Hnikun

Höfum eitthvert kerfi lýst með Hamiltonvirkjanum H.
Um orku grunnástandsins gildir

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

fyrir hvaða stöðluð ástand $|\psi\rangle$ sem er.

Grunnástandið lágmarkar væntigildi H, sönnum

Liðum $|\psi\rangle$ í eiginástandagrunni H

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad , \quad H|n\rangle = E_n |n\rangle$$

$|\psi\rangle$ er staðlað $\rightarrow$

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \langle m | n \rangle$$

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

því eiginástönd H er stöðluð

$$\langle m | n \rangle = \delta_{m,n}$$

$$\langle H \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \langle m | H | n \rangle$$

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

Grunnástandið hefur lægstu orkuna

$\rightarrow \quad E_{gs} \leq E_n$ fyrir öll n

$$\rightarrow \langle H \rangle \geq E_{gs} \underbrace{\sum_n |c_n|^2}_{=1} = E_{gs}$$

Þegar við leysum Schrödinger jöfnuna í endanlegum grunni (stiflum) verum við að nota N-stika hnikum

Með hnikunarreikningi metum við efri mörk orku grunnástands.

Hnikareikning má beita á einnar eindar og fjöleinda kerfi.

Við getum fundið grunnástand eða örvuð ástönd.

Skoðum rétt dæmi um einfaldan hnikareikning til þess að finna grunnástand í einnar eindar kerfi

Hreintóna sveifill

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} d_x^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x$$

Við þekkjum rétta grunnástandið með orkuna $E_{gs} = \hbar\omega/2$

Reynum ágiskun fyrir bylgjufallið

$$\psi(x) = A e^{-bx^2}$$

Normum

$$1 = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-2bx^2} = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2b}}$$

$$\to A = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4}$$

Þurfum að finna $\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-bx^2} \left[\frac{d^2}{dx^2} e^{-bx^2}\right]$$

$$= \frac{\hbar^2 b}{2m}$$

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-2bx^2} x^2 = \frac{m\omega^2}{8b}$$

Því fæst

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar^2 b}{2m} + \frac{m\omega^2}{8b}$$

<u>Lágmarkið</u> ætti að fást fyrir rétt b

$$\frac{d}{db}\langle H \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8b^2} = 0$$

$$\to \boxed{b = \frac{m\omega}{2\hbar}}$$

Setjum í $\langle H \rangle$ og fáum

$$\langle H \rangle_{min} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

eins og búist var við.

Hér var Gauss fallið, hnikafallið, rétt ágiskun, en hvað gerist þegar tilraunafallið er ekki rétta lausnin?

Delta brunnur

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} d_x^2 - \alpha\delta(x)$$

Rétta grunnástandsorkan er

$$E_{gs} = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$$

Reiknum hér aftur sama Gauss fallið og áður

$$\psi(x) = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4} e^{-bx^2}$$

Höfum aftur

$$\langle T\rangle = \frac{\hbar^2 b}{2m}$$

og reiknum

$$\langle V\rangle = -\alpha|A|^2\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-2bx^2}\delta(x)$$

$$= -\alpha|A|^2 = -\alpha\sqrt{\frac{2b}{\pi}}$$

$$\rightarrow \langle H\rangle = \frac{\hbar^2 b}{2m} - \alpha\sqrt{\frac{2b}{\pi}}$$

Finnum lágmark

$$\frac{d}{db}\langle H\rangle = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi b}} = 0$$

$$\Rightarrow b = \frac{2m^2\alpha^2}{\pi\hbar^4}$$

og

$$\langle H\rangle_{min} = -\frac{m\alpha^2}{\pi\hbar^2}$$

$$> E_{gs} = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$$

$$\frac{\langle H\rangle_{min}}{E_{gs}} = \frac{2}{\pi}$$

$$\rightarrow \langle H\rangle_{min} = \frac{2}{\pi} E_{gs}$$

$$\approx 0.64 \cdot E_{gs}$$

$\boxed{\text{Góð: Þetta slæm nálgun, hana má bæta með betra ágiskunarfalli}}$

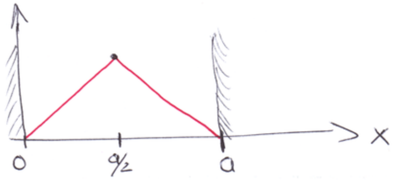
Hægt er að nota óvenjuleg bylgjuföll sem ágiskun

Óendanlegur brunnur

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{ef} \quad 0 < x < a \\ \infty & \text{annars} \end{cases}$$

Reynum

$$\psi(x) = \begin{cases} Ax & \text{ef} \quad 0 \leq x \leq \frac{x}{2} \\ A(a-x) & \text{ef} \quad \frac{a}{2} \leq x \leq a \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$



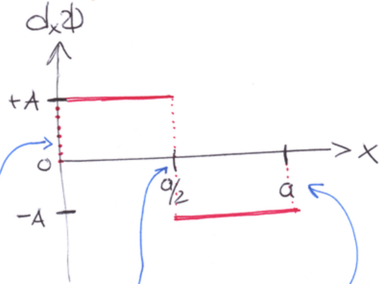
Enginn hnikastiki, en við fáum þó eitt orkugildi

Normun

$$1 = |A|^2 \left[\int_0^{a/2} dx \cdot x^2 + \int_{a/2}^{a} dx\,(a-x)^2 \right] = |A|^2 \frac{a^3}{12} \longrightarrow A = \frac{2}{a}\sqrt{\frac{3}{a}}$$

Athugum afleiður $\Phi(x)$

$$d_x \Phi(x) = \begin{cases} A & \text{ef } 0 < x < \frac{a}{2} \\ -A & \text{ef } \frac{a}{2} < x < a \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$



$$d_x^2 \Phi = A\,\delta(x) - 2A\,\delta\!\left(x - \frac{a}{2}\right) + A\,\delta(x-a)$$

$$\langle H\rangle = -\frac{\hbar^2 A}{2m}\int_0^a dx\, \psi(x)\, d_x^2 \psi(x)$$

$$= -\frac{\hbar^2 A}{2m}\int_0^a dx \left\{\delta(x) - 2\delta\left(x-\frac{a}{2}\right) + \delta(x-a)\right\}\psi(x)$$

$$= -\frac{\hbar^2 A}{2m}\left\{\psi(0) - 2\psi\left(\frac{a}{2}\right) + \psi(a)\right\} = \frac{\hbar^2 A^2 a}{2m} = \frac{12\hbar^2}{2ma^2}$$

og því

$$\langle H\rangle = \frac{12\hbar^2}{2ma^2} > \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = E_{gs} \qquad \frac{\langle H\rangle}{E_{gs}} \simeq 1.22$$

Hér má fá smá verk í magan, vegna meðhöndlunar á δ-fallinu í endapunktum bils, en bylgjufallið með jaðarskilyrði $\psi(0)=0$ og $\psi(a)$ bjargar því

nokkuð gott miðað við valið á ψ, þá er það samhverft og ekki með núllstöð innan brunns

Grunnástand helíns

Tvær rafeindir bundnar í kjarnmætti

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left\{\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\right\}$$

Mælda grunnástandsorkan er

$$E_{gs} = -78.975 \text{ eV}$$ (Jónunarorka fyrir 2 rafeindir er þá $-E_{gs}$)

Hversu nærri komumst við með hnikareikningi (einföldum)

Við höldum H eins og það er, og reynum að finna góða ágiskun fyrir bylgjufall

Vandræðin koma frá frávindilrþáttunum

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Ef bylgjufall er valið sem væri rétt lausn án þessa liðar

$$\psi_0(\vec{r}_1\vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\,\psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2(r_1+r_2)/a}$$

bylgjufall vetnis atóms

fast orkan $-109\ \mathrm{eV} = -8\,R_y$, sem er nokkuð fjarri réttu gildi
Hún fæst fyrir H-virkja án fráhrindingar.

Við getum því spurt hvaða orka fæst þegar við notum $\psi_0(\vec{r}_1\vec{r}_2)$ sem ágiskunarfall fyrir óbreytt H, helíumatóms

Heppilega

$$H|\psi_0\rangle = \{8E_1 + V_{ee}\}|\psi_0\rangle \rightarrow \langle H\rangle = 8E_1 + \langle V_{ee}\rangle$$

þar sem

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \int d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \, \frac{e^{-4\frac{(r_1+r_2)}{a}}}{|\bar{r}_1-\bar{r}_2|}$$

Því hafið til hliðsjónar að ferð Griffiths í bókinni, ég ætla að leyfa mér að nota eftirfarandi jöfnu

$$\frac{1}{|\bar{r}_1-\bar{r}_2|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1}\left(\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}\right) Y_{lm}^*(\theta_2,\phi_2)\, Y_{lm}(\theta_1,\phi_1)$$

$$r_< = \min(r_1, r_2)$$

$$r_> = \max(r_1, r_2)$$

Ástæðan er að

$$e^{-4\frac{(r_1+r_2)}{a}} = e^{-\frac{4r_1}{a}}\, e^{-\frac{4r_2}{a}}$$

og

$$\int d\Omega \; Y_{lm}(\theta,\phi) = \begin{cases} 0 & \text{ef } m,l \neq 0 \\ \neq 0 & \text{annars, ef } m,l = 0 \end{cases}$$

Hom hlerti heildanna oedgreinist pui og verdar einfeldar.

$$\langle V_{ee}\rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 (4\pi)^2 \int r_1^2 dr_1\, r_2^2 dr_2\, e^{-\frac{4r_1}{a}} e^{-\frac{4r_2}{a}} \left(\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}\right)$$

$$= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \left[\int_0^\infty r_1^2 dr_1\, e^{-\frac{4r_1}{a}} \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 dr_2\, e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^0 \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty r_1^2 dr_1\, e^{-\frac{4r_1}{a}} r_1^0 \int_{r_1}^\infty r_2^2 dr_2\, e^{-\frac{4r_2}{a}} \frac{1}{r_2^1} \right] (4\pi)^2$$

$$= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \left[\int_0^\infty du\, u\, e^{-\frac{4u}{a}} \int_0^u dv\, v^2 e^{-\frac{4v}{a}} \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty du\, u^2 e^{-\frac{4u}{a}} \int_u^\infty dv\, v\, e^{-\frac{4v}{a}} \right] (4\pi)^2$$

$$= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \left[\int_0^\infty du\, u e^{-\frac{4u}{a}} \left\{ \frac{a^3}{32} - \frac{(8au^2 + 4a^2u + a^3)}{32} e^{-\frac{4u}{a}} \right\} \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty du\, u^2 e^{-\frac{8u}{a}} \frac{(4au + a^2)}{16} \right] \cdot (4\pi)^2$$

$$= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \left\{ \frac{5a^5}{8192} + \frac{5a^5}{8192} \right\} = \frac{5}{4a}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)$$

$$= -\frac{5}{2} E_1 = 34\,\text{eV}$$

$$\rightarrow \langle H \rangle = -109\,\text{eV} + 34\,\text{eV} = -75\,\text{eV}$$

mjög nærri réttu gildi ~ -79 eV

Betri lausnir hefa verið fundnar með því

að nota ágiskunar föll með fleiri lausnar stefum

Auðvelt er að útbúa grunn samsettan úr Slaterákveðum

tveggja ástanda vetnisatómsins (marga) og setja H_{ij}

á hornalínu form innan þess grunns

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(\bar{r}_i) & \psi_j(r_i) \\ \psi_i(r_j) & \psi_j(r_j) \end{vmatrix}$$

þ.s. i stendur fyrir $n\ell m$

$\vdots$