

PRIBLIŽNE METODE U KVANTNOJ MEHANICI

Varijacijski račun—Rayleigh-Ritzova metoda

U postupku rješavanja stacionarne Schrödingerove jednadžbe istodobno dobivamo i vlastite energije i vlastite funkcije (vektore). To vrijedi za one jednadžbe koje znamo analitički riješiti. Normalizacija valne funkcije, odnosno vektora, na 1 jednostavno znači da nam nije važan iznos vektora (jasno, sve dok je on konačan) nego samo njegov smjer u Hilbertovu prostoru. Apstraktno govoreći, rješavanje stacionarne Schrödingerove jednadžbe je istovjetno s problemom traženja najpovoljnijih, **vlastitih**, smjerova u Hilbertovu prostoru. Svakom *vlastitom* smjeru odgovara točno određena *vlastita* energija. No, što možemo reći o vektorima koji nisu vlastiti vektori hamiltonijana--pripada li njima nekakva "nevlastita" energija? Odgovor na postavljeno pitanje je potvrđan. Preciznije, izaberemo li smjer koji je nekako "blizu" smjeru vlastitog vektora, onda će i pripadajuća energija biti isto tako "blizu" vlastitoj energiji. Za tu svrhu moramo stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu napisati u obliku koji povezuje energiju sa *smjerom* vektora. Dakle, Schrödingerova jednadžba za jednu česticu je

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

Pomnožimo ovu jednadžbu slijeva s $\Psi^*(\vec{r})$ i integrirajmo po cijelom prostoru. Dobivamo

$$E[\Psi(\vec{r})] = \frac{\int \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi(\vec{r}) \nabla^2 \Psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) |\Psi(\vec{r})|^2 \right) d^3 \vec{r}}{\int |\Psi(\vec{r})|^2 d^3 \vec{r}}$$

Ovdje je istaknuta ovisnost energije E o valnoj funkciji, tj. vektoru. Funkcija koja vektoru pridružuje broj (ovdje je to i realan broj) zove se **funktional**. Taj pojam smo već susreli pri definiciji dualnog prostora. U tom smislu, gornja jednačba se može napisati u apstraktnijem obliku

$$E(|\Psi\rangle) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

gdje je H operator hamiltonijana. Schrödingerova jednačba se može izreći i ovako:

Svaka mala promjena vektora $|\Psi\rangle$ ostavit će energiju E nepromijenjenom. To vrijedi samo za određene vektore, koji su rješenje Schrödingerove jednačbe.

Idemo to uobličiti u formule. Promjenu vektora označit ćemo kao $|\delta \Psi\rangle$ i zahtijevat ćemo

$$\delta E = E(|\Psi\rangle + |\delta \Psi\rangle) - E(|\Psi\rangle) = 0$$

Dobivamo

$$\delta E = \frac{(\langle \Psi | + \langle \delta \Psi |) H (|\Psi \rangle + |\delta \Psi \rangle)}{(\langle \Psi | + \langle \delta \Psi |)(|\Psi \rangle + |\delta \Psi \rangle)} - \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

U skladu s već rečenim, logično je zahtijevati da promjena vektora bude takva da ne mijenja njegovu normu. Naime, sve takve promjene su nepotrebne, jer iz njih ne možemo dobiti nikakvu novu informaciju. To znači da se ograničavamo samo na takve promjene za koje vrijedi:

$$\langle \Psi | \delta \Psi \rangle = 0 = \langle \delta \Psi | \Psi \rangle$$

Nadalje, operator hamiltonijana H je hermitski operator. To znači da mora vrijediti:

$$\langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle = (\langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle)^*$$

Iz svega ovoga slijedi:

$$\delta E = 0 \Rightarrow \Re(\langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle) = 0$$

Budući da je promjena vektora, unutar spomenutih ograničenja, proizvoljna, slijedi da mora vrijediti:

$$H |\Psi \rangle = E |\Psi \rangle$$

tj. dobili smo stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu, kao što i mora biti. No, čemu sve ovo služi i kamo to vodi?

Sav ovaj prethodni matematički postupak služi samo jednoj svrsi, a ta je da "pogađamo" vektor stanja jer ne znamo Schrödingerovu jednadžbu egzaktno riješiti.

To "pogađanje" ne će biti **posve** slučajno i proizvoljno, nego ćemo pri tome voditi računa o rubnim uvjetima, što je nužno da bismo očuvali hermitičnost hamiltonijana, a također ćemo voditi računa o tome da nas zanima samo smjer u Hilbertovu prostoru, što znači da ćemo izabrane vektore normirati na 1.

Dakle, približna metoda se sastoji od sljedećih koraka:

- 1.) Izabрати vektor stanja, odnosno valnu funkciju, tako da ona bude normirana i da zadovoljava rubne uvjete.
- 2.) Izabrana valna funkcija može ovisiti o određenim parametrima, što znači da će i izračunata energija također ovisiti o tim istim parametrima.
- 3.) Gledajući na energiju kao funkciju parametara, potražimo njezinu najmanju vrijednost.

Opisani postupak u tri koraka sigurno će nam dati energiju koja je viša od energije osnovnog stanja. Što više parametara uzmemo za opis valne funkcije, to će izračunata energija biti bliža energiji osnovnog stanja. Kako to znamo?

Naime, sigurno znamo da rješenja Schrödingerove jednadžbe tvore ortonormiranu bazu s pripadnim vlastitim vrijednostima, energijama:

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle, \quad n=0, 1, \dots$$

gdje smo pobrojavanje stanja uzeli tako da $n=0$ znači osnovno stanje. Budući da je dobivena baza (o kojoj znamo samo da postoji, a o njezinim detaljima možemo samo sanjati) **potpuna**, to znači da se svaki drugi vektor može prikazati u toj bazi:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\Psi_n\rangle, \quad \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

Tada za energiju dobivamo

$$\begin{aligned} E(|c\rangle) &= \sum_{n=0}^{\infty} E_n |c_n|^2 = \sum_{n=0}^{\infty} (E_n - E_0 + E_0) |c_n|^2 = \\ &= E_0 + \sum_{n=0}^{\infty} (E_n - E_0) |c_n|^2 \geq E_0 \end{aligned}$$

Dobili smo rezultat da energija svakog vektora, koji nije nužno vlastiti vektor hamiltonijana, mora biti viša od energije osnovnog stanja. Jedino ako smo sretne ruke, pa pogodimo točno smjer vektora osnovnog stanja, dobit ćemo i točnu energiju osnovnog stanja. No, čudesa nisu uobičajene pojave (inače ne bi bila čudesa!), pa znamo da je ovako izračunata energija osnovnog stanja nekako blizu onoj pravoj energiji.

Najbolje je sve ovo objasniti na jednom primjeru, gdje nema puno računa i gdje znamo točno rješenje. Taj primjer je, sigurno pogađate, čestica unutar jednodimenzijske neprobojne jame, koja je smještena na intervalu $0 \leq x \leq a$. Idemo pogađati vektor osnovnog stanja. Kao polaznu točku uzet ćemo klasični rezultat, koji kaže da je vjerojatnost nalaženja čestice bilo gdje unutar jame jedna te ista, tj. da nijedan položaj nije posebno vrjedniji od ostalih. Dakle, klasična gustoća vjerojatnosti je

$$\rho = \frac{1}{a}$$

pa ćemo za valnu funkciju uzeti

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

No, hamiltonijan čestice je

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

pa iz toga slijedi da je energija osnovnog stanja jednaka 0 !
A mi znamo da je energija osnovnog stanja jednaka

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$$

Što je sada ovo? Dobili smo nižu energiju nego što je to moguće!
To ne smije biti tako !

U čemu je pogreška? Samo smo pogađali vektor i imamo siguran rezultat da njegova energija mora biti viša od energije osnovnog stanja, a dobijemo sasvim suprotno.....

Rubni uvjeti, rubni uvjeti.....

Naime, izabrana valna funkcija (tj. vektor) nije dobra jer ne zadovoljava rubne uvjete

$$\Psi(0) = \Psi(a) = 0$$

i nju moramo odmah izbaciti iz skupa dobrih i poželjnih valnih funkcija. Pokušajmo tražiti valne funkcije u obliku polinoma. Polinom prvog stupnja također ne dolazi u obzir zbog rubnih uvjeta. Najniži polinom je drugog stupnja, tj. valna funkcija ima oblik

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{30}{a^5}} x(a-x)$$

Ova normirana valna funkcija nema nijednog slobodnog parametra. Energija koja joj pripada je

$$E_{0 \text{ približni}} = \frac{5 \hbar^2}{m a^2}$$

Točna vrijednost je

$$E_0 = \frac{\pi^2}{2} \frac{\hbar^2}{m a^2} \approx 4,9348 \frac{\hbar^2}{m a^2}$$

Relativna pogreška je

$$\Delta = \frac{|E_{0 \text{ približni}} - E_0|}{E_{0 \text{ približni}}} = 1,3 \%$$

Ovo je izvrstan rezultat što se točnosti tiče, pogotovo ako uzmemo u obzir činjenicu da valna funkcija nema nijednog slobodnog parametra. Sljedeća popravka, odnosno valna funkcija za koju očekujemo da će dati još precizniji rezultat je polinom trećeg stupnja. Dakle, uzmimo općeniti polinom trećeg stupnja:

$$\Psi(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3$$

Rubni uvjet $\Psi(0) = 0$ daje $c_0 = 0$, a uvjet $\Psi(a) = 0$ daje

$$c_1 = -a(c_2 + c_3 a)$$

tako da valna funkcija ima opći oblik

$$\Psi(x) = c_2 x(x-a) + c_3 x(x^2 - a^2) = x(x-a)(c_2 + c_3(x+a))$$

Ovu valnu funkciju još moramo normalizirati

$$\Psi(x) = N(\alpha) x(x-a) \left[1 + \frac{\alpha}{a}(x+a) \right], \quad \alpha = a \frac{c_3}{c_2},$$

$$N(\alpha) = \sqrt{\frac{30}{a^5}} \frac{1}{\sqrt{\frac{16}{7}\alpha^2 + 3\alpha + 1}}$$

Dobili smo valnu funkciju ovisnu o jednom parametru, naime parametru α , pa će i energija ovisiti o tom istom parametru. Dobivamo

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2 a^3}{m 30} N^2(\alpha) (12\alpha^2 + 15\alpha + 5) = \frac{\hbar^2}{m a^2} \frac{12\alpha^2 + 15\alpha + 5}{\frac{16}{7}\alpha^2 + 3\alpha + 1}$$

Sada tražimo najmanju vrijednost ove funkcije. Ta funkcija ima dva ekstrema---minimum za $\alpha=0$ i maksimum za $\alpha=-\frac{2}{3}$. No, položaj minimuma je očekivan točno tamo gdje je, ali ima li dobiveni maksimum ikakvog fizičkog smisla?

Najprije ćemo odgovoriti na pitanje zašto nismo uvođenjem polinoma trećeg stupnja uspjeli popraviti rezultat za energiju osnovnog stanja u odnosu na onaj koji dobijemo s polinomom drugog stupnja?

Očito je stvar u tome da je polinom drugog stupnja simetričan oko točke $x=a/2$, a polinom trećeg stupnja narušava tu simetriju. Da bismo očuvali i spomenutu simetriju i popravili energiju osnovnog stanja morali bismo uzeti polinom barem četvrtog

stupnja. Kad smo već kod simetrije, i kad smo ustanovili da je valna funkcija osnovnog stanja simetrična i da se dobije sasvim dobra približna energija i s funkcijom koja nema slobodnog parametra (polinom drugog stupnja), onda se možemo zapitati sljedeće:

budući da valna funkcija smije biti i antisimetrična oko središta jame, ima li naše dobiveno rješenje zapravo smisao prvog pobuđenog stanja, koje je upravo antisimetrično? Odgovor je potvrđan, samo onda još moramo provjeriti da nam spomenuta vrijednost parametra polinoma trećeg stupnja, koja odgovara maksimumu dobivene funkcije, daje antisimetričnu valnu funkciju. Zaista, imamo

$$x(x-a) \left[1 - \frac{2}{3a}(x+a) \right] = \left[\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 - \frac{a^2}{4} \right] \left[\frac{2}{3a} \left(\frac{a}{2} - x \right) \right]$$

Ova je funkcija očito antisimetrična oko središta jame, jer je umnožak simetrične i antisimetrične funkcije. Štoviše, sada upravo iz toga podatka znamo da je ta funkcija i okomita na prethodno dobiveni polinom drugog stupnja, te da iz toga znamo da je riječ o prvom pobuđenom stanju. Dakle, premda smo dobili rezultat da je $E(-2/3)$ maksimum, pouzdano zaključujemo da smo dobili energiju prvog pobuđenog stanja. I tako imamo

$$E_{1 \text{ približno}} = E\left(-\frac{2}{3}\right) = 21 \frac{\hbar^2}{m a^2}, \quad E_{1 \text{ egzaktno}} = 2 \pi^2 \frac{\hbar^2}{m a^2}$$

$$\Delta = \frac{|E_{1 \text{ približno}} - E_{1 \text{ egzaktno}}|}{E_{1 \text{ približno}}} = \frac{21 - 2 \pi^2}{21} \approx 6\%$$

Saberimo ove rezultate:

- dobivena energija osnovnog stanja s pomoću polinoma drugog stupnja je precizna do na 1,3 %
- polinom trećeg stupnja nam ne će popraviti energiju osnovnog stanja, nego će nam dati energiju prvog pobuđenog stanja s preciznošću od oko 6 %. Usput smo potvrdili da se optimalni parametar toga polinoma može zapravo dobiti tako da zahtijevamo njegovu okomitost na prije dobiveni polinom drugog stupnja, čime smo zapravo dobili polinom trećeg stupnja bez slobodnog parametra, potpuno slično kao što smo imali za osnovno stanje polinom drugog stupnja bez slobodnog parametra.
- svaka informacija o valnoj funkciji—rubni uvjeti, simetrija i tko zna što sve drugo još može biti---ključna je pri izboru valne funkcije. Optimizacija po preostalim slobodnim parametrima (ako ih ima) popraviti će energiju.

Ovaj jednostavan primjer nam daje i postupak za nalaženje približnih energija pobuđenih stanja. I taj postupak je ovakav:

- 1.) Nađi energiju osnovnog stanja, uzimajući u obzir sve poznate opće informacije o valnoj funkciji, poput rubnih uvjeta i simetrije
 - 2.) Za prvo pobuđeno stanje postupi isto kao i pod 1.), uz uvjet da je izabrana valna funkcija okomita na valnu funkciju dobivenu pod 1.). Minimizacijom po slobodnim parametrima dobivamo približnu energiju prvog pobuđenog stanja.
 - 3.) Za drugo pobuđeno stanje postupi isto kao i pod 1.) i pod 2.) uz uvjet da je izabrana valna funkcija okomita ne prethodne dvije.
- itd. itd. Očito je kako bi išlo dalje.

Jasno je da se opisani algoritam može sasvim lijepo provesti uporabom računala i da je vrlo zamoran ako se provodi ručno, na papiru. Pogađanje valnih funkcija je posao koji zahtijeva puno kreativnosti i domišljatosti.

Za vježbu, pogodite "pravi oblik" valne funkcije osnovnog stanja u obliku polinoma četvrtog stupnja.

