Varyasyon ilkesi

M. Can Kandemir

16 Nisan 2020

Teori

Varyasyon ilkesi bir sisteme ait olan minimum enerji durumlarını belirlemeyi amaçlar. Bunun için bir "deneme fonksiyonu" $|\psi\rangle$ belirlenir ve sistemin bilinen hamiltonyenine uygulanır.

Varyasyon ilkesi

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

Uygulanan her farklı ψ için hamiltonyenin beklenen değeri değişir. Belirlenen ψ belirli parametreler üzerinden optimize edilerek, sistemin mevcut olan minimum enerji seviyesinin bulunması amaçlanır.

Varyasyon ilkesinin harmonik salınıcıya uygulanması

Harmonik salınıcıya ait hamiltonyen

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

Varyasyon ilkesi, deneme fonksiyonu $\psi = e^{-\alpha x^2}$ ve $\alpha > 0$ optimizasyon parametresi olmak üzere harmonik salınıcıya uygulanırsa:

$$\langle H\rangle(\alpha) = \frac{\langle\psi_\alpha|H|\psi_\alpha\rangle}{\langle\psi_\alpha|\psi_\alpha\rangle} = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{1}{8}kx^2\frac{1}{\alpha}$$

olarak bulunur.

$\langle H\rangle(\alpha)$ fonksiyonu'nun α parametresine göre türevi alınacak olunursa sonuç:

$$\frac{d}{d\alpha}\langle H\rangle(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{1}{8}kx^2\frac{1}{\alpha^2}$$

olarak bulunur. Bu sonucun minimum değeri olan 0'a eşitlenecek olursa, $\alpha_0 = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{km}}{\hbar}$ olarak bulunur. Bulunan α_0 değeri $\langle H\rangle(\alpha)$ denkleminde yerine yazılırsa:

$$\langle H\rangle(\alpha_0) = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$$

olarak bulunur. Bu sonuç harmonik salınıcının bilinen minimum enerji durumudur.

Varyasyon ilkesinin farklı dalgafonksiyonları ile denenmesi

Bu sefer $\psi = \frac{1}{x^2+\alpha}$ ve $\alpha > 0$ olarak seçersek:

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{\hbar^2}{4m}\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2}k^2\alpha \quad \text{olarak bulunur.}$$

Bulunan $\langle H \rangle(\alpha)$ değerinin türevi alınacak olunursa:

$$\frac{d}{d\alpha}\langle H \rangle(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{4m}\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{2}k^2 \quad \text{ve} \quad \alpha_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\hbar}{m}\sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{olarak bulunur.}$$

Bulunan α_0 değerini hamiltonyendeki yerine yazacak olursak:

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{olarak bulunur.}$$

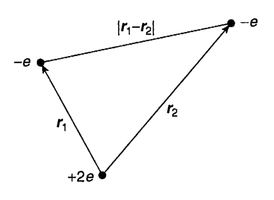
Bu, verilen ψ için bulunan minimum beklenen değerdir ve bilinen minimum değerin $\sqrt{2}$ katıdır.

Helyum atomunun taban durumu

Helyum atomu çekirdek etrafındaki yörüngede bulunan iki elektrondan oluşur. Helyum atomuna ait Hamiltonyen aşağıdaki şekildedir:

Helyum atomuna ait hamiltonyen

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|}\right)$$



Şekil 1: Helyum atomu.

Problemimiz taban enerji durumu olan E_1'yi hesaplamak. Bu enerji iki elektronu da yörüngeden çıkarmak için gerekli olan enerjidir. Helyum atomunun taban enerji seviyesi deneysel olarak şu şekilde bulunmuştur:

$$E_1 = -78.975\text{eV (deneysel ölçüm)}$$

Hamiltonyeni parçalara ayırıp incelersek hamiltonyenin, yörüngesel kinetik enerji, coulomb potansiyeli ve elektron-elektron etkileşimi olmak üzere üç kısımdan oluştuğunu görürüz.

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right)}_{\text{Yörüngesel kinetik enerji}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2}\right)}_{\text{Coulomb potansiyeli}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|}\right)}_{\text{Elektron-elektron etkileşimi}}$$

Eğer elektron-elektron etkileşimini göz ardı edecek olursak sisteme ait dalgafonksiyonu iki hidrojen atomunun birleşimi olarak yazılabilir.
Not:*Bunu yaparken çekirdeğe ait nükleer yük $e \rightarrow 2e$ olarak değiştirilmelidir.*

$$\psi_0(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \equiv \psi_{100}(\vec{r_1})\psi_{100}(\vec{r_2}) = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-2(r_1+r_2)/a_0}$$

Helyum atomunun hamiltonyenini iki kısım halinde genelleyebiliriz; Elektron-elektron etkileşimi ve elektron-çekirdek etkileşimi. Elektron-elektron etkileşimini şimdilik gözardı edersek sistemin geri kalanı $8E_1$ olarak yazılabilir. Ve sistemin hamiltonyeni:

$$E_1 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2(r_1+r_2)/a_0} = -13.6\text{eV} \quad \text{olmak üzere} \quad H = 8E_1 + V_{ee}$$

olarak yazılabilir. Son olarak elektron-elektron etkileşimi hesaplanırsa:

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a_0^3}\right)^2 \int \frac{e^{-4(r_1+r_2)/a_0}}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} d^3\vec{r_1} d^3\vec{r_2} = -\frac{5}{2}E_1 = 34\text{eV}$$

olarak bulunur.

Bulunan bütün değerler toplanırsa, sistemin enerjisi -75eV olarak bulunur.

$$\langle H \rangle = 8E_1 + \langle V_{ee} \rangle \quad \rightarrow \quad \langle H \rangle = -109\text{eV} + 34\text{eV} = -75\text{eV}$$

Hamiltonyenin parametrize edilmesi

Fakat hala deneysel ölçüm olan -79 eV'dan uzaktayız. Daha gerçekçi bir sonuç bulmak için bir deneme keti belirleyelim.

$$\psi_1(\vec{r_1},\vec{r_2}) \equiv \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$$

Buradaki Z varyasyon parametresidir ve $\langle H \rangle$ değerini minimize etmek için kullanılacaktır.

Hamiltonyeni belirlediğimiz Z parametresine göre yazacak olursak:

Z parametresine göre belirlenmiş helyum hamiltonyeni

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{(Z-2)}{r_1} + \frac{(Z-2)}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|}\right)$$

Değerleri yerine yazarsak:

$$\langle H \rangle = 2Z^2 E_1 + 2(Z-2)\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \langle V_{ee} \rangle$$

Hamiltonyenin beklenen değerinin son halini yazacak olursak:

$$\langle H \rangle = [2Z^2 - 4Z(Z-2) - (5/4)Z]E_1 = [-2Z^2 + (27/4)Z]E_1$$

Şimdi bu sonucu Z parametresi için optimize edecek olursak:

$$\frac{d}{dZ}\langle H \rangle = [-4Z + (27/4)]E_1 = 0 \quad \text{ve} \quad Z = \frac{27}{16} = 1.69$$

olarak bulunur.

Bulunan bu sonucu hamiltonyende yerine yazacak olursak minimum enerji değerini:

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\right)^6 E_1 = -77.5\text{eV} \quad \text{olarak bulmuş oluruz.}$$

Fakat bu değer yine de -79eV olan deneysel ölçüme göre %2'lik bir hata payına sahip. Daha kesin bir sonuca ulaşmak için parametre sayısını arttırabiliriz.

Tablo 1: Farklı dalgafonksiyonları ve parametreler için helyum atomunun taban enerji durumu.

dalgafonksiyonu	parametre	enerji
$e^{-Z(r_1+r_2)}$	$Z = 2$	-74.83 eV
$e^{-\alpha(r_1+r_2)}$	$\alpha = 1.6875$	-77.48 eV
$\psi(r_1)\psi(r_2)$	best $\psi(r)$	-77.87 eV
$e^{-Z(r_1+r_2)}(1 + cr_{1,2})$	best α, c	-78.67 eV
Hylleraas (1929)	10 parameters	-79.011 eV
Pekeris (1959)	1078 parameters	-79.014 eV

Referanslar

- Griffiths, David J., and Darrell F. Schroeter. Introduction to quantum mechanics. Cambridge University Press, 2018. Chapter 8
- J. Goodisman, Contemporary Quantum Chemistry: An Introduction (1977), Chapter 4.2
- Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F. - Quantum Mechanics. Volume II (1978, Wiley), Chapter E_{XI}
- Texas University - Variational Principle, Helium Atom[1]

[1] http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qmech/Quantum/node128.html