Kvantummechanika XVIII.

Variációs módszer, Hartree, Hartree-Fock egyenletek

→ Tfh szeretnénk kiszámolni az alapállapotát (E_{gs}) egy H-Hamilton operátorral jellemzett rendszernek, de nem tudjuk megoldani az idő-független Schrödinger egyenletet.

↳ A variációs módszer-rel felső határt mondhatunk E_{gs}-re, s a legtöbbször ez pont elegendő a céljainkhoz.

→ Menete: válasszunk egy tetszőleges normált ψ függvényt. Az állítás:

$$\boxed{E_{gs} \leq \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle H \rangle}$$

→ Azaz H várhatóértéke ψ állapotban mindig nagyobb (v. egyenlő), mint E_{gs}.

Bizonyítás: → Mivel H ismeretlen sajátfüggvényei teljes függvényrendszert alkotnak, ψ-t kifejthetjük a lineárkombinációjukként:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad , \text{ahol } H\psi_n = E_n \psi_n$$

→ Mivel ψ normált, $\langle \psi | \psi \rangle = 1 = \sum_n |c_n|^2$

$$\langle H \rangle = \left\langle \sum_m c_m \psi_m \middle| H \sum_n c_n \psi_n \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* E_n c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle =$$

$$= \sum_n E_n |c_n|^2$$

→

$$\langle H \rangle \geq E_{gs} \sum_n |c_n|^2 = E_{gs}$$

→ Amit szerettünk volna belátni.

→ Tehát a módszer lényege. Felírni, hogy $\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$, kiszámolni $\langle T \rangle$-t és $\langle V \rangle$-t az adott hullámfüggvényre, s kapunk egy energiaértéket.

→ Egy fizikus-vegyész tesz: Ha ki akarja számolni egy bonyolult molekula alapállapoti energiáját, felír egy próba hullámfüggvényt sok változtatható paraméterrel, s addig módosítja a paramétereket, míg $\langle H \rangle_{min}$ elő nem áll.

→ Probléma: sosem tudjuk, hogy milyen közel vagyunk a célunkhoz. Annak biztosak lehetünk, hogy van egy felső határunk. → A technika csak az alapállapoti energiára használható.

Hartree-Fock módszer

→ A módszer lényege: egyszerre csak egy elektron hullámfüggvényét számoljuk, a többit egy átlagos potenciálteréként vesszük figyelembe. Hátránya, hogy a térpotenciálhoz az összes elektron pályájára szükség van, de pont ezeket számoljuk.

↳ Annyiszor számoljuk a pályákat újra-meg újra, míg az eredmények nem változnak. A közelítés nyereménye, hogy a Hamilton operátor egyenlet operátorok összegére esik szét, így a feladat egyetlen bonyolult helyett sok, kevésbé bonyolult egyenlet megoldására esik szét. Minden pályára az $\hat{f}_i \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$ egyenletet kell megoldani.

→ összeg alakú operátor sajátfv-e szorzat → szorzatalakú hfv. nem antiszimmetrikus az el. cseréje → Sőt a Pauli elvet!

→ Determinánst használunk, mivel az a valódi hullámfv. sok tulajdonságát visszaadja

$$\begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

→ elektroncsere a hullámfv-ben → sorcsere a determinánsban – előjelváltás
→ két azonos helyen lévő részecske: két azonos sor → eredmény: 0
→ pályák lineárkombinálása: oszlopok egymáshoz adogatása = nem változik az eredmény

→ Egy bázison keressük a hullámfüggvényt és a lineáriszkoeficienseket úgy kell megválasztani, hogy $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ minimum legyen. Levezethető, hogy ez végrehajtható a pályaegyenletek $\delta G_i = \langle \delta \varphi_i | \hat{f} | \varphi_i \rangle$ minimalizálásával.

→ Mivel ortonormált pályákat akarunk, mellékfeltétel: $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$

↳

Amiben az $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ variációját Lagrange-multiplikátorral az egyenletbe illesztjük

$$\delta G_i = \langle \delta\varphi_i | \hat{f} | \varphi_i \rangle - \sum_j \epsilon_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle$$

→ Mivel $\underline{\underline{\epsilon}}$ mátrix megválasztható, diagonálisnak választjuk:

$$\delta G_i = \langle \delta\varphi_i | \hat{f} - \epsilon_{ii} | \varphi_i \rangle$$

→ A hullámfv.-t egy bázisban kifejtjük

$$f_i \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \qquad \varphi_i = \sum_j c_j^i b_j$$

$$f_i \sum_j c_j^i b_j = \epsilon_i \sum_j c_j^i b_j$$

$$\sum_j c_j^i \langle b_k | \hat{f}_i | b_j \rangle = \epsilon_i \sum_j c_j^i \langle b_k | b_j \rangle$$

$$\boxed{\underline{\underline{F}}\, \underline{c}_i = \epsilon_i \underline{c}_i}$$

→ A kapott egyenletrendszert sajátértékfüggvénnyel oldjuk meg. Bázisként az atompályákat használjuk. Minél több független fv-nyel írjuk le az atompályát annál nagyobb lesz a bázis → A bázis növelése növeli a számítási időt, de a pontosságot is.