

Variációs módszerek

September 24, 2020

Ritz variációs elv

Ha a Hamilton operátor alulról korlátos (létezik legkisebb sajátértéke) akkor

$$\frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} > \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad \text{ahol } H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Függjön $|\varphi\rangle$ valamilyen α paramétertől. Legyen

$$E(\alpha) = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}, \quad \frac{dE}{d\alpha} = 0$$

egyenlet gyöke α_0 . Az $E(\alpha_0)$ és $|\varphi(\alpha_0)\rangle$ egy közelítése az alapállapot energiának és az alapállapot hullámfüggvénynek.

H atom

A H atom Hamilton operátora:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{ke^2}{r}$$

Az $a_0 = \frac{\hbar^2}{ke^2m}$, $E_0 = \frac{ke^2}{a_0}$ atomi egységek bevezetésével

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

A távolságokat Bohrban ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$) az energiát pedig Hartree-ban ($1 H = 27.2 eV$) mérjük.

H atom

Az alapállapot energiát keressük. Legyen a próba függvény: $e^{-\alpha r}$ alakú, $l = 0$.

$$H = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}$$

A próbafüggvény normája:

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

A Hamilton operátor hatása a próbafüggvényre:

$$\begin{aligned} H|\varphi\rangle &= -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} e^{-\alpha r} - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} = \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \alpha e^{-\alpha r} - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} (2r\alpha - r^2\alpha^2) e^{-\alpha r} - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} \end{aligned}$$

H atom

A Hamilton operátor várhatóértéke:

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

$$E(\alpha) = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \left(\frac{1}{8\alpha} - \frac{1}{4\alpha^2} \right) 4\alpha^3 = \frac{1}{2} \alpha^2 - \alpha$$

Az optimális esetben az energia deriváltja eltűnik:

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

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

He atom $S = 0$ alapállapot

A He alapállapotú hullámfüggvényét kereshetjük hidrogénszerű hullámfüggvények szorzataként:

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \varphi(r_1)\varphi(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2, 1/2\rangle|1/2, -1/2\rangle - |1/2, -1/2\rangle|1/2, 1/2\rangle) \\ &= \underbrace{\begin{vmatrix} \varphi(r_1)|1/2, 1/2\rangle & \varphi(r_1)|1/2, -1/2\rangle \\ \varphi(r_2)|1/2, 1/2\rangle & \varphi(r_2)|1/2, -1/2\rangle \end{vmatrix}}_{\text{Slater determináns}}\end{aligned}$$

A He atom Hamilton operátora:

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

$$\begin{aligned}\langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \langle \varphi(1) | H(1) | \varphi(1) \rangle + \langle \varphi(2) | H(2) | \varphi(2) \rangle + \langle \varphi(r_1)\varphi(r_2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \varphi(r_1)\varphi(r_2) \rangle \\ \langle \Phi | \Phi \rangle &= \langle \varphi | \varphi \rangle \langle \varphi | \varphi \rangle\end{aligned}$$

He atom $S = 0$ alapállapot

Legyen a próbafüggvény $\varphi(r) = 4\alpha^3 e^{-\alpha r}$ alakú, hasonlóan a hidrogén atom esetéhez:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1, \quad \langle \varphi | H | \varphi \rangle = \frac{1}{2}\alpha^2 - 2\alpha$$

Problémát a $\langle \varphi(r_1)\varphi(r_2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \varphi(r_1)\varphi(r_2) \rangle$ integrál kiszámítása jelent.

- Multipól sorfejtés: $\frac{1}{|r - r'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) Y_l^m(\vartheta', \varphi')$
- Átírás Poisson egyenletté és annak megoldása

Válasszuk a második stratégiát!

He atom $S = 0$ alapállapot

$$\langle \varphi(r_1)\varphi(r_2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \varphi(r_1)\varphi(r_2) \rangle = \int d\mathbf{r}_1^3 \varphi^*(r_1) \underbrace{\int d\mathbf{r}_2^3 \frac{|\varphi(r_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{\substack{\text{töltéssűrűség} \\ \text{elektrosztatikus} \\ \text{potenciálja}}} \varphi(r_1)$$

Hartree potenciál:

$$V_H(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2^3 \frac{|\varphi(r_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad \Delta V_H = -|\varphi|^2 \quad (\text{Poisson egyenlet})$$
$$\Delta V_H = -4\alpha^3 e^{-2\alpha r}$$

A Poisson egyenlet gömbi koordináta rendszerben:

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

A parciális deriváltakat helyettesíthetjük egyenes deriváltakkal is

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



He atom $S = 0$ alapállapot

A differenciál egyenletet kétszeres integrálással egyszerűen megoldhatjuk:

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

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

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

$$V_H = \frac{1}{r} - \frac{1 + \alpha r}{r} e^{-2\alpha r}$$

A Coulomb integrál a Hartree potenciál mátrixeleme:

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

He atom $S = 0$ alapállapot

$$E(\alpha) = \alpha^2 - 4\alpha + \frac{5}{8}\alpha, \quad \frac{dE}{d\alpha} = 2\alpha - \frac{27}{8}. \quad (1)$$

Az optimális α paraméter $\alpha = \frac{27}{16}$ és a hozzá tartozó energia $E = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.847$. A pontos alapállapot energiája -2.903 Hartree, amely néhány század Hartree-val alacsonyabb mint a független részecske modellen alapuló variációs becslésünk, de ne felejtsük el, hogy a 0.056 Hartree elektronvoltban $\Delta E = 1.52eV$

Házi feladat

Tekintsük a u.n. Moshinsky atom Hamilton operátorát, amely két feles spinű részecskét ír le:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2(x_1^2 + x_2^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x_1 - x_2)^2 .$$

- Az $X = x_1 + x_2$ és $x = x_1 - x_2$ változók bevezetésével oldjuk meg az időfüggetlen Schrödinger egyenletet. Mi lesz az $S =$ szingulett és $S = 1$ triplet megoldások térbeli részének a szimmetriája?
- A variációs elv segítségével vezessünk le egyenletet az $S = 0$ alapállapot hullámfüggvényére és oldjuk meg! (Hartree-Fock egyenlet. Variáljuk a $\langle \varphi(x_1)\varphi(x_2) | H | \varphi(x_1)\varphi(x_2) \rangle$ energiát φ^* szerint a $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$ mellékfeltétellel!)