

14. predavanje

Vladimir Dananić

16. siječnja 2012.

Sadržaj

- 1 Virijalni teorem
- 2 Hellmann-Feynmanov teorem
- 3 Molekule. Born-Oppenheimerovo približenje
- 4 Zadatci

Virijalni teorem

U računu varijacije možemo valnu funkciju mijenjati kako hoćemo. Parametri s pomoću kojih mijenjamo valnu funkciju dobivaju konkretnu brojčanu vrijednost u postupku minimizacije energije. No, isto tako možemo mijenjati i egzaktnu valnu funkciju, tj. vlastitu funkciju operatora hamiltonijana. Svaka promjena egzaktne valne funkcije povisit će energiju. Budući da znamo da egzaktna valna funkcija opisuje stanje najniže energije unutar zadanih uvjeta, to znači da znamo brojčane vrijednosti parametara promjene valne funkcije. Sve što moramo tražiti je da je derivacija prosječne energije po parametrima promjene za te vrijednosti parametara jednaka 0. I to je bit virijalnoga teorema što ćemo ga sada izvesti primjenjujući opisani postupak. U svrhu konkretnosti i jednostavnosti poslužit ćemo se jednodimezijskom Schrödingerovom jednačbom za česticu u polju potencijalne energije $V(x)$, odnosno prosječnom energijom čestice u stanju s valnom funkcijom $\Psi(x)$. Naravno, ta je prosječna energija upravo jednaka vlastitoj energiji čestice zato što je valna funkcija po pretpostavci egzaktna.

Virijalni teorem

$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{d\Psi(x)}{dx} \right|^2 + V(x) |\Psi(x)|^2 \right] dx \quad (1)$$

Sada ćemo od egzaktne valne funkcije $\Psi(x)$ izgraditi novu, neegzaktanu, valnu funkciju s pomoću jednoga parametra λ . Nova valna funkcija mora imati istu normu kao i polazna, egzaktna, valna funkcija, naime 1.

Promatrajmo valnu funkciju

$$\Psi(x; \lambda) = \sqrt{\lambda} \Psi(\lambda x)$$

Zaista vrijedi:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x; \lambda)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\lambda x)|^2 d(\lambda x) = 1$$

Dakle, norma je valne funkcije očuvana, kao što i mora biti. Idemo sada vidjeti kako će prosječna energija ovisiti o parametru λ .

Virijalni teorem

$$\begin{aligned}
 E(\lambda) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{d\Psi(x; \lambda)}{dx} \right|^2 + V(x) |\Psi(x; \lambda)|^2 \right] dx = \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2 \left| \frac{d\Psi(\lambda x)}{d\lambda x} \right|^2 + V\left(\frac{\lambda x}{\lambda}\right) |\Psi(\lambda x)|^2 \right] d(\lambda x) = \quad (2) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2 \left| \frac{d\Psi(x)}{dx} \right|^2 + V\left(\frac{x}{\lambda}\right) |\Psi(x)|^2 \right] dx
 \end{aligned}$$

Znamo da funkcija $E(\lambda)$ mora imati ekstrem (minimum) za vrijednost parametra $\lambda = 1$. To znači sljedeće:

$$\left. \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = 0$$

Virijalni teorem

Tako dobivamo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[2 \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{d\Psi(x)}{dx} \right|^2 - x \cdot \frac{dV(x)}{dx} |\Psi(x)|^2 \right] dx = 0 \quad (3)$$

Jednadžba je (3) iskaz virijalnoga teorema. Nju možemo napisati i u sljedećem obliku:

$$2\langle E_{kin} \rangle = \langle xV'(x) \rangle \quad (4)$$

Ovdje zagrade \langle, \rangle označavaju prosječnu vrijednost. Virijalni teorem, odnosno jednadžba (4), povezuje prosječnu vrijednost kinetičke energije s prosječnom vrijednošću određene veličine koja ovisi o derivaciji potencijalne energije. Ta je veličina razmjerna potencijalnoj energiji samo za tzv. homogene potencijale, tj. za funkcije $V(x) \propto x^n$. tada imamo:

$$2\langle E_{kin} \rangle = n\langle V(x) \rangle, \quad \langle E_{kin} \rangle = \frac{n}{n+2}E, \quad \langle V(x) \rangle = \frac{2}{n+2}E$$

Virijalni teorem

Naprimjer, prosječna kinetička energija harmoničkoga oscilatora jednaka je njegovoj prosječnoj potencijalnoj energiji. Virijalni se teorem lako može poopćiti i na sustave u tri prostorne dimenzije. Tada ćemo promatrati skup funkcija:

$$\Psi(\vec{r}; \lambda) = \sqrt{\lambda^3} \Psi(\lambda \vec{r})$$

i za homogene potencijale također ćemo dobiti jednakost (4). Tako za Coulombov potencijal $V(r) \propto r^{-1}$ dobivamo $\langle E_{kin} \rangle = -\frac{1}{2} \langle V(r) \rangle$. Za nehomogene potencijale $V(x)$ virijalni teorem ne povezuje prosječne vrijednosti kinetičke i potencijalne energije, nego samo daje određene informacije o prosječnim vrijednostima određenih veličina.

Hellmann-Feynmanov teorem

Svaki je potencijal $V(x)$ određen s pomoću određenih parametara, osim što ovisi o prostornim varijablama. Naprimjer, harmonički oscilator ima potencijal koji ovisi o parametru $m\omega^2$. Slično tomu možemo reći i da operator kinetičke energije ovisi o masi m kao parametru. Općenito možemo reći da operator hamiltonijana H sadrži određene parametre, tako da taj operator možemo promatrati i kao funkciju određenih parametara. Recimo da smo izdvojili jedan od spomenutih parametara α , tj. $H \equiv H(\alpha)$. Jasno je da će i vlastiti vektori i vlastite vrijednosti hamiltonijana također biti određene funkcije istoga parametra α . Označimo ih kao $|\Psi(\alpha)\rangle$ i $E(\alpha)$. Vlastiti su vektori normirani na 1 za svaku vrijednost parametra α , tj. vrijedi $\langle\Psi(\alpha)|\Psi(\alpha)\rangle = 1 \forall\alpha$. Pitanje je kako će se promijeniti vlastita energija ako se promijeni parametar α . Drugim riječima, za male promjene parametra treba nam derivacija vlastite energije po parametru α . Kao prvo, moramo uzeti u obzir očuvanje norme vlastitoga vektora pri promjeni parametra:

Hellmann-Feynmanov teorem

$$\frac{d}{d\alpha} \langle \Psi(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle = 0$$

Uzimajući u obzir jednakosti:

$$\langle \Psi(\alpha) | H(\alpha) = E(\alpha) \langle \Psi(\alpha) | , H(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle = E(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle$$

za derivaciju energije po parametru α dobivamo:

$$\begin{aligned} \frac{dE(\alpha)}{d\alpha} &= \left(\frac{d}{d\alpha} \langle \Psi(\alpha) | \right) H(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle + \langle \Psi(\alpha) | \frac{dH(\alpha)}{d\alpha} | \Psi(\alpha) \rangle + \\ &+ \langle \Psi(\alpha) | H(\alpha) \frac{d}{d\alpha} (| \Psi(\alpha) \rangle) = E(\alpha) \frac{d}{d\alpha} \langle \Psi(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle + \quad (5) \\ &+ \langle \Psi(\alpha) | \frac{dH(\alpha)}{d\alpha} | \Psi(\alpha) \rangle = \langle \Psi(\alpha) | \frac{dH(\alpha)}{d\alpha} | \Psi(\alpha) \rangle \end{aligned}$$

Hellmann-Feynmanov teorem

Hellmann-Feynmanov teorem (5) kaže da je prva derivacija energije po parametru jednaka prosječnoj vrijednosti derivacije hamiltonijana po istome parametru. Naprimjer, energija vodikova atoma ovisi o parametru $\alpha = e'^2 = k_e e^2$ kao $E \propto \alpha^2$, a potencijalna energija ovisi o istome parametru kao $V = -\frac{\alpha}{r} \propto \alpha$. Po Hellmann-Feynmanovomu teoremu imamo:

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = 2 \frac{E(\alpha)}{\alpha} = \left\langle -\frac{1}{r} \right\rangle \Rightarrow \langle V \rangle = 2E$$

Razumije se, isti rezultat dobijemo i primjenom virijalnoga teorema. Također je vidljivo da Hellman-Feynmanov teorem ima veze s računom smetnje ako je parametar α formalni parametar u perturbativnomu razvoju. Tada u prvom redu računa smetnje dobivamo da je energija pomaknuta za dijagonalni matični element potencijala smetnje, a taj je matični elemrnt upravo jednak matičnomu elementu derivacije hamiltonijana po formalnom parametru.

Born-Oppenheimerovo približenje

Molekule se sastoje od dvaju ili više atoma. To preciznije znači da hamiltonijan sadrži više središta privlačenja, za razliku od atoma koji ima samo jedno takvo središte. Atomske su jezgre neusporedivo masivnije od sviju elektrona što sačinjavaju određenu molekulu. To zapravo znači da će gibanje atomskih jezgara biti jako sporo u odnosu na gibanje elektrona, pa će i kinetička energija jezgara biti zanemariva u odnosu na kinetičku energiju elektrona. I to je bit Born-Oppenheimerovoga približenja. Hamiltonijan molekule jednak je zbroju kinetičkih energija elektrona, potencijalnih energija elektrona u privlačnim poljima jezgara, potencijala međusobnih elektrostatskih odbijanja elektrona i potencijala međusobnih odbijanja jezgara. Budući da odbijanje jezgara sadrži samo koordinate jezgara, a ne i elektrona, taj dio u ukupnoj energiji molekule možemo jednostavno pribrojiti ukupnoj elektronskoj energiji. Recimo da imamo N_A atoma, tj. jezgara. Jezgra “ j ” ima naboj $Z_j e$. Ako je molekula neutralna onda je broj elektrona N_e jednak $N_e = \sum_j Z_j$.

Born-Oppenheimerovo približenje

Atomske se jezgre nalaze na položajima \vec{R}_j , $j = 1, 2, \dots, N_A$, a elektroni imaju položaje \vec{r}_i , $i = 1, 2, \dots, N_e$. Elektronski je hamiltonijan jednak:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_A} \frac{Z_j e'^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e'^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (6)$$

Elektronska valna funkcija ovisi o položajima elektrona, ali i o položajima jezgara. Ovisnost valne funkcije o položajima jezgara shvaćamo kao ovisnost o parametrima. Isto tako i elektronska energija ovisi o položajima jezgara kao parametrima. Schrödingerova jednadžba je:

$$\begin{aligned} H_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}) = \\ = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}) \end{aligned} \quad (7)$$

Born-Oppenheimerovo približenje

Elektronska valna funkcija mora zadovoljavati i Paulijevo načelo, tj. mora biti antisimetrična u odnosu na zamjenu bilo kojih dvaju elektrona. Ta zamjena uključuje i spinove elektrona, tako da elektronska valna funkcija ovisi i o spinovima elektrona, a ne samo o njihovim prostornim koordinatama. Ukupna energija molekule E_{uk} jednaka je zbroju elektronske energije i energije odbijanja jezgara:

$$E_{uk} = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}) + \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{k>j}^{N_A} \frac{Z_j Z_k e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|}$$

Ako bismo na određeni način htjeli uključiti u ukupnu energiju i kinetičke energije jezgara, jasno je da bi to još malo povisilo ukupnu energiju. Budući da elektronsku jednadžbu (7) ne znamo egzaktno riješiti, to znači da elektronska je energija, koju izračunamo približnim metodama, viša od egzaktne energije, pa onda i ta činjenica unosi dodatnu pogrešku u izračunu ukupne energije.

Born-Oppenheimerovo približenje

Optimalna geometrija molekule dobije se rješavanjem sustava jednadžbi:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} E_{uk} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N_A$$

To je nuždan uvjet, ali nije i dovoljan. Jasno je da ćemo u spomenutim derivacijama po položajima jezgara uporabiti Hellman-Feynmanov teorem. Međutim, da bismo postigli minimum energije, valja pogledati i druge derivacije ukupne energije po tim koordinatama. No, da bismo to izračunali moramo znati i derivaciju elektronske valne funkcije po tim koordinatama, što dodatno usložnjava cijeli problem. Danas postoje programski paketi (Gaussian, Gamess,..) za numeričko rješavanje Schrödingerove jednadžbe odnosno za nalaženje energije osnovnoga stanja molekule i njezine optimalne geometrije.

Zadatci

- 1 Primjenom virijalnoga i Hellman-Feynmanovoga teorema dokažite da energija harmoničkoga oscilatora ne ovisi o njegovoj masi i da je razmjerna njegovoj frekvenciji i Planckovoj konstanti.
- 2 Ako u vodikovu atomu konstante m , e'^2 i \hbar^2 shvatimo kao parametre hamiltonijana, kako energija mora ovisiti o tim parametrima?
- 3 Jednodimenzijski anharmonički oscilator s potencijalom $V(x) = \alpha x^4$ ima ukupnu energiju jednaku $E = 10$ eV. Izračunajte njegovu prosječnu kinetičku i potencijalnu energiju.
- 4 Napišite Schrödingerovu jednadžbu za molekulu CH_4 u Born-Oppenheimerovom približenju.