

Método Variacional II

O problema: $H|\psi_m\rangle = E_m|\psi_m\rangle$

Suponha base conhecida de kets $|u_i\rangle$, soluções de
 $H_0|u_i\rangle = \epsilon_i|u_i\rangle$

Se H_0 é Hermiteano $\rightarrow \{|u_i\rangle\}$ é completo

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbb{1}$$

Para simplificar, considere base finita de dimensão N . Suponha H mais complicado que H_0 mas atuando no mesmo "espaço". Isto significa que a solução $|\psi_m\rangle$ pode ser escrita na base de H_0 , isto é:

$$|\psi_m\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i | \psi_m \rangle$$

Assim o problema de encontrar $|\psi_m\rangle$ é trocado pelo problema de achar as componentes $\langle u_i | \psi_m \rangle$

A equação $H|\psi_m\rangle = E_m|\psi_m\rangle$ pode
 ser projetada em cada componente $|u_i\rangle$
 fornecendo $\langle u_i | H | \psi_m \rangle = E_m \langle u_i | \psi_m \rangle$

insuando $\mathbb{1} = \sum_n^N |u_n\rangle \langle u_n|$

$$\sum_n \langle u_i | H | u_n \rangle \langle u_n | \psi_m \rangle = E_m \langle u_i | \psi_m \rangle$$

OU

$$\sum_n \left[\langle u_i | H | u_n \rangle - E_m \delta_{in} \right] \langle u_n | \psi_m \rangle = 0$$

OU

$$\begin{bmatrix} \langle u_1 | H | u_1 \rangle & \langle u_1 | H | u_2 \rangle & \dots & \langle u_1 | H | u_N \rangle \\ \vdots & & & \\ \langle u_N | H | u_1 \rangle & \dots & \dots & \langle u_N | H | u_N \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle u_1 | \psi_m \rangle \\ \vdots \\ \langle u_N | \psi_m \rangle \end{bmatrix} = E_m \begin{bmatrix} \langle u_1 | \psi_m \rangle \\ \vdots \\ \langle u_N | \psi_m \rangle \end{bmatrix}$$

Resolver o problema exatamente é resolver este
 sistema de equações (dizemos: diagonalizar H em $\{|u_i\rangle\}$).

Método Variacional Linear

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum a_i |u_i\rangle \text{ onde}$$

$\{|u_i\rangle\}$ conjunto de
"funções" tentativas

e $\{a_i\}$ é um conjunto de parâmetros
variacionais. NA aula passada aprendemos

que $[E] = \frac{\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle}$ e' sempre superior

a E_0 (E_0 é autovvalor do estado fundamental)

Podemos procurar $\{a_i\}$, exigindo

$$\frac{\partial [E]}{\partial a_i} = 0 \quad (\text{condição de extremo})$$

Para simplificar, $[E]$ pode ser substituído por

$$[E] = \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle + \lambda (1 - \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle)$$

onde λ é um multiplicador de Lagrange
para garantir o vínculo $\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle = 1$

note que $\delta [E] = 0 \rightarrow$

$$\begin{cases} \langle \delta \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle - \lambda \langle \delta \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle = 0 \\ \text{e} \\ \langle \tilde{\psi} | H | \delta \tilde{\psi} \rangle - \lambda \langle \tilde{\psi} | \delta \tilde{\psi} \rangle = 0 \end{cases}$$

(tomei $|\delta \tilde{\psi}\rangle$ e $\langle \delta \tilde{\psi}|$ como
variações arbitrárias e independentes)

$\langle \delta \tilde{\psi} |$ arbitrário

$\delta[E] \rightarrow 0 \Rightarrow H|\tilde{\psi}\rangle = \lambda |\tilde{\psi}\rangle$ ou seja
 $|\tilde{\psi}\rangle$ é solução aproximada da equação de Schrödinger
 Repetindo o procedimento usando

$$\begin{cases} |\tilde{\psi}\rangle = \sum a_i |u_i\rangle \\ \langle \tilde{\psi}| = \sum_n \langle u_n | a_n^* \end{cases}$$

temos:

$$[E] = \sum_{n,i} [a_n^* \langle u_n | H | u_i \rangle a_i + \lambda (1 - \sum_{n,i} a_n^* a_i \langle u_n | u_i \rangle)]$$

$$\frac{\partial [E]}{\partial a_n^*} = 0 \quad \sum_i \langle u_n | H | u_i \rangle a_i - \lambda \delta_{ni} a_i = 0$$

$$\begin{bmatrix} \langle u_1 | H | u_1 \rangle & \langle u_1 | H | u_2 \rangle & \dots & \langle u_1 | H | u_N \rangle \\ \vdots & & & \\ \langle u_N | H | u_1 \rangle & \dots & \dots & \langle u_N | H | u_N \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix}$$

ou seja o método variacional nos leva a diagonalização de H no espaço de funções tentativas $\{ |u_i\rangle \}$. Se o espaço for completo a solução variacional é exata

Método perturbativo no espaço "truncado" de funções

Digamos que queremos resolver

$$H|\tilde{\psi}\rangle = \tilde{E}|\tilde{\psi}\rangle$$

com $H = H_0 + V$ e $H_0|u_i\rangle = E_i|u_i\rangle$

e que $\{|u_i\rangle\}$ é um conjunto infinito de betas

Na prática não é possível trabalhar com um conjunto infinito de betas e temos que truncá-lo (escolher um subconjunto de dimensão N)

Usando o método variacional é possível mostrar

que $\tilde{E}_1^N \geq \tilde{E}_1^{N+1} \geq \tilde{E}_1^{N+2} \dots \geq \tilde{E}_1^\infty = E_1$ (solução exata)

ou seja, aumentar a dimensão do espaço truncado

significa melhorar (ou manter) a aproximação até

um limite que é a solução exata. Para mostrar

isso, é preciso considerar que o subconjunto $S_N = \{|u_1\rangle, \dots, |u_N\rangle\}$

está contido em S_{N+1} , isto é $S_N \subset S_{N+1} \subset S_{N+2} \dots \subset S_\infty$

Note que a combinação de kets de S_N (que fornece a menor energia possível $\tilde{E}_1^N$) está presente no subespaço S_{N+1} . Portanto, na prova das hipóteses, quando aplicamos o método variacional em S_{N+1} teríamos uma energia mínima igual $\tilde{E}_0^N$. Daí concluímos que $\tilde{E}_1^{N+1} \leq \tilde{E}_1^N$.

Suponha agora que H_0 seja diagonal no espaço truncado mas que H não seja. Nesta situação

$$H_0 = \begin{bmatrix} |u_1\rangle & \dots & |u_N\rangle \\ E_1^{(0)} & & 0 \\ & E_2^{(0)} & \\ 0 & & E_N^{(0)} \end{bmatrix} \quad V = \begin{bmatrix} V_{11} & V_{12} & \dots & V_{1N} \\ & & & \\ & & & \\ V_{N1} & \dots & & V_{NN} \end{bmatrix}$$

↓
Suponha espectro não degenerado para simplificar

Teorema de perturbação sobre $|u_1\rangle$ com autovalor $E_1^{(0)}$

$$E_1 = E_1^{(0)} + \lambda \langle u_1 | V | n^{(0)} \rangle + \lambda \langle u_1 | V | n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle u_1 | V | n^{(2)} \rangle \text{ etc}$$

onde $|n^{(0)}\rangle = |u_1\rangle$ e $|n^{(1)}\rangle, |n^{(2)}\rangle$ etc são combinações de kets (exceto $|u_1\rangle$) de S_N (lembre que a melhor combinação é a variacional)

$$|\psi_1\rangle = |u_1\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle \text{ etc}$$

Note que $E_1 \geq \tilde{E}_1$ e que $|\psi_1\rangle = |\tilde{\psi}_1\rangle$ só no limite de convergência da série perturbativa

Comentários

- 1) O método perturbativo no espaço truncado, na melhor das hipóteses, fornece o resultado do método variacional neste mesmo espaço.
- 2) No método perturbativo, caso degenerado, ao diagonalizar V no subespaço degenerado e' como se estivessemos aplicando o método variacional no espaço truncado de soluções degeneradas.
- 3) A proposta de ampliar o subespaço P_0 para $\overline{P}_0$ (aula 3b) implica em começar o problema com o método variacional e após transformação das matrizes envolvidas, aplicar método perturbativo sobre kets mais próximos da solução exata. Isto deve ajudar no processo de convergência.
- 4) Uma boa escolha de kets para compor $\overline{P}_0 = \sum_{l \in \overline{D}} |l^{(0)}\rangle \langle l^{(0)}|$ pode fazer $\langle l^{(0)} | V | l^{(0)} \rangle \sim 0$ com $l \notin D$ e melhorar o processo de convergência. Lembre que $|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \frac{1}{E_l^{(0)} - H_0} V |l^{(0)}\rangle$ etc, e que $\begin{cases} \phi_l = 1 - |l^{(0)}\rangle \langle l^{(0)}| \\ \langle l^{(0)} | V | l^{(0)} \rangle = 0 \\ \forall l' \in \overline{D} \text{ e } l' \neq l \\ \text{após diagonalizar} \end{cases}$