Наближені методи квантової механіки

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Навіщо наближені методи?

У квантовій механіці часто неможливо знайти точний розв'язок рівняння Шредінгера для складних систем. Тому використовують наближені методи. Серед основних методів — стаціонарна теорія збурень та варіаційні методи.

Стаціонарна теорія збурень

$$\boxed{\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n}$$

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}^{(0)}}_{\text{нульове наближення}} + \underbrace{\hat{V}}_{\text{оператор збурення}}$$

$$\boxed{\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}}$$

Оператором збурення може бути частина оператора Гамільтона, яка не враховувалася в ідеалізованій задачі, або потенціальна енергія зовнішнього впливу (поля).

Завданням теорії збурень є відшукання формул, що визначають енергію і хвильові функції стаціонарних станів через відомі значення енергій $E_n^{(0)}$ і хвильових функцій $\psi_n^{(0)}$ «незбуреної» системи, що описується гамільтоніаном $\hat{H}^{(0)}$.

Стаціонарна теорія збурень

$$\boxed{\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n} \qquad \hat{H} = \underbrace{\hat{H}^{(0)}}_{\text{нульове наближення}} + \underbrace{\hat{V}}_{\text{оператор збурення}} \qquad \boxed{\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}}$$

Перше наближення теорії збурень:

$$E_n = E_n^{(0)} + \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle, \quad \psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{\substack{m \\ m\neq n}} \frac{\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi_m^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}.$$

Друге наближення теорії збурень: $E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum\limits_{\substack{m \\ m\neq n}} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

Умову застосовності теорії збурень: $\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = V_{nn} \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$, для $n \neq m$.

Варіаційний принцип

Суть методу полягає у тому, щоб підібрати хвильову функцію так, щоб енергія системи була мінімальною. Чим краще підібрана функція, тим ближчий результат до істинної енергії основного стану:

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\xi, \quad \int \psi^* \psi \, d\xi = 1.$$

Метод заснований на принципі, що енергія, обчислена з будь-якою пробною хвильовою функцією, завжди буде не нижчою за істинну енергію:

$$E_{\mathrm{min}}[\psi_{\mathrm{trial}}] \geqslant E_{\mathrm{true}}$$

Це дає можливість тестувати різні функції, змінюючи їхні параметри, щоб знайти найкраще наближення.

Варіаційний принцип і рівняння Шредінгера

Припустимо, що ми знаємо точну хвильову функцію ψ

Як врахувати нормування: вводимо множник Лагранжа λ:

$$F[\psi] = \left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle - \lambda(\langle \psi | \psi \rangle - 1)$$

Мінімізуємо функціонал:

$$\delta F[\psi] = 0 \quad \Rightarrow \quad (\hat{H} - \lambda)\psi = 0$$

Якщо ми знаємо точну функцію ψ → отримуємо рівняння Шредінґера.

Зазвичай ми не знаємо точну функцію!

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими): $\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j, \tag{1}$$

коефіцієнти c_j є параметрами, які визначаються шляхом мінімізації варіаційного інтеграла:

$$E = \frac{\displaystyle\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\displaystyle\int \phi^* \phi \, d\tau}. \tag{2}$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими): $\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j, \tag{1}$$

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \int \sum_{j=1}^{n} c_j^* \chi_j^* \hat{H} \sum_{k=1}^{n} c_k \chi_k =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} c_j^* c_k \sum_{k=1}^{n} \int \chi_j^* \hat{H} \chi_k \, d\tau = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j^* c_k H_{jk}.$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими): $\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j, \tag{1}$$

$$\int \phi^* \phi \, d\tau = \int \sum_{j=1}^{n} c_j^* \chi_j^* \sum_{k=1}^{n} c_k \chi_k =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} c_j^* c_k \sum_{k=1}^{n} \int \chi_j^* \chi_k \, d\tau = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j^* c_k S_{jk}.$$

де $S_{jk} = \int \chi_j^* \chi_k \, d\tau$ — інтеграли перекривання.

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими): $\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j, \tag{1}$$

Інтеграл W

$$E = \frac{\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} c_j^* c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} c_j^* c_k S_{jk}}. \tag{3}$$

є функцією від n незалежних змінних $c_1, c_2, \ldots, c_n$:

$$E = W(c_1, c_2, \ldots, c_n).$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими): $\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j, \tag{1}$$

Умовою мінімуму у функції $W = W(c_1, c_2, \ldots, c_n)$ є:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, n,$$

Яка приводить до рівнянь, розв'язками яких є коефіцієнти c_i:

$$\sum_{k=1}^{n} (H_{ik} - S_{ik} W) c_k = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{4}$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими): $\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j, \tag{1}$$

Яка приводить до рівнянь, розв'язками яких є коефіцієнти c_i:

$$\sum_{k=1}^{n} (H_{ik} - S_{ik} W) c_k = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{4}$$

Отримана система лінійних однорідних рівнянь має нетривіальні розв'язки тільки тоді, коли її детермінант дорівнює нулю:

$$\det(H_{ij} - S_{ij} W) = 0. \tag{5}$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими): $\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j, \tag{1}$$

$$\det(H_{ij} - S_{ij} W) = 0. \tag{5}$$

Розв'язком цього характеристичного рівняння знаходять n коренів $W_1, W_2, \ldots, W_n$:

$$E_1 \leq E_2 \leq \ldots \leq E_n.$$

Найменше значення W_1 є оцінкою зверху енергії основного стану, решта коренів в рамках варіаційного методу Рітца є оцінками зверху для енергії відповідних збуджених станів.