שיטת הוריאציה

משפט הוריאציה : אם Φ פונקציה כלשהי רציפה, גזירה ומקיימת את תנאי השפה של המערכת , אז מתקיים :

$$\varepsilon = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0$$

כלומר האנרגיה שנחשב תהיה גדולה או שווה לאנרגיית היסוד, ובהכרח לא נקבל אנרגיה קטנה מאנרגיית מצב היסוד. שיטה זו נותנת לנו חסם עליון לאנרגיה.

הוכחת המשפט :

אנו מתעסקים עם משוואות ערך עצמי מהסוג $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, אשר הפונקציות העצמיות שלהן פורשות בסיס שלם, ולכן היות ואנו בוחרים פונקציה המקיימת את תנאי השפה ניתן לפרוש אותה ע"י הבסיס. למעשה אנו לוקחים פונקציה שהיא קומבינציה לינארית של פונקציות הבסיס :

$$\Phi = \sum_n c_n \Psi_n$$

נציב את הפונקציה החדשה בתנאי משפט הוריאציה :

$$\varepsilon = \frac{\sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle}{\sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle} \quad \to \quad \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle = \langle \Psi_n | E_m \Psi_m \rangle = E_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = E_m \delta_{nm}$$

$$\to \varepsilon = \frac{\sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m \delta_{nm}}{\sum_n \sum_m c_n^* c_m \delta_{nm}} = \frac{\sum_n c_n^* c_n E_n}{\sum_n c_n^* c_n} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2}$$

את האנרגיה E_n נרשום בצורה קצת שונה, נוסיף ונחסיר את אותו האיבר, ולמעשה לא שינינו כלום :

$$E_n = E_n - E_0 + E_0$$

נגדיר משתנה חדש חיובי :

$$\Delta_n^2 = E_n - E_0$$

ומכאן :

$$\varepsilon = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_0}{\sum_n |c_n|^2} + \frac{\sum_n |c_n|^2 \Delta_n^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_0 + \frac{\sum_n |c_n|^2 \Delta_n^2}{\sum_n |c_n|^2}$$

במידה והפונקציה Φ היא פונקצית מצב היסוד של המערכת, כלומר $\Phi = \Psi_0$, נקבל את אנרגיית מצב היסוד, היות ו- $c_n = 0$ עבור $n \neq 0$, ולכן $\Delta_n^2 = 0$. אם הפונקציה Φ אינה פונקצית מצב היסוד של המערכת, אזי האנרגיה הכללית תהיה E_0 ועוד $\sum_n |c_n|^2 \Delta_n^2 / \sum_n |c_n|^2$ (גודל חיובי), ולכן האנרגיה תהיה בהכרח גדולה או שווה לאנרגיית היסוד.

נשתמש בעקרון הוריאציה על אטום הליום על מנת לקבל ערך אנרגטי טוב יותר. ההמילטוניאן של המערכת של אטום הליום:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$$

נבחר פונקציה, $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, שמקיימת את תנאי השפה, והגיונית מבחינה פיזיקלית:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{\pi} e^{-Zr_1/a_0} e^{Zr_2/a_0} \equiv 1s(1)1s(2)$$

מהגדרת פונקציות אלו, הן מנורמלות ולכן: $< \Phi|\Phi >= 1$

נציב את הפונקציה הנ"ל במשפט הוריאציה: $\varepsilon = \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle = \left\langle \Phi \middle| \hat{H}_0 \middle| \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi \middle| \hat{V} \middle| \Phi \right\rangle$

האינטגרלים הנ"ל בוצעו בדיון בתורת ההפרעות. התוצאה הינה:

$$\left\langle \Phi \middle| \hat{H}_0 \middle| \Phi \right\rangle = -Z^2 \left(\frac{e^2}{2a_0}\right)\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2}\right) = E$$

$$\left\langle \Phi \middle| \hat{V} \middle| \Phi \right\rangle = \frac{5}{8} Z \left(\frac{e^2}{a_0}\right) = E_0^{(1)}$$

התוצאה הסופית עבור $Z = 2$ זהה לתוצאה מתורת ההפרעות:

$$\varepsilon = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -Z^2\left(\frac{e^2}{a_0}\right) + \frac{5}{8} Z \left(\frac{e^2}{a_0}\right) = -74.8eV$$

המסקנה מתוצאה זו היא שבחירת פונקציה מסוג זה נותנת לנו את אותה התוצאה בשתי השיטות. אולם שימוש במשפט הוריאציה מאפשר לנו לשפר בצורה שיטתית את התוצאה. לדוגמה, ניתן לחפש ערך אופטימלי של המטען הגרעיני, Z, עבורו אנרגיית הוריאציה מינימלית.

נבחר במקום Z, משתנה שייצג את המיסוך שגורם האלקטרון השני. במילים אחרות אנו נבחר משתנה חדש שיהיה המטען האפקטיבי שמרגישים האלקטרונים. ההמילטוניאן כמובן אינו משתנה ואילו פונקצית הוריאציה משתנה מעט:

$$\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\left(\frac{\xi}{a_0}\right)^3\frac{1}{\pi}e^{-\xi r_1/a_0}e^{\xi r_2/a_0}$$

הפונקציות נשארות מנורמלות, ולכן: $<\Phi|\Phi>=1$

נציב את הפונקציה החדשה בעקרון הוריאציה: $\varepsilon=\left\langle\Phi\middle|\hat{H}\middle|\Phi\right\rangle=\left\langle\Phi\middle|\hat{H}_0\middle|\Phi\right\rangle+\left\langle\Phi\middle|\hat{V}\middle|\Phi\right\rangle$

האינטראקציה בין האלקטרונים לא תלוי ב- Z ולכן: $\left\langle\Phi\middle|\frac{e^2}{\|r_{12}\|}\middle|\Phi\right\rangle=\frac{5}{8}\xi\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$

והפתרון המלא של האנרגיה עם המשתנה החדש:

$$\varepsilon=\left(\xi^2+-2Z\xi+\frac{5}{8}\xi\right)\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$$

נבדוק את המקרה בו $\xi=Z$:

$$\varepsilon=\left(Z^2-2Z^2+\frac{5}{8}Z\right)\left(\frac{e^2}{a_0}\right)=-74.8eV$$

קיבלנו בדיוק את אותו הפתרון שקיבלנו קודם ולכן סביר להניח שפתרון זה נכון וקביל, והתוצאה הגיונית. אנו רוצים למצוא את הערך המינימלי של ε ולכן ע״מ למצוא את הערך המדויק של ξ נגזור את ε ונשווה לאפס:

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}=\left(2\xi-2Z+\frac{5}{8}\right)\frac{e^2}{a_0}=0$$

$$\rightarrow\xi=Z-\frac{5}{16}\quad\rightarrow Z=2\qquad\rightarrow\xi=1\frac{11}{16}\approx1.69$$

נציב תוצאה זו באנרגיה:

$$\varepsilon(1.69)=\left(1.69^2-2\cdot2\cdot1.69+\frac{5}{8}\cdot1.69\right)\frac{e^2}{a_0}a.u=-77.48eV$$

ניתן לראות שהשגנו תוצאה יותר קרובה לתוצאה הניסיונית, אולם הערך גבוה מהתוצאה הניסיונית כפי שמתחייב מעקרון הוריאציה.

ניתן אף להגיע לערך יותר קרוב לניסיוני, שכן הפונקציה שבחרנו לא מתארת את הקורלציה בין האלקטרונים, ולכן אם נוסיף גורם תיקון של קורלציה: $\Phi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = e^{-\xi(r_1+r_2)/a_0}\left(1+\chi\left|\vec{r}_2-\vec{r}_1\right|\right)$

נרשום את האנרגיה כעת כפונקציה של שני משתנים, $\varepsilon(\xi,\chi)$, ונרצה למצוא את הערכים של משתנים אלו הנותנים לנו את מינימום האנרגיה, לכן נגזור את האנרגיה כל פעם לפי משתנה אחר ונשווה לאפס: $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\chi}=0 \quad ; \quad \frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}=0$.

בחישוב זה אנו מקבלים: $\xi = 1.85 \quad ; \quad \chi = 0.36$

נציב ערכים אלו באנרגיה: $\varepsilon(1.85,0.36) = -79 + 0.34eV$

התקרבנו עד כדי $0.34eV$ לתוצאה ניסיונית. האנרגיה שמצאנו סוטה בחצי אחוז מהאנרגיה הניסיונית. מכיוון שאנרגיה תלויה בריבוע של פונקצית הגל, הדיוק באנרגיה תמיד יהיה הרבה יותר מהדיוק בפונקצית הגל, שזה צפיפות המטען, צפיפות האלקטרון.