

فصل ۲

معادله‌ی شرودینگر بس‌ذره‌ای

در این فصل بحث خود را از مفاهیم پایه‌ی مکانیک کوانتومی آغاز می‌کنیم و از حداقل پیش‌نیازهای لازم برای توسعه‌ی معادلات بنیادی نظریه‌ی کوانتومی مواد استفاده می‌کنیم. این فصل در واقع پلی است بین مکانیک کوانتومی تک‌ذره‌ی واقع در یک پتانسیل خارجی (مثل حل معادله‌ی شرودینگر برای اتم هیدروژن) و فرمول‌بندی لازم برای مطالعه‌ی یک سیستم برهم‌کنشی متشکل از تعداد زیادی الکترون و هسته، که آن را نظریه‌ی ساختار الکترونی^۱ نیز می‌نامیم.

برای این که درک بهتری از ایده‌های کلیدی نظریه‌ی کوانتومی مواد داشته باشیم، مباحث این فصل عمدتاً مبتنی بر بحث‌های اقناعی است تا استدلالی. اثبات‌ها و استدلال‌های دقیق‌تر در پیوست‌های A و B گنجانده شده‌اند.

۱-۲ برهم‌کنش کولنی

برای درک خواص مواد در مقیاس اتمی، نقطه‌ی آغازین، پذیرش این نکته است که مواد مجموعه‌ی پیچیده‌ای از الکترون‌ها و هسته‌ها هستند. بر این اساس بد نیست معادله‌ی نمادین زیر را به خاطر بسپاریم:

$$\text{مواد} = \text{الکترون‌ها} + \text{هسته‌ها}$$

ذرات تشکیل دهنده‌ی مواد، در تعادل ظریفی با یکدیگر قرار دارند. از یک سو، بین الکترون‌ها و نیز بین هسته‌ها دافعه‌ی کولنی و از سوی دیگر بین الکترون‌ها و هسته‌ها جاذبه‌ی کولنی وجود دارد. این نیروهای دافعه و جاذبه، تعادل مزبور را ایجاد کرده است. انرژی برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین دو الکترون با فاصله‌ی

^۱electronic structure theory

d_{ee} از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$E_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ee}} \quad (۱-۲)$$

e بار الکترون است و ϵ_0 ضریب گذردهی خلأ است. انرژی برهم‌کنش دافعه‌ی بین هسته‌های با عدد اتمی Z و فاصله‌ی d_{nn} برابر است با:

$$E_{nn} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{nn}} \quad (۲-۲)$$

هم‌چنین انرژی جاذبه‌ی بین الکترون‌ها و هسته‌ها با فاصله‌ی d_{en} برابر است با:

$$E_{en} = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{en}} \quad (۳-۲)$$

علامت منفی بیان‌گر جاذبه بودن برهم‌کنش است. برهم‌کنش‌های بیان شده در معادلات (۱-۲) تا (۳-۲) اساس نظریه‌ی کوانتومی مواد را تشکیل می‌دهند. این روابط در سراسر این کتاب دیده خواهد شد.

۲-۲ معادله‌ی شرودینگر بس‌ذره‌ای

از کتاب‌های درسی مکانیک کوانتومی [Merzbacher, 1998] یاد گرفته‌ایم که برای درک رفتار کوانتومی ذرات باید با حل معادله‌ی شرودینگر، تابع موج $\psi(\mathbf{r})$ آن‌ها را در هر نقطه از ناحیه‌ی مورد نظر از فضا، $\mathbf{r} = x\hat{u}_x + y\hat{u}_y + z\hat{u}_z$ ، تعیین کنیم [Schrödinger, 1926]. بردارهای یکه \hat{u}_x ، \hat{u}_y ، \hat{u}_z در راستای محورهای مختصات هستند. اگر بحث خود را به حالت‌های الکترونی ایستا محدود کنیم، آن‌گاه باید معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر را حل کنیم. (معادله‌ی وابسته به زمان شرودینگر را در فصل ۱۰ بررسی می‌کنیم). معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر دارای شکل نمادین زیر است:

$$\psi = E\psi \quad (\text{انرژی جنبشی} + \text{انرژی پتانسیل}) \quad (۴-۲)$$

که در آن E ویژه مقدار حالت‌های پایایی است که با تابع موج ψ توصیف می‌شود. احتمال یافتن ذره در نقطه‌ی \mathbf{r} برابر است با $|\psi(\mathbf{r})|^2$. برای یک الکترون که تحت انرژی پتانسی $V(\mathbf{r})$ قرار دارد، معادله‌ی (۴-۲) به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (۵-۲)$$

که در آن m_e جرم الکترون است. عملگر کوانتومی تکانه به شکل زیر است:

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla, \quad \nabla \equiv \hat{u}_x \frac{\partial}{\partial x} + \hat{u}_y \frac{\partial}{\partial y} + \hat{u}_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (۶-۲)$$

$\hbar = h/2\pi$ ثابت پلانک تقسیم بر 2π است. فرض کنید ψ_0 پاسخ معادله‌ی (۲-۵) برای پایین‌ترین انرژی باشد. در حالت تعادل، سیستم در پایین‌ترین حالت انرژی خود است. یعنی الکترون دقیقاً ψ_0 را اشغال می‌کند. بنابر این توزیع الکترون در حالت تعادل با $|\psi_0(\mathbf{r})|^2$ تعیین می‌شود. تا این‌جا هیچ نکته‌ی جدیدی نسبت به مکانیک کوانتومی مقدماتی نگفته‌ایم.

حال فرض کنید به این سیستم، یک الکترون اضافه کنیم. می‌خواهیم توزیع بار را برای این سیستم جدید پیدا کنیم. اصل طرد پائولی بیان می‌کند که می‌توان الکترون دوم را در ویژه حالت ψ_0 جا داد به شرط این که اسپین الکترون‌ها مخالف هم باشد. (این موضوع در فصل ۱۱ که در باره‌ی اسپین الکترون بحث می‌کنیم، روشن‌تر خواهد شد.) در این سیستم دو ذره‌ای توزیع بار الکترونی برابر با $2|\psi_0|^2$ خواهد بود. در واقع $|\psi_0|^2$ را با مقدار اولیه جمع کرده‌ایم. با توجه به رابطه‌ی (۲-۱) می‌دانیم که الکترون‌ها هم‌دیگر را دفع می‌کنند و به نظر می‌رسد که برهم‌کنش دافعه باعث می‌شود که هم شکل ψ_0 و هم پتانسیل V در معادله‌ی (۲-۵) تغییر کند. بنابر این نخستین رهیافت کوانتومی ما در توصیف سیستم دو الکترونی خیلی دقیق نیست.

برای این که نظریه‌ی مواد را به شکل مفید و معقولی توسعه بدهیم باید بتوانیم سیستم‌های بس‌الکترونی و بس‌هسته‌ای را به درستی توصیف کنیم. و برای این کار لازم است نقطه‌ی شروع خود، یعنی معادله‌ی (۲-۴) را کمی اصلاح کنیم.

وقتی در مورد سیستم‌های بس‌الکترونی و بس‌هسته‌ای صحبت می‌کنیم لازم است تابع موج بس‌ذره‌ای Ψ را معرفی کنیم. این تابع وابسته به موقعیت الکترون‌ها و هسته‌هاست. برای سیستمی متشکل از N الکترون با مکان‌های $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ و M هسته با مکان‌های $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ می‌توان نوشت:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (۷-۲)$$

همان‌طور که $|\psi(\mathbf{r})|^2$ بیان‌گر احتمال یافتن یک الکترون در مکان \mathbf{r} است، می‌توان درک کرد که کمیت $|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)|^2$ نیز بیان‌گر احتمال یافتن «هم‌زمان» الکترون اول در \mathbf{r}_1 و الکترون دوم در \mathbf{r}_2 و الی آخر است. در بسیاری موارد آنچه برای ما جالب است، چگالی کلی بار الکترونی است. این تعریف مستقیم احتمال یافتن هر الکترون (بدون هیچ برچسبی) در مکان \mathbf{r} است که به شکل زیر به دست می‌آید. احتمال $P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r})$ این که الکترون ۱ در مکان \mathbf{r} باشد و الکترون‌های دیگر در هر جای دیگری باشند، در واقع یک ترکیب منطقی عطفی از همه‌ی حالت‌هایی است که $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ باشد و $\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ همه‌ی حجم ماده را جاروب کنند:

$$P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 \times d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1, d\mathbf{R}_2, \dots, d\mathbf{R}_M \quad (۸-۲)$$

احتمال یافتن الکترون در هر نقطه‌ی \mathbf{r} همان چگالی الکترون است:

$$n(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) + P(\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}) + \dots + P(\mathbf{r}_N = \mathbf{r}) \quad (۹-۲)$$

لازم به یادآوری است که در مکانیک کوانتومی، الکترون‌ها ذرات تمیزناپذیرند. بنابراین هرکدام از جملات طرف راست رابطه‌ی (۹-۲) با رابطه‌ی (۸-۲) به دست می‌آیند. بدین ترتیب رابطه‌ی (۹-۲) را به شکل فشرده‌تری می‌توان نوشت:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1, d\mathbf{R}_2, \dots, d\mathbf{R}_M \quad (۱۰-۲)$$

اگر تابع موج Ψ درون ماده بهنجار باشد،

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1, d\mathbf{R}_2, \dots, d\mathbf{R}_M = 1 \quad (۱۱-۲)$$

آن‌گاه با ترکیب این معادله با معادله‌ی (۱۰-۲)، چنان که انتظار می‌رود، انتگرال چگالی الکترون روی تمام فضای حجم ماده، برابر است با تعداد الکترون‌ها:

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (۱۲-۲)$$

حال که تابع موج بس‌ذره‌ای را معرفی کردیم، می‌توانیم به معادله‌ی (۴-۲) برگردیم و در این معادله به سادگی به جای ψ ، Ψ را قرار دهیم:

$$\Psi = E_{tot} \Psi \quad (\text{انرژی جنبشی} + \text{انرژی پتانسیل}) \quad (۱۳-۲)$$

که در این‌جا E_{tot} معرف انرژی کل سیستم برای حالت کوانتومی است که با تابع موج بس‌ذره‌ای Ψ توصیف می‌شود. در معادله‌ی (۱۳-۲) لازم است که انرژی جنبشی را به شکل تک‌ذره‌ای بنویسیم (۵-۲) به جز این که در این‌جا باید N الکترون و M هسته را در نظر بگیریم:

$$\text{انرژی جنبشی} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (۱۴-۲)$$

M_1, M_2 و \dots جرم‌های هریک از هسته‌ها هستند. مشتقات در عملر لاپلاس ∇^2 نسبت به مختصات هر ذره گرفته می‌شود. مثلاً

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \quad (۱۵-۲)$$

برای نوشتن جمله‌ی مربوط به انرژی پتانسیل، می‌توانیم از معادلات (۱-۲) تا (۳-۲) با در نظر گرفتن همه‌ی جفت‌بارهای سیستم کمک بگیریم:

$$(ee \text{ انرژی پتانسیل})_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (۱۶-۲)$$

در این جا شاخص‌های i و j از ۱ تا N تغییر می‌کنند. حالت $i = j$ حالت کنار گذاشته شده است زیرا یک الکترون با خودش برهم‌کنشی ندارد. هم‌چنین ضریب $1/2$ به خاطر این است که هر جفت ذره فقط یک‌بار به حساب آید.

هم‌چنین دافعه‌ی کولنی بین جفت هسته‌ها برابر است با:

$$(nn \text{ انرژی پتانسیل})_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (۱۷-۲)$$

در این جا شاخص‌های I و J از ۱ تا M تغییر می‌کنند. Z_I عدد اتمی هسته‌ها را نشان می‌دهد. پتانسیل جاذبه‌ی بین الکترون‌ها و هسته‌ها نیز برابر است با:

$$(en \text{ انرژی پتانسیل})_{en} = - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} \quad (۱۸-۲)$$

i از ۱ تا N و I از ۱ تا M تغییر می‌کنند. حال با ترکیب معادلات (۲-۱۳) تا (۲-۱۸) می‌توانیم معادله‌ی شرودینگر بس ذره‌ای را بنویسیم:

$$\left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} \right] \quad (۱۹-۲)$$

شاخص‌های جمع i و j از ۱ تا N و شاخص‌های I و J از ۱ تا M تغییر می‌کنند. این قرارداد را در سراسر این کتاب به کار می‌بریم (مگر در جایی که به صراحت خلاف آن بیان شود).

معمولاً معادله‌ی (۲-۱۹) تمام چیزی است که لازم است برای مطالعه‌ی رفتار مواد در حالت تعادل بدانیم. اگر بخواهیم دقیق‌تر باشیم، لازم است بستگی زمانی، برهم‌کنش با میدان الکترومغناطیس خارجی و برخی تصحیحات نسبتی را نیز وارد کنیم. در فصل‌های ۱۰ و ۱۱ به این موارد می‌پردازیم.

اگر می‌توانستیم معادله‌ی (۲-۱۹) را حل کنیم و ویژه‌مقادیر مربوط به کم‌ترین انرژی (که به آن حالت پایه‌ی سیستم می‌گوییم) را به دست آوریم، آن‌گاه می‌توانستیم بسیاری از خواص مواد را (در حالت

پایدار) پیدا کنیم. خواصی از قبیل الاستیکی، آنتالپی تشکیل سیستم، خواص گرمایی و دیاگرام‌های فازی. مشکل این‌جاست که حل معادله‌ی (۲-۱۹) حتی برای ساده‌ترین سیستم‌ها (مثلاً مولکول‌های ساده) بسیار چالش‌برانگیز و در بیشتر موارد عملاً غیر ممکن است. می‌توانیم یک برآورد کلی از سختی کار داشته باشیم. یک روش ممکن برای حل معادله‌ی دیفرانسیل (۲-۱۹) گسسته کردن (مش‌بندی) فضا به مجموعه‌ای از نقاط و تبدیل مسئله با روش تفاضل محدود به یک سیستم خطی است. (این روش در پیوست C بحث شده است.) فرض کنید می‌خواهیم الکترون‌ها و هسته‌های یاخته‌ی بسیط یک بلور، مثلاً نیم‌رسانایی مثل سیلیکون، را توصیف کنیم. حجم یاخته‌ی بسیط سیلیکون، در ساختار الماسی، برابر است با $a^3/4$ که $a = 5.43 \text{ \AA}$. یک مش‌بندی مناسب یاخته‌ی بسیط می‌تواند $\Delta x \sim 0.1 \text{ \AA}$ باشد. چنین مش‌بندی‌ای شامل $N_p = (a^3/4)/(\Delta x)^3 \sim 40,000$ نقطه خواهد بود. در یاخته‌ی بسیط دو اتم سیلیکون وجود دارد (پایه، دو اتمی است). هر اتم دارای چهار الکترون ظرفیت است. بنابراین با احتساب دو هسته تعداد ذرات در یاخته برابر با $N + M = 10$ است. بنابر این تعداد کل حالت‌های کوانتومی $\Psi_{S_i}(r_1, \dots, r_8; R_1, R_2)$ لازم برابر است با: $N_p^{N+M} \sim 10^{46}$ عدد مختلط. واضح است که محاسبات مربوط به ماتریس‌های با این ابعاد، غیر ممکن است. در حالت کلی، پیچیدگی حل معادله‌ی ۲-۱۹ به شکل نمایی با ابعاد سیستم افزایش می‌یابد. این مشکل را «دیواره‌ی نمایی» در حل معادله‌ی بس‌ذره‌ای شرودینگر می‌نامند. در قرن اخیر بسیاری از پژوهشگران تلاش‌های گسترده‌ای برای دور زدن این دیواره‌ی نمایی انجام داده‌اند. در نتیجه‌ی این تلاش‌ها، امروزه، تقریب‌های جالب توجهی با درجات مختلفی از پیچیدگی و دقت، برای معادله‌ی ۲-۹ وجود دارد که امکان مطالعه‌ی مواد را در ابعاد اتمی فراهم کرده است.

در بخش‌های بعدی خواهیم دید که بیشتر مشکلات ما در مطالعه‌ی مواد، که با معادله‌ی شرودینگر بس‌ذره‌ای آغاز می‌شود، ناشی از دفعه‌ی کولنی بین الکترون‌ها، معادله‌ی ۲-۱، است.

۳-۲ یکاهای اتمی

در ادامه تلاش می‌کنیم معادله‌ی ۲-۱۹ را ساده‌تر بنویسیم تا درک بهتری از آن داشته باشیم. قبل از آن بد نیست اندکی در مورد یکاهای اندازه‌گیری صحبت کنیم.

در معادله‌ی ۲-۱۹ تنها کمیتی که باید از طریق آزمایش حساب شوند، ثابت پلانک \hbar ، جرم الکترون m_e ، جرم هسته‌ها M_I ، بار الکترون e و ضریب گذردهی خلأ ϵ_0 است. جرم هسته‌های عناصر را که می‌دانیم: از مرتبه‌ی یک برابر جرم پروتون (برای هسته‌ی هیدروژن (H)) تا 263.3 برابر جرم پروتون (برای هسته‌ی $^{236.3}U$). بر اساس مؤسسه‌ی ملی استانداردها و پایگاه داده‌های تکنولوژی ایالات متحده

(<http://physics.nist.gov/cuu>) داده‌های زیر را می‌توانیم استخراج کنیم:

$$\hbar = 1.05457163 \times 10^{-34} \text{J.s,}$$

$$m_e = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{kg,}$$

$$m_p = 1.67262164 \times 10^{-27} \text{kg,}$$

$$e = 1.60217649 \times 10^{-19} \text{C,}$$

$$\epsilon_0 = 8.85418782 \times 10^{-12} \text{F/m.}$$

همه‌ی این مقادیر، کمیت‌های بنیادی فیزیک هستند و هیچ ربطی به ماده‌ی مورد بررسی ندارد. از آن‌جا که در معادله‌ی (۱۹-۲) هیچ پارامتر تجربی وجود ندارد که با اندازه‌گیری، تخمین و یا با برازش داده‌ها به دست آید، بررسی خواص مواد با معادله‌ی (۱۹-۲) را «رهیافت اصول اولیه^۲» می‌نامیم.

در مواجهه با معادلاتی مثل (۱۹-۲) لازم است درکی از مرتبه‌ی مقادیر انرژی که در معادله ظاهر می‌شوند داشته باشیم. ساده‌ترین سیستمی از الکترون‌ها و هسته‌ها که بتوان تصور کرد، اتم هیدروژن است. شعاع میانگین اربیتال اتم هیدروژن در حالت پایه $a_0 \simeq 0.529 \text{\AA}$ است. با استفاده از این مقدار و نیز معادله‌ی (۳-۲) می‌توانیم میانگین انرژی کولنی زوج الکترون-پروتون را محاسبه کنیم. مقدار این انرژی (البته قدر مطلق آن) برابر است با:

$$E_{\text{Ha}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (۲۰-۲)$$

که منظور از E_{Ha} ، هارتری^۳ است. انرژی کولنی بین یک زوج پروتون یا یک زوج الکترون با فاصله‌ی مشابه نیز E_{Ha} است. بنابر این می‌توانیم حدس بزنیم که مقدار نوعی انرژی‌های پتانسیل در معادله‌ی (۱۹-۲) از مرتبه‌ی E_{Ha} است.

با یک بحث نیمه کلاسیک می‌توانیم مقدار انرژی جنبشی در معادله‌ی (۱۹-۲) را تخمین بزنیم. در مدل بوهر اتم هیدروژن (۱۹۱۳) می‌دانیم که مدارهای الکترون کوانتیده هستند به طوری که تکانه‌ی زاویه‌ای در حالت پایه، برابر است با

$$m_e v a_0 = \hbar, \quad (۲۱-۲)$$

که در آن v سرعت الکترون است. از سوی دیگر نیروی جانب مرکز با نیروی جاذبه‌ی هسته برابر است:

$$m_e \frac{v^2}{a_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \quad (۲۲-۲)$$

^۲first-principles approach

^۳Hartree

با ترکیب معادلات (۲-۲۰) تا (۲-۲۲) نتیجه می‌گیریم:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2},$$

و

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} E_{\text{Ha}}.$$

در معادله‌ی آخر می‌بینیم که انرژی جنبشی نیز از مرتبه‌ی E_{Ha} است. با این تخمین ساده، به نظر می‌رسد که می‌توانیم E_{Ha} را به عنوان یکای طبیعی برای مقادیر انرژی که در معادله‌ی (۲-۱۹) ظاهر می‌شوند، در نظر بگیریم. بدین ترتیب مناسب‌تر است که هر یک از جملات معادله‌ی (۲-۱۹) را به این مقدار تقسیم کنیم:

$$\left[-\sum_i \frac{1}{2} a_0^2 \nabla_i^2 - \sum_I \frac{1}{2(M_I/m_e)} a_0^2 \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{a_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} Z_I Z_J \frac{a_0}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{a_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] + \Psi = \frac{E_{\text{tot}}}{E_{\text{Ha}}} \quad (2-23)$$

این شکل معادله‌ی بس‌ذره‌ای شرودینگر خیلی واضح نشان می‌دهد که اگر انرژی را بر حسب E_{Ha} ، فاصله را بر حسب a_0 و جرم را بر حسب m_e بنویسیم، نمادگذاری بسیار ساده‌تری به دست می‌آوریم. از این به بعد ما در این کتاب همین واحدها را به کار می‌بریم مگر در مواقعی که صریحاً غیر از این بیان کنیم:

$$1\text{Ha} = 27.2114\text{eV} = 4.3597 \times 10^{-18}\text{J},$$

$$1\text{bohr} = 0.529177\text{\AA} = 0.529177 \times 10^{-10}\text{m},$$

$$1\text{a.u. of mass} = 9.010938291 \times 10^{-31}\text{kg}, \text{ (واحد اتمی جرم)}$$

منظور از Ha، هارتری و منظور از a.u. واحد اتمی است. این واحدها را با هم، «واحد اتمی هارتری» می‌نامیم. اگر بخواهیم به شکل کاملاً مشخص واحدهای هارتری را بیان کنیم، به مقادیر چهار ثابت نیاز داریم. در این جا ثابت چهارم که از قلم افتاده، بار الکترون است که آن را برابر با یک می‌گیریم: $e = 1$. معادله‌ی بس‌ذره‌ای شرودینگر، بر حسب واحدهای هارتری، شکل مناسب زیر را پیدا می‌کند.

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (24-2)$$

این مرسوم‌ترین شکل معادله‌ی بس‌ذره‌ای شرودینگر در مدل‌سازی مواد با اصول اولیه است. این معادله کاملاً واضح نشان می‌دهد که در این رهیافت، تنها پارامترهای خارجی لازم، فقط عدد اتمی Z_I و جرم اتمی M_I هستند.

۴-۲ تقریب هسته‌های ثابت

بعد از مشخص شدن اعداد اتمی و جرم اتمی ماده‌ی مورد نظر در معادله‌ی (۲۴-۲)، باید به این فکر کنیم که معادله را چگونه حل کنیم. در شرایط کنونی، معادله‌ی (۲۴-۲)، خیلی عمومی است چرا که توصیف‌کننده‌ی همه چیز است: از گازها گرفته تا مایعات و جامدات؛ و در حقیقت حل این معادله نه فقط بسیار پیچیده، بلکه اصلاً سودمند نیست. در این مرحله بهتر است بخش محدودتری را در نظر بگیریم: مولکول‌ها و جامدات. در گازها، مایعات و پلاسماها، هسته‌ها می‌توانند در فواصل قابل توجهی حرکت کنند، در حالی که در جامدات و یا برای مولکول‌هایی که در سطح جامدات جذب می‌شوند، هسته‌ها در مکان‌های خاصی، یا نزدیکی آن مکان‌ها، باقی می‌مانند. بنابراین به عنوان یک نقطه‌ی شروع، فرض می‌کنیم که **هسته‌ها در مکان‌های مشخص ثابت هستند**. هسته‌ها می‌توانند یک شبکه‌ی منظم بلوری و یا یک ساختار بی‌شکل (آمورف) و یا یک مولکول تشکیل بدهند. صرف‌نظر از شکل ساختار، نکته‌ی مهم این است که هسته مسافت قابل توجهی جابجا نمی‌شود و ما می‌توانیم توجه خود را کاملاً بر الکترون متمرکز کنیم. اگر چه به نظر می‌رسد که داریم قید و محدودیتی را به مسئله تحمیل می‌کنیم، اما این یک روش معمول و قابل قبول است. به عنوان مثال در یک بلور هسته‌ها تقریباً ثابت‌اند و مکان‌ها آن‌ها با دقت خوبی با بلورشناسی پرتو X تعیین می‌شود.

پیش از ادامه‌ی بحث، لازم است نکته‌ی احتیاط آمیزی را بیان کنیم. اصل عدم قطعیت در مکانیک کوانتومی، مانع از این می‌شود که هسته‌ها را در مکان‌های تعادل‌شان، کاملاً بی‌حرکت در نظر بگیریم؛ زیرا عدم قطعیت در مکان Δx و عدم قطعیت در تکانه Δp باید رابطه‌ی $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ را برقرار کنند. در فصل چهار خواهیم دید که این عدم قطعیت را چگونه در نظریه‌مان وارد می‌کنیم.

در این جا ما فرض می‌کنیم که هسته‌ها به اندازه‌ی کافی سنگین‌اند و عملاً حرکت نمی‌کنند. بنابراین در معادله‌ی (۲۴-۲) قرار می‌دهیم: $M_I = \infty$. بدین ترتیب، با این انتخاب، می‌توان از انرژی جنبشی هسته‌ها

در معادله‌ی (۲-۲۴) چشم‌پوشی کرد. هم‌چنین برهم‌کنش دافعه‌ی هسته‌ها نیز مقدار ثابتی خواهد بود. برای سادگی بهتر است این مقدار ثابت را به سمت راست معادله‌ی (۲-۲۴) ببریم و تعریف کنیم:

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (25-2)$$

بدین ترتیب، معادله‌ی (۲-۲۴) به شکل زیر درمی‌آید:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (26-2)$$

حال می‌توانیم مختصات هسته‌ها \mathbf{R}_I را به عنوان یک پارامتر خارجی به حساب آوریم و Ψ را فقط تابعی از مختصات الکترون در نظر بگیریم: $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. این روند بسیار روشن‌تر خواهد بود اگر پتانسیل کولنی هسته، که الکترون احساس می‌کند، به شکل زیر تعریف شود:

$$V_n(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (27-2)$$

بدین ترتیب در معادله‌ی (۲-۲۶) مختصات هسته‌ها کاملاً ناپدید می‌شود:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (28-2)$$

این معادله، معادله‌ی اساسی نظریه‌ی ساختار الکترونی است. معادله‌ی اخیر تا حدی شبیه به معادله‌ی شرودینگر تک‌ذره‌ای (۲-۵) است. تفاوت اصلی آن‌ها این است که می‌دانیم در این‌جا تعداد زیادی الکترون هست که بین آن‌ها دافعه‌ی کولنی وجود دارد.

به منظور ساده‌سازی شکل روابط، نمادگذاری‌هایی را به شکل زیر تعریف می‌کنیم: هامیلتونی بس‌الکترونی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (29-2)$$

بدین ترتیب معادله‌ی (۲-۲۸) به شکل فشرده‌ی زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (30-2)$$

با نگاهی به معادله‌ی (۲-۲۹) دیده می‌شود که می‌توان هامیلتونی تک‌الکترونی را به شکل زیر تعریف کرد:

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) \quad (31-2)$$

و در نتیجه هامیلتونی بس الکترونی را متشکل از دو بخش به شکل زیر نوشت:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = - \sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (۳۲-۲)$$

تمرین ۲-۱: ساده‌ترین حالت برای معادله‌ی شرودینگر بس ذره‌ای، مسئله‌ی اتم هلیوم He است که شامل یک هسته با $Z = 2$ و دو الکترون است. نشان دهید که معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر برای اتم هلیوم He در تقریب هسته‌ی ثابت به شکل زیر است:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{|\mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (۳۳-۲)$$

۵-۲ تقریب الکترون‌های مستقل

برای حل معادله‌ی (۲۸-۲) پژوهش‌گران مختلف از سال‌های ۱۹۲۰ میلادی، روش‌هایی تقریبی ارائه کرده‌اند (توماس: ۱۹۲۷؛ فرمی: ۱۹۲۸؛ هارتری: ۱۹۲۸؛ پائولینگ: ۱۹۲۸؛ اسلیتر: ۱۹۲۹؛ فوک: ۱۹۳۰). تصور کنید که ما هیچ دسترسی به کتاب یا مجله‌ای نداشتیم و اینترنتی هم نبود که در مورد این روش‌ها مطالعه کنیم. در این صورت برای حل این معادله چه کار می‌کردیم؟

شاید نخستین کاری که می‌کردیم این بود که مسئله را ساده کنیم. پیش از این در مورد شباهت معادله‌ی (۵-۲) و (۲۸-۲) سخن گفتیم. بیایید این شباهت را با حذف جمله‌ی مربوط به دافعه‌ی کولنی بین الکترون‌ها در معادله‌ی (۲۸-۲)، ببینیم. در حقیقت حذف این جمله بدین معنی است که الکترون‌ها یکدیگر را «نمی‌بینند». این ساده‌سازی را «تقریب الکترون‌های مستقل» می‌نامیم. با توجه به معادلات (۳۰-۲) و (۳۲-۲)، معادله‌ی شرودینگر در تقریب الکترون‌های مستقل به شکل زیر در می‌آید:

$$\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \Psi = E \Psi \quad (۳۴-۲)$$

از آن‌جا که الکترون‌ها مستقل هستند، احتمال $|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$ یافتن الکترون شماره ۱ در \mathbf{r}_1 «و» الکترون شماره ۲ در \mathbf{r}_2 «و» ... الکترون شماره N در \mathbf{r}_N باید برابر باشد با حاصل ضرب هر یک از احتمال‌های منفرد $|\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2$ یافتن ذره‌ی i ام در مکان \mathbf{r}_i . البته هنوز تابع ϕ_i برای ما شناخته شده نیست. اما حداقل می‌توانیم حدس بزنیم که پاسخ معادله‌ی (۳۴-۲) را شاید بتوان به شکل زیر نوشت:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (۳۵-۲)$$

حال فرض کنید که توابع موج ϕ_i با حل معادله‌ی شرودینگر تک‌ذره‌ای به دست آمده باشند:

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (۳۶-۲)$$

ϵ_i ها ویژه مقادیر هستند. ϵ_1 کوچک‌ترین ویژه مقدار است و $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots < \epsilon_N$ در این حالت می‌توانیم پاسخ آزمونی (۳۵-۲) را در معادله‌ی (۳۴-۲) قرار دهیم و نتیجه را ببینیم:

$$\left[\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \right] \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) = E \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (۳۷-۲)$$

در این معادله، هامیلتونی تک ذره‌ای $\hat{H}_0(\mathbf{r}_1)$ فقط بر روی تابع $\phi_1(\mathbf{r}_1)$ اثر می‌کند و $\hat{H}_0(\mathbf{r}_2)$ فقط بر روی تابع $\phi_2(\mathbf{r}_2)$ و همین طور الی آخر. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} & \left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) \right] \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) + \phi_1(\mathbf{r}_1) \left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_2) \right] \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) + \cdots \\ & = E \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{aligned}$$

بنابر این با توجه به معادله‌ی (۳۶-۲) می‌توان نتیجه گرفت:

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_N. \quad (۳۸-۲)$$

معنی این رابطه این است که در تقریب الکترون‌های مستقل، پیکربندی سیستم با کم‌ترین انرژی، بدین شکل به دست می‌آید که با شروع از کم‌ترین ویژه مقدار انرژی معادله‌ی تک ذره‌ای (۳۶-۲)، هر حالت انرژی، با یک الکترون اشغال می‌شود. این نتیجه با درک فیزیکی ما هم‌خوانی دارد و منطبق است با آنچه که به طور معمول در درس فیزیک حالت جامد می‌آموزیم [Kittel, 1976].

تمرین ۲-۲: می‌خواهیم حالت پایه‌ی اتم هلیوم را بررسی کنیم. در تقریب نخست، از معادله‌ی (۳۳-۲) شروع می‌کنیم و از برهم‌کنش کولنی بین الکترون‌ها چشم‌پوشی می‌کنیم و تقریب الکترون‌های مستقل را به کار می‌بریم. حالت پایه‌ی یک اتم هیدروژن گونه، با این فرض که هسته در $\mathbf{r} = 0$ قرار دارد و عدد اتمی آن Z است، به شکل زیر است:

[Bransden and Joachain, 1983]

$$\phi_{1s} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-Z|\mathbf{r}|); \quad E_{1s} = -\frac{Z^2}{2}. \quad (۳۹-۲)$$

• با استفاده از معادله‌ی (۳۳-۲) و شکل حاصل ضربی زیر

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad (۴۰-۲)$$

نشان دهید که انرژی کل اتم هلیوم برابر است با $E = -4 \text{ Ha}$.

• نشان دهید که در تقریب الکترون‌های مستقل، تابع موج در معادله‌ی (۴۰-۲) متناظر با حالت کم‌ترین انرژی است.

- تابع موج حالت پایه را به طور صریح، بر حسب r_1 و r_2 بنویسید.
- اگر دقیق بخواهیم بگوییم، تابع موج فوق، طبق اصل طرد پائولی به شرطی دُرُست است که الکترون‌ها اسپین مخالف داشته باشند. در بخش ۴.۱۱ این مطلب را با جزییات بیش‌تر بحث می‌کنیم.

تقریب الکترون‌های مستقل، که در قالب معادله‌ی (۲-۳۵) بیان شد، دارای اشکالاتی است. نخست این که می‌دانیم تابع موج، Ψ باید از اصل طرد پائولی تبعیت کند [Merzbacher, 1998] و بنابر این تحت تعویض دو الکترون (یعنی تعویض r_1 و r_2)، بایستی علامت آن تغییر کند. در حالت کلی معادله‌ی (۲-۳۵) این ویژگی را در خود ندارد. نکته‌ی دوم این که جمله‌ی مربوط به برهم‌کنش کولنی که از معادله‌ی (۲-۲۴) حذف شد، از لحاظ مقدار، از مرتبه‌ی جملات دیگر معادله است و بنابر این نمی‌توان از آن چشم‌پوشی کرد. در بخش‌های بعدی به این نکات خواهیم پرداخت.

۲-۶ اصل طرد

طبق اصل طرد پائولی، از آن‌جا که الکترون‌ها «فرمیون» هستند، تابع موج بس‌ذره‌ای آن‌ها، Ψ ، باید با تعویض متغیرهای هر دو الکترونی، تغییر علامت بدهد [Merzbacher, 1998]. در فصل ۱۱ خواهیم دید که تعویض متغیرها هم شامل متغیرهای مکان و هم «اسپین» الکترون‌ها می‌شود. در این‌جا ما برای سادگی اسپین را در نظر نگرفته‌ایم. و بحث مربوط به آن را به فصل ۴.۱۱ موقوف کرده‌ایم. این اصل، معادل این است که بگوییم هیچ دو الکترونی نمی‌توانند حالت‌های الکترونی یکسانی را اشغال کنند.

به یک مثال ساده توجه کنید: اگر دو الکترون داشته باشیم، تابع موج $\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)$ که $\phi_1 \neq \phi_2$ شرط پائولی را برقرار نمی‌کند. بنابر این در واقع ما نمی‌توانیم از معادله‌ی (۲-۳۵) استفاده کنیم. اما تابع موج زیر

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)] \quad (۲-۴۱)$$

این شرط را برقرار می‌کند. به سادگی دیده می‌شود که: $\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1)$ به علاوه، هر کدام از جملات در طرف راست معادله‌ی (۲-۴۱)، اگر در معادله‌ی (۲-۳۴) قرار داده شوند، انرژی کل را تعیین می‌کند: $E = \epsilon_1 + \epsilon_2$ بنابر این هر ترکیب خطی از آن‌ها برای به دست آوردن انرژی قابل قبول است.

معادله‌ی (۲-۴۱) را می‌توان با استفاده از دترمینان، به شکل فشرده‌تری نوشت:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) \end{vmatrix} \quad (۲-۴۲)$$

که آن را درمینان «اسلیتر» می‌نامیم [Slater, 1929]. اگر بیش از دو الکترون داشته باشیم، می‌توانیم درمینان اسلیتر را مطابق معادله‌ی (۲-۴۲) بنویسیم بدین شکل که برچسب الکترون‌ها در هر ردیف و برچسب اربیتال‌ها در هر ستون افزایش می‌یابند. برای $N > 2$ ، به جای ضرب $2^{-1/2}$ باید ضرب $N!^{-1/2}$ قرار بدهیم تا تابع موج بهنجار باشد: $\int |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = 1$.

تمرین ۲-۳: با استفاده از تابع موج Ψ در معادله‌ی (۲-۴۱)، نشان دهید که اگر دو پاسخ معادله‌ی تک‌ذره‌ای شرودینگر (۲-۳۶) به گونه‌ای باشند که $\int \phi_1^*(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$ آن‌گاه چگالی بار الکترونی که در رابطه‌ی (۲-۱۰) تعریف شد، برابر است با:

$$n(\mathbf{r}) = |\phi_1(\mathbf{r})|^2 + |\phi_2(\mathbf{r})|^2 \quad (۲-۴۳)$$

ویژگی توصیف شده در معادله‌ی (۲-۴۳) در حالت N الکترونی نیز برقرار است و می‌توان گفت که در تقریب الکترون‌های مستقل چگالی بار الکترون به سادگی با حاصل جمع احتمال‌های یافتن الکترون در هر حالت i برابر است با:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (۲-۴۴)$$

این نتیجه کاملاً قابل درک است، زیرا از آن‌جا که الکترون‌ها را مستقل فرض کرده‌ایم، احتمال یافتن یکی از آن‌ها در حالت i در نقطه‌ی \mathbf{r} دقیقاً برابر است با $|\phi_i(\mathbf{r})|^2$ و چگالی بار متناظر است با ترکیب منطقی فصلی («یا») از احتمال‌های یافتن الکترون‌های $N, \dots, 2, 1$ در نقطه‌ی مشابه \mathbf{r} است.

تمرین ۲-۴:

• مشابه با تقریبی که در تمرین ۲-۲ بیان شد، نشان دهید که چگالی الکترونی، $n(\mathbf{r})$ ، حالت پایه‌ی اتم هلیوم، از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{16}{\pi} \exp(-4|\mathbf{r}|). \quad (۲-۴۵)$$

• بررسی کنید که به دست آوردن چگالی الکترون مستقیماً از رابطه‌ی (۲-۱۰) و استفاده از رابطه‌ی ساده‌تر (۲-۴۴) هر دو یک نتیجه می‌دهد.

• احتمال شعاعی، $4\pi r^2 n(r)$ ، یافتن هر الکترون در فاصله‌ی $r = |\mathbf{r}|$ از هسته را رسم کنید و تعیین کنید در چه فاصله‌ای احتمال بیشینه است.

۷-۲ تقریب میدان میانگین

در بخش ۵-۲ گفتیم که تقریبی که در آن دافعه‌ی کولنی بین الکترون‌ها را در معادله‌ی بس‌ذره‌ای شرودینگر در نظر نمی‌گیرد، تقریب بسیار بزرگی است و البته ایده‌ی ذرات مستقل و عبارت مربوط به چگالی بار در معادله‌ی (۴۴-۲) با درک شهودی ما بسیار سازگار است و در محاسبات عملی بسیار مناسب است. سوالی که مطرح می‌شود این است که آیا می‌توان در توصیف یک ذره‌ی منفرد، دافعه‌ی کولنی را به شکلی در نظر گرفت؟

فرض کنید برای لحظه‌ای مکانیک کوانتومی را فراموش کنیم و به جای آن الکتروستاتیک کلاسیک را در نظر بگیریم. طبق الکتروستاتیک کلاسیک می‌دانیم که توزیع بار الکترون، $n(\mathbf{r})$ ، شبیه آن‌چه در معادله‌ی (۴۴-۲)، یک پتانسیل الکتروستاتیکی، $\phi(\mathbf{r})$ ، ایجاد می‌کند که در معادله‌ی پواسون صدق می‌کند [Jackson, 1998]:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r})$$

الکترونی که در میدان این پتانسیل الکتروستاتیکی قرار می‌گیرد، بر حسب واحدهای هارتری، دارای انرژی $V_H(\mathbf{r}) = -\phi(\mathbf{r})$ خواهد بود که به آن «پتانسیل هارتری» می‌گوییم. پتانسیل هارتری در معادله‌ی پواسون، به شکل زیر، صدق می‌کند:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (۴۶-۲)$$

پاسخ صوری این معادله به شکل زیر است:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (۴۷-۲)$$

معنی این رابطه این است که: عنصر حجم $d\mathbf{r}'$ دارای بار الکتریکی $dQ = -n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$ است که در نقطه‌ی \mathbf{r}' پتانسیل الکتریکی معادل $dQ/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ ایجاد می‌کند. از آن‌جا که هر الکترون در سیستم ما پتانسیل هارتری را احساس می‌کند، می‌توانیم معادله‌ی (۴۶-۲) را با به حساب آوردن این جمله اصلاح کنیم:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (۴۸-۲)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (۴۹-۲)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (۵۰-۲)$$

نکته‌ی جدید در معادله‌ی (۴۸-۲) نسبت به معادله‌ی (۳۶-۲) اضافه شدن جمله‌ی V_H است. از آن‌جا که هر الکترون احساس می‌کند، نام آن را می‌گذاریم «تقریب میدان میانگین»^۴. معادلات (۴۸-۲) تا (۵۰-۲) باید هم‌زمان حل شوند. یعنی پاسخ‌های ϕ_i که اگر از آن‌ها

^۴mean-field approximation

برای محاسبه‌ی V_H از طریق معادلات (۲-۴۹) و (۲-۵۰) استفاده کنیم، و سپس پتانسیل به دست آمده را در معادله‌ی (۲-۴۸) قرار دهیم، باید پاسخ ϕ_i مشابهی را به ما بدهد. به همین دلیل ما این روش را «روش میدان خود-سازگار» می‌نامیم. این روش را ابتدا هارتی (۱۹۲۸) معرفی کرد. به همین دلیل برای پتانسیل از شاخص H استفاده کرده‌ایم.

معادلات (۲-۴۸) تا (۲-۵۰) در واقع یک ساده‌سازی بزرگ برای حل معادله‌ی بس ذره‌ای شرودینگر (۲-۲۸) است، چرا که یک معادله‌ی دیفرانسیل $3N$ بُعدی با N معادله‌ی سه بُعدی جایگزین شده است. اگر به مثال سیلیکون که در بخش ۲-۲ مطرح شد، برگردیم، می‌بینیم که در این حالت اندازه‌ی مشخصه‌ی آرایه‌های مورد نیاز برای توصیف توابع موج برابر است با $10^5 \times N_p$. در حالی که در وضعیت قبل این تعداد برابر با 10^{46} بود. این عدد تقریباً متناظر با یک مگابایت حافظه‌ی کامپیوتر است و بسیار است. هزینه‌ای که برای این ساده‌سازی می‌پردازیم، این است که پاسخ‌های ϕ_i از طریق معادلات (۲-۴۹) و (۲-۵۰) به $n(\mathbf{r})$ جفت شده است و این معادلات را باید از روش‌های عددی حل کنیم. این روش‌ها در فصل ۳ بحث می‌شوند.

اگر الکترون‌ها ذرات کلاسیک می‌بودند، تقریب میدان میانگین یک تقریب خیلی خوب محسوب می‌شد. در حقیقت، معمولاً افرادی که معادله‌ی پواسون خود-سازگار را حل می‌کنند این تقریب را در مطالعه‌ی پلاسمای اختر فیزیک، و ترابرد بار در قطعات نیم‌رسانا به کار می‌برند. اما این تقریب برای بررسی کتی مواد در مقیاس اتمی دقت کافی را ندارد. برای کتی کردن آن ما هنوز نیاز داریم که دو جمله را به معادلات (۲-۴۸) تا (۲-۵۰) اضافه کنیم. این جملات را در بخش بعد بررسی می‌کنیم.

تمرین ۲-۵: می‌خواهیم با در نظر گرفتن دافعه‌ی کولنی در تمرین ۲-۲، برای حالت پایه‌ی اتم هلیوم، محاسبات را در تقریب میدان میانگین به طور دقیق‌تر انجام بدهیم. با ارزیابی پتانسیل هارتی در معادله‌ی (۲-۴۶) آغاز می‌کنیم.

- با استفاده از تابع چگالی معادله‌ی (۲-۴۵)، به عنوان نخستین تقریب برای چگالی الکترونی، نشان دهید که پتانسیل هارتی از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$V_H(r) = \frac{2}{r} [1 - (1 - 2r) \exp(-4r)]. \quad (۲-۵۱)$$

یادآوری می‌کنیم که بخش شعاعی عملگر لاپلاس در مختصات کروی به شکل زیر است:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (۲-۵۲)$$

همچنین وقتی $r \rightarrow \infty$ پتانسیل هارتی به پتانسیل الکتروستاتیکی یک بار نقطه‌ای متناظر با دو الکترون تقلیل می‌یابد.

- پتانسیل کل $V_n + V_H$ را که الکترون در تقریب میدان میانگین احساس می‌کند، محاسبه کنید. پتانسیلی که در این روش محاسبه می‌شود، به طور نمایی با فاصله از هسته‌ی هلیوم، کاهش می‌یابد. این رفتار در واقع دُرست

نیست چرا که ملاحظات کلی نشان می دهند که در مورد هلیوم، پتانسیل کل در فواصل بزرگ، باید به شکل $-1/r$ کاهش یابد [Umrigar and Gonze, 1994]. این رفتار نادرست به نظر می آید به این دلیل باشد که ما دو نکته را در نظر نگرفته ایم: پتانسیل تبادلی و پتانسیل همبستگی. این موارد را در بخش بعد بررسی می کنیم.
