

HOOFDSTUK III VARIATIEREKENING

Alleen voor enkele zeer eenvoudige systemen kan de Schrödinger Vergelijking exact worden opgelost, in alle andere gevallen moeten benaderingen worden toegepast. De twee bekendste methoden die ontwikkeld zijn om benaderde oplossingen van de golfvergelijking te vinden zijn: storingsrekening en variatierekening, waarvan de laatste hier eerst behandeld wordt.

De variatiemethode berust voor de grondtoestand op het volgende theorema:

Als voor een systeem met Hamilton-operator \hat{H} de functie f een "fatsoenlijke" maar verder willekeurige functie is, dan geldt

$$\frac{\langle f | \hat{H} | f \rangle}{\langle f | f \rangle} \geq E_0 \quad (1)$$

waarin E_0 de laagste eigenwaarde van de operator \hat{H} is.

Het "fatsoenlijk" zijn van de functie houdt in, dat f onder meer aan de randvoorwaarden van het systeem moet voldoen. Bovendien moet f van dezelfde variabelen afhangen en dezelfde "symmetrie" hebben als de exacte functie. Met een geschikte functie f kan met dit theorema een bovengrens voor de energie van de grondtoestand berekend worden.

Bewijs: Allereerst wordt de integraal I gedefinieerd:

$$I = \langle f | \hat{H} - E_0 | f \rangle \quad (2)$$

Daar de noemer uit (1) altijd positief is (*waarom?*), is het voldoende te bewijzen dat $I \geq 0$ is. Stel nu dat bij de operator \hat{H} de eigenfuncties ψ_k en eigenwaarden E_k behoren: $\hat{H} \psi_k = E_k \psi_k$.

De functie f kan ontwikkeld worden in de set eigenfuncties van \hat{H} : $f = \sum_k a_k \psi_k$.

$$\begin{aligned} I &= \langle \sum_k a_k \psi_k | \hat{H} - E_0 | \sum_j a_j \psi_j \rangle = \sum_k a_k^* \sum_j a_j \langle \psi_k | \hat{H} - E_0 | \psi_j \rangle = \\ &= \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \langle \psi_k | \psi_j \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

Gebruik maken van de orthogonaliteit van de eigenfuncties levert:

$$\sum_k \sum_j^* a_k a_j (E_j - E_0) \delta_{kj} = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0) \quad (4)$$

Daar E_0 de laagste eigenwaarde van \hat{H} is, geldt $(E_k - E_0) \geq 0$.

Verder geldt dat $|a_k|^2 \geq 0$.

Daar alle termen in het rechterlid positief zijn, is dus $I \geq 0$.

De functie f wordt de variatiefunctie of probeerfunctie genoemd en het linkerlid van (1) het variatiequotient W .

$$W = \frac{\langle f | \hat{H} | f \rangle}{\langle f | f \rangle} \quad (5)$$

<1>

Laat zien dat, wanneer f een eigenfunctie is van \hat{H} met eigenwaarde E_0 , in vlg. (1) het gelijktteken geldt.

De exacte grondtoestandsfunctie geeft de minimumwaarde van het variatiequotient. We verwachten daarom dat, hoe lager de waarde van dit quotiënt is, des te dichter de variatiefunctie zal naderen tot de exacte grondtoestandsfunctie. Het blijkt echter dat het variatiequotiënt veel sneller tot E_0 nadert dan de variatiefunctie tot de eigenfunctie; het is mogelijk een vrij goede benadering van E_0 te vinden met een tamelijk slechte probeerfunctie.

In de praktijk wordt gewoonlijk een functie gebruikt die een aantal te variëren parameters bevat, waarna deze parameters zo bepaald worden dat het variatiequotiënt W geminimaliseerd wordt.

Omdat de Hamiltoniaan \hat{H} reëel is, mogen we veronderstellen dat de bijbehorende eigenfuncties ook reëel zijn. *We zullen in het vervolg aannemen dat de variatiefuncties waarmee we werken reëel gekozen worden.*

Lineaire variatiefuncties

De meest gangbare manier om het variatieprincipe toe te passen is de onbekende variatiefunctie te kiezen als een lineaire combinatie van een aantal (n) bekende onafhankelijke functies $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$.

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_n \phi_n = \sum_{s=1}^n c_s \phi_s \quad (6)$$

waarin ψ de lineaire variatiefunctie is en de coëfficiënten c_s parameters zijn die bepaald moeten worden door het minimaliseren van het variatiequotient. De verzameling $\{\phi_n\}$ wordt basis genoemd. De functies ϕ en ψ kunnen zowel één-elektron als meer-elektronenfuncties zijn, maar ook wel vibratie of rotatie functies, afhankelijk van de gebruikte Hamiltoniaan.

Beschouw de variatiefunctie $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$. Het bijbehorende variatiequotient W is dan:

$$W = \frac{\langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 | H | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \rangle}{\langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \rangle} \quad (7)$$

We voeren nu de volgende afkortingen in:

$$\langle \phi_r | H | \phi_s \rangle = H_{rs} \quad \text{en} \quad \langle \phi_r | \phi_s \rangle = S_{rs}$$

waarbij r en s (in dit geval) de waarden 1,2 en 3 kunnen hebben. H_{rs} en S_{rs} zijn onafhankelijk van de waarde van de coëfficiënten; H_{rs} en S_{rs} hangen alleen af van de gekozen functies ϕ_r en ϕ_s en van de Hamilton-operator van het systeem.

<2>

a. Laat zien, dat voor reële functies ϕ_r en ϕ_s geldt, dat:

$$H_{rs} = H_{sr} \quad \text{en} \quad S_{rs} = S_{sr}.$$

Maak hierbij gebruik van het feit, dat de Hamilton-operator hermitisch is, en reëel.

b. Werk nu vergelijking (7) uit.

W is een functie van de drie onafhankelijke coëfficiënten c_1 , c_2 en c_3 . Een noodzakelijke voorwaarde voor een minimum in W is, dat de partiële afgeleide van W naar elk van de variabelen nul moet zijn:

$$\frac{\partial W}{\partial c_1} = \frac{\partial W}{\partial c_2} = \frac{\partial W}{\partial c_3} = 0$$

Differentiëren van (7) naar c_1 , c_2 en c_3 levert de volgende vergelijkingen op

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial c_1} = 0 &\rightarrow c_1(H_{11} - WS_{11}) + c_2(H_{12} - WS_{12}) + c_3(H_{13} - WS_{13}) = 0 \\ \frac{\partial W}{\partial c_2} = 0 &\rightarrow c_1(H_{21} - WS_{21}) + c_2(H_{22} - WS_{22}) + c_3(H_{23} - WS_{23}) = 0 \\ \frac{\partial W}{\partial c_3} = 0 &\rightarrow c_1(H_{31} - WS_{31}) + c_2(H_{32} - WS_{32}) + c_3(H_{33} - WS_{33}) = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

<3>

Verifieer vergelijking (8)

Dit stelsel lineaire vergelijkingen heeft slechts een oplossing als de determinant van de factoren nul is (zie Wiskunde):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} & H_{13} - WS_{13} \\ H_{21} - WS_{21} & H_{22} - WS_{22} & H_{23} - WS_{23} \\ H_{31} - WS_{31} & H_{32} - WS_{32} & H_{33} - WS_{33} \end{vmatrix} = \mathbf{0} \quad (9)$$

Dit is slechts het geval voor (in dit geval) 3 verschillende waarden van W . Voor deze W -waarden is het stelsel (8) afhankelijk. Men noemt de determinant uit (9) de secular determinant en de vergelijkingen uit (8) de secular vergelijkingen. Uitwerking van (9) geeft de drie mogelijke energiewaarden W_i waarvan de laagste de benaderde grondtoestands-energie geeft, terwijl de andere oplossingen aangeslagen toestanden voorstellen. Voor elke gevonden W -waarde W_i kunnen de vergelijkingen (8) geschreven worden als:

$$\sum_{s=1}^3 c_{is}(H_{rs} - W_i S_{rs}) = 0 \text{ met } r = 1, 2 \text{ of } 3 \quad (10)$$

Het lineaire stelsel in (10) (en (8)) kan geschreven worden als een matrix-vergelijking met matrices \mathbf{H} en \mathbf{S} en de vector \mathbf{c} :

$$(\mathbf{H} - \mathbf{WS})(\mathbf{c}) = (\mathbf{0})^1 \quad (11)$$

Vergelijking (9) wordt vaak verkort genoteerd als:

$$| H_{rs} - WS_{rs} | = 0 \quad (12)$$

¹De matrix \mathbf{H} bestaat uit de elementen $H_{11}, H_{12}, \text{ etc}$ in een vierkant geschikt. Eveneens kan zo de matrix \mathbf{S} voor de overlapintegralen opgesteld worden. W is een getal en $(\mathbf{0})$ is een vector met 0-en.

Bij iedere W_i hoort een golffunctie $\psi_i = \sum_s c_{is} \phi_s$. De coëfficiënten c_{is} kunnen bepaald worden door de betreffende W_i in te vullen in de secular vergelijkingen (11) en deze op te lossen.

<4>

Voor een probleem neemt men als variatiefunctie $\psi = a\phi_1 + b\phi_2$ en kiest daarbij ϕ_1 en ϕ_2 orthonormaal. Men berekent de matrixelementen en vindt:

$$H_{11} = -17 \text{ eV} \quad H_{22} = -13 \text{ eV} \quad H_{12} = -1.5 \text{ eV}$$

- Stel de secular determinant op.
- Bereken de waarden van de benaderde energie.
- Bereken de bijbehorende coëfficiënten a en b.

Maak gebruik van de normeringseis $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

Wanneer wordt uitgegaan van een probeerfunctie opgebouwd uit n onafhankelijke functies resulteren n lineaire vergelijkingen met n onbekende coëfficiënten. Nul stellen van de (nxn) secular determinant levert n energiewaarden op, waarvan de laagste de benaderde grondtoestandsenergie geeft. In het algemeen zal deze energie de exacte waarde beter benaderen naarmate een groter aantal functies is meegenomen. In het theoretische geval dat van een volledige set functies wordt uitgegaan, levert deze methode de exacte oplossing van de Schrödinger-vergelijking.

Zoals al eerder is opgemerkt is vergelijking (11) op te vatten als een matrix vergelijking. Als we nu aannemen dat de gebruikte set functies "de basis" orthogonaal is en we schrijven voor W, die immers de energie is, E, dan krijgen we de matrix-vergelijking

$$(\mathbf{H} - E)(\mathbf{c}) = (\mathbf{0}) \tag{13}$$

of

$$\mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{c} \tag{14}$$

Dit lijkt opmerkelijk veel op vergelijking I-14. We hebben effectief de Schrödinger vergelijking gediscretiseerd, dwz. een differentiaal-vergelijking omgezet in een matrix eigenwaarde vergelijking, die veel eenvoudiger met de computer kan worden opgelost. Zoals al gezegd is de laagste eigenwaarde een benadering van de grondtoestands-energie. De hogere eigenwaarden en bijbehorende eigenvectoren zijn (naarmate je hoger komt steeds slechtere) benaderingen van de aangeslagen toestanden.

Tenslotte moet nog opgemerkt worden, dat het oplossen van een eigenwaarde probleem door de seculair-determinant uit te werken niet de efficiëntste wijze is, en zeker niet als de determinant, zoals gebruikelijk met $n!$ operaties uitgewerkt wordt. Het bepalen van alle eigenwaarden en eigenvectoren van een matrix kan in $\sim N^3$ operaties, waar N de dimensie van de matrix is.