

---

# CHEMIA TEORETYCZNA

**MONIKA MUSIAŁ**

---

*<http://zcht.mfc.us.edu.pl/~mm>*



---

**METODY PRZYBLIŻONE ROZWIĄZYWANIA  
RÓWNANIA SCHRÖDINGERA  
METODA WARIACYJNA**

---

- metoda wariacyjna

---

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad \Psi_n \text{ ortonormalne}$$

Szukamy rozwiązań dla stanu podstawowego, tj. stanu o najniższej energii. Zakładamy, że ten stan odpowiada  $n = 0$ .

$$E_0 < E_n \quad n > 0$$

Z wyrażenia na wartość średnią hamiltonianu definiujemy wielkość  $\epsilon$  jako:

$$\epsilon = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (1)$$

$\Phi$  jest dowolną funkcją klasy Q (tzw. funkcją próbną, zależącą od tych samych współrzędnych co dokładna funkcja opisująca stan podstawowy układu). Druga równość zachodzi jeżeli funkcja  $\Phi$  jest znormalizowana, tzn.

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad \sum_n c_n^* c_n = 1$$

- metoda wariacyjna

---

Rozwijając funkcję  $\Phi$  na funkcje  $\psi_n$ :

$$\Phi = \sum_n c_n \psi_n \quad (2)$$

Podstawiając rozwinięcie (2) do równania (1) i wykorzystując ortonormalność funkcji  $\psi_n$  otrzymamy:

$$\epsilon = \sum_n c_n^* c_n E_n$$

Odejmując od obu stron ostatniego równania wyrażenie

$$E_o = E_o \sum_n c_n^* c_n$$

otrzymamy

$$\epsilon - E_o = \sum_n c_n^* c_n (E_n - E_o)$$

- zasada wariacyjna
- 

Stąd nierówność będąca treścią **zasady wariacyjnej**:

$$\epsilon - E_0 \geq 0 \quad \text{lub} \quad \epsilon \geq E_0$$

Średnia wartość hamiltonianu wyznaczona dla dowolnej funkcji  $\Phi$  nie jest nigdy mniejsza od jego ścisłej wartości własnej  $E_0$  odpowiadającej stanowi podstawowemu.

- metoda wariacyjna

---

**Metoda wariacyjna opiera się na minimalizacji funkcjonału (1):** do funkcji  $\Phi$  wprowadzamy pewne parametry (tzw. parametry wariacyjne):

$$\Phi = \Phi(c_1, c_2, \dots, c_k; r_1, r_2, \dots, r_n)$$

i wyznaczamy energię w funkcji parametrów wariacyjnych:

$$\epsilon = \epsilon(c_1, c_2, \dots, c_k)$$

Szukamy minimum funkcji  $\epsilon(c_1, c_2, \dots, c_k)$  i wyznaczamy wartość parametrów  $c_1, c_2, \dots$  z równań:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_i} = 0 \quad \text{dla } i = 1, \dots, k$$

- liniowe parametry wariacyjne  $\rightarrow$  metoda Ritza

---

## Liniowe parametry wariacyjne: metoda Ritza

Funkcję próbną  $\Phi$  reprezentujemy jako kombinację liniową pewnych (ustalonych) funkcji bazy ( $\chi_i$ )

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i$$

czyli funkcje  $\chi_i$  są funkcjami znanymi, współczynniki  $c_i$  - parametrami wariacyjnymi (wielkości poszukiwane). Podstawiamy funkcje  $\Phi$  do wyrażenia na wartość średnią hamiltonianu (nie zakładamy ani ortogonalności funkcji  $\chi_i$  ani unormowania funkcji  $\Phi$ )

$$\epsilon \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N c_p^* c_q S_{pq} = \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N c_p^* c_q H_{pq} \quad (3)$$

gdzie

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau = \langle \chi_p | \chi_q \rangle - \text{całka nakładania}$$

oraz

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q d\tau = \langle \chi_p | H | \chi_q \rangle - \text{elementy macierzy energii}$$

- liniowe parametry wariacyjne → metoda Ritza

---

Aby znaleźć ekstremum (nam chodzi o minimum) funkcjonału  $\epsilon$  zróżniczkujemy obustronnie po np.  $c_p^*$  równanie (3):

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_p^*} \left( \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N c_p^* c_q S_{pq} \right) + \epsilon \sum_{q=1}^N c_q S_{pq} = \sum_{q=1}^N c_q H_{pq}$$

Ponieważ

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_p^*} = 0$$

więc ostateczna forma równania jest następująca:

$$\sum_{q=1}^N c_q (H_{pq} - \epsilon S_{pq}) = 0 \quad p = 1, 2, \dots, N$$

Jest to **układ równań sekularnych (wiekowych)**.

Czyli, warunek minimum energii sprowadza się do układu  $N$  równań liniowych jednorodnych o  $N$  niewiadomych, którymi są współczynniki kombinacji liniowej  $c_q$ .



- liniowe parametry wariacyjne  $\rightarrow$  metoda Ritza
- 

### Rozwiązania:

- trywialne:  $c_1 = c_2 = \dots = c_N = 0$
- właściwe - przy warunku zerowania się wyznacznika sekularnego

### Wyznacznik sekularny:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} & \cdots & H_{1N} - \epsilon S_{1N} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} & \cdots & H_{2N} - \epsilon S_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{N1} - \epsilon S_{N1} & H_{N2} - \epsilon S_{N2} & \cdots & H_{NN} - \epsilon S_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

---

Wielomian N-tego stopnia zmiennej  $\epsilon$  posiada N pierwiastków:  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N$ . Dla każdego z nich znajdujemy odrębne rozwiązania układu równań sekularnych:

- liniowe parametry wariacyjne  $\rightarrow$  metoda Ritza
- 

**dla**  $\epsilon_1$  mamy zbiór:  $c_{11}, c_{21}, c_{31}, \dots, c_{N1}$ ,  
i wynikającą stąd funkcję

$$\Phi_1 = \sum_{i=1}^N c_{i1} \chi_i$$

**dla**  $\epsilon_2$  mamy zbiór:  $c_{12}, c_{22}, \dots, \dots$  etc. i funkcję

$$\Phi_2 = \sum_{i=1}^N c_{i2} \chi_i$$

dla  $\epsilon_N \dots$  mamy zbiór:  $c_{1N}, c_{2N}, \dots, \dots$  etc. i funkcję

$$\Phi_N = \sum_{i=1}^N c_{iN} \chi_i$$

- liniowe parametry wariacyjne  $\rightarrow$  metoda Ritza
- 

W postaci macierzowej możemy powyższe równania zapisać jako:

$$\begin{aligned}\Phi &= \chi \mathbf{C} \\ \mathbf{H}\mathbf{C} &= \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{E} \\ \mathbf{C}^T \mathbf{S}\mathbf{C} &= \mathbf{1}\end{aligned}$$

gdzie  $\Phi$  i  $\chi$  są macierzami jednowierszowymi:

$$\Phi = \{\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots, \Phi_N\}$$

$$\chi = \{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_N\}$$

a  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{H}$  macierzami kwadratowymi:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1N} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{N1} & c_{N2} & \cdots & c_{NN} \end{bmatrix}$$

(podobnie dla  $\mathbf{H}$  i  $\mathbf{S}$ )

- liniowe parametry wariacyjne  $\rightarrow$  metoda Ritza
- 

**E** jest macierzą diagonalną

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_N \end{bmatrix}$$

Problem w metodzie Ritza sprowadza się do diagonalizacji macierzy energii **H** przy pomocy macierzy **C**:

$$\mathbf{C}^T \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E}$$

a więc do równoczesnego znalezienia i macierzy diagonalizującej i macierzy wynikowej. Metoda Ritza umożliwia zastąpienie równania różniczkowego jakim jest równanie Schrödingera układem równań algebraicznych.