektronu do daného směru, jejíž hodnota je buď  $-\frac{1}{2}\hbar$  nebo  $\frac{1}{2}\hbar$ . Vlnové funkce potom budou ve tvaru

$$\begin{aligned} \psi_1(r_1) &= \psi_{n_1, s_1}(r_1) = u_{n_1}(r_1)\chi_{s_1}^{r_1} \\ \psi_2(r_2) &= \psi_{n_2, s_2}(r_2) = u_{n_2}(r_2)\chi_{s_2}^{r_2}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

kde  $u$  je prostorová část vlnové funkce  $\psi$ , tedy část závisující na poloze v prostoru, zatímco  $\chi$  je spinová část vlnové funkce  $\psi$ . Dosadme do Hartree-Fockovy rovnice (3.11) vlnové funkce  $\psi$  ve tvaru (3.15):

$$\begin{aligned} &\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 + \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(r_2)\chi_{s_2}^{r_2*} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 u_{n_2}(r_2)\chi_{s_2}^{r_2} dr_2 \right) u_{n_1}(r_1)\chi_{s_1}^{r_1} \\ &- \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(r_2)\chi_{s_2}^{r_2*} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 u_{n_2}(r_1)\chi_{s_2}^{r_1} u_{n_1}(r_2)\chi_{s_1}^{r_2} dr_2 \\ &- \varepsilon_1 u_{n_1}(r_1)\chi_{s_1}^{r_1} = 0. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Pro spinové části  $\chi$  vztahující se k prostorovým částem ve stejném bodě platí relace ortonormality

$$(\chi_{s_1}^{r_1*}, \chi_{s_2}^{r_2}) = \delta_{s_1, s_2}, \quad (3.17)$$

tj. můžeme psát

$$\chi_{+\frac{1}{2}}^r = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}}^r = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Hartreeův potenciál  $W_H$  (3.13) můžeme s využitím vztahu (3.17) upravit následovně:

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(r_2)\chi_{s_2}^{r_2*} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 u_{n_2}(r_2)\chi_{s_2}^{r_2} dr_2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 |u_{n_2}(r_2)|^2 |\chi_{s_2}^{r_2}|^2 dr_2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 |u_{n_2}(r_2)|^2 dr_2, \end{aligned} \quad (3.19)$$

ve výměnném integrálu

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(r_2) \chi_{s_2}^{r_2*} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 u_{n_2}(r_1) \chi_{s_2}^{r_1} u_{n_1}(r_2) \chi_{s_1}^{r_2} dr_2$$

však spinové části  $\chi_{s_2}$ ,  $\chi_{s_2}^*$  náležejí k prostorovým částem, které závisejí na *různých* bodech prostoru. Tento integrál však můžeme napsat v následujícím tvaru:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(r_2) \chi_{s_2}^{r_2*} u_{n_1}(r_2) \chi_{s_1}^{r_2} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 u_{n_2}(r_1) \chi_{s_2}^{r_1} dr_2 \\ & = \delta_{s_1, s_2} \chi_{s_2}^{r_1} \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(r_2) u_{n_1}(r_2) \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 u_{n_2}(r_1) dr_2, \end{aligned} \quad (3.20)$$

kde podle (3.17) platí

$$(\chi_{s_2}^{r_2*}, \chi_{s_1}^{r_2}) = \delta_{s_1, s_2}.$$

S uvážením vztahu

$$\delta_{s_1, s_2} \chi_{s_2} = \delta_{s_1, s_2} \chi_{s_1}$$

dosadíme výsledky (3.19) a (3.20) do Hartree-Fockovy rovnice ve tvaru (3.16), čímž získáme

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 |u_{n_2}(r_2)|^2 dr_2 \right) u_{n_1}(r_1) \chi_{s_1}^{r_1} \\ & - \delta_{s_1, s_2} \chi_{s_1}^{r_1} \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(r_2) u_{n_1}(r_2) \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 u_{n_2}(r_1) dr_2 \\ & - \varepsilon_1 u_{n_1}(r_1) \chi_{s_1}^{r_1} = 0. \end{aligned} \quad (3.21)$$

V našem případě, kdy uvažujeme základní stav systému dvou oscilátorů, tj. oscilátorová kvantová čísla nabývají hodnot  $n_1 = 0$ ,  $n_2 = 0$ , musejí spiny mít podle Pauliho vylučovacího principu opačnou orientaci. Zvolme  $s_1 = +\frac{1}{2}$ ,  $s_2 = -\frac{1}{2}$ , tj.  $\delta_{s_1, s_2} = 0$ . Po dosazení kvantových čísel a dosazení za  $\chi_{+\frac{1}{2}}$  podle (3.18) získáme první Hartree-Fockovu rovnici pro základní stav uvažovaných oscilátorů

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 |u_0(r_2)|^2 dr_2 \right) u_0(r_1) = \varepsilon_1 u_0(r_1) \quad (3.22)$$

a stejným postupem dostaneme druhou rovnici

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_2^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_2^2 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V(r_2 - r_1)^2 |u_0(r_1)|^2 dr_1 \right) u_0(r_2) = \varepsilon_2 u_0(r_2). \quad (3.23)$$

Hartree-Fockovy rovnice jsou soustavou nelineárních integrodiferenciálních rovnic, které se zpravidla řeší numericky. V našem případě je však díky volbě interakce možné řešit tyto rovnice *analyticky*.

V integrálu

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V (r_2 - r_1)^2 |u_0(r_2)|^2 dr_2 = \frac{1}{2} V \int_{-\infty}^{\infty} r_2^2 |u_0(r_2)|^2 dr_2 - V r_1 \int_{-\infty}^{\infty} r_2 |u_0(r_2)|^2 dr_2 + \frac{1}{2} V r_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(r_2)|^2 dr_2$$

označme

$$\frac{1}{2} V \int_{-\infty}^{\infty} r_2^2 |u_0(r_2)|^2 dr_2 = K, \quad (3.24)$$

člen

$$V r_1 \int_{-\infty}^{\infty} r_2 |u_0(r_2)|^2 dr_2 = 0,$$

neboť se jedná o integrál z liché funkce. Pro prostorovou část vlnové funkce platí normovací podmínka

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u_0(r)|^2 dr = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(r)|^2 dr = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_2(r)|^2 dr = 1, \quad (3.25)$$

je tedy

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V (r_2 - r_1)^2 |u_0(r_2)|^2 dr_2 = \frac{1}{2} V r_1^2 + K$$

a dosazením do (3.22) po úpravě dostaneme

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_1^2 + \frac{1}{2} V r_1^2 \right) u_0(r_1) = (\varepsilon_1 - K) u_0(r_1).$$

Zavedením substituce

$$\Omega' = \omega \sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}}$$

získáme standardní rovnici pro harmonický oscilátor v základním stavu

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{1}{2} m \Omega'^2 r_1^2 \right) u_0(r_1) = (\varepsilon_1 - K) u_0(r_1), \quad (3.26)$$

z čehož plyne, že

$$\varepsilon_1 - K = \frac{1}{2} \hbar \Omega', \quad (3.27)$$

neboť to je energie oscilátoru v základním stavu, tj. minimální energie (viz (2.7)). Prostorová část  $u_0$  vlnové funkce  $\psi$ , tj. řešení diferenciální rovnice (3.26) druhého řádu s nekonstantními koeficienty, má tvar

$$u_0(r_1) = \left(\frac{m\Omega'}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\Omega'}{2\hbar}r_1^2}. \quad (3.28)$$

Když už známe  $u_0$ , můžeme metodou per partes a zavedením substituce dopočítat hodnotu konstanty  $K$  z (3.24):

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2}V \int_{-\infty}^{\infty} r_2^2 |u_0(r_2)|^2 dr_2 = \frac{1}{2}V \left(\frac{m\Omega'}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} r_2 r_2 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar}r_2^2} dr_2 \\ &= \frac{1}{2}V \left(\frac{m\Omega'}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \left( \lim_{\substack{c^- \rightarrow -\infty \\ c^+ \rightarrow \infty}} \left[ -r_2 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar}r_2^2} \frac{\hbar}{2m\Omega'} \right]_{c^-}^{c^+} + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar}r_2^2} \frac{\hbar}{2m\Omega'} dr_2 \right) \\ &= \frac{1}{2}V \left(\frac{m\Omega'}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar}r_2^2} \frac{\hbar}{2m\Omega'} dr_2. \end{aligned}$$

Položme  $x = \left(\frac{m\Omega'}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} r_2$ , potom  $dx = \left(\frac{m\Omega'}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} dr_2$  a

$$K = \frac{1}{2}V \left(\frac{m\Omega'}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\hbar}{2m\Omega'} \left(\frac{\hbar}{m\Omega'}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}V \frac{\hbar}{2m\Omega'},$$

protože

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

Nyní dosazením tohoto vztahu do (3.27) můžeme určit hodnotu Lagrangeova multiplikátoru  $\varepsilon_1$ , který představuje Hartree-Fockovu energii jednoho oscilátoru:

$$\varepsilon_1 - \frac{1}{2}V \frac{\hbar}{2m\Omega'} = \frac{1}{2}\hbar\Omega',$$

tedy

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2}\hbar\Omega' \left(1 + \frac{V}{2m\Omega'^2}\right). \quad (3.29)$$

Energii druhého oscilátoru  $\varepsilon_2$  vypočítáme stejným způsobem z druhé Hartree-Fockovy rovnice (3.23), která se od první rovnice (3.22) liší pouze záměnou proměnných  $r_1 \leftrightarrow r_2$  a neznámých  $\varepsilon_1 \leftrightarrow \varepsilon_2$ . Dostaneme tedy

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2.$$

Celkovou energií základního stavu studovaného systému v Hartree-Fockově aproximaci však není součet těchto dvou energií (neboť příspěvky odpovídající vzájemné interakci elektronů by byly započteny dvakrát).

Pro vlnovou funkci systému obou oscilátorů  $\Psi_0^{\text{HF}}$  v základním stavu při uvážení tvaru vlnové funkce  $\psi$  jako součinu prostorové a spinové části platí

$$\begin{aligned}\Psi_0^{\text{HF}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_2(r_1)\psi_1(r_2) \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( u_0(r_1)\chi_{s_1}^{r_1} u_0(r_2)\chi_{s_2}^{r_2} - u_0(r_1)\chi_{s_2}^{r_1} u_0(r_2)\chi_{s_1}^{r_2} \right) \\ &= u_0(r_1)u_0(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1}\chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1}\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2} \right).\end{aligned}\quad (3.30)$$

Energii základního stavu našeho systému dvou oscilátorů v Hartree-Fockově aproximaci vypočítáme jako střední hodnotu hamiltoniánu  $\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_0^{\text{HF}}}$ , tj.

$$E_0^{\text{HF}} = \langle \hat{H} \rangle_{\Psi_0^{\text{HF}}}.$$

Využijme výše uvedeného výpočtu střední hodnoty hamiltoniánu, tj. dosadíme do výsledku (3.7):

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_0^{\text{HF}}} &= \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(r_1)\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1*} \hat{H}_{r_1} u_0(r_1)\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} dr_1 \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(r_1)\chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1*} \hat{H}_{r_1} u_0(r_1)\chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} dr_1 \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(r_1)\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1*} u_0(r_1)\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \\ &\quad \cdot \hat{H}_{\text{int}(r_1,r_2)} u_0^*(r_2)\chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2*} u_0(r_2)\chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} dr_1 dr_2 \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(r_1)\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1*} u_0^*(r_2)\chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2*} \\ &\quad \cdot \hat{H}_{\text{int}(r_1,r_2)} u_0(r_2)\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2} u_0(r_1)\chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} dr_1 dr_2.\end{aligned}$$

Připomeňme, že pro spinové části  $\chi$  vztahující se k prostorovým částem ve stejném bodě platí relace ortonormality (3.17). Výraz pro střední hodnotu tedy můžeme upravit do následujícího tvaru:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_0^{\text{HF}}} &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(r_1)\hat{H}_{r_1} u_0(r_1) dr_1 \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(r_1)|^2 \hat{H}_{\text{int}(r_1,r_2)} |u_0(r_2)|^2 dr_1 dr_2.\end{aligned}\quad (3.31)$$

Abychom zjednodušili výpočet, využijeme Hartree-Fockových rovnic. Vynásobíme nyní obě strany první Hartree-Fockovy rovnice (3.22) prostorovou částí  $u_0^*(r_1)$  a zintegrujeme podle  $r_1$ , čímž dostaneme

$$\varepsilon_1 = \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(r_1) \hat{H}_{r_1} u_0(r_1) dr_1 + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(r_1)|^2 \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |u_0(r_2)|^2 dr_1 dr_2,$$

neboť podle normovací podmínky platí (3.25).

Stejně tak vynásobením druhé rovnice (3.23) prostorovou částí  $u_0^*(r_2)$  a zintegrováním podle  $r_2$  dostaneme předpis pro  $\varepsilon_2$

$$\varepsilon_2 = \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(r_2) \hat{H}_{r_2} u_0(r_2) dr_2 + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(r_2)|^2 \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |u_0(r_1)|^2 dr_1 dr_2.$$

Sečtením těchto dvou energií při přeznačení integračních proměnných v jednoduchém integrálu získáme

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(r_1) \hat{H}_{r_1} u_0(r_1) dr_1 \\ &\quad + 2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(r_1)|^2 \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |u_0(r_2)|^2 dr_1 dr_2. \end{aligned}$$

Porovnáním s (3.31) obdržíme vztah pro střední hodnotu hamiltoniánu

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_0^{\text{HF}}} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(r_1)|^2 \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |u_0(r_2)|^2 dr_1 dr_2. \quad (3.32)$$

Energie  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$  jsme už vypočetli (viz (3.29)), zbývá tedy dosadit za  $u_0$  podle (3.28) a dopočítat dvojný integrál, který vyjádříme jako součet tří integrálů  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ :

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(r_1)|^2 \hat{H}_{\text{int}(r_1, r_2)} |u_0(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \\ &= \frac{1}{2} V \left( \frac{m\Omega'}{\pi\hbar} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} V r_1^2 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_1^2} dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_2^2} dr_2 \\ &\quad - V \left( \frac{m\Omega'}{\pi\hbar} \right) \int_{-\infty}^{\infty} r_1 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_1^2} dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} r_2 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_2^2} dr_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} V \left( \frac{m\Omega'}{\pi\hbar} \right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_1^2} dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} r_2^2 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_2^2} dr_2 \stackrel{\text{def}}{=} I_1 + I_2 + I_3. \end{aligned}$$

Spočtíme jednotlivé integrály. V integrálu  $I_1$  použijeme stejný postup jako při řešení (3.24), je tedy

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{2} V \left( \frac{m\Omega'}{\pi\hbar} \right) \int_{-\infty}^{\infty} r_1^2 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_1^2} dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_2^2} dr_2 = \frac{1}{4} V \frac{\hbar}{m\Omega'}, \\ I_2 &= -V \left( \frac{m\Omega'}{\pi\hbar} \right) \int_{-\infty}^{\infty} r_1 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_1^2} dr_1 \int_{-\infty}^{\infty} r_2 e^{-\frac{m\Omega'}{\hbar} r_2^2} dr_2 = 0, \end{aligned}$$

neboť každý z integrálů je integrál z liché funkce. Přeznačením integračních proměnných získáme  $I_3 = I_1$ . Dosadíme do (3.32) a dopočítáme střední hodnotu hamiltoniánu:

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_0^{\text{HF}}} = E_0^{\text{HF}} = \hbar\Omega' \left( 1 + \frac{V}{2m\Omega'^2} \right) - \frac{1}{2}V \frac{\hbar}{m\Omega'} = \hbar\Omega' = \hbar\omega \sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}},$$

což je hledaná energie základního stavu systému dvou oscilátorů v Hartree-Fockově aproximaci.

Správnost tohoto výsledku můžeme ověřit přímým výpočtem střední hodnoty hamiltoniánu. S využitím vztahů (3.28) a (3.30) dostaneme

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_{\Psi_0^{\text{HF}}} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0^{\text{HF}*}(r_1, r_2) \hat{H} \Psi_0^{\text{HF}}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ &= \left( \frac{m\Omega'}{\pi\hbar} \right) \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\Omega'}{2\hbar}r_1^2} e^{-\frac{m\Omega'}{2\hbar}r_2^2} \left( \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1*} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2*} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1*} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2*} \right) \\ &\quad \cdot \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r_2^2 + \frac{1}{2}V(r_1 - r_2)^2 \right) \\ &\quad \left( e^{-\frac{m\Omega'}{2\hbar}r_1^2} e^{-\frac{m\Omega'}{2\hbar}r_2^2} \left( \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2} \right) \right) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (3.33)$$

a vzhledem k ortonormalitě spinových částí  $\chi$  vztahujících se k prostorovým částem ve stejném bodě platí

$$\left( \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1*} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2*} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1*} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2*} \right) \left( \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2} \right) = \left| \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2} \right|^2 = 2. \quad (3.34)$$

Dosazením vztahu (3.18) do integrálu (3.33) a následným výpočtem získáme totožný výsledek pro střední hodnotu hamiltoniánu.

Vypočítejme překrytí  $P(V)$ , tj. míru shody exaktní a Hartree-Fockovy vlnové funkce základního stavu našeho systému:

$$P(V) = |(\Psi_0^{\text{exact}}, \Psi_0^{\text{HF}})|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\Psi_0^{\text{exact}}(r_1, r_2))^* \Psi_0^{\text{HF}}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \right|^2. \quad (3.35)$$

S využitím transformace souřadnic podle (2.10) a (2.11) a s uvážením faktu, že jakobián této transformace je roven jedné, vypočteme integrál na pravé



straně (3.35):

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\Psi_0^{\text{exact}}(r_1, r_2))^* \Psi_0^{\text{HF}}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega\Omega)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m}{2\hbar}(\Omega R^2 + \omega r^2)} \left(\frac{m\Omega'}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m\Omega'}{2\hbar}(r^2 + R^2)} \\
&\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2}\right) dr dR \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2}\right) \frac{m}{\pi\hbar} (\Omega')^{\frac{1}{2}} (\omega\Omega)^{\frac{1}{4}} \\
&\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2\hbar}(\Omega' + \omega)r^2} dr \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2\hbar}(\Omega' + \Omega)R^2} dR.
\end{aligned}$$

Substitucí  $x = \sqrt{\frac{m}{2\hbar}(\Omega' + \omega)}r$  a  $y = \sqrt{\frac{m}{2\hbar}(\Omega' + \Omega)}R$  získáme

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2}\right) \frac{m}{\pi\hbar} (\Omega')^{\frac{1}{2}} (\omega\Omega)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{2\hbar}{m(\Omega' + \omega)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \\
&\quad \cdot \sqrt{\frac{2\hbar}{m(\Omega' + \Omega)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \\
&= \frac{2 \left( \left(1 + \frac{V}{m\omega^2}\right) \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2}\right)}{\sqrt{2} \left( \left(\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}} + 1\right) \left(\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}} + \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}\right) \right)^{\frac{1}{2}}}
\end{aligned}$$

a s uvážením vztahu (3.34) obdržíme vztah pro překrytí exaktní a Hartree-Fockovy vlnové funkce základního stavu systému dvou interagujících lineárních harmonických kvantových oscilátorů

$$\begin{aligned}
P(V) &= \left| \frac{2 \left( \left(1 + \frac{V}{m\omega^2}\right) \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2}\right)}{\sqrt{2} \left( \left(\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}} + 1\right) \left(\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}} + \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}\right) \right)^{\frac{1}{2}}} \right|^2 \\
&= \frac{4 \cdot \sqrt{\left(1 + \frac{V}{m\omega^2}\right) \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}}{\left(\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}} + 1\right) \left(\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}} + \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}\right)}.
\end{aligned}$$

# Kapitola 4

## Výsledky

Na závěr shrneme hlavní výsledky celé práce.

Vlnová funkce  $\psi_0$  základního stavu jednoho lineárního kvantového harmonického oscilátoru je

$$\psi_0(r) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}r^2},$$

jeho energie je rovna minimální energii

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega.$$

Exaktním řešením stacionární Schrödingerovy rovnice pomocí transformace souřadnic jsme získali tyto výsledky: Vlnová funkce základního stavu systému dvou interagujících lineárních harmonických kvantových oscilátorů (elektronů), jejichž interakce je popsána členem  $\hat{H}_{\text{int}}$  zvoleným ve tvaru

$$\hat{H}_{\text{int}}(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{2}V(r_1 - r_2)^2\psi(r_1, r_2),$$

je

$$\Psi_0^{\text{exact}}(r, R) = \left(\frac{m}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega\Omega)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m}{2\hbar}(\Omega R^2 + \omega r^2)}$$

a příslušná exaktní minimální energie má tvar

$$E_0^{\text{exact}} = \frac{1}{2}\hbar\omega \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}\right).$$

Vlnová funkce uvedeného systému v Hartree-Fockově aproximaci, již jsme získali řešením Hartree-Fockových rovnic sestavených na základě variačního počtu, má tvar

$$\Psi_0^{\text{HF}} = \left(\frac{m\Omega'}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m\Omega'}{2\hbar}(r_1^2 + r_2^2)} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_2} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{r_1} \chi_{+\frac{1}{2}}^{r_2}\right).$$

Energii základního stavu tohoto systému v Hartree-Fockově aproximaci jsme vypočítali jako střední hodnotu hamiltoniánu  $\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_0^{\text{HF}}}$ , tj.

$$E_0^{\text{HF}} = \hbar\omega \sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}}.$$

Na Obrázku 4.1 je znázorněna exaktní energie  $E_0^{\text{exact}}$  systému dvou interagujících oscilátorů a jeho energie v Hartree-Fockově aproximaci  $E_0^{\text{HF}}$  v závislosti na hodnotě interakčního koeficientu  $V$ . Pro  $V = 0$  je minimální energie  $E_0^{\text{exact}}$  tohoto systému rovna součtu minimálních energií jednotlivých oscilátorů (2.7) a je rovna minimální energii v Hartree-Fockově aproximaci  $E_0^{\text{HF}}$  pro  $V = 0$ , je tedy

$$E_0^{\text{exact}}|_{V=0} = \hbar\omega = E_0^{\text{HF}}|_{V=0}.$$

Energie roste s rostoucím interakčním koeficientem  $V$ . Očividně jsou hodnoty  $E_0^{\text{HF}}$  větší nebo rovny exaktní energii  $E_0^{\text{exact}}$ , což vyplývá z principu variačního počtu.

Relativní chyba  $\sigma(V)$  energie v Hartree-Fockově aproximaci je

$$\sigma(V) = \left| 1 - \frac{E_0^{\text{exact}}}{E_0^{\text{HF}}} \right| = 1 - \frac{\frac{1}{2}\hbar\omega \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}} \right)}{\hbar\omega \sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}}} = 1 - \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}}{2\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}}}$$

(viz Obrázek 4.3). Ze vztahu pro  $\sigma(V)$  plyne, že pro interakční koeficient  $V$  roven nule je  $\sigma(V) = 0$ , tedy  $E_0^{\text{HF}} = E_0^{\text{exact}}$ , a s rostoucím interakčním koeficientem  $V$  se relativní chyba zvětšuje.

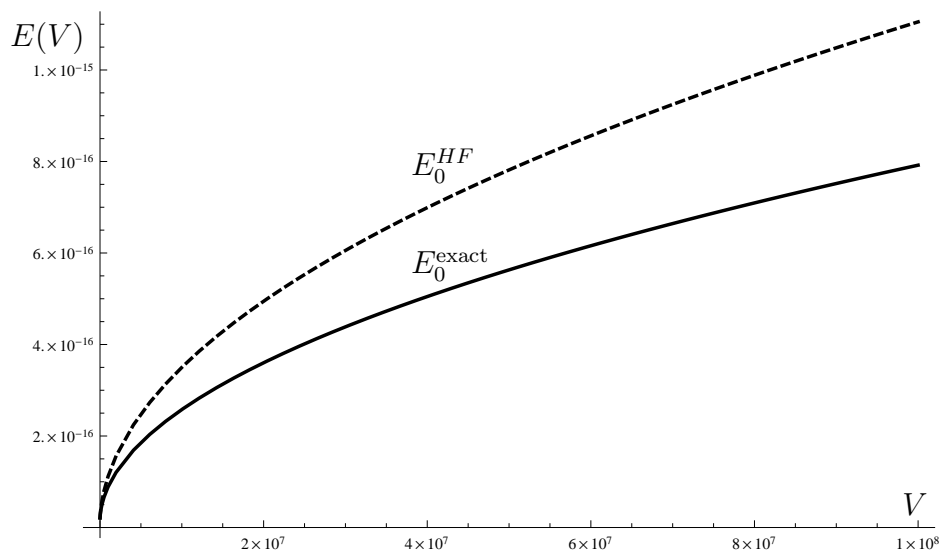
Graf překrytí  $P(V)$  exaktní vlnové funkce  $\Psi_0^{\text{exact}}$  a vlnové funkce v Hartree-Fockově aproximaci  $\Psi_0^{\text{HF}}$

$$P(V) = |(\Psi_0^{\text{exact}}, \Psi_0^{\text{HF}})|^2 = \frac{4 \cdot \sqrt{\left(1 + \frac{V}{m\omega^2}\right)} \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}}{\left(\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}} + 1\right) \left(\sqrt{1 + \frac{V}{m\omega^2}} + \sqrt{1 + \frac{2V}{m\omega^2}}\right)}$$

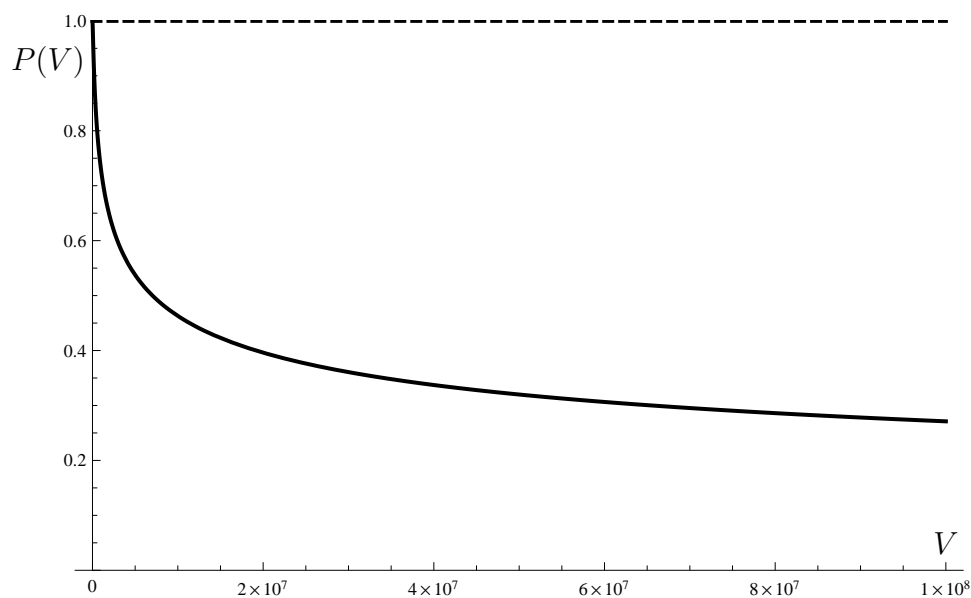
je znázorněn na Obrázku 4.2. Pro  $V = 0$  je  $P(V) = 1$ , tedy pro nulový interakční koeficient  $V$  dostáváme

$$\Psi_0^{\text{exact}}|_{V=0} = \Psi_0^{\text{HF}}|_{V=0}.$$

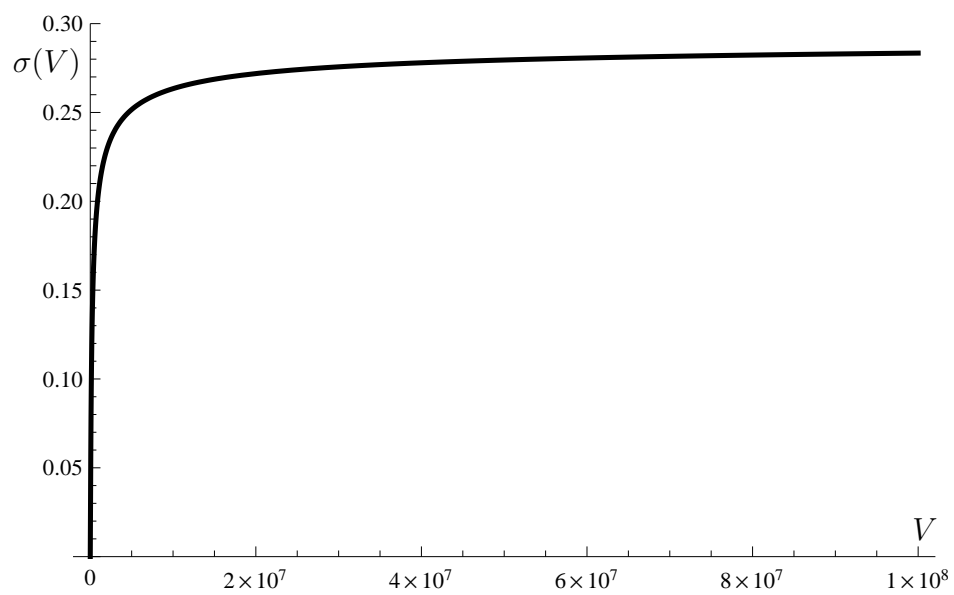
S rostoucím  $V$  překrytí klesá, tedy s rostoucím  $V$  se míra shody exaktní a Hartree-Fockovy vlnové funkce základního stavu zmenšuje.



Obrázek 4.1: Exaktní energie  $E_0^{\text{exact}}$  (plnou čarou), energie v Hartree-Fockově aproximaci  $E_0^{\text{HF}}$  (čárkovanou čarou).



Obrázek 4.2: Překrytí  $P(V)$  exaktní a Hartree-Fockovy vlnové funkce základního stavu.

Obrázek 4.3: Relativní chyba  $\sigma(V)$  energie v Hartree-Fockově aproximaci.

# Závěr

Díky volbě vhodné interakce mezi dvěma lineárními harmonickými kvantovými oscilátory v základním stavu jsme vyřešili stacionární Schrödingrovu rovnici, tj. našli jsme vlnovou funkci základního stavu našeho systému a jí příslušející minimální energii. S využitím variačního počtu jsme sestavili Hartree-Fockovy rovnice pro náš speciální případ, dostali jsme vázanou soustavu dvou nelineárních integrodiferenciálních rovnic. Určili jsme přibližnou energii a vlnovou funkci základního stavu v Hartree-Fockově aproximaci řešením těchto rovnic. Hartree-Fockovy rovnice se zpravidla řeší numericky, ale díky volbě interakce bylo možné vyřešit je analyticky. Vypočítali jsme a graficky jsme znázornili překrytí exaktní a Hartree-Fockovy vlnové funkce, kde je patrné, že pro náš případ je Hartree-Fockova aproximace dostatečně přesná, obzvláště pro malé interakční koeficienty. Podobně je i z grafického znázornění exaktní energie a energie v Hartree-Fockově aproximaci patrná závislost rozdílu  $E_0^{\text{exact}}$  a  $E_0^{\text{HF}}$  na hodnotách interakčního koeficientu.

Hartree-Fockova metoda, využívající selfkonzistentního pole generovaného interagujícími fermiony, se obecně používá k přibližnému řešení Schrödingrovovy rovnice pro systém interagujících fermionů. Používá se ale také pro systémy interagujících bosonů. Tato metoda byla pro střední pole vytvořené interagujícími fermiony později také zobecněna na systémy korelovaných fermionových párů, které vykazují aproximativní bosonové chování a hrají důležitou roli ve fyzice atomových jader (viz [6]).

# Literatura

- [1] Bílek, Oldřich; Kapsa, Vojtěch: Kvantová mechanika pro učitele, MFF UK, Praha, 2003
- [2] Drábek, Pavel; Kufner, Alois: Funkcionální analýza, ZČU, Plzeň, 1994
- [3] Drábek, Pavel; Kufner, Alois: Úvod do funkcionální analýzy, ZČU, Plzeň, 1993
- [4] Formánek, Jiří: Úvod do kvantové teorie, Academia, Praha, 2004
- [5] Heisenberg, Werner: The Physical Principles of the Quantum Theory, Dover Publications, Inc., New York, 1949
- [6] Kuchta, Radomír: Electron Scattering from  $^{20}\text{Ne}$  and  $^{24}\text{Mg}$  in a Microscopic Boson Model, Nuclear Physics A483 (1988), 92–108
- [7] Schiff, Leonard I.: Quantum Mechanics, McGraw-Hill International Editions, 1955
- [8] Skála, Lubomír: Úvod do kvantové mechaniky, Academia, Praha, 2005
- [9] <http://quantummechanics.ucsd.edu/>
- [10] <http://www.chem.unifr.ch/cd/lectures/files/module2.pdf>
- [11] [en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org)