

Közelítő módszerek

January 16, 2007

1 A variációs módszer

A variációs módszer szintén egy analitikus közelítő módszer. Olyan esetekben alkalmazzuk mikor ismert az analitikus alak amelyben keressük a sajátfüggvényt, de ezen függvényben bizonyos konstansok (együtthatók) értékei nem ismertek. A módszer a **kvantummechanika variációs tételére** épül:

Tétel: Legyen $\hat{H}$ a kvantummechanikai rendszerünk Hamilton operátora és $\psi(\vec{r}, t)$ egy normált hullámfüggvény.

$$\langle \psi(\vec{r}, t) | \psi(\vec{r}, t) \rangle = 1 \quad (1)$$

$$\int_{(\vec{r})} \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1 \quad (2)$$

Jelöljük a rendszer energiáját a ψ állapotban $\langle E \rangle_\psi$ -vel:

$$\langle E \rangle_\psi = \int_{(\vec{r})} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \psi(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (3)$$

Ha $\delta_\psi \langle E \rangle_\psi|_{\psi_0} = 0$ (δ_ψ a lehetséges ψ hullámfüggvényekre vett variációt jelöli) a $\psi_0(\vec{r}, t)$ állapotban akkor $\psi_0(\vec{r}, t)$ sajátfüggvénye $\hat{H}$ -nak:

$$\hat{H} \psi_0(\vec{r}, t) = \lambda \psi_0(\vec{r}, t) \quad (4)$$

és $\lambda = \langle E \rangle_{\psi_0}$. Azok a ψ állapotok amelyekben $\delta_\psi \langle E \rangle_\psi = 0$, a $\hat{H}$ operátornak sajátfüggvényei.

Bizonyítás: Keressük azon állapotokat, ahol $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ -nak lokális minimuma van és $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Ez a feladat egy klasszikus feltételes minimum feladat. A megoldáshoz a Lagrange multiplikátorok módszerét alkalmazzuk. Bevezetjük a $K(\psi, \lambda)$ funkcionált:

$$K(\psi, \lambda) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \lambda (\langle \psi | \psi \rangle - 1) \quad (5)$$

Keressük a $\delta_{\psi, \lambda} K(\psi, \lambda) = 0$ feladat megoldását (ahol ψ és λ a változók). A $\psi(\vec{r}, t)$ valós változós komplex függvényt felírhatjuk, mint

$$\psi(\vec{r}, t) = \theta(\vec{r}, t) \cdot e^{i\varphi(\vec{r}, t)} \quad (6)$$

ahol $\theta(\vec{r}, t), \varphi(\vec{r}, t)$, valós változós valós függvények. Egy egyszerűbb jelölést bevezetve: $\psi = \theta \cdot e^{i\varphi}$. A variációs számítás törvényeit használva:

$$\begin{aligned}
\delta K(\psi, \lambda) &= \delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - (\delta \lambda) (\langle \psi | \psi \rangle - 1) - \lambda \delta \langle \psi | \psi \rangle = \\
&= \delta \int \theta^* e^{-i\varphi} \hat{H} \theta e^{i\varphi} d\vec{r} - (\delta \lambda) \left(\int \theta^* e^{-i\varphi} \theta e^{i\varphi} d\vec{r} - 1 \right) - \\
&\quad - \lambda \delta \int \theta^* e^{-i\varphi} \theta e^{i\varphi} d\vec{r} = \\
&= \int \delta(\theta^* e^{-i\varphi}) \hat{H} \theta e^{i\varphi} d\vec{r} + \int \theta^* e^{-i\varphi} \delta(\hat{H} \theta e^{i\varphi}) d\vec{r} - \\
&\quad - (\delta \lambda) \left(\int \theta^* e^{-i\varphi} \theta e^{i\varphi} d\vec{r} - 1 \right) - \lambda \delta \int \theta^* e^{-i\varphi} \theta e^{i\varphi} d\vec{r}
\end{aligned} \tag{7}$$

Felhasználva, hogy $\theta = \theta^*$ és $\delta(\hat{H} \theta e^{i\varphi}) = \hat{H} \delta(\theta e^{i\varphi})$ (mivel $\hat{H}$ lineáris operátor):

$$\begin{aligned}
\delta K(\psi, \lambda) &= \int \delta(\theta e^{-i\varphi}) \hat{H} \theta e^{i\varphi} d\vec{r} + \int \theta e^{-i\varphi} \hat{H} \delta(\theta e^{i\varphi}) d\vec{r} - \\
&\quad - (\delta \lambda) \left(\int \theta^2 d\vec{r} - 1 \right) - \lambda \int \delta(\theta^2) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{8}$$

Azonnal beláthatók az alábbi azonnali egyenletek

$$\delta(\theta e^{i\varphi}) = \delta \theta e^{i\varphi} + i\theta \delta \varphi e^{i\varphi} = e^{i\varphi} (\delta \theta + i\theta \delta \varphi) \tag{9}$$

$$\delta(\theta e^{-i\varphi}) = \delta \theta e^{-i\varphi} - i\theta \delta \varphi e^{-i\varphi} = e^{-i\varphi} (\delta \theta - i\theta \delta \varphi) \tag{10}$$

$$\delta(\theta^2) = 2\theta \delta \theta, \tag{11}$$

illetve a következő egyenlet, ahol felhasználjuk, hogy $\hat{H}$ hermitikus operátor:

$$\begin{aligned}
\int \theta e^{-i\varphi} \hat{H} \delta(\theta e^{i\varphi}) d\vec{r} &= \int \delta(\theta e^{i\varphi}) \hat{H}^+ \theta e^{-i\varphi} d\vec{r} = \\
&= \int \delta(\theta e^{i\varphi}) \hat{H} \theta e^{-i\varphi} d\vec{r}
\end{aligned} \tag{12}$$

A fenti egyenletek felhasználásával azonnal adódik, hogy:

$$\begin{aligned}
\delta K(\psi, \lambda) &= \int e^{-i\varphi} (\delta \theta - i\theta \delta \varphi) \hat{H} \theta e^{i\varphi} d\vec{r} + \int e^{i\varphi} (\delta \theta + i\theta \delta \varphi) \hat{H} \theta e^{-i\varphi} d\vec{r} \\
&\quad - (\delta \lambda) \left(\int \psi^* \psi d\vec{r} - 1 \right) - \lambda \int 2\theta \delta \theta d\vec{r}
\end{aligned} \tag{13}$$

A fenti egyenletet a $\delta \theta$, $\delta \varphi$ és $\delta \lambda$ variációk szerint csoportosítva:

$$\begin{aligned}
\delta K(\psi, \lambda) &= \int [e^{-i\varphi} \hat{H}(\theta e^{i\varphi}) + e^{i\varphi} \hat{H}(\theta e^{-i\varphi}) - 2\theta \lambda] \delta \theta d\vec{r} + \\
&+ \int [e^{i\varphi} i\theta \hat{H}(\theta e^{-i\varphi}) - e^{-i\varphi} i\theta \hat{H}(\theta e^{i\varphi})] \delta \varphi d\vec{r} - (\delta \lambda) \left[\int \psi^* \psi d\vec{r} - 1 \right].
\end{aligned} \tag{14}$$

A $\delta K(\psi, \lambda) = 0$ feltétel igaz kell legyen $\forall \delta\psi, \delta\lambda$ -ra, vagyis $\forall \delta\theta, \delta\varphi, \delta\lambda$ -ra. A megoldásként elfogadható $\psi_0 = \theta_0 e^{i\varphi_0}$ függvényekre azonnal következnek az alábbi egyenletek:

$$\begin{cases} \int \psi_0^* \psi_0 d\vec{r} = 1 \\ e^{-i\varphi_0} \hat{H}(\theta_0 e^{i\varphi_0}) + e^{i\varphi_0} \hat{H}(\theta_0 e^{-i\varphi_0}) - 2\theta_0 \lambda = 0 \\ i\theta_0 (e^{i\varphi_0} \hat{H}(\theta_0 e^{-i\varphi_0}) - e^{-i\varphi_0} \hat{H}(\theta_0 e^{i\varphi_0})) = 0 \end{cases} \quad (15)$$

Az utolsó egyenletet visszahelyettesítve a másodikba, kapjuk, hogy:

$$\begin{aligned} 2e^{-i\varphi_0} \hat{H}(\theta_0 e^{i\varphi_0}) &= 2\lambda\theta_0 \\ \Rightarrow \hat{H}(\theta_0 e^{i\varphi_0}) &= \lambda\theta_0 e^{i\varphi_0} \\ \hat{H}\psi_0 &= \lambda\psi_0 \end{aligned} \quad (16)$$

$\Rightarrow \psi_0$ sajátfüggvénye a $\hat{H}$ -nak! A minimalizáló Lagrange multiplikátor a ψ_0 -hoz tartozó sajátérték, $\lambda = E_0 = \langle E \rangle_{\psi_0}$. Tehát $\langle E \rangle_{\psi}$ lokális minimumai a $\hat{H}$ operátor sajátértékei, a minimalizáló hullámfüggvények meg az adott sajátfüggvények. Ezennel bebizonyítottuk a kvantummechanika variációs tételét.

Következmény:

$\langle E \rangle_{\psi}$ globális minimuma az alapállapot energiáját adja. A globális minimumot adó hullámfüggvény az alapállapot hullámfüggvénye (sajátfüggvénye) lesz.

A bizonyítás azonnali. A bizonyított tétel értelmében a variációs feladat lokális minimumai az $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$ sajátértékei a $\hat{H}$ Hamilton-operátornak. Az alapállapot energiája, (E_0) , ezek között van és kisebb mindeniknél $\rightarrow$ tehát ez a globális minimum. A hullámfüggvény, amelyre ezt az $E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$ értéket kapjuk sajátfüggvénye $\hat{H}_0$ -nak, tehát $\hat{H}\psi_0 = \lambda\psi_0 \Rightarrow E_0 = \lambda$. Vagyis ψ_0 az alapállapot sajátfüggvénye.

Az E_0 alapállapot energiája és ψ_0 hullámfüggvénye megkapható tehát keresve az $\langle E \rangle_{\psi} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ funkcionál globális minimumát a $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ feltétellel. Ha megvan E_0 és ψ_0 , az első gerjesztett szint E_1 energiája és ψ_1 hullámfüggvénye megkapható keresve a $\langle E \rangle_{\psi} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ funkcionál globális minimumát a $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ és $\langle \psi | \psi_0 \rangle = 0$ feltételekkel. Azonos lépéseket követve meghatározhatók sorra az összes energiaszintek és a hozzájuk tartozó sajátfüggvények...

A bemutatott variációs megközelítés a stacionárius Schrödinger egyenlet megoldására azonban nem jelent semmi egyszerűsítést és nem más mint a feladat átfogalmazása. Ha nem tudunk valami plusz feltételt a hullámfüggvény alakjáról, a módszer ilyen típusú alkalmazása nehézkes és semmit nem segít! Ha tudjuk azonban milyen alakban kell keresni a hullámfüggvényeket a sajátállapotban és ebben az alakban szereplő paraméterek értékei nincsenek meghatározva, a variációs módszer nagyon jól alkalmazható lesz. Ilyenkor beszélünk a Ritz féle variációs módszerről.

2 A Ritz-féle variációs módszer

Tételezzük fel, hogy ismert egy adott sajátfüggvény analitikus alakja, és ebben néhány határozatlan paraméter szerepel. Például legyen egy egydimenziós feladat esetén:

$$\psi(x) = Ae^{-\alpha x^\nu} \cdot x^\beta \quad (17)$$

vagy esetleg egy másik elfogadható függvény:

$$\psi(x) = Ae^{-\alpha x^\nu} \cdot (x + Bx^2 + \dots) \quad (18)$$

Az α , ν , A , B ... értékek ilyenkor meghatározhatók a variációs módszerrel, keresve a $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ minimumát. A közelítésünk annál jobb, minél jobban kitaláljuk (megközelítjük) az elején a hullámfüggvény alakját. Azonnal belátható azonban, hogy ezen közelítés legnagyobb elégtelensége az, hogy nem kontrollálható közelítés, vagyis nem tudjuk megbecsülni mekkora hibát követünk el. Az elkövetett hiba nagyrészt attól függ, hogy mennyire tudjuk megközelíteni (kitalálni) a valós analitikus alakját a sajátfüggvénynek.

Feltételezve tehát a sajátfüggvényre egy adott alakot a módszer utánna azonnali. Kiszámítjuk az $F(\alpha, \nu, A, B, \dots) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ funkcionált és keressük az F globális minimumát, úgy, hogy ψ normált legyen. Az általunk tekintett esetben például a normálási feltételből megkapjuk az A értékét az α , ν és B paraméterek függvényében. F minimumának a megkeresése ekvivalens a

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0; \dots \frac{\partial F}{\partial \nu} = 0; \dots \frac{\partial F}{\partial B} = 0 \quad (19)$$

egyenletrendszer megoldásával, ahol a ψ kifejezésében az A értékét a normálási feltételből kifejeztük az α , ν és B paraméterek függvényében.

A módszer alkalmazásának az alapfeltétele, hogy ki kell az elején találni azt, hogy milyen alakban keressük a megoldást. Ebben segíthet a Hamilton függvény szimmetriájának a tanulmányozása. Ha például $\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(-\vec{r})$ kiinduló függvényként egy páros függvényt tekintünk, ha pedig $\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(|\vec{r}|)$, kiinduló függvényeinket az impulzusnyomaték $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ operátorok közös sajátfüggvényeinek a felhasználásával építjük fel. A variációs módszer sikeres alkalmazásához azonban sok gyakorlat és tapasztalat szükséges!

Hogy belássuk egy konkrét esetben, hogy a módszer hogyan működik tekintsük a következő feladatot. Legyen egy kvantummechanikai részecske centrális erőterben, ami egy plusz potenciál tagot tartalmaz a Coulomb típusú erőterhez képest. Polár koordinátákat használva a rendszer Hamilton operátora:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{A}{r} + \frac{B}{r^2} \quad (20)$$

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{(\partial \varphi)^2} \right] \quad (21)$$

Keressük az alapállapot energiáját! Mivel a rendszer centrális erőterben van, használhatjuk mindazon általános eredményeket amelyeket ilyen esetben

kaptunk. A rendszer hullámfüggvényének a θ és φ polárkoordinátáktól függő része az $\hat{L}^2$ és $\hat{L}_z$ impulzusnyomatékok közös sajátfüggvényei kell legyenek. Az alapállapotban az ezeknek megfelelő kvantumszámok $l = 0$ és $m = 0$. Ilyen esetben akkor a hullámfüggvény θ és φ -tól függő része egy konstans. Tételezzük fel, hogy az alapállapot hullámfüggvénye ugyanolyan alakú, mint a Coulomb potenciál esetén (ami egy jó közelítés ha $B \ll A$). Keressük tehát az alapállapot hullámfüggvényét a $\psi = Ne^{-ar}$ alakban, ahol a a variációs paraméter. Az N normálási konstans meghatározható majd az a függvényében, felhasználva a normálási feltételt:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \Rightarrow 4\pi N^2 \int e^{-2ar} r^2 dr = 1 \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \int e^{-2ar} r^2 dr &= \frac{-1}{2a} \int_0^\infty (e^{-2ar})' r^2 dr = \frac{1}{a} \int_0^\infty e^{-2ar} r dr = \\ &= \frac{1}{a} \int_0^\infty \frac{-1}{2a} (e^{-2ar})' r dr = \frac{1}{2a^2} \int_0^\infty e^{-2ar} dr = \frac{1}{2a^2} \frac{-1}{2a} e^{-2ar} \Big|_0^\infty = \frac{1}{4a^3} \\ \frac{1}{4a^3} 4\pi N^2 &= 1 \Rightarrow N = \left(\frac{a^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (23) \end{aligned}$$

Ezek alapján írhatjuk, hogy:

$$\psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{a^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-ar}; \quad (24)$$

$$\psi^* = \psi \quad (25)$$

Számítsuk ki most $\langle E \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ értékét:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \Delta | \psi \rangle &= \int_0^\infty \psi^* \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) r^2 4\pi dr = 4\pi \int_0^\infty \psi \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) dr = \\ &= -4\pi \int_0^\infty \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 r^2 dr = -4\pi \int_0^\infty \left(\frac{a^3}{\pi} \right)^{\frac{2}{2}} e^{-2ar} \frac{1}{a^2} r^2 dr = -4a^5 \int_0^\infty e^{-2ar} r^2 dr = \\ &= -\frac{4a^5}{4a^3} = -a^2 \quad (27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \frac{1}{r} | \psi \rangle &= \int_0^\infty \frac{a^3}{\pi} e^{-2ar} 4\pi r dr = \int_0^\infty (4a^3) e^{-2ar} r dr = \\ &= 4a^3 \int_0^\infty e^{-2ar} r dr = 4a^3 \int_0^\infty \left(-\frac{1}{2a} e^{-2ar} \right)' r dr = 2a^2 \int_0^\infty e^{-2ar} dr = a \quad (28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \frac{1}{r^2} | \psi \rangle &= \int_0^\infty \frac{a^3}{\pi} e^{-2ar} 4\pi dr = 4a^3 \int_0^\infty e^{-2ar} dr = \\ &= 4a^3 \int_0^\infty e^{-2ar} dr = 2a^2 \quad (29) \end{aligned}$$

A fentiek alapján:

$$\langle E \rangle_\psi = \frac{\hbar^2}{2m}a^2 - Aa + 2Ba^2 = a^2\left(\frac{\hbar^2}{2m} + 2B\right) - Aa \quad (30)$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle_\psi}{\partial a} = 2a\left(\frac{\hbar^2}{2m} + 2B\right) - A \quad (31)$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle_\psi}{\partial a} = 0 \Rightarrow a_0 = \frac{Am}{\hbar^2 + 4Bm} \quad (32)$$

vagyis az alapállapot hullámfüggvénye

$$\psi_0(\vec{r}, t) = \left(\frac{a_0^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-a_0 r}, \quad (33)$$

és ezáltal az alapállapot energiája:

$$E_0 = \langle E \rangle_\psi(a_0) = \frac{A^2 m^2}{(\hbar^2 + 4Bm)^2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} + 2B\right) - A \frac{Am}{\hbar^2 + 4Bm} \quad (34)$$

$$E_0 = \frac{A^2 m}{2(\hbar^2 + 4Bm)} - \frac{A^2 m}{\hbar^2 + 4Bm} = -\frac{A^2 m}{2(\hbar^2 + 4Bm)} \quad (35)$$

A Hidrogénatom speciális esetében $B = 0$; $A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ és visszkapjuk az

$$E_0 = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \quad (36)$$

alapállapot ismert energiáját!

A $B \neq 0$ feladatra a közelítésünk annál jobb minnél közelebb van az alapállapot hullámfüggvénye az általunk választott alakhoz, vagyis minnél inkább igaz a $B \ll A$ feltétel.