

# 13. predavanje

Vladimir Dananić

9. siječnja 2012.

- 1 Približne metode u kvantnoj mehanici
  - Račun varijacije
  
- 2 Zadatci

# Račun varijacije

U kvantnoj je mehanici operator hamiltonijana najvažnija veličina. Baza se apstraktnog vektorskog Hilbertovog prostora određuje kao vlastita baza operatora hamiltonijana. U toj se i takvoj bazi određuju matični elementi sviju ostalih fizičkih veličina, odnosno pripadajućih operatora. Operator hamiltonijana  $H$ , tj. operator ukupne energije, mora biti ograničen odozdo, tj. mora postojati najniža energija  $E_0$  i odgovarajući vektor  $|\Psi_0\rangle$  takav da vrijedi  $H|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle$ . Slično vrijedi i za ostale bazne vektore. Zato ćemo bazne vektore poredati po rastućoj energiji, tj. za bazne vektore  $|\Psi_n\rangle$  za  $n = 0, 1, 2, \dots$  imamo vlastite vrijednosti  $E_0 < E_1 < E_2 \dots$  takve da vrijedi  $H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$ . Ovdje valja razumjeti da broj  $n$  služi samo kao pokazivač vlastitoga vektora, a sam vlastiti vektor može imati i dodatne kvantne brojeve. Naime, vlastita stanja mogu biti degenerirana, a vlastiti se vektor degeneriranoga stanja može shvatiti kao linearni spoj sviju vektora koji pripadaju tom degeneriranom stanju. Međutim, za sva je ta stanja broj  $n$  jedan te isti, tj. ista je vlastita vrijednost  $E_n$ .

# Račun varijacije

Spomenuti vlastiti vektori čine ortonormiranu bazu, tj. vrijedi  $\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{nm}$ . Bilo koji vektor  $|\Psi\rangle$ , za koji vrijedi  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  i koji ima jednaka opća svojstva kao i bazni vektori  $|\Psi_n\rangle$  za  $n = 0, 1, 2, \dots$  možemo reći da se može prikazati kao linearni spoj baznih vektora:

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

Uvjet normiranosti vektora  $|\Psi\rangle$  povlači sljedeći uvjet na koeficijente  $c_n$ :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{n,m=0}^{\infty} c_n^* c_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1 \quad (2)$$

Budući da vektor  $|\Psi\rangle$  nije vlastiti vektor hamiltonijana  $H$ , možemo samo izračunati prosječnu energiju stanja opisanoga tim vektorom. Pri tome uzimamo u obzir da su vektori  $|\Psi_n\rangle$  vlastiti vektori hamiltonijana i da tvore ortonormiranu bazu. Tako dobivamo sljedeću jednakost:

## Račun varijacije

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{n,m=0}^{\infty} c_n^* c_m E_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \quad (3)$$

U jednakost (3) uvrstit ćemo uvjet normiranosti (2) i dobit ćemo sljedeću jednakost:

$$E = E_0 + \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_0) \geq E_0 \quad (4)$$

Dobili smo rezultat koji kaže da je prosječna energija  $E$  bilo kojega stanja sigurno viša od energije osnovnoga stanja  $E_0$ . Što mislimo pod *općim svojstvima baznih vektora*? Prije svega tu mislimo na rubne uvjete, zato što su upravo rubni uvjeti odlučujući za određivanje energijskoga spektra. To znači da podrazumijevamo da i vektor  $|\Psi\rangle$  također zadovoljava te rubne uvjete. Ako to ne bi bio slučaj, onda razvoj (1) ne bi imao nikakvoga smisla. To znači da bi takav vektor stanja, ako bismo zanemarili njegova opća svojstva, mogao dati nižu energiju od energije osnovnoga stanja.

# Račun varijacije

Pod općim svojstvima vektora  $|\Psi\rangle$  također mislimo i na simetriju koju vektor može imati zato što polazni hamiltonijan  $H$  ima određenu simetriju. Naprimjer, vektor stanja može biti predodčen parnom ili neparnom funkcijom prostornih varijabli zato što je hamiltonijan  $H$  parna funkcija tih varijabli. Dakle, opća se svojstva vektora stanja opisati sljedećim stavkama:

- 1 Rubni uvjeti
- 2 Simetrija hamiltonijana
- 3 Nešto treće. Naprimjer, Paulijevo načelo.

Ovo što smo do sada opisali određuje bit metode varijacije. Ta se metoda sastoji od sljedećih postupaka:

- 1 Izgradimo vektor stanja u skladu s njegovim općim svojstvima. Taj će vektor stanja sadržavati određene parametre  $\alpha, \beta, \dots$ . U najjednostavnijem slučaju možemo izgraditi vektor stanja koji nema ni jedan slobodni parametar.
- 2 Izračunamo prosječnu energiju. Ta će veličina biti određena funkcijom slobodnih parametara koji opisuju vektor stanja.

# Račun varijacije

- 3 Numeričkim postupkom nađimo minimum energije kao funkcije slobodnih parametara. Vrijednost te funkcije u točki minimuma daje nam približnu vrijednost energije osnovnoga stanja.

Ovu ćemo metodu ilustrirati na primjeru koji znamo egzaktno riješiti, tako da približni rezultat za energiju osnovnoga stanja možemo usporediti s njezinom točnom vrijednošću.

## Zadatak:

Čestica se nalazi u jednodimenzijskoj neprobojnoj potencijalnoj jami u prostoru  $-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$ . Metodom varijacije izračunajmo energiju osnovnoga stanja čestice.

## Rješenje:

Egzaktne valne funkcije i energijski spektar čestice su:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a} + \frac{n\pi}{2}\right), \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

# Račun varijacije

Vektor stanja, tj. valnu funkciju, tražit ćemo u skupu polinomnih funkcija varijable  $x$ . Vidimo da hamiltonijan čestice, koji se sastoji samo od operatora kinetičke energije, ima simetriju. Naime, neprobojni zidovi jame smješteni su simetrično oko  $x = 0$ . To znači da valne funkcije moraju biti parne ili neparne funkcije varijable  $x$ . Za valnu funkciju osnovnoga stanja očekujemo da će biti parna funkcija od  $x$ , tj. imat će istu parnost kao i hamiltonijan. Najjednostavniji polinom koji ima nul-točke  $x = \pm \frac{a}{2}$  je polinom drugog stupnja, tj. parabola. Dakle, za valnu funkciju osnovnoga stanja izabrat ćemo funkciju  $\Psi_0(x) = N \left[ \frac{1}{4} - \left( \frac{x}{a} \right)^2 \right]$ . Odredimo konstantu normiranja  $N$ :

$$N^2 \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} \left[ \frac{1}{4} - \left( \frac{x}{a} \right)^2 \right]^2 dx = N^2 a \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{4} - x^2 \right]^2 dx = N^2 \frac{a}{30} = 1 \Rightarrow N^2 = \frac{30}{a}$$



# Račun varijacije

Vidimo da valna funkcija  $\Psi_0(x) = \sqrt{\frac{30}{a}} \left[ \frac{1}{4} - \left(\frac{x}{a}\right)^2 \right]$  nema slobodnih parametara. Preostaje nam samo izračunati prosječnu vrijednost energije:

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} \left( \frac{d\Psi_0(x)}{dx} \right)^2 dx = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{30}{a} \frac{4}{a} \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} x^2 dx = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \cdot 10 \end{aligned}$$

Egzaktna je vrijednost energije osnovnoga stanja  $E_{egz} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \pi^2$ . Relativna pogrješka  $\epsilon$  između približne i egzaktna vrijednosti jednaka je

$$\epsilon = \frac{E_0 - E_{egz}}{E_{egz}} = \frac{10 - \pi^2}{\pi^2} \approx 0,013 = 1,3\%.$$

# Račun varijacije

Ako bismo htjeli preciznije izračunati energiju osnovnoga stanja, onda bismo u valnu funkciju morali dodati barem još jedan dio. Najjednostavniji dodatak, u skladu s općim svojstvima, moguće je ostvariti tako da prethodnu valnu funkciju, koja uopće nema slobodnih parametara, pomnožimo s funkcijom  $1 + \alpha \left(\frac{x}{a}\right)^2$ . Tako dobivamo sljedeću probnu valnu funkciju osnovnoga stanja:

$$\Psi_0(x) = N \left[ 1 + \alpha \left(\frac{x}{a}\right)^2 \right] \left[ \frac{1}{4} - \left(\frac{x}{a}\right)^2 \right]$$

Ova valna funkcija ima jedan slobodni parametar, naime parametar  $\alpha$ . Konstantu normiranja moramo također shvatiti kao funkciju od  $\alpha$ . Iz uvjeta normiranja dobivamo jednakost

$$N^2 = \frac{1}{a} \frac{10080}{\alpha^2 + 24\alpha + 336}$$

# Račun varijacije

Prosječna energija jednaka je

$$E_0(\alpha) = N^2 a \frac{1}{a^2} \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} x^2 \frac{(8\alpha x^2 - \alpha + 4)^2}{4} dx = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{6(11\alpha^2 + 56\alpha + 560)}{\alpha^2 + 24\alpha + 336}$$

Minimum energije dobijemo minimiziranjem funkcije  $E_0(\alpha)$ , što nam određuje i parametar  $\alpha$ . Tako imamo:

$$\frac{dE_0(\alpha)}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} 96 \frac{13\alpha^2 + 392\alpha + 336}{(\alpha^2 + 24\alpha + 336)^2} = 0$$

Iz ove jednadžbe dobijemo dvije vrijednosti parametra  $\alpha$ , no samo za jednu od tih vrijednosti funkcija  $E_0(\alpha)$  ima minimum. To je

$$\alpha = \alpha_{min} = \frac{16\sqrt{133}-196}{13} \approx -0,88299988.$$

Vrijednost energije u toj točki jednaka je

$$E_0(\alpha_{min}) = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1344\sqrt{133}-17556}{5\sqrt{133}-266} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} 9,869749621$$

# Račun varijacije

Relativna pogriješka u izračunu energije sada je jednaka  $\epsilon \approx 0,000015 = 0,0015\%$ . Ovakvu je preciznost moguće jednostavno postići zato što je polazni problem jednostavan. Kao zanimljivost povezanu s ovim primjerom, možemo reći da smo zapravo definirali numeričku metodu za određivanje kvadrata broja  $\pi$ .

Postavlja se pitanje može li se opisana približna metoda primijeniti i za izračunavanje energije pobuđenoga stanja, a ne samo osnovnoga? Odgovor na to pitanje je potvrđan. A sada ćemo opisati kako se to može učiniti. Vratimo se na početak, tj. na prikaz vektora stanja (1) u vlastitoj bazi hamiltonijana  $H$ . Tu bazu ne znamo konkretno izračunati (tj. ne uvijek) ali znamo da ona postoji. Prvo što je potrebno da bismo primijenili metodu za izračunavanje energije prvoga pobuđenoga stanja  $E_1$  je da u spomenutom razvoju nema vektora osnovnoga stanja. Kako ćemo ga izbaciti iz toga razvoja? To ćemo učiniti tako da uzmemo vektor osnovnoga stanja, kojega smo nekako već izračunali, i onda samo postavimo uvjet da je vektor stanja okomit na vektor osnovnoga stanja.

# Račun varijacije

U našem je primjeru jednostavno naći probnu valnu funkciju prvoga pobuđenoga stanja. Naime, valna je funkcija osnovnoga stanja parna funkcija varijable  $x$ . Svaka će neparna funkcija biti okomita na nju, tj. sigurno vrijedi simbolička jednakost  $\langle \Psi_{neparna} | \Psi_{parna} \rangle = 0$ . Najjednostavnija neparna funkcija od  $x$ , koja zadovoljava zadane rubne uvjete, jednaka je:

$$\Psi_1(x) = N \frac{x}{a} \left[ \frac{1}{4} - \left( \frac{x}{a} \right)^2 \right]$$

Konstanta normiranja  $N = \sqrt{\frac{840}{a}}$ , a energija  $E_1 = \frac{\hbar^2}{2ma^2} 41$ . Egzaktna vrijednost energije prvoga pobuđenoga stanja je  $E_{1, egz} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} 4\pi^2$ . Relativna pogreška je  $\epsilon = \frac{41-4\pi^2}{4\pi^2} \approx 0,039 = 3,9\%$ . Vidimo da relativna pogreška raste s razinom energije što ju želimo izračunati. To znači da ćemo uvijek lakše postići veću preciznost za energiju osnovnoga stanja nego za energiju bilo kojeg višeg energijskog stanja.

# Račun varijacije

Operacija zrcaljenja  $x \rightarrow -x$  u navedenom primjeru razdvaja stanja, tj. stanja različitih pariteta (parna i neparna) međusobno su okomita zbog same te simetrije. To znači da ih u računu varijacije možemo tretirati nezavisno jedne od drugih. No, drugo pobuđeno stanje također je parno kao i osnovno stanje. Da bismo izabrali dobru probnu valnu funkciju za drugo pobuđeno stanje  $\Psi_2(x)$ , moramo zahtijevati da je ta funkcija okomita na već izračunatu funkciju osnovnoga stanja  $\Psi_0(x)$ . Taj je uvjet posredno povezan s minimizacijom energije osnovnoga stanja. Konkretno to znači ovo. Ako za valnu funkciju osnovnoga stanja izaberemo ma i najjednostavniju valnu funkciju, valna će funkcija drugoga pobuđenoga stanja morati imati barem jedan dodatni parametar kojega određujemo iz uvjeta  $\langle \Psi_2 | \Psi_0 \rangle = 0$ . Taj uvjet očito nema nikakve veze sa minimizacijom energije drugoga pobuđenoga stanja, nego samo znači u kojem ćemo smjeru u apstraktnom Hilbertovom prostoru birati odgovarajuće probne valne funkcije za drugo pobuđeno stanje. Parne i neparne funkcije već imaju nezavisne smjerove u Hilbertovu prostoru zbog same svoje simetrije.

## Račun varijacije. Helijev atom

Helijev se atom u neutralnom stanju sastoji od dva elektrona u vezanom stanju oko atomske jezgre naboja  $+2e$ . Zanimljivo je da gibanje jezgre, koja ima neusporedivo veću masu od mase elektrona zajedno, možemo kao hamiltonijan toga sustava uzeti operator:

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{2e'^2}{r_1} - \frac{2e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (5)$$

U jednadžbi su (5)  $\vec{p}_1$ ,  $\vec{p}_2$  operatori količine gibanja elektrona "1" odnosno "2",  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  su pripadajući operatori položaja elektrona,  $e'^2 = k_e e^2$ , a  $m$  je masa elektrona. Pri tome  $r_1 = |\vec{r}_1|$  odnosno  $r_2 = |\vec{r}_2|$ . Prva su dva člana u hamiltonijanu (5) operatori kinetičke energije elektrona, druga su dva člana potencijalne energije elektrona u polju jezgre, a peti je član potencijalna energija elektrostatskoga odbijanja elektrona. Budući da tražimo energiju osnovnoga stanja i da je helijev atom sličan vodikovu atomu u smislu postojanja samo jednoga elektrostatskoga potencijalnoga središta, to nam daje naputak kako ćemo izgraditi najjednostavniju probnu valnu funkciju.

## Račun varijacije. Helijev atom

Probna valna funkcija osnovnoga stanja helijeva atoma neka ima sljedeći oblik:

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Ne^{-\frac{\alpha}{2}(r_1+r_2)}$$

gdje je  $\alpha$  varijacijski parametar. Za konstantu normiranja  $N$  dobivamo jednakost:

$$N^2 = \frac{\alpha^6}{4(4\pi)^2}$$

Nadalje, za derivacije valne funkcije imamo sljedeće jednakosti:

$$\vec{\nabla}_1 \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\alpha}{2} \vec{n}_1 \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad \vec{\nabla}_2 \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\alpha}{2} \vec{n}_2 \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Naravno da će prosječne kinetičke i potencijalne energije u polju jezgre za svaki elektron biti jedne te iste. Tako za prosječnu energiju dobivamo izraz:

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{4m} \alpha^2 - 2e^2 \alpha + \frac{e^2}{8} \frac{1}{\alpha} \quad (6)$$



## Račun varijacije. Helijev atom

gdje je  $I$  integral koji ima svoju numeričku vrijednost i jednak je:

$$I = \int_0^{\infty} dx_1 \int_0^{\infty} dx_2 \int_{-1}^{+1} dy \frac{x_1^2 x_2^2 e^{-(x_1+x_2)}}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 - 2x_1 x_2 y}} = \frac{5}{2}$$

Dakle, energija je kvadratna funkcija parametra  $\alpha$ :

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{4m} \alpha^2 - \frac{27e'^2}{16} \alpha$$

Minimalna je vrijednost ove energije  $E_{min} = -77,46 \text{ eV}$ . Eksperimentalna je vrijednost jednaka  $-79 \text{ eV}$ . Račun daje relativnu pogrešku 2%. Izvrstan rezultat s obzirom na jednostavnost probne valne funkcije.

## Zadatci

- 1 Izračunajte najjednostavniju polinomnu probnu valnu funkciju drugoga pobuđenoga stanja čestice u neprobnoj potencijalnoj jami širine  $a$  ako za valnu funkciju osnovnoga stanja uzmemo najjednostavniji polinomni oblik.
- 2 Izračunajte energiju osnovnoga stanja jednodimenzijskoga harmoničkoga oscilatora s potencijalnom energijom  $V(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$  tako da za probnu valnu funkciju uzmete  $\Psi(x) = Ne^{-\frac{\alpha}{2}|x|}$ , gdje je  $\alpha$  varijacijski parametar.
- 3 Ako za neutralni litijev atom u osnovnom stanju uzmemo probnu valnu funkciju  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = Ne^{-\frac{\alpha}{2}(r_1+r_2+r_3)}$ , kolika će biti energija osnovnoga stanja?