6ª AULA

Métodos Variacionais: muito útil qdo teoria de perturbação não funciona

Estado fundamental E_0 solução exata (fundamental significa $E_k - E_0 \geq 0$)

$$\tilde{H} \equiv \frac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle}$$ onde $|\tilde{0}\rangle$ é um ket tentativa

observe que $$|\tilde{0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle\langle k|\tilde{0}\rangle$$

onde $|k\rangle$ é tal que $H|k\rangle = E_k|k\rangle$

$$\tilde{H} = \frac{\sum_{k=0} \langle\tilde{0}|k\rangle\langle k|H|\tilde{0}\rangle}{\sum_{k=0} |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2} = \frac{\sum_k E_k |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2} - E_0 + E_0$$

um dos E_0 substituimos por $$E_0 \frac{\sum |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}$$

assim $$\tilde{H} = \frac{\sum_k (E_k - E_0)|\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2} + E_0$$ a soma é sempre positiva pois $E_k - E_0 \geq 0$

assim $\bar{H} \geq E_0$

a igualdade vai funcionar se todos os $\langle k|\tilde{0}\rangle$ se anularem p/ $k \neq 0$ e $|k\rangle = |\tilde{0}\rangle$ p/ $k=0$

note uma propriedade muito interessante:

Suponha $\langle k|\tilde{0}\rangle \sim O(\varepsilon)$ p/ $k=0$

então

$$\bar{H} - E_0 \sim \frac{\sum_k E_k |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2} \sim O(\varepsilon^2)$$

erros de primeira ordem no vetor tentativa dão erros de 2ª ordem na energia

Uma outra forma de formalizar o princípio é dizendo $\bar{H}$ deve ser estacionário com respeito a variações $|\tilde{0}\rangle \to |\tilde{0}\rangle + \delta|\tilde{0}\rangle$

isto é

$\delta \bar{H} = 0$ qdo $|\tilde{0}\rangle$ é trocado por $|\tilde{0}\rangle + |\delta\tilde{0}\rangle$

$$\bar{H} = \frac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle}$$

$$\delta\bar{H} = \frac{\langle\delta\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle} - \frac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle^2}\langle\delta\tilde{0}|\tilde{0}\rangle = 0$$

variações arbitrárias de $\langle\delta\tilde{0}|$ implicam $H|\tilde{0}\rangle = \frac{\langle\tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle\tilde{0}|\tilde{0}\rangle}|\tilde{0}\rangle$

ou seja $|\tilde{o}\rangle$ é autoket de H com autovalor

$$\frac{\langle\tilde{o}|H|\tilde{o}\rangle}{\langle\tilde{o}|\tilde{o}\rangle}$$

na prática isto implica que ao impormos $\delta\bar{H}=0$

$|\tilde{o}\rangle$ se aproxima da solução de $H|\tilde{o}\rangle = E|\tilde{o}\rangle$

O método variacional não ensina a gente a escolher funções tentativas mas fornece a melhor combinação delas ou melhor conjunto de parâmetros que representam a solução verdadeira.

Escolhemos por intuição, parametrizamos e depois impomos $\frac{\partial\bar{H}}{\partial\lambda_i}=0$ e achamos o conjunto ideal de $\{\lambda_i\}$

Finalmente colocamos $\{\lambda_i\}$ de volta em $\bar{H}$ e estimamos a energia.

Exemplo 1: átomo de Hidrogênio

suponha $\langle\vec{x}|\tilde{o}\rangle = e^{-r/a}$ "a" é parâmetro

$\frac{\partial\bar{H}}{\partial a}=0 \rightarrow a=a_0$ e $\bar{H}=\frac{-e^2}{2a_0}$ a energia correta (vemos a forma correta da função de onda

Exemplo 2 $\quad V = 0 \quad |x| < a$

$V = \infty \quad |x| > a$

a solução exata é conhecida

$$\langle x|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right)$$

$$E_0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{\pi^2}{4a^2}$$

Solução variacional: procure soluções tentativas que se anulem em $x = \pm a$

Que tal $\langle x|\tilde{0}\rangle = a^2 - x^2$ (sem parâmetros!)

$$\bar{H} = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{a} (a^2-x^2) \frac{d^2}{dx^2} (a^2-x^2)\, dx}{\int_{-a}^{a} (a^2-x^2)^2 dx} = \frac{10}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2\hbar^2}{8a^2m}\right) =$$

$= 1.0132\, E_0$

outro chute $\langle x|\tilde{0}\rangle = |a|^\lambda - |x|^\lambda$

$$\bar{H} = \frac{(\lambda+1)(2\lambda+1)}{2\lambda-1} \left(\frac{\hbar^2}{4m^2a^2}\right)$$

$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} = 0 \to \lambda = \frac{1+\sqrt{6}}{2} \qquad \bar{H} = 1.00298\, E_0$

uma olhadinha na função de onda

$$\bar{H}_{min} = \sum_{k=0}^{\infty} |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2 E_k$$

$$= |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 E_0 + \underbrace{|\langle 1|\tilde{0}\rangle|^2}_{\substack{= 0 \\ \text{paridade}}} E_1 + \sum_{k=2}^{\infty} |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2 E_k$$

$$\geq |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 E_0 + E_2 \sum_{k=2} |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2$$

$$= |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 E_0 + E_2 \left(1 - |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2\right)$$

$$\therefore |\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 \underbrace{(E_0 - E_2)}_{\text{negativo}} \leq \bar{H}_{min} - E_2$$

$$|\langle 0|\tilde{0}\rangle|^2 \geq \frac{\bar{H}_{min} - E_2}{E_0 - E_2} \geq \frac{E_2 - \bar{H}_{min}}{E_2 - E_0} = 0.99963$$

$|\tilde{0}\rangle$ é quase $\parallel$ ao $|0\rangle$

se fosse vetor $\langle 0|\tilde{0}\rangle = \cos\theta$ $\quad \underline{\underline{\theta < 1.1^\circ}}$!

p/ estudar estados excitados tome kets tentativos ortogonais ao estado fundamental