

# Capítulo 14

## Método Variacional

Neste capítulo discutiremos o método variacional para o estudo de estados ligados. Este é um método alternativo à teoria de perturbação e muito empregado em cálculos realistas. O método variacional permite obter respostas “mais precisas” que a teoria de perturbação para um mesmo esforço de cálculo. Além disso, ele pode ser usado para estudar efeitos não perturbativos, *i.e.* efeitos em que a expansão em série de Taylor perde contribuições importantes.

### 14.1 Aspectos teóricos

Uma das bases do método variacional é o fato do valor esperado da hamiltoniana num estado qualquer  $|\Psi\rangle$  obedecer

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle \geq E_0 , \quad (14.1)$$

onde  $E_0$  é a energia do estado fundamental e assumimos que o estado  $|\Psi\rangle$  está normalizado, ou seja  $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ . Para provar este resultado é conveniente expandir o estado  $|\Psi\rangle$  na base dos autovetores de  $H$ ,

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle , \quad (14.2)$$

onde o autovetor  $|u_n\rangle$  está associado ao autovalor  $E_n$  e denotamos por  $n = 0$  o estado fundamental. Como vimos anteriormente, o valor

esperado de  $H$  neste estado pode ser escrito como

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n. \quad (14.3)$$

Tendo em vista que  $E_0$  é menor que qualquer outra energia segue que

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0 \sum_n |c_n|^2. \quad (14.4)$$

Agora utilizando que  $|\Psi\rangle$  está normalizado a última série é igual a 1 e obtemos o resultado (14.1). Note que a igualdade só é alcançada quando  $c_0 = 1$  e todos os coeficientes  $c_n$  são nulos, ou seja  $|\Psi\rangle$  é o estado fundamental do sistema.

Um outro aspecto importante é a possibilidade de obtermos os autoestados e autovalores da hamiltoniana do sistema através de um princípio de variacional. Consideremos o valor esperado da hamiltoniana do sistema no estado  $|\Psi\rangle$ ;

$$\mathcal{E}[|\Psi\rangle] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (14.5)$$

Note que  $\mathcal{E}[|\Psi\rangle]$  é um funcional do estado  $|\Psi\rangle$ , ou seja associa um número real a cada  $|\Psi\rangle$ . Requerendo que  $\mathcal{E}$  seja estacionário com respeito a variações arbitrárias de  $|\Psi\rangle$  e que  $|\Psi\rangle$  esteja normalizada, segue que os estados  $|\Psi\rangle$  devem ser solução do problema de autovalores da hamiltoniana nos pontos estacionários. Para provarmos este resultado, inicialmente devemos introduzir um multiplicador de lagrange  $\lambda$  para impor o vínculo de que a função deve estar normalizada.

$$\mathcal{F}[|\Psi\rangle] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \lambda \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (14.6)$$

Variações arbitrárias  $|\delta\Psi\rangle$  em torno de um vetor  $|\Psi\rangle$  que deixa  $\mathcal{F}$  estacionário devem anular-se, ou seja,

$$\delta\mathcal{F} = \langle \Psi | H | \delta\Psi \rangle - \lambda \langle \Psi | \delta\Psi \rangle + \langle \delta\Psi | H | \Psi \rangle - \lambda \langle \delta\Psi | \Psi \rangle, \quad (14.7)$$

$$= \langle \Psi | H - \lambda | \delta\Psi \rangle + \langle \delta\Psi | H - \lambda | \Psi \rangle = 0. \quad (14.8)$$

As variações  $|\delta\Psi\rangle$  e  $\langle \delta\Psi|$  não são independentes, contudo, estas podem ser facilmente separadas. Tendo em vista que  $|\delta\Psi\rangle$  é arbitrário,

a última equação acima também é válida para variações  $i|\delta\Psi\rangle$ , acarretando que

$$i\langle\Psi|H - \lambda|\delta\Psi\rangle - i\langle\delta\Psi|H - \lambda|\Psi\rangle = 0. \quad (14.9)$$

A partir de (14.8) e (14.9) concluímos que

$$\langle\delta\Psi|(H - \lambda)|\Psi\rangle = 0 \quad \text{bem como} \quad \langle\Psi|(H - \lambda)|\delta\Psi\rangle = 0 \quad (14.10)$$

Uma vez que as variações  $|\delta\Psi\rangle$  são arbitrárias e que  $H$  é hermitiano, obtemos que o funcional  $\mathcal{E}[|\Psi\rangle]$  é estacionário se  $|\Psi\rangle$  for autoestado de  $H$ , isto é,

$$H|\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle. \quad (14.11)$$

## 14.2 Método de Rayleigh–Ritz

Em situação práticas é improvável que consigamos fazer variações arbitrárias do estado  $|\Psi\rangle$  para obter o valor exato da energia do estado fundamental de um sistema. Contudo, podemos utilizar o método variacional para obter calcular aproximadamente esta energia. A equação (14.1) garante que sempre obtemos um limite superior para a energia do estado fundamental, mesmo quando não fazemos variações arbitrárias. O método de Rayleigh–Ritz consiste em escolher uma classe limitada de funções as quais dependem de  $N$  parâmetros livres  $a_i$

$$|\Psi\rangle = \Psi(a_1, \dots, a_N) \quad (14.12)$$

e a posterior utilização para calcular

$$E(a_1, \dots, a_N) = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}. \quad (14.13)$$

Obtemos uma estimativa da energia do estado fundamental minimizando  $E(a_1, \dots, a_N)$  com respeito aos parâmetros  $a_i$ .

$$\left. \frac{\partial E}{\partial a_i} \right|_{\bar{a}_j} = 0 \quad \text{para} \quad i = 1, \dots, N \quad (14.14)$$

Então estimamos que  $E_{\text{fund}} = E(\bar{a}_1, \dots, \bar{a}_N)$ . Obviamente a qualidade do resultado depende da classe de funções escolhida.

Em geral, a escolha das funções de teste deve ser conduzida pelo nosso conhecimento do sistema e suas propriedades gerais. Por exemplo, para minimizar a energia cinética do estado devemos escolher funções tentativa que possuam momento angular  $\ell = 0$ , ou seja, estas funções não dependem de  $\theta$  ou  $\varphi$ . Mais ainda, sabemos que o estado fundamental não se anula exceto nos limites espaciais do sistema.

### 14.2.1 Exemplo

Estimemos a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio cuja hamiltoniana é dada por

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}. \quad (14.15)$$

Inicialmente, escolhamos a função tentativa

$$\Psi(\mathbf{x}) = e^{-\alpha r} \quad (14.16)$$

onde  $\alpha$  é o parâmetro que iremos variar. Note que ela satisfaz os requisitos listados acima. Um cálculo direto fornece que

$$E(\alpha) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} - e^2 \alpha. \quad (14.17)$$

A condição de mínimo neste caso é

$$\frac{dE}{d\alpha} = \frac{\hbar^2 \alpha}{\mu} - e^2 = 0 \quad \implies \quad \bar{\alpha} = \frac{e^2 \mu}{\hbar^2} = \frac{1}{a_0}$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr. Neste caso

$$E(\bar{\alpha}) = -\frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{\hbar^2}$$

que é o resultado exato já que a nossa parametrização incluía o estado fundamental.

A título de ilustração estimemos a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio utilizando as funções tentativas, inspiradas na solução oscilador harmônico tridimensional,

$$\Psi(\mathbf{x}) = e^{-\frac{\alpha}{2}r^2} \quad (14.18)$$

onde o parâmetro variacional é  $\alpha$ . Neste caso temos que

$$E(\alpha) = \frac{3\hbar^2}{4\mu}\alpha - 2e^2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

$E(\alpha)$  é mínimo para

$$\bar{\alpha} = \frac{16e^4\mu^2}{9\pi\hbar^4} = \frac{16}{9\pi} \frac{1}{a_0^2}$$

sendo o seu valor neste ponto dado por

$$E_{\text{fund}} \simeq E(\bar{\alpha}) = -\frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \times \frac{8}{3\pi} > -\frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{\hbar^2}.$$

Note que a estimativa de  $E_{\text{fund}}$  possui um erro de aproximadamente 15%.