

제8장

변분 원리

이번 장에서는 우리가 파동 함수의 정확한 형태를 구하기 어려울 때
취할 수 있는 간단한 근사 방법으로
변분 원리 *variation principle*라는 것을 살펴보도록 합시다.

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

어떤 해밀토니안 H 가 주어져 있고, 여기에 임의의 **규격화된 함수** $|\psi\rangle$ 가 주어져 있다고 합시다. 이 함수는 해밀토니안의 고유 상태일 필요가 없지만 고유 상태 $|\psi_n\rangle$ 의 중첩으로 표현될 것입니다.

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

$$\langle H \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n E_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2$$

이것으로 해밀토니안의 기댓값을 구하면 위와 같습니다.
여기에서 E_0 은 바닥 상태에서의 에너지입니다.

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

$$\langle H \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n E_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2$$

$$\geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0$$

이것으로 해밀토니안의 기댓값을 구하면 위와 같습니다.
여기에서 E_0 은 바닥 상태에서의 에너지입니다.

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

$$\langle H \rangle \geq E_0$$

따라서 임의의 **규격화된 함수** $|\psi\rangle$ 를 사용해
가장 작은 해밀토니안의 기댓값을 얻게 한다면,
그것이 바로 **바닥 상태의 고유 함수**를 발견하는 방법이 될 것입니다.

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

예를 들어 위와 같은 조화 진동자 문제를 생각합시다.

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

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

위와 같은 **시행 함수**를 파동 함수로 사용해 봅시다.
이 함수는 이미 **규격화**가 되어 있습니다.

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

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

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

그러면 위와 같은 해밀토니안의 기댓값을 얻습니다.

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

이 기댓값이 최소가 되도록 하기 위해 상수 b 를 조절해 보겠습니다.

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

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

이 기댓값이 최소가 되도록 하기 위해 상수 b 를 조절해 보겠습니다.

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

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

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

이제 이 값을 대입하면 해밀토니안의 **최솟값**을 얻습니다.
흥미롭게도 이 값은 조화 진동자의 정확한 바닥 상태 에너지와
같은 것을 알 수 있습니다.

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

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

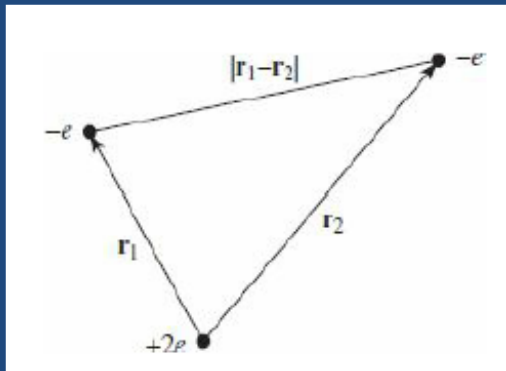
$$\langle H \rangle_{min} = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

이렇게 될 수 있었던 것은 처음에 우리가 시험 함수를
아주 잘 선택했기 때문입니다.

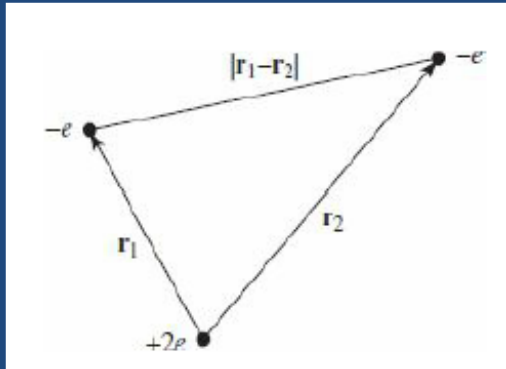
따라서 어떤 경우 변분 원리는 파동 함수의 바닥 상태를
예측하는 아주 간편하고 강력한 방법이 될 수 있습니다.
문제는 어떻게 시행 함수를 만들고
또 어떻게 변수들을 도입해서 에너지를 최소화할 것인가
하는 점입니다.

이제 변분 원리를 통해 이해할 수 있는
두 가지 중요한 문제를 살펴봅시다.

첫째는 전자가 두 개 이상인 원자의 경우
어떤 변화가 있으며 어떻게 기술해야 하는지에 대한 것입니다.



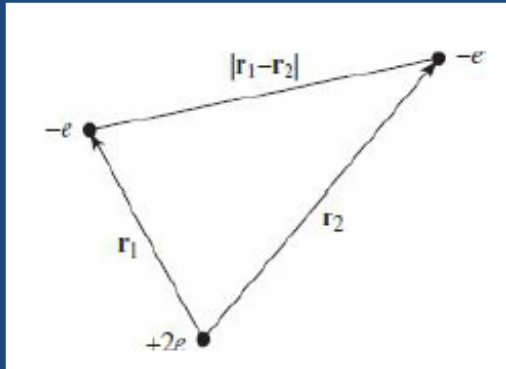
실제 물리 현상을 위한 첫 번째 응용으로
헬륨의 바닥 상태를 고찰해 봅시다.



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

전자-전자 사이의 척력

이 때 해밀토니안은 위와 같이 적을 수 있습니다.

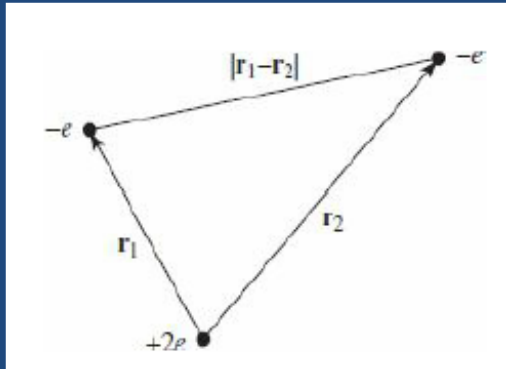


$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\right)$$

전자-전자 사이의 척력

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

위와 같은 시행 함수를 사용해 봅시다.
이것은 각 전자에 대해 척력을 무시하고
 ψ_{100} 의 함수를 단순히 곱한 것과 같습니다.



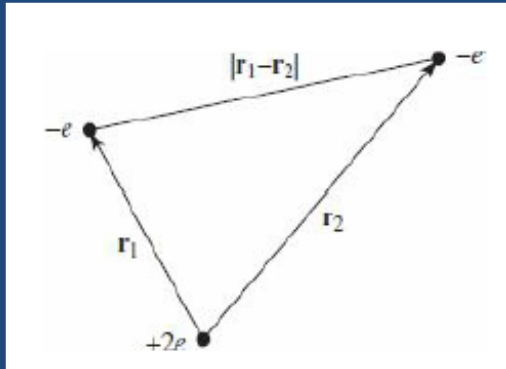
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\right)$$

전자-전자 사이의 척력

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

$$\langle H \rangle = 8E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle$$

이것으로 해밀토니안의 기댓값을 구하면
척력 항만 복잡한 계산이 필요합니다.



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

전자-전자 사이의 척력

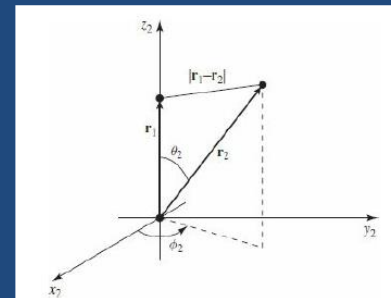
$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-\frac{2(r_1+r_2)}{a}}$$

$$\langle H \rangle = 8E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle$$

$$= 8E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

$$\int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \iiint \frac{e^{-\frac{4r_2}{a}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d^3r_1$$

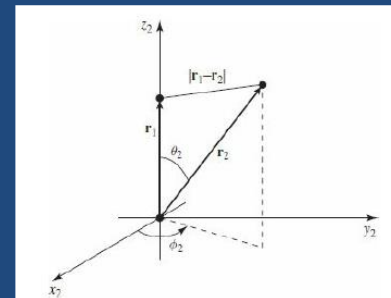


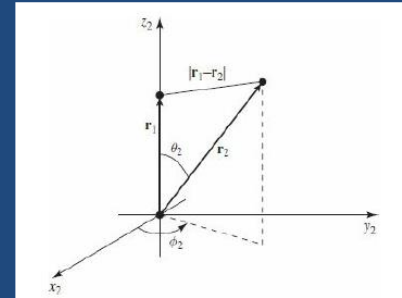
각도를 잘 정의해서 이 적분을 계산해 봅시다.

$$\int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \iiint \frac{e^{-\frac{4r_2}{a}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} 2\pi \int e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}{r_1 r_2} \right) \Big|_0^\pi dr_2 d^3r_1$$





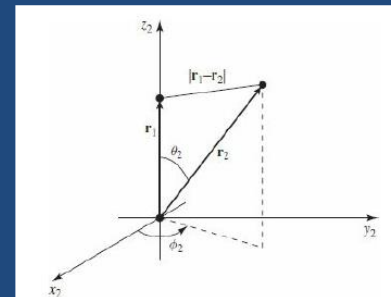
$$\int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \iiint \frac{e^{-\frac{4r_2}{a}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} 2\pi \int e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}{r_1 r_2} \right) \Big|_0^\pi dr_2 d^3r_1$$

$$= \frac{2}{r_1} \quad (r_2 < r_1)$$

$$\frac{2}{r_2} \quad (r_2 > r_1)$$

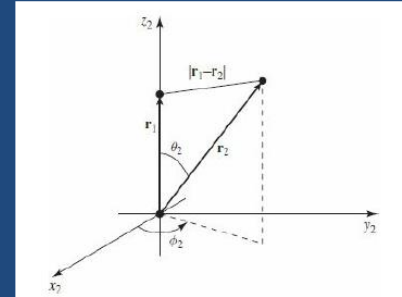


$$\int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \iiint \frac{e^{-\frac{4r_2}{a}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} 2\pi \int e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}{r_1 r_2} \right) \Big|_0^\pi dr_2 d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} 4\pi \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2 dr_2 \right) d^3r_1$$



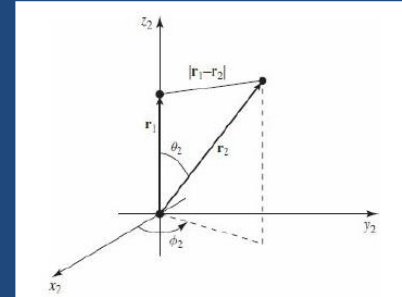
$$\int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \iiint \frac{e^{-\frac{4r_2}{a}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} 2\pi \int e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}{r_1 r_2} \right) \Big|_0^\pi dr_2 d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} 4\pi \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2 dr_2 \right) d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \frac{\pi a^3}{8r_1} \left(1 - \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) e^{-\frac{4r_1}{a}} \right) d^3r_1$$



$$\int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

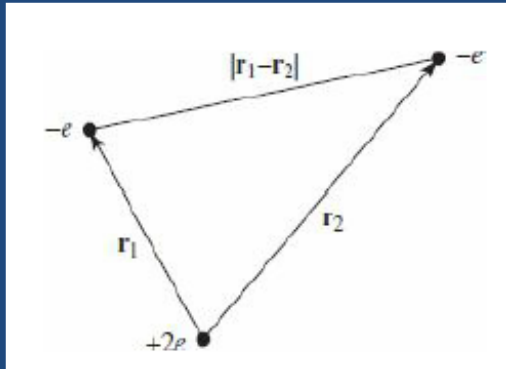
$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \iiint \frac{e^{-\frac{4r_2}{a}}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} 2\pi \int e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 \left(\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}{r_1 r_2} \right) \Big|_0^\pi dr_2 d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} 4\pi \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{4r_2}{a}} r_2 dr_2 \right) d^3r_1$$

$$= \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \frac{\pi a^3}{8r_1} \left(1 - \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) e^{-\frac{4r_1}{a}} \right) d^3r_1$$

$$= 4\pi \int e^{-\frac{4r_1}{a}} \frac{\pi a^3}{8r_1} \left(1 - \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) e^{-\frac{4r_1}{a}} \right) dr_1$$



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

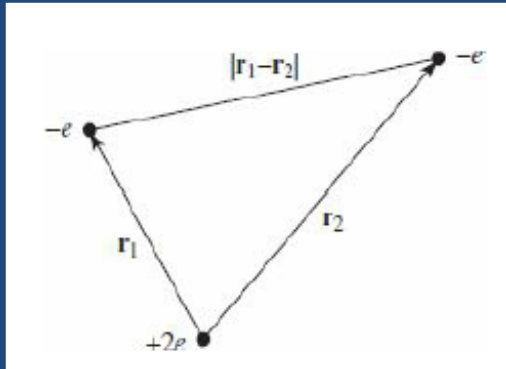
전자-전자 사이의 척력

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

$$\langle H \rangle = 8E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle$$

$$= 8E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 = \left(\frac{11}{2} \right) E_1 \simeq -75 \text{ eV}$$

최종적으로 이 적분의 값은 위와 같이 주어집니다.
이 결과는 실제 값 -79 eV와 크게 다르지 않은 값입니다.

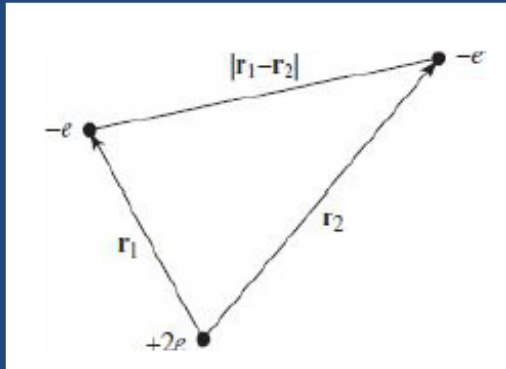


$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\right)$$

전자-전자 사이의 척력

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a}}$$

우리가 한 걸음 더 나아가서 시행 함수에 유효 핵 전하 Z 를 도입하면 좀 더 좋은 근사를 할 수 있습니다.



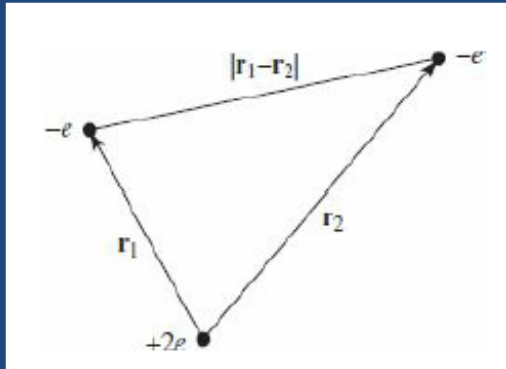
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right)$$

전자-전자 사이의 척력

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a}}$$

$$\langle H \rangle = 2Z^2 E_1 + 2(Z - 2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \langle V_{ee} \rangle$$

우리가 한 걸음 더 나아가서 시행 함수에 유효 핵 전하 Z 를 도입하면 좀 더 좋은 근사를 할 수 있습니다.



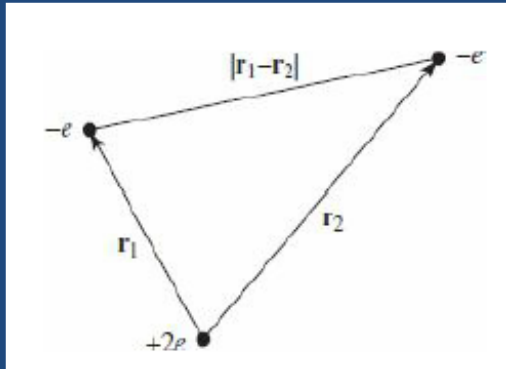
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right)$$

전자-전자 사이의 척력

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a}}$$

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= 2Z^2 E_1 + 2(Z - 2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \langle V_{ee} \rangle \\ &= \left(-2Z^2 + \frac{27}{4}Z \right) E_1 \end{aligned}$$

우리가 한 걸음 더 나아가서 시행 함수에 유효 핵 전하 Z 를 도입하면 좀 더 좋은 근사를 할 수 있습니다.



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

전자-전자 사이의 척력

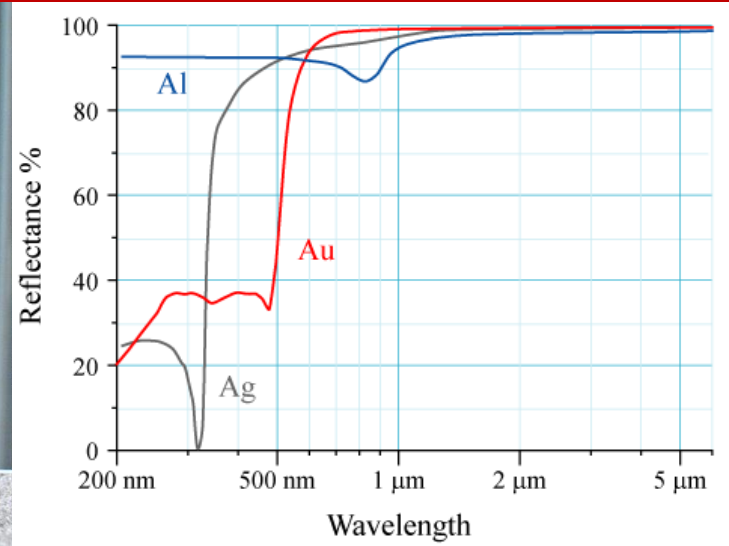
$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a}}$$

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= 2Z^2 E_1 + 2(Z - 2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \langle V_{ee} \rangle \\ &= \left(-2Z^2 + \frac{27}{4}Z \right) E_1 \quad \boxed{= -77.5 \text{ eV}}\end{aligned}$$

$Z = 27/16$ 에서 최솟값

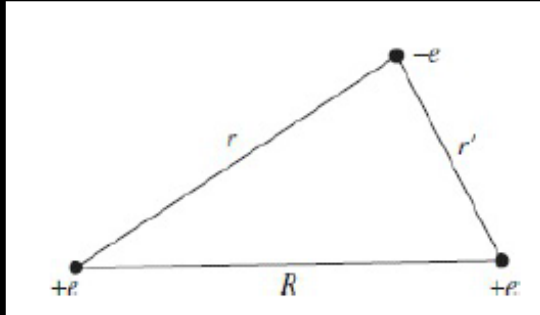
우리가 한 걸음 더 나아가서 시행 함수에 유효 핵 전하 Z 를 도입하면 좀 더 좋은 근사를 할 수 있습니다.

이처럼 원자에 전자가 쌓이게 되면
반발력에 의해 전자 궤도가 변형될 수 있습니다.
유효 핵 전하를 도입하는 것은 이 변형을 현상적으로 다루는
한 가지 방법이 될 수 있습니다.



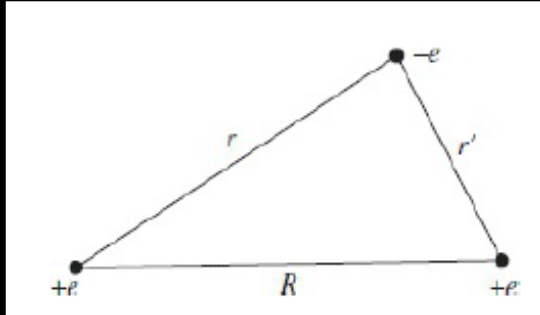
좀 더 현실적인 문제를 정량적으로 다루기 위해서는
슈뢰딩거 방정식을 푸는 수치적 기법이 필요합니다.
이러한 기법은 **상대론적 양자화학**과 같은 분야로 발전하게 됩니다.

변분 원리를 통해 이해할 수 있는
두 번째 문제로 공유 결합을 살펴봅시다.



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$$

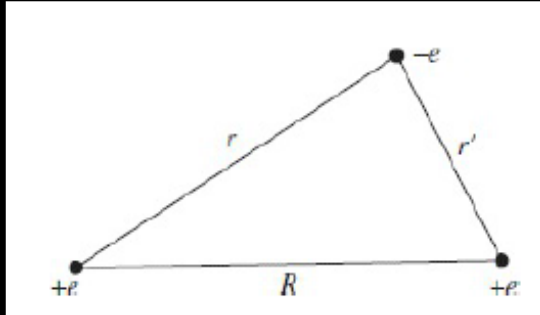
두 번째 응용으로 수소 분자 이온을 생각해 봅시다.
이 때 우리는 각각의 양성자가 전자에 미치는
퍼텐셜을 고려해야 합니다.



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)$$

$$\psi = A[\psi_0(r) + \psi_0(r')]$$

각각의 양성자에 대한 바닥상태 파동 함수 ψ_0 를
선형 결합한 형태로 시행 함수를 잡아 봅시다.
이것을 원자 궤도의 선형 결합 방법 (LCAO 방법) 이라고 합니다.



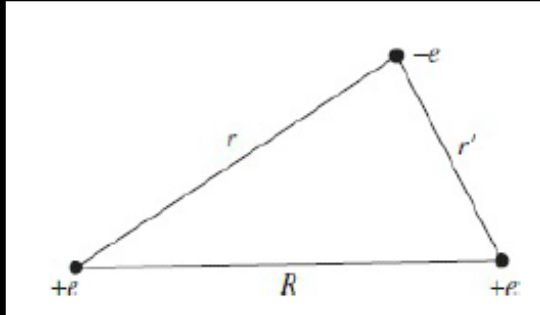
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$$

$$\psi = A[\psi_0(r) + \psi_0(r')]$$

$$|A|^2 = \frac{1}{2(1 + I)}$$

$$I \equiv e^{-\frac{R}{a}} \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a^2} \right)$$

규격화 상수는 위와 같이 주어집니다.

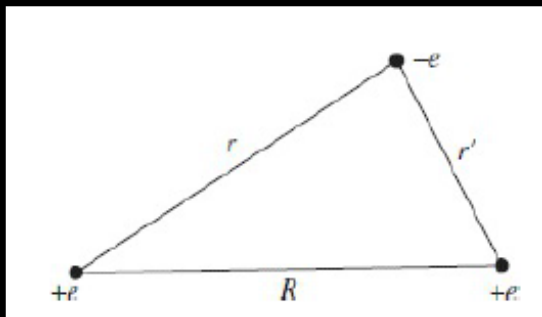


$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$$

$$\psi = A[\psi_0(r) + \psi_0(r')]$$

$$\langle H \rangle = E_1 - 2|A|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\left\langle \psi_0(r) \left| \frac{1}{r'} \right| \psi_0(r) \right\rangle + \left\langle \psi_0(r) \left| \frac{1}{r} \right| \psi_0(r') \right\rangle \right)$$

이제 해밀토니안의 기댓값을 구해 봅시다.

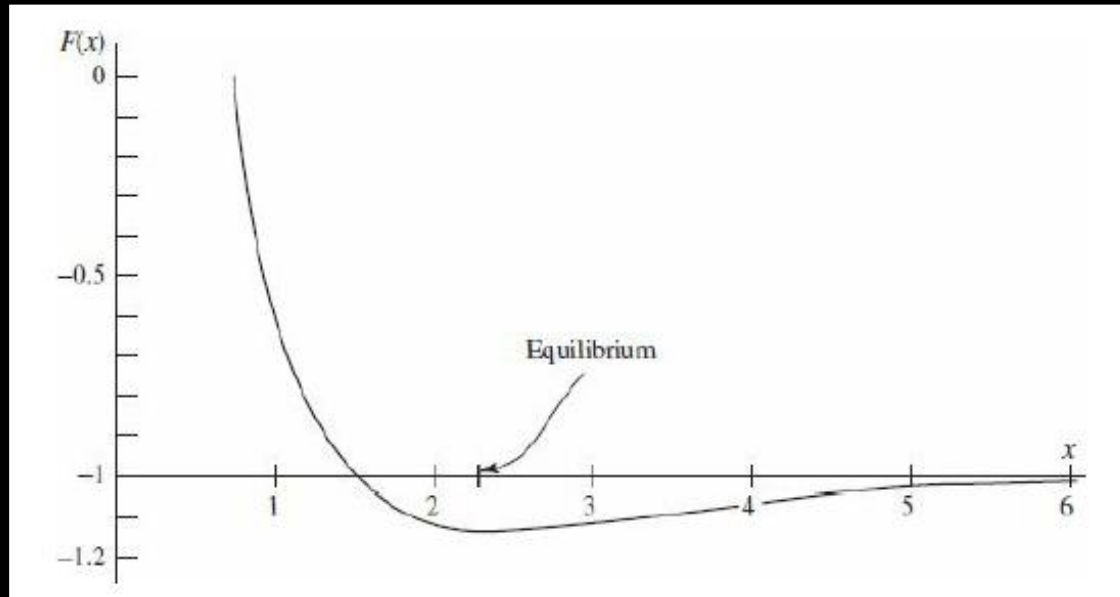


$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$$

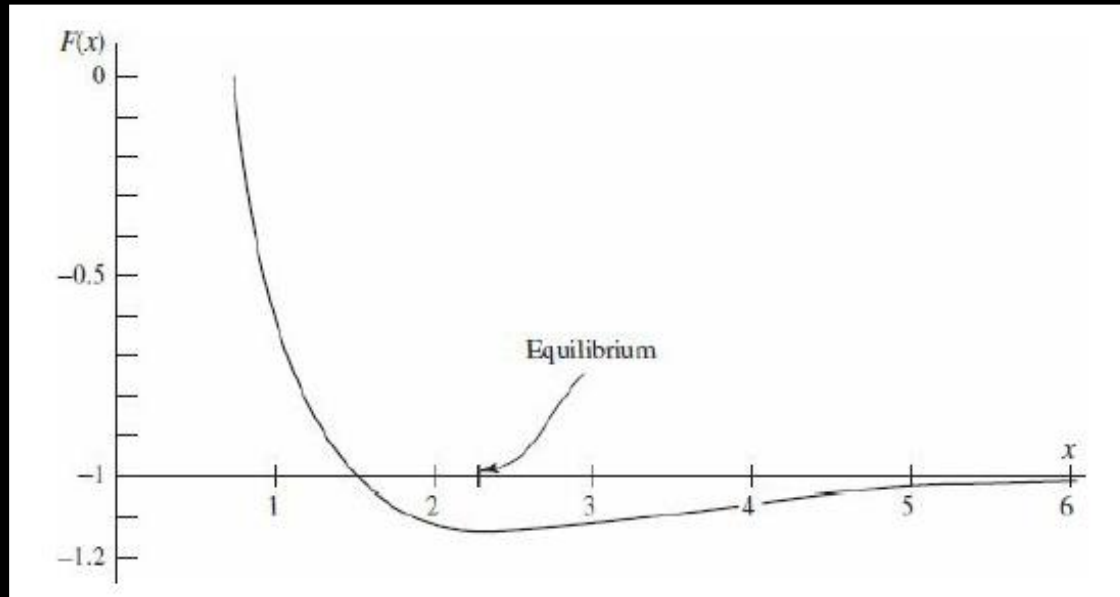
$$\psi = A[\psi_0(r) + \psi_0(r')]$$

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= E_1 - 2|A|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\left\langle \psi_0(r) \left| \frac{1}{r'} \right| \psi_0(r) \right\rangle + \left\langle \psi_0(r) \left| \frac{1}{r} \right| \psi_0(r') \right\rangle \right) \\ &= \frac{1}{R} - \frac{1}{a} \left(1 + \frac{a}{R} \right) e^{-\frac{2R}{a}} \qquad = \frac{1}{a} \left(1 + \frac{a}{R} \right) e^{-\frac{R}{a}} \end{aligned}$$

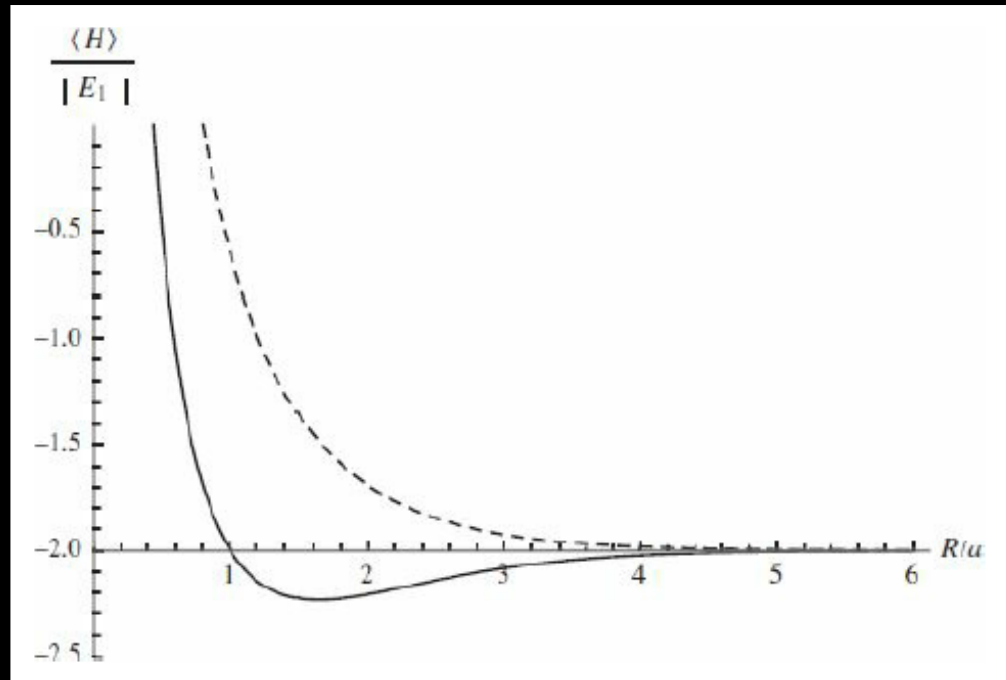
이제 해밀토니안의 기댓값을 구해 봅시다.



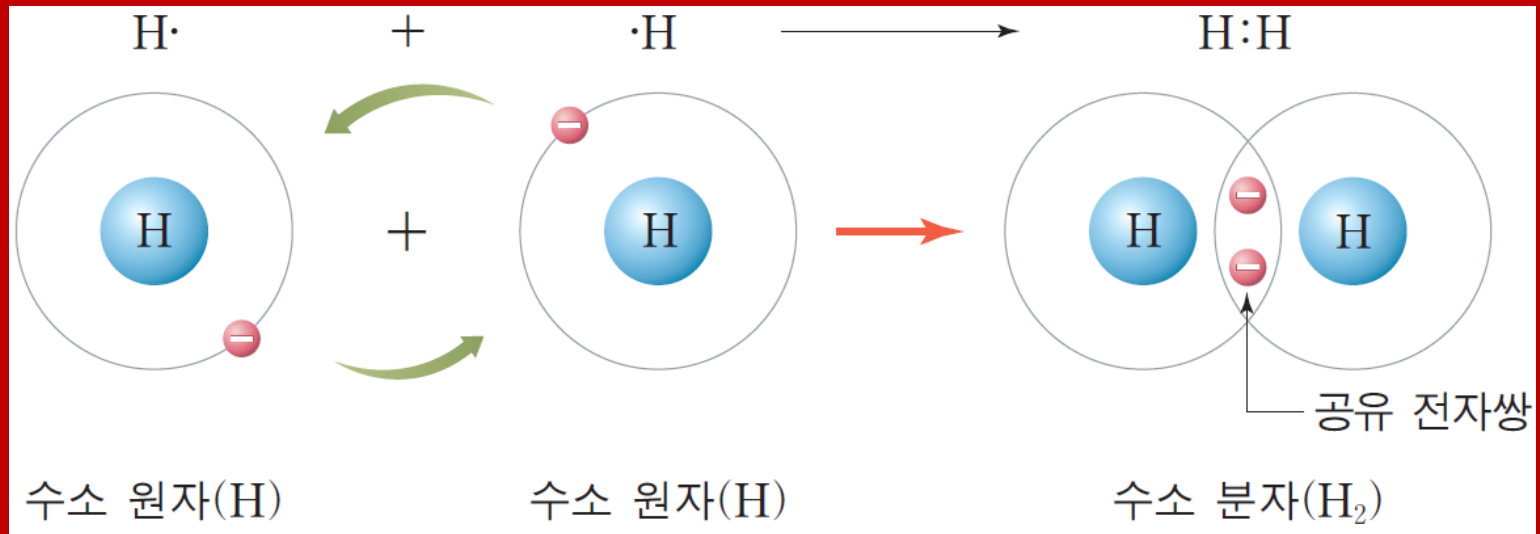
이 결과를 사용해서 양성자의 척력 에너지를 구해보면
다음과 같습니다.



놀랍게도 양성자 사이에 안정적인 평형점이 존재할 수 있습니다.
이것을 공유 결합 covalent bond 이라고 합니다.



여기에 전자 하나를 더하면 수소 분자가 되는데
 이 때에는 원자 사이의 결합이 좀 더 강해집니다.
 이 때 파울리의 배타 원리에 의해
 전자의 스핀들은 단일항singlet을 이루어야 합니다.



이렇게 파동 함수를 자세히 계산하는 것을 통해서
원자 사이의 **공유 결합**을 설명할 수 있습니다.

이것은 자연에 존재하는 화학 결합의 대표적인 한 가지 예가 됩니다.

변분 원리는 원자 궤도와 화학 결합에 대한
정성적인 설명을 성공적으로 제공해 줍니다.

오늘날에는 좀 더 발전된 방법을 사용해
정확한 값들을 계산할 수 있게 되었습니다.

물론 이러한 모든 이론적 기법들은
여전히 양자역학의 방법론을 충실하게 이용하고 있습니다.

감사합니다