

Variationstheoreme und ihre Anwendungen

Bernhard Wallmeyer

14.12.2011

Westfälische Wilhelms-Universität Münster
BSc Physik
Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
2	Obere Schranken für den Grundzustand	3
2.1	Variationsansätze für den Grundzustand beim H_2^+ -Molekül	3
3	Obere Schranken für angeregte Zustände	5
3.1	H-Atom	7
3.2	Mathieu-Potential	8
4	Untere Schranken für den Grundzustand	8
4.1	Beispiele für untere Schranken	9
5	Zusammenfassung	10

1 Einführung

Aus der Vorlesung Quantentheorie ist das Ritz'sche Variationstheorem bekannt, das eine *obere* Schranke für den *Grundzustand* liefert. Es stellen sich drei Fragen.

- Wie gut sind die Schranken?
- Was ist mit *angeregten* Zuständen?
- Gibt es auch *untere* Schranken?

Diese Fragen sollen im Folgenden beantwortet werden.

2 Obere Schranken für den Grundzustand

Zuerst behandeln wir die Frage nach der Qualität der Schranken näher. Dies soll an einigen Beispielen geschehen. Zuerst wird aber das Ritz'sche Variationstheorem an dieser Stelle wiederholt.

Für einen *beliebigen* Zustand $|\Phi\rangle$ aus dem Hilbertraum gilt

$$\tilde{E} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_1. \quad (1)$$

Um nun eine möglichst gute obere Schranke zu erhalten, wählt man $\Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ in Abhängigkeit von Parametern $\alpha_1, \alpha_2, \dots$, berechnet \tilde{E} nach Gleichung (1) und *minimiert* $\tilde{E}(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$. Das Verfahren liefert eine *obere* Schranke für die Grundzustandsenergie E_1 .

2.1 Variationsansätze für den Grundzustand beim H_2^+ -Molekül

Für einen ersten einfachen Ansatz betrachtet man das Elektron im Feld zweier stationärer Kerne A und B (siehe Abbildung 1).

$$\Phi = u_{1s_A} + u_{1s_B}$$

Die Idee von *Finkelstein und Horowitz* (1928) war es, die Ladung e in der 1s-Wellenfunktion des H-Atoms durch eine effektive Ladung $Z'e$ zu ersetzen.

$$u_{1s_A} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3\pi}} \cdot e^{-\frac{r_A}{a_0}} \quad \text{und} \quad a_0 \propto \frac{1}{e^2}$$
$$\Rightarrow u_{1s_A}(Z') = \frac{Z'^3}{\sqrt{a_0^3\pi}} \cdot e^{-\frac{r_A}{a_0} \cdot Z'^2}$$

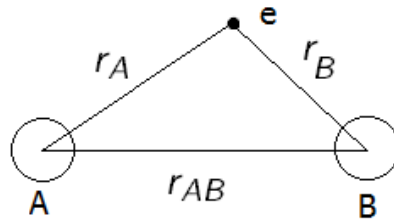


Abbildung 1: Elektron und zwei Protonen A und B

Tabelle 1: Ergebnisse der Variationsrechnung mit Ansatz nach Finkelstein und Horowitz

	Experimentell	Finkelstein	ohne eff. Ladung
Z'_{min}	-	1,228	1
Gleichgewichtsabstand r_{AB}	1,06 Å	1,06 Å	1,32 Å
Energie des Grundzustandes	-16,40 eV	-15,96 eV	-15,37 eV

Führt man die Variation durch, erhält man die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse. Man erkennt, dass die Einführung der Ladung Z' eine deutliche Verbesserung bringt.

Eine weitere Verbesserung bringt der Ansatz von *Dickinson* (1933). Bei diesem Ansatz wird die Abweichung der Wellenfunktion des Moleküls von der des Atoms (erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen A und B) berücksichtigt.

$$\Phi = u_{1s_A}(Z') + u_{1s_B}(Z') + \sigma (u_{2p_A}(Z'') + u_{2p_B}(Z'')) \quad \text{mit}$$

$$u_{2p_A}(Z'') = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{Z''^5}{a_0^{\frac{5}{2}}} \cdot e^{-\frac{r_A}{2a_0} Z''^2} \cos \theta$$

Man erhält eine weitere Verbesserung der oberen Schranken (siehe Tabelle 2).

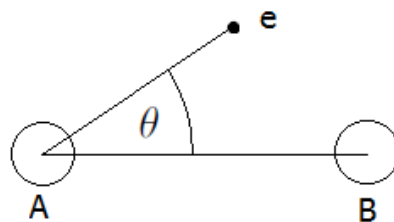


Abbildung 2: Der Winkel θ wird bezüglich der Verbindungsachse von A und B gewählt

Tabelle 2: Ergebnisse der Variationsrechnung mit Ansatz nach Dickinson

	Experimentell	Dickinson	Finkelstein
Z'_{min}	-	1,247	1,228
Z''_{min}	-	1,694	-
σ_{min}	-	0,145	-
Gleichgewichtsabstand r_{AB}	1,06 Å	1,06 Å	1,06 Å
Energie des Grundzustandes	-16,40 eV	-16,35 eV	-15,96 eV

Tabelle 3: Ergebnisse der Variationsrechnung mit Ansatz nach Guillemin und Zener

	Experimentell	Zener	Dickinson
$\lambda_{1,min}$	-	1,13	-
$\lambda_{2,min}$	-	0,23	-
Gleichgewichtsabstand r_{AB}	1,06 Å	1,06 Å	1,06 Å
Energie des Grundzustandes	-16,40 eV	-16,39 eV	-16,35 eV

Ein Ansatz etwas anderer Art wurde von *Guillemin und Zener* (1929) vorgeschlagen.

$$\Phi = e^{-\lambda_1 \frac{r_A}{a_0}} e^{-\lambda_2 \frac{r_B}{a_0}} + e^{-\lambda_2 \frac{r_A}{a_0}} e^{-\lambda_1 \frac{r_B}{a_0}}$$

Die physikalische Interpretation ist hier etwas schwieriger. Es wird aber auch wieder die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen A und B berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Es ist eine weitere deutliche Verbesserung zu erkennen.

3 Obere Schranken für angeregte Zustände

In diesem Kapitel soll auf die zweite in Abschnitt 1 gestellte Frage eingegangen werden. Um dies zu können, muss man sich näher mit der linearen Variation beschäftigen.

Bei der linearen Variation wählt man einen Ansatz der Form

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{j=1}^N \alpha_j |f_j\rangle.$$

Anwenden von Gleichung (1) auf diesen Ansatz führt auf das zu lösende Eigenwertproblem

$$\left(\begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix} - \tilde{E} \cdot \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{N1} & \cdots & S_{NN} \end{pmatrix} \right) \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix} = 0$$

mit $H_{j'j} = \langle f_{j'} | \hat{H} | f_j \rangle$ und $S_{j'j} = \langle f_{j'} | f_j \rangle$.

Das liefert die Eigenwerte $\tilde{E}_1 \leq \tilde{E}_2 \leq \dots \leq \tilde{E}_N$ und die zugehörigen Eigenvektoren $\vec{\alpha}^{(1)}, \dots, \vec{\alpha}^{(N)}$. Nun wird $|f_{N+1}\rangle$ zur Basis hinzugefügt

$$\rightarrow |\tilde{\Psi}'\rangle = \sum_{j=1}^N \beta_j |\tilde{\Psi}_j\rangle + \beta_{N+1} |f_{N+1}\rangle$$

und wieder eine lineare Variation durchgeführt. Dies liefert die Eigenwerte $\tilde{E}'_1 \leq \tilde{E}'_2 \leq \dots \leq \tilde{E}'_{N+1}$ und die zugehörigen Eigenvektoren $\vec{\beta}^{(1)}, \dots, \vec{\beta}^{(N+1)}$. Der Zusammenhang zwischen den \tilde{E}_j und den \tilde{E}'_j soll am Fall $N = 2$ beispielhaft verdeutlicht werden.

Nach erster linearer Variation erhält man \tilde{E}_1 und \tilde{E}_2 sowie

$$\begin{aligned} |\tilde{\Psi}_1\rangle &= \alpha_1^{(1)} |f_1\rangle + \alpha_2^{(1)} |f_2\rangle \\ |\tilde{\Psi}_2\rangle &= \alpha_1^{(2)} |f_1\rangle + \alpha_2^{(2)} |f_2\rangle. \end{aligned}$$

Außerdem gilt $\langle \tilde{\Psi}_j | \hat{H} | \tilde{\Psi}_{j'} \rangle = \tilde{E}_j \delta_{j,j'}$. Es wird jetzt $|f_3\rangle$ hinzugenommen ($|f_j\rangle$ seien orthogonal).

$$|\tilde{\Psi}'\rangle = \beta_1 |\tilde{\Psi}_1\rangle + \beta_2 |\tilde{\Psi}_2\rangle + \beta_3 |f_3\rangle$$

Durchführen der zweiten linearen Variation führt auf $(\overline{\overline{H}} - \tilde{E}' \cdot \overline{\overline{1}})\vec{\beta} = 0$.

$$\begin{aligned} \overline{\overline{H}} - \tilde{E}' \cdot \overline{\overline{1}} &= \\ & \begin{pmatrix} \langle \tilde{\Psi}_1 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_1 \rangle - \tilde{E}' & \langle \tilde{\Psi}_1 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_2 \rangle = 0 & \langle \tilde{\Psi}_1 | \hat{H} | f_3 \rangle \\ \langle \tilde{\Psi}_2 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_1 \rangle = 0 & \langle \tilde{\Psi}_2 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_2 \rangle - \tilde{E}' & \langle \tilde{\Psi}_2 | \hat{H} | f_3 \rangle \\ \langle f_3 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_1 \rangle & \langle f_3 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_2 \rangle & \langle f_3 | \hat{H} | f_3 \rangle - \tilde{E}' \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \tilde{E}_1 - \tilde{E}' & 0 & H_{13} \\ 0 & \tilde{E}_2 - \tilde{E}' & H_{23} \\ H_{13}^* & H_{23}^* & H_{33} - \tilde{E}' \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Die Determinante dieser Matrix betrachtet man nun als eine Funktion von \tilde{E}' .

$$\begin{aligned} \det(\overline{\overline{H}} - \tilde{E}' \cdot \overline{\overline{1}}) &= (\tilde{E}_1 - \tilde{E}')(\tilde{E}_2 - \tilde{E}')(H_{33} - \tilde{E}') - |H_{13}|^2(\tilde{E}_2 - \tilde{E}') \\ &\quad - |H_{23}|^2(\tilde{E}_1 - \tilde{E}') \equiv g(\tilde{E}') \end{aligned}$$

Es gilt:

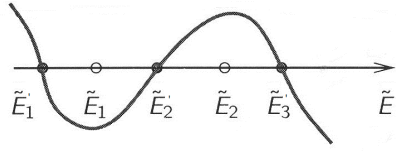


Abbildung 3: Determinante des Eigenwertproblems als Funktion von \tilde{E}'

Tabelle 4: Obere Schranken für angeregte Zustände des H-Atoms

Methode/n	1	2	3	4	5	6	7	8
lin. Variation	-0,997 ¹	-0,249	-0,108	-0,056	-0,026	0,765	5,333	25,187
exakt	-1,000	-0,250	-0,111	-0,063	-0,040	-0,027	-	-

- $g(\tilde{E}'_1) \leq 0$ und $g(\tilde{E}'_2) \geq 0$
- $g(\tilde{E}' \rightarrow -\infty) \rightarrow +\infty$ und $g(\tilde{E}' \rightarrow +\infty) \rightarrow -\infty$
- und natürlich $g(\tilde{E}'_{1,2,3}) = 0$

Die gefundenen Eigenschaften sind in Abbildung 3 nochmals zusammengefasst. Es gilt

$$\tilde{E}'_1 \leq \tilde{E}_1 \leq \tilde{E}'_2 \leq \tilde{E}_2 \leq \tilde{E}'_3$$

Analoges gilt beim Übergang von einer Entwicklung, die N Ansatzfunktionen enthält, zu einer, die eine weitere Funktion enthält.

$$E_j \leq \tilde{E}_j^{(N+1)} \leq \tilde{E}_j^{(N)}, \quad j = 1, \dots, N \quad (2)$$

(Theorem von Hylleraas und Undheim)

Bei Vergrößerung der Basis verringern sich die Energien oder bleiben gleich. Man nähert sich also von oben den exakten Energien an!

3.1 H-Atom

Das Theorem von Hylleraas und Undheim soll auf das H-Atom angewendet werden. Als Ansatzfunktionen werden Gauß-Funktionen gewählt $f_j(\vec{r}) = e^{-\gamma_j r^2}$ und $|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{j=1}^N \alpha_j |f_j\rangle$. In den Tabellen 4 und 5 sind die Werte, die man erhält, dargestellt.

¹Energien sind in dieser und allen folgenden Tabellen in Rydberg angegeben.

Tabelle 5: Die Schranken verringern sich, wenn eine weitere Ansatzfunktion hinzugefügt wird.

γ_j/n	1	2	3
0,2014 ; 1,332	-0,971	+1,782	-
0,2014 ; 1,332 ; 0,017	-0,974	-0,245	+1,884

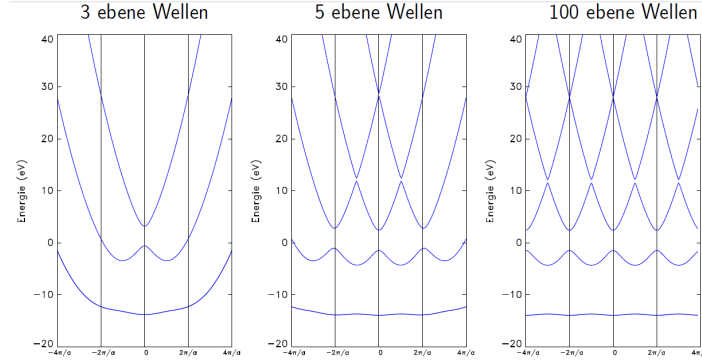


Abbildung 4: Obere Schranken beim Mathieu-Potential

3.2 Mathieu-Potential

Das Mathieu-Potential ist ein Modellpotential für Bandstrukturrechnungen in der Festkörperphysik. Es hat die Form

$$V(x) = \frac{V_0}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \right).$$

Als Ansatzfunktionen werden ebene Wellen $f_j(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} e^{iG_j x}$, $G_j = j \cdot \frac{2\pi}{a}$ gewählt. Das Ergebnis der Rechnung ist in Abbildung 4 gezeigt.

4 Untere Schranken für den Grundzustand

Seien $|\varphi_n\rangle \in \text{VONS}$. Dann lässt sich eine quadratintegrale Funktion $|\Psi\rangle$ darstellen als $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$. Es gilt also $\int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3r = \sum_n E_n |c_n|^2$. Außerdem ist $\sum_n |c_n|^2 = 1$. Im Folgenden wird das Integral $I = \int \Psi^* (\hat{H} - E_1) (\hat{H} - E_2) \Psi d^3r$ betrachtet. Einerseits gilt, dass $I = \sum_n (E_n - E_1)(E_n - E_2) |c_n|^2 \Rightarrow I \geq 0$ ist. Andererseits gilt, wenn $\langle \hat{H}^m \rangle = \int \Psi^* \hat{H}^m \Psi d^3r$, dann ist $I = \langle \hat{H}^2 \rangle - E_2 \langle \hat{H} \rangle +$

Tabelle 6: Untere Schranke für das H-Atom

exakt	Weinstein	obere Schranke
-1	-1,095	-0,999

$E_1(E_2 - \langle \hat{H} \rangle)$. Zusammen ergibt sich hieraus

$$E_1 \geq \frac{E_2 \langle \hat{H} \rangle - \langle \hat{H}^2 \rangle}{E_2 - \langle \hat{H} \rangle} \quad \text{Temples Formel .}$$

Wir haben eine *untere* Schranke gefunden, die aber von der exakten Eigenenergie E_2 abhängt!

Nun soll das Integral $K = \int \Psi^*(\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle)^2 \Psi \, d^3r$ näher untersucht werden. Einerseits gilt, dass $K = \sum_n (E_n - \langle \hat{H} \rangle)^2 |c_n|^2$ ist. Umschreiben liefert $K = (E_1 - \langle \hat{H} \rangle)^2 + \sum_n \left((E_n - \langle \hat{H} \rangle)^2 - (E_1 - \langle \hat{H} \rangle)^2 \right) |c_n|^2$. Hieraus liest man ab, dass $K \geq (E_1 - \langle \hat{H} \rangle)^2$, wenn $\frac{E_1 + E_2}{2} \geq \langle \hat{H} \rangle$ ist. Andererseits gilt, dass $K = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2$ ist. Zusammen ergibt sich

$$E_1 \geq \langle \hat{H} \rangle - \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2} \quad \text{Weinsteins Formel.}$$

Wir haben eine untere Schranke gefunden, die keine genaue Kenntnis der exakten Eigenenergien voraussetzt!

Weinsteins Formel ist ein Spezialfall der allgemeineren Formel von Stevenson. Stevenson betrachtete das Integral $\int \Psi^*(\hat{H} - \alpha)^2 \Psi \, d^3r = \langle \hat{H}^2 \rangle - 2\alpha \langle \hat{H} \rangle + \alpha^2$. Es gilt, dass

$$E_1 \geq E_L(\alpha) = \alpha - \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - 2\alpha \langle \hat{H} \rangle + \alpha^2}$$

wenn $E_1 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}(E_1 + E_2)$.

Bester Wert für α ist $\frac{1}{2}(E_1 + E_2)$.

4.1 Beispiele für untere Schranken

Zunächst soll eine untere Schranke für den Grundzustand des H-Atoms berechnet werden. Als Ansatzfunktionen wählt man Gauß-Funktionen $f_i \propto e^{-\gamma_i r^2}$ und $|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{j=1}^{10} \alpha_j |f_j\rangle$. Die γ_i sind 'even tempered', d.h. $\gamma_{i+1} = \frac{\gamma_i^2}{\gamma_{i-1}}$ (hier: $\gamma_1 = 0,13695$; $\gamma_2 = 0,48107$).

Außerdem soll noch die untere Schranke beim H_2^+ -Molekül bestimmt werden. Hierfür wird der Ansatz von Finkelstein und Horowitz verwendet.

Tabelle 7: Untere Schranke für das H_2^+ -Molekül

exakt	Temple mit $E_2 = -0,278$	Weinstein	obere Schranke
-1,205	-1,284	-1,574	-1,173

5 Zusammenfassung

Zuletzt noch eine kurze stichpunktartige Zusammenfassung der Ergebnisse.

- Wie gut sind die Schranken?
Mit geeigneten, aber relativ übersichtlichen Ansätzen lässt sich die Grundzustandsenergie beim H_2^+ -Molekül sehr gut approximieren → Guillemin und Zener.
- Was ist mit *angeregten* Zuständen?
Lineare Variation liefert obere Schranken nicht nur für den Grundzustand sondern auch für angeregte Zustände (Theorem von Hylleraas und Undheim).
- Gibt es auch *untere* Schranken?
Ja es gibt sie. Allerdings sind sie meist viel schlechter als obere Schranken.

Literatur

- [1] P. Krüger: Vorlesung Festkörpertheorie, WS 2007/2008
- [2] L. Pauling und E. Wilson: Introduction to Quantum Mechanics, Dover Publications 1985
- [3] B.L. Moiseiwitsch: Variational Principles, Dover Publications 2004
- [4] J.W. Johnson und R.D. Poshusta, Int. Jour. of Quant. Chem., Vol VII, 951 (1973)
- [5] J.W. Johnson und R.D. Poshusta, Int. Jour. of Quant. Chem., Vol XI, 885 (1977)