Wariacyjne rozwiązanie równania Schrödingera

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

$$H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \Longrightarrow \psi_n(x) = \sum_i c_{ni}\phi_i(x)$$

$$H_{ii'}c_{ni'} = E_n c_{ni}$$

$$H_{ii'}c_{ni'} = E_n O_{ii'}c_{ni'}$$

Zasada wariacyjna z funkcjami Gaussa jako funkcjami bazy

Dlaczego funkcje Gaussa $\Longrightarrow$
Łatwo obliczać elementy macierzowe

$$\phi_i(x) = \left(\frac{\sigma_i}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\sigma_i(x-s_i)^2}$$

Dwa parametry określające f. Gaussa
(i) szerokość σ_i
(ii) przesunięcie s_i

Bardzo często dla uproszczenia bierzemy zbiór funkcji zdefiniowany jednym parametrem

Określmy ~~param~~ elementy macierzowe hamiltonianu i całki przekrywania dla orbitali Gaussa

$$O_{ij} \equiv \langle\phi_i|\phi_j\rangle = \left(\frac{2\sqrt{\sigma_i\sigma_j}}{\sigma_i+\sigma_j}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i+\sigma_j}(s_i-s_j)^2\right)$$

$$\langle\phi_i|-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2}{dx^2}|\phi_j\rangle = \frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{2\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i+\sigma_j}\left(1-\frac{2\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i+\sigma_j}(s_i-s_j)^2\right)\langle\phi_i|\phi_j\rangle$$

$$\langle\phi_i|V(x)|\phi_j\rangle$$

n.p. dla potencjału oscylatora harmonicznego

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

$$\langle \phi_i | \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 | \phi_j \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \left(\frac{1}{\sigma_i + \sigma_j} + \left(\frac{\sigma_i s_i + \sigma_j s_j}{\sigma_i + \sigma_j} \right)^2 \right) \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

lub dla potencjału Gaussa

$$V(x) = V_0 e^{-\mu x^2}$$

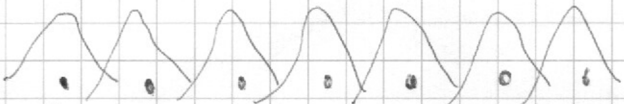
$$\langle \phi_i | V_0 e^{-\mu x^2} | \phi_j \rangle = V_0 \left(\frac{2\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\sigma_i + \sigma_j + \mu} \right)^{1/2} \exp\left(- \frac{\sigma_i \sigma_j (s_i - s_j)^2 + \mu \sigma_i s_i^2 + \mu \sigma_j s_j^2}{\sigma_i + \sigma_j + \mu} \right)$$

funkcje Gaussa

Bardzo często w chemii kwantowej

ROZWIĄZANIE równ. Schrödingera dla stanów związanych ~~p~~ na sieci (grid)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

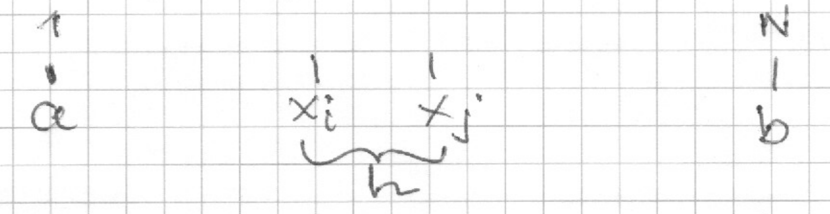


ψ_i ← wartość funkcji w dyskretnym punkcie x_i

$\psi_i = \psi(x_i)$ $\qquad$ $\psi(x) = \sum_i \psi_i \delta(x - x_i)$

δ — Gaussian (f. Gaussa) z $\sigma \to 0$

Żeby wprowadzić jednowymiarowy grid musimy zadać wartość początkową a, krok h, oraz współrzędną końcową.



Liczba punktów gridu $N = 1 + \frac{b-a}{h}$

$\frac{b-a}{h}$ = liczba odcinków o długości h, które pasują w odcinek $[a,b]$

kolejne punkty gridu $x_i = a + (i-1)h$

$i = 1 \dots N$

W wielu zastosowaniach jest wygodniej podać całkowitą liczbę punktów N niż wielkość kroku h

wtedy $h = \frac{b-a}{N-1}$

Różnice skończone

Pierwsza pochodna

$$\varphi'(x) = \frac{\varphi(x+h) - \varphi(x)}{h} \quad (1)$$

$$\varphi'(x) = \frac{\varphi(x) - \varphi(x-h)}{h} \quad (2)$$

$$\varphi'(x) = \frac{\varphi(x+h) - \varphi(x-h)}{2h} \quad (3)$$

(1)(2) Błąd rzędu h ; (3) – błąd rzędu h^2

dlaczego?

zobaczymy zaraz.

Jak wyznaczyć wyższe pochodne w punkcie x?

Punktem wyjścia jest rozwinięcie na szereg Taylora

$$\varphi(x+nh) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!}\varphi^{(i)}(x)(nh)^i$$

Bierzemy $n=-m \dots m$ i ucinamy sumowanie szeregu na wyrazach rzędu $2m$

n.p. $m=1 \Rightarrow n=-1,\ n=1$

$$\varphi(x-h) = \varphi(x) + \varphi'(x)(-h) + \frac{1}{2}\varphi''(x)h^2$$
$$\varphi(x+h) = \varphi(x) + \varphi'(x)h + \frac{1}{2}\varphi''(x)h^2$$

2 równania na 2 niewiadome $\varphi'(x)$ i $\varphi''(x)$

$$\to \quad \varphi'(x) = \frac{\varphi(x+h)-\varphi(x-h)}{2h}$$

$$\varphi''(x) = \frac{\varphi(x+h)+\varphi(x-h)-2\varphi(x)}{h^2}$$

n.p. $m=2$

$$\varphi(x\pm h) = \varphi(x) \pm \varphi'(x)h + \frac{1}{2}\varphi''(x)h^2 \pm \frac{1}{6}\varphi'''(x)h^3 + \frac{1}{24}\varphi^{(IV)}(x)h^4$$
$$\varphi(x\pm 2h) = \varphi(x) \pm \varphi'(x)2h + \frac{1}{2}\varphi''(x)(2h)^2 \pm \frac{1}{6}\varphi'''(x)(2h)^3 + \frac{1}{24}\varphi^{(IV)}(x)(2h)^4$$

4 równania na 4 niewiadome
$\varphi'(x),\ \varphi''(x),\ \varphi'''(x),\ \varphi^{(IV)}(x)$

$$h^2\varphi''(x) = -\frac{1}{12}\left(\varphi(x+2h)+\varphi(x-2h)\right) + \frac{4}{3}\left(\varphi(x+h)+\varphi(x-h)\right) - \frac{5}{2}\varphi(x)$$

Rozwiązanie równania Schrödingera używając 3-punktowych różnic skończonych

$$\varphi_i \equiv \varphi(i) = \phi(x_i) = \phi(a + i\cdot h)$$

$$V_i \equiv V(i) = V(x_i)$$

Równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\,\frac{\phi(i+1)+\phi(i-1)-2\phi(i)}{h^2} + V(i)\phi(i) = E\phi(i)$$

$i = 0, 1, \ldots N-1$

	a	b
	1	N
lub	0	N-1

Punkty x_{-1} oraz x_N pojawiają się w zdyskretyzowanym równaniu Schrödingera.

Dla stanów związanych nakładamy następujące warunki brzegowe

$$\phi(-1) = \phi(N) = 0$$

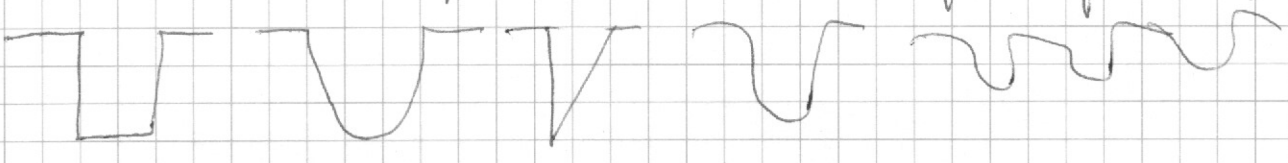
Równanie Schrödingera można teraz zapisać w postaci macierzowego równania własnego

$$H\bar{\phi} = E\bar{\phi}$$

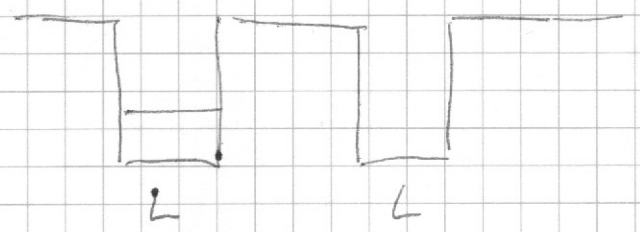
gdzie
$$H_{ij} = \begin{cases} \dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{2}{h^2} + V(i) & \text{dla } i = j \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{h^2} & \text{dla } i = j \pm 1 \\ 0 & \text{dla innych przypadków} \end{cases}$$

$$\bar{\phi} = \begin{bmatrix} \phi(0) \\ \phi(1) \\ \vdots \\ \phi(N-2) \\ \phi(N-1) \end{bmatrix}$$

Możliwości rozwiązań dla dowolnych potencjałów

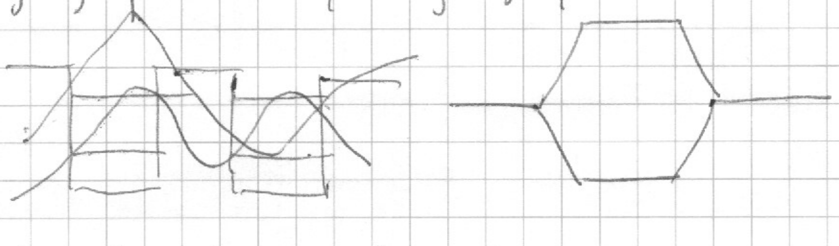


stany dla

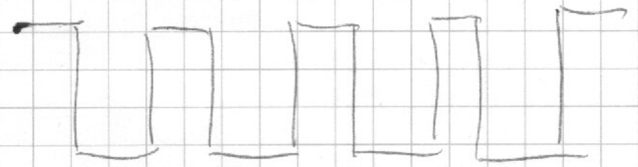


Pojedyncza studnia

Przy zbliżaniu studni do siebie otrzymujemy stan wiążący i antywiążący



Przy wielustudniach poziomy grupują się w pasma



Potencjały periodyczne – supersieci

a) Potencjał Kroniga-Penney'a

b) Potencjał Mathieu

$$V(x) = V_0\left[1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\right]$$

Potencjały periodyczne, funkcje Blocha

$V(x)$ - periodyczny

$$V(x + jL) = V(x) \qquad j = 0, 1, \ldots$$

L - okres potencjału
periodyczność potencjału

funkcje własne $\psi_k(x) = e^{ikx} \underbrace{u_k(x)}_{\text{periodyczna funkcja}}$

$$u_k(x+L) = u_k(L)$$

Schrödinger equation $\qquad u_k'(x+L) = u_k'(L)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} + 2ik\frac{d}{dx} - k^2\right) + V(x)\right] u_k(x) = E u_k(x)$$

$\psi_k(x)$ ~~na~~ $[-\infty, -\infty]$ jest odwzorowana na

$u_k(x)$ na $[0, L]$

Metoda różnic skończonych $\qquad u_k \equiv \phi$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\left[\frac{\phi(j+1)+\phi(j-1)-2\phi(j)}{h^2} + ik\frac{\phi(j+1)-\phi(j-1)}{h} - k^2\phi(j)\right] +$$
$$V(j)\phi(j) = E\phi(j)$$

dla $j = 0, 1, 2, \ldots N-1$

dla odcinka $[0, L]$

Występują punkty zewnętrzne x_{-1}, x_N
Warunki brzegowe dla nich są następujące

$$\phi(-1) = \phi(N-1)$$
$$\phi(N) = \phi(0)$$

$$H_{nl} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{2}{h^2} + k^2\right) + V(n) & \text{dla } n = l \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{1}{h^2} \pm \frac{ik}{h}\right) & n = l \pm 1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{1}{h^2} + \frac{ik}{h}\right) & n = 0,\ l = N-1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{1}{h^2} - \frac{ik}{h}\right) & n = N-1,\ l = 0 \\ 0 & \text{wszędzie indziej} \end{cases}$$

Diagonalizacja daje
$u_k^n(x)$, $\varepsilon_n(k)$