

# Métodos aproximados

Prof. Emerson Passos

16 de junho de 2010

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

$\hat{H}_0$  hamiltoniana não-perturbada,  $\hat{V}$  a perturbação. Autovalores e autovetores de  $\hat{H}_0$  conhecidos,

$$\hat{H}_0 |l^{(0)}\rangle = E_l^{(0)} |l^{(0)}\rangle.$$

Solução aproximada da equação de autovalores para um nível discreto de  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle.$$

## a) Caso não-degenerado:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad \lambda = 0 \rightarrow \hat{H}(0) = \hat{H}_0, \quad \lambda = 1 \rightarrow \hat{H}(1) = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Caso não-degenerado existe uma relação biunívoca entre um auto-estado não-degenerado de  $\hat{H}_0$  e um auto-estado não-degenerado de  $\hat{H}$ .

*Exemplo:* Sistema de dois níveis.

## Desenvolvimento formal

Equação de autovalores para  $\hat{H}(\lambda)$ :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|n\rangle = E_n|n\rangle \rightarrow (E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|n\rangle = (\lambda \hat{V} - \Delta_n)|n\rangle,$$

onde  $\Delta_n$  é o deslocamento da energia,  $\Delta_n \equiv E_n - E_n^{(0)}$ . Expansão de  $|n\rangle$  e  $\Delta_n$  numa série de potências de  $\lambda$ :

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots,$$

$$\Delta_n = \lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \dots$$

Condição de normalização  $\langle n^{(0)}|n\rangle = 1$ . Consequência, norma de  $|n\rangle$  diferente de um,  $\langle n|n\rangle \neq 1$ . Note que esta condição de normalização mostra que:

$$\langle n^{(0)}|n^{(k)}\rangle = 0, \quad k \neq 0.$$

Introduzindo as expansões na equação de autovalores e igualando as potências de  $\lambda$  nos dois membros temos que:

$$\begin{aligned}
(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|n^{(0)}\rangle &= 0 \\
(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|n^{(1)}\rangle &= \hat{V}|n^{(0)}\rangle - \Delta_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle \\
(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|n^{(2)}\rangle &= \hat{V}|n^{(1)}\rangle - \Delta_n^{(1)}|n^{(1)}\rangle - \Delta_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle \\
&\vdots \\
(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|n^{(j)}\rangle &= \hat{V}|n^{(j-1)}\rangle - \sum_{k=1}^j \Delta_n^{(k)}|n^{(j-k)}\rangle
\end{aligned}$$

Para calcular as correções para a energia e para o autovetor projetamos essas equações no sub-espço não- degenerado e no seu complemento:

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{n^{(0)}} &= |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| & \hat{Q}_{n^{(0)}} &= \sum_{l \neq n} |l^{(0)}\rangle\langle l^{(0)}| \\
\hat{P}_{n^{(0)}}^2 &= \hat{P}_{n^{(0)}}, & \hat{Q}_{n^{(0)}}^2 &= \hat{Q}_{n^{(0)}}, \\
\hat{P}_{n^{(0)}}\hat{Q}_{n^{(0)}} &= \hat{Q}_{n^{(0)}}\hat{P}_{n^{(0)}} = 0, & \hat{P}_{n^{(0)}} + \hat{Q}_{n^{(0)}} &= \hat{1}.
\end{aligned}$$

Projetando no sub-espço não - degenerado, vemos que:

$$\Delta_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle, \Delta_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(1)} \rangle, \dots, \Delta_n^{(j)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(j-1)} \rangle.$$

Correção da energia de ordem  $j$  depende da correção do autovetor de ordem  $j - 1$ .

Correção para os autovetores determinada pela projeção no complemento do sub-espço não-degenerado:

$$\begin{aligned} (E_n^{(0)} - E_l^{(0)}) \langle l^{(0)} | n^{(1)} \rangle &= \langle l^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle \\ (E_n^{(0)} - E_l^{(0)}) \langle l^{(0)} | n^{(2)} \rangle &= \langle l^{(0)} | \hat{V} | n^{(1)} \rangle - \Delta_n^{(1)} \langle l^{(0)} | n^{(1)} \rangle \\ &\vdots \\ (E_n^{(0)} - E_l^{(0)}) \langle l^{(0)} | n^{(j)} \rangle &= \langle l^{(0)} | \hat{V} | n^{(j-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{j-1} \Delta_n^{(k)} \langle l^{(0)} | n^{(j-k)} \rangle \end{aligned}$$

o que determina os estados  $|n^{(j)}\rangle$  pois  $\langle n^{(0)} | n^{(j)} \rangle = 0$ .

Com isto, vemos que os estados  $|n^{(j)}\rangle$  são dados pela equação:

$$|n^{(j)}\rangle = \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\hat{V}|n^{(j-1)}\rangle - \sum_{k=1}^{j-1} \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(k-1)} \rangle |n^{(j-k)}\rangle).$$

Correções até 2ª ordem:

$$|n^{(1)}\rangle = \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} |n^{(0)}\rangle,$$

$$|n^{(2)}\rangle = \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\hat{V}|n^{(1)}\rangle - \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle |n^{(1)}\rangle).$$

$$\Delta_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle$$

$$\Delta_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(1)} \rangle = \langle n^{(0)} | \hat{V} \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} | n^{(0)} \rangle$$

$$|n^{(1)}\rangle = \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} |n^{(0)}\rangle$$

$$|n^{(2)}\rangle = \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} |n^{(0)}\rangle - \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} |n^{(0)}\rangle$$

**Normalização do autovetor  $|n\rangle$ :**

$$|\bar{n}\rangle = Z_n^{-1/2} |n\rangle \quad \langle \bar{n} | \bar{n} \rangle = 1 \rightarrow Z_n^{-1} = \langle n | n \rangle$$

$$Z_n^{-1} = 1 + \sum_{k,j \neq 0} \lambda^{(k+j)} \langle n^{(k)} | n^{(j)} \rangle$$

Correção de mais baixa ordem, segunda:

$$Z_n = 1 - \lambda^2 \langle n^{(0)} | \hat{V} \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)^2} \hat{V} | n^{(0)} \rangle.$$

## Exemplo: Oscilador com carga num campo elétrico uniforme.

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{1}{2}\omega^2\hat{\mathbf{x}}^2 - eE_0z, \quad \mathbf{E} = E_0\mathbf{e}_z.$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{1}{2}\omega^2\hat{\mathbf{x}}^2, \quad \hat{V} = -eE_0z.$$

$$\hat{H}_0|n_x, n_y, n_z\rangle = \hbar\omega \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) |n_x, n_y, n_z\rangle$$

Estado fundamental não-degenerado:

- Nível de energia até 2ª ordem
- Autovetor até 1ª ordem



$$a) \Delta_0 = \Delta_0^{(1)} + \Delta_0^{(2)}$$

$$\Delta_0^{(1)} = \langle 0, 0, 0 | \hat{V} | 0, 0, 0 \rangle \quad \Delta_0^{(2)} = \langle 0, 0, 0 | \hat{V} \frac{\hat{Q}_{n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} | 0, 0, 0 \rangle$$

$$\Delta_0^{(2)} = - \sum_{n_x+n_y+n_z \neq 0} \frac{|\langle n_x, n_y, n_z | \hat{V} | 0, 0, 0 \rangle|^2}{\hbar\omega (n_x + n_y + n_z)}$$

$$\hat{V} = -eE_0z = -eE_0a_0 \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_z^\dagger + \hat{a}_z).$$

Como  $\hat{a}_z|0, 0, 0\rangle = 0$  e  $\hat{a}_z^\dagger|0, 0, 0\rangle = |0, 0, 1\rangle$  temos que

$$\langle 0, 0, 0|\hat{V}|0, 0, 0\rangle = 0, \quad \langle n_x, n_y, n_z|\hat{V}|0, 0, 0\rangle = -\frac{eE_0a_0}{\sqrt{2}}\delta_{n_x,0}\delta_{n_y,0}\delta_{n_z,1}.$$

Correções para o nível de energia

$$\Delta_0^{(1)} = 0, \quad \Delta_0^{(2)} = -\frac{e^2E_0^2a_0^2}{2\hbar\omega} = -\frac{e^2E_0^2}{2m\omega^2},$$

então

$$E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega - \frac{e^2E_0^2}{2m\omega^2}.$$

## Correções para o autovetor

$$|0\rangle = |0, 0, 0\rangle + |0^{(1)}\rangle,$$

com

$$|0^{(1)}\rangle = \frac{\hat{Q}_0}{E_0^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V}|0, 0, 0\rangle = - \sum_{n_x+n_y+n_z \neq 0} |n_x, n_y, n_z\rangle \frac{\langle n_x, n_y, n_z | \hat{V} | 0, 0, 0 \rangle}{\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)},$$

que é igual a,

$$|0^{(1)}\rangle = \frac{eE_0 a_0}{\sqrt{2}\hbar\omega} |0, 0, 1\rangle.$$

Estado fundamental até 1ª ordem:

$$|0\rangle = |0, 0, 0\rangle + \frac{eE_0 a_0}{\sqrt{2}\hbar\omega} |0, 0, 1\rangle.$$

## Polarizabilidade do oscilador

Potencial de interação da partícula de carga  $e$  e num campo elétrico pode ser escrito da forma:

$$\hat{V} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E},$$

$\hat{\mathbf{d}} = e\hat{\mathbf{x}}$  é o operador de dipolo da partícula.

Na ausência do campo elétrico uniforme, o valor médio do operador dipolo no estado fundamental não-perturbado é nulo. Por outro lado, a presença do campo induz um valor médio de dipolo não-nulo. Uma medida desse efeito é dada pela polarizabilidade dipolar do oscilador definida como:

$$\langle 0|\hat{\mathbf{d}}|0\rangle = \chi\mathbf{E},$$

até primeira ordem no campo.

Cálculo do valor médio do dipolo até primeira ordem no campo  $\mathbf{E}$ ,

$$\langle 0|\hat{\mathbf{d}}|0\rangle = \langle 0,0,0|\hat{\mathbf{d}}|0,0,0\rangle + \langle 0^{(1)}|\hat{\mathbf{d}}|0,0,0\rangle + \langle 0,0,0|\hat{\mathbf{d}}|0^{(1)}\rangle.$$

Como,  $\langle 0,0,0|\hat{\mathbf{d}}|0,0,0\rangle = 0$ ,  $\langle 0^{(1)}|\hat{\mathbf{d}}|0,0,0\rangle = \frac{e^2 a_0^2}{2\hbar\omega} E_0 \mathbf{e}_z$ , o valor médio fica igual a,

$$\langle 0|\hat{\mathbf{d}}|0\rangle = \frac{e^2 a_0^2}{\hbar\omega} \mathbf{E} = \frac{e^2}{m\omega^2} \mathbf{E} = \chi \mathbf{E},$$

$\chi$  é a polarizabilidade dipolar,

$$\chi = \frac{e^2}{m\omega^2}.$$

*Exercício:* Mostre que a polarizabilidade pode ser calculada como

$$\Delta_0^{(2)} = -\frac{1}{2}\chi \mathbf{E}^2.$$

$$\chi \mathbf{E} = \langle 0^{(1)} | \hat{\mathbf{d}} | 0, 0, 0 \rangle + \langle 0, 0, 0 | \hat{\mathbf{d}} | 0^{(1)} \rangle, \quad |0^{(1)}\rangle = -\frac{\hat{Q}_0}{E_0^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E} |0, 0, 0\rangle$$

$$\begin{aligned} \chi \mathbf{E}^2 &= \langle 0^{(1)} | \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E} | 0, 0, 0 \rangle + \langle 0, 0, 0 | \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E} | 0^{(1)} \rangle \\ &= -2 \langle 0, 0, 0 | \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E} \frac{\hat{Q}_0}{E_0^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E} | 0, 0, 0 \rangle \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2} \chi \mathbf{E}^2 = \Delta_0^{(2)}.$$

## Comparação com o cálculo exato

Equação de autovalores para  $\hat{H}$  pode ser resolvida exatamente

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{y}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{z}^2 - eE_0\hat{z}$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{y}^2 + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(\hat{z} - \frac{eE_0}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{e^2E_0^2}{2m\omega^2}.$$

Fazendo a transformação canônica,  $\bar{p}_z = p_z$ ,  $\bar{z} = z - \frac{eE_0}{m\omega^2}$ ,  $\hat{H}$  fica igual a uma hamiltoniana de um oscilador isotrópico mais um termo constante. Com isto determinamos imediatamente os níveis de energia e função de onda dos estados estacionários:

$$\hat{H}|n_x, n_y, n_z\rangle = \left(\hbar\omega(n_x + n_y + n_z + 3/2) - \frac{e^2E_0^2}{2m\omega^2}\right)|n_x, n_y, n_z\rangle$$

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \phi_{n_x, n_y, n_z}\left(x, y, z - \frac{eE_0}{m\omega^2}\right).$$

Sabendo a função de onda podemos calcular o momento de dipolo induzido no estado fundamental

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{d}} | 0 \rangle = e \int d^3 \mathbf{x} (x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y + z \mathbf{e}_z) |\psi_0 \left( x, y, z - \frac{e E_0}{m \omega^2} \right)|^2 = \frac{e^2}{m \omega^2} \mathbf{E}.$$

Função de onda do estado fundamental tem correções em todas as ordens mas a energia e a polarizabilidade são dadas exatamente pela perturbação até 2ª ordem no caso da energia e até 1ª ordem no momento de dipolo induzido.



# Teoria de Perturbação Degenerada

$D$  níveis degenerados de  $\hat{H}_0$  tendem para  $D$  níveis de  $\hat{H}$  quando  $\lambda \rightarrow 1$ . Projetor no sub-espço degenerado,

$$\hat{P}_D = \sum_{i=1}^D |m_i^{(0)}\rangle \langle m_i^{(0)}|,$$

com  $\hat{H}_0|m_i^{(0)}\rangle = E_D^{(0)}|m_i^{(0)}\rangle$  e projetor no seu complemento,

$$\hat{Q}_D = \sum_{k \notin D} |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}|.$$

$\hat{P}_D$  e  $\hat{Q}_D$  satisfazem as relações  $\hat{P}_D^2 = \hat{P}_D$ ,  $\hat{Q}_D^2 = \hat{Q}_D$ ,

$\hat{P}_D \hat{Q}_D = \hat{Q}_D \hat{P}_D = 0$ ,  $\hat{P}_D + \hat{Q}_D = \hat{1}$ .

A equação de Schrödinger  $(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|I\rangle = E_I|I\rangle$  pode ser escrita da forma  $(E_D^{(0)} - \hat{H}_0)|I\rangle = (\lambda \hat{V} - \Delta_I)|I\rangle$ , onde  $\Delta_I$  é o deslocamento da energia,

$$E_I = E_D^{(0)} + \Delta_I.$$

Vamos expandir o autovetor e o deslocamento da energia numa série de potências de  $\lambda$  como no caso não-degenerado:

$$|I\rangle = |I^{(0)}\rangle + \lambda |I^{(1)}\rangle + \lambda^2 |I^{(2)}\rangle + \dots$$

$$\Delta_I = \lambda \Delta_I^{(1)} + \lambda^2 \Delta_I^{(2)} + \dots$$

$|I^{(0)}\rangle$  definido no sub-espço degenerado,  $\hat{P}_D |I^{(0)}\rangle = |I^{(0)}\rangle$  e condição de normalização  $\langle I^{(0)} | I \rangle = 1$  ou  $\langle I^{(0)} | I^{(k)} \rangle = 0$ ,  $k \neq 0$ . Note que no caso degenerado o vetor de estado  $|I^{(0)}\rangle$  não está determinado à priori como no caso não-degenerado, pois quando  $\lambda \rightarrow 0$ ,  $|I\rangle$  pode tender para qualquer vetor de estado definido no sub-espço degenerado.

Como no caso não-degenerado, introduzindo as expansões em potências de  $\lambda$  na equação de Schrödinger, achamos as equações:

$$(E_D^{(0)} - \hat{H}_0)|I^{(0)}\rangle = 0$$

$$(E_D^{(0)} - \hat{H}_0)|I^{(1)}\rangle = \hat{V}|I^{(0)}\rangle - \Delta_I^{(1)}|I^{(0)}\rangle$$

$$(E_D^{(0)} - \hat{H}_0)|I^{(2)}\rangle = \hat{V}|I^{(1)}\rangle - \Delta_I^{(1)}|I^{(1)}\rangle - \Delta_I^{(2)}|I^{(0)}\rangle$$

1ª equação automaticamente satisfeita pois  $|I^{(0)}\rangle$  está definido no sub-espço degenerado. Para determinar as correções para os auto-vetores e para os autovalores vamos projetar as equações acima no sub-espço degenerado e no seu complemento.

Sabendo que  $\hat{P}_D \hat{H}_0 = \hat{H}_0 \hat{P}_D = E_D^{(0)} \hat{P}_D$  e  $\hat{Q}_D \hat{H}_0 = \hat{H}_0 \hat{Q}_D$ , a projeção em  $\hat{P}_D$  da 2ª equação fica igual a

$$\hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D |I^{(0)}\rangle = \Delta_I^{(1)} |I^{(0)}\rangle,$$

indicando que o vetor de estado de ordem zero é autovetor da restrição de  $\hat{V}$  ao sub-espço degenerado e a correção de 1ª ordem do nível de energia o correspondente autovalor.

A projeção da 2ª equação no complemento de  $\hat{P}_D$  determina a componente de  $|I^{(1)}\rangle$  neste sub-espço,

$$\hat{Q}_D |I^{(1)}\rangle = \frac{\hat{Q}_D}{E_D^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} |I^{(0)}\rangle.$$

Resolvendo a equação de autovalores pode acontecer que:

- a)  $\Delta_I^{(1)}$  é um nível de degenerescência  $d$ ,  $d < D$ .
- b)  $\Delta_I^{(1)}$  é um nível não-degenerado.

Quando um autovalor de  $\hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D$  é não-degenerado o autovetor de ordem zero está unicamente determinado, caso b). Quando existe degenerescência precisamos ir uma ordem acima para determiná-lo.

- a) Dividimos o sub-espço degenerado como a soma direta do sub-espço degenerado de  $\hat{P}_D \hat{V} \hat{P}_D$  e o seu complemento,  $\hat{P}_D = \hat{P}_d + \hat{P}_{cd}$ . Projetando a 3ª equação em  $\hat{P}_d$  temos:

$$\hat{P}_d \hat{V} \frac{\hat{Q}_D}{E_D^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} \hat{P}_d |I^{(0)}\rangle = \Delta_I^{(2)} |I^{(0)}\rangle.$$

Os estados de ordem zero são autovetores da restrição do operador  $\hat{V} \frac{\hat{Q}_D}{E_D^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V}$  ao sub-espço degenerado  $\hat{P}_d$  e a projeção da terceira equação em  $\hat{P}_{cd}$  e  $\hat{Q}_D$  determina as componentes de  $|I^{(1)}\rangle$  em  $\hat{P}_{cd}$  e as componentes de  $|I^{(2)}\rangle$  no complemento de  $\hat{P}_D$ . Quando a degenerescência desaparece  $\hat{P}_d \rightarrow \hat{P}_{I^{(0)}} = |I^{(0)}\rangle \langle I^{(0)}|$ ,  $\hat{P}_{cd} \rightarrow \hat{P}_{cI^{(0)}}$ . Como um exemplo: a correção da energia fica igual a

$$\Delta_I^{(2)} = \langle I^{(0)} | \hat{V} \frac{\hat{Q}_D}{E_D^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} | I^{(0)} \rangle.$$

Cálculo dos autovetores e autovalores do espectro discreto da hamiltoniana.

Esse método está baseado no **princípio variacional de Ritz** que discutiremos abaixo:

i) O funcional

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

é estacionário com respeito a variações arbitrárias do estado  $|\psi\rangle$  em torno de um auto-estado de  $\hat{H}$ ,

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle.$$

ii) Seja  $|\psi_0\rangle$ , o estado fundamental de  $\hat{H}$ . Então se  $|\phi\rangle$  é um vetor de estado genérico, vale a desigualdade

$$E(\phi) \geq E(\psi_0).$$

## Prova:

- i)  $E(\psi)$  é um funcional dos vetores de estado, pois associa a cada vetor de estado um número. A variação de  $|\psi\rangle$  significa  $|\psi\rangle \rightarrow |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$ . Por sua vez, a variação do funcional  $E(\psi)$ , valor médio de  $\hat{H}$  no estado  $|\psi\rangle$ , é definida como

$$\delta E(\psi) = E(\psi + \delta\psi) - E(\psi)$$

até primeira ordem com respeito a  $|\delta\psi\rangle$  e  $\langle\delta\psi|$ . Vamos calcular a variação do funcional  $E(\psi)$ :

$$\begin{aligned} E(\psi + \delta\psi) - E(\psi) &= \frac{\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \\ &- \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle^2} (\langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle) \end{aligned}$$

$$\delta E(\psi) = \frac{\langle \delta\psi | \hat{H} - E(\psi) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + \frac{\langle \psi | \hat{H} - E(\psi) | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

A condição do funcional ser estacionário significa que  $\delta E(\psi) = 0$ . Como a variação do “bra” é independente da variação do “ket”, vemos que a condição do funcional ser estacionário implica que os dois termos devem se anular separadamente:

$$\langle \delta\psi | \hat{H} - E(\psi) | \psi \rangle = 0 \quad \langle \psi | \hat{H} - E(\psi) | \delta\psi \rangle = 0.$$

Como  $|\delta\psi\rangle$  e seu dual  $\langle\delta\psi|$  são arbitrários temos que:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle.$$

Vemos então que o funcional é estacionário quando  $|\psi\rangle$  é um autovetor de  $\hat{H}$ .



$$\text{ii) } E(\phi) \geq E(\psi)$$

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

$$\hat{H} | \psi_n \rangle = E_n | \psi_n \rangle$$

Então:

$$E(\phi) = \frac{1}{\langle \phi | \phi \rangle} \sum_{n=0}^{\infty} |\langle \phi | E_n \rangle|^2 E_n$$

$$E(\phi) = E_0 + \sum_n \frac{|\langle \psi_n | \phi \rangle|^2}{\langle \phi | \phi \rangle} (E_n - E_0)$$

Assim  $E(\phi) \geq E_0$ , conseqüentemente  $E(\phi)$  é um limite superior para  $E(\psi)$ .

Na aplicação do princípio variacional consideramos uma família contínua de vetores de estado, fazendo com que eles dependam de um conjunto de parâmetros, escolhidos para reproduzir tão bem quanto possível as propriedades dos estados do sistema. Esses vetores de estado definem o espaço variacional e identificamos o estado fundamental com aquele cujos parâmetros minimizam o funcional. De acordo com a propriedade ii) o valor do funcional é um limite superior para a energia do estado fundamental.

**Aplicação:** Cálculo variacional da energia do estado fundamental do átomo de hélio.