Ritzův variační princip

Střední hodnota energie ve stavu $|\psi\rangle$ je

$$E[\psi] \equiv \langle H\rangle_\psi = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \qquad \text{(RVP)}$$

Podívejme se na změnu E při záměně $|\psi\rangle \longrightarrow |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$

$$\delta E \equiv E[\psi+\delta\psi] - E[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle + \langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle} - E + O(\|\delta\psi\|^2)$$

$$= \frac{\langle\delta\psi|H-E|\psi\rangle + \langle\psi|H-E|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle + \langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle} + O(\|\delta\psi\|^2)$$

Stacionární hodnoty funkcionálu (RVP) $\Leftrightarrow$

$$\langle\delta\psi|H-E|\psi\rangle + \langle\psi|H-E|\delta\psi\rangle = 0 \quad \forall\, |\delta\psi\rangle$$

splněno $\forall |\delta\psi\rangle$ tj. i pro $i|\delta\psi\rangle$:

$$\times(\pm i)| \qquad -i\langle\delta\psi|H-E|\psi\rangle + \langle\psi|H-E|\delta\psi\rangle i = 0$$

$$\Rightarrow \qquad \langle\delta\psi|H-E|\psi\rangle = \langle\psi|H-E|\delta\psi\rangle = 0 \quad \forall\, |\delta\psi\rangle$$

tj. **Tvrzení 1:**

Funkcionál (RVP) nabývá stacionárních hodnot pro stacionární stavy $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$. .. $E[|\psi_n\rangle]$ .. stac. hodnota.

Důsledek: Pokud nějak odhadneme $|\tilde{\psi}_n\rangle = |\psi_n\rangle + |\delta\psi\rangle$, pak chyba ve výpočtu energie je druhého řádu v $\|\delta\psi\|$

Poznámka: Striktně vzato úlohy $\langle\delta\psi|H-E|\psi\rangle = 0 \quad \forall\, |\delta\psi\rangle$ (V1)

a $(H-E)|\psi\rangle = 0$ (V2)

nejsou ekvivalentní, neboť $\langle\delta\psi|H-E|\psi\rangle$ lze zapsat pro větší třídu funkcí. (V1) se nazývá "SLABOU FORMULACÍ" úlohy (v tomto případě S.R.) Kinetický člen (pro částici v potenciálovém poli)

$$\langle\delta\psi|H|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \delta\psi(\vec{r})^* \Delta\psi(\vec{r})\, d^3\vec{r} + \int \delta\psi(\vec{r})^* V(\vec{r})\psi(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

$$\overset{\int \text{per partes}}{=} \frac{\hbar^2}{2m}\int (\nabla\delta\psi)^* \cdot (\nabla\psi(\vec{r}))\, d^3\vec{r} + \int \delta\psi(\vec{r})^* V(\vec{r})\psi(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

tato forma je matematicky výhodná ... nemusí $\exists$ druhé derivace ψ

... Sobolevovy prostory ...

$\boxed{\text{Tvrzení 2}}$ nechť E_0 je energie základního stavu pro $\hat{H}$. Potom

$$E_0 \leq E[\psi] \equiv \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \qquad \forall |\psi\rangle$$

Důkaz:
$$E[\psi] = \frac{\sum_n E_n |\langle n|\psi\rangle|^2}{\sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2} \geq \frac{E_0 \sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2}{\sum_n |\langle n|\psi\rangle|^2} = E_0$$

+ je vidět .. rovnost $\Leftrightarrow$ $|\psi\rangle$ patří do vl. podprostoru $\hat{H}$ příslušného E_0.

Použití: Určitá třída testovacích funkcí $|\psi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)\rangle$

$E[\psi(\alpha_1 \ldots \alpha_n)]$ je funkce parametrů $\alpha_1 \ldots \alpha_n$ + hledáme min.

tj $\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0 \quad \forall \alpha_i$ .. minimum v $\vec{\alpha} = \vec{\alpha}^{(0)} \equiv (\alpha_1^{(0)} \ldots \alpha_n^{(0)})$

potom $|\psi(\alpha^{(0)})\rangle$ je aproximace vln. fce zákl. stavu a $E[\psi(\alpha^{(0)})]$ je horní odhad energie.

Pozn: lze akonstruovat i dolní odhad (viz Ballentine)

Speciální případ: třída testovacích funkcí tvoří podprostor:

$$|\psi\rangle = \alpha_1|\phi_1\rangle + \alpha_2|\phi_2\rangle + \ldots + \alpha_n|\phi_n\rangle$$

$$(V1) \Rightarrow \sum_{ij} \delta\alpha_i^* \langle\phi_i|H|\phi_j\rangle \alpha_j - E \sum_{ij} \delta\alpha_i^* \langle\phi_i|\phi_j\rangle \alpha_j = 0 \quad \forall \delta\alpha_i$$

$$\text{tj} \quad \sum_j \left[\langle\phi_i|H|\phi_j\rangle - E\langle\phi_i|\phi_j\rangle\right]\alpha_j = 0 \quad \forall i$$

zobecněná rovnice pro vl. č. matice .. vl. č. $\det\{\mathcal{H} - E\mathcal{S}\} = 0$

- speciálně pro ON-bázi $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ $\rightarrow \sum_j \mathcal{H}_{ij}\alpha_j = E\alpha_i$
  → vlastní čísla a vl. vektory matice $\mathcal{H}_{ij} \equiv \langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle$
- v obecném případě je třeba nejdříve diagonalizovat matici $\mathcal{S}_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle = U^+ \Lambda U$

.. Löwdinova symetrická ortogonalizace

$$H|\psi\rangle = E\,S|\psi\rangle \quad .. \quad \underbrace{\frac{1}{\sqrt{S}} H \frac{1}{\sqrt{S}}}_{\tilde{H}} \cdot \underbrace{\sqrt{S}|\psi\rangle}_{|\tilde{\phi}\rangle} = E \cdot \sqrt{S}|\psi\rangle$$

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

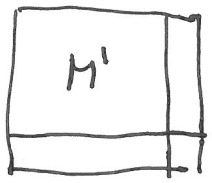
Tvrzení 3: (Hylleraas–Undheim theorem)

nechť $E_0 \le E_1 \le E_2 \le \dots$ jsou přesné vl. č. $\hat{H}$ (každé tolikrát kolik je jeho násobnost)

a nechť $\varepsilon_0 \le \varepsilon_1 \le \varepsilon_2 \le \dots$ jsou vl. č. problému $\det\{\mathcal{H} - \varepsilon \mathcal{S}\} = 0$

Potom: $E_i \le \varepsilon_i \quad \forall i = 1, \dots N$ .. (dimenze podprostoru test. fcí)

Náznak důkazu:

Postupně přidáváme řádky a sloupce matice:  $= M$

dá se DK že  .. navzájem se dělí

DK že se navzájem dělí ... najdeme bázi v níž M' diagonální

$$\rightarrow M = \left(\begin{array}{ccc|c} \lambda'_1 & & & M_{1N} \\ & \ddots & & \vdots \\ & & \lambda'_{N-1} & M_{N-1,N} \\ \hline M_{N1} & \dots & & M_{NN} \end{array}\right) \quad .. \; f(\lambda) \equiv \det(M - \lambda \mathbb{1})$$

$$= (M_{NN} - \lambda)\prod_{m=1}^{N-1}(\lambda'_m - \lambda) - \sum_{m=1}^{N-1} |M_{mN}|^2 \prod_{n \ne m}(\lambda'_n - \lambda)$$

$f(\lambda)$ je charakt. polynom. Vyčíslený v $\lambda = \lambda'_k$:

$$f(\lambda'_k) = -|M_{kN}|^2 \prod_{n \ne k}(\lambda'_n - \lambda'_k)$$

střídá znaménko pro $k = 1, 2, \dots$

$+ \; f(\lambda \to -\infty) \to +\infty$

$f(\lambda \to +\infty) \to (-1)^N \infty$

Poznámky:

- Základní způsob použití → základní stav jako minimum (i nelineární test. prostor)
- Excitované stavy, ale základní pro danou symetrii .. jako]
  PŘ: sudé a liché fce: $H = \begin{pmatrix} H_S & 0 \\ 0 & H_L \end{pmatrix}$ ... též sym. potenciál $H = \begin{pmatrix} H_1 & & 0 \\ & H_2 & \\ 0 & & H_3 \end{pmatrix}$

  \+ složitější .. sym. molekul, krystalů .. teorie grup.
- Netriviální excitace → Hylleraas–Undheim ... max ; + stac. stav.
- souvislost s poruchovou teorií: $H = H_0 + H_1$

  ... pro hledání E_0 použijeme test. prostor ~~báze~~ $|\phi_n\rangle = |n=0, \alpha\rangle$

  → korekce 1. ř. = vl. č. $\langle 0, \alpha | H_1 | 0, \alpha' \rangle$ ... totožné s variačním principem.

(konzist s tím, že korekce 2. ř. je vždy < 0) ⇒ horní odhad!

Dolní odhad?

nechť $|\psi\rangle$ je odhad vl. fce pro E_n (nenormovaná)

.. def $\varepsilon \equiv \langle\psi|H|\psi\rangle$ a zbytek $|R\rangle \equiv (H-\varepsilon)|\psi\rangle$

pak $\langle R|R\rangle = \langle\psi|(H-\varepsilon)^2|\psi\rangle = \sum_{n'} |\langle n'|\psi\rangle|^2 (E_{n'}-\varepsilon)^2 \geq (E_n-\varepsilon)^2 \underbrace{\sum_{n'} |\langle n'|\psi\rangle|^2}_{=1}$

odhad, ale musíme něco vědět → ! za předp. E_n je nejbližší vl. č. k hodnotě ε !
(nebo doufat)

pak → $\varepsilon - \Delta \leq E_n \leq \varepsilon + \Delta$ kde $\Delta \equiv \sqrt{\langle R|R\rangle}$

lepší odhady: je třeba vědět více o spektru → viz Ballentine

PŘÍKLADY: !

přesně: $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a}$ (normované)

Atom vodíku: Ballentine:

$H = \underbrace{\frac{p^2}{2\mu}}_{K} \underbrace{- \frac{e^2}{r}}_{+\,P}$; $\psi(r) = e^{-r/a}$ $\qquad N = \langle\psi|\psi\rangle = \pi a^3 = \int |\psi|^2 d^3 r$

→ $K = \frac{\hbar^2 \pi a}{2\mu}$ $\qquad P = -\pi e^2 a^2$ $\qquad$ tj $\langle H\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} - \frac{e^2}{a}$

$= \frac{K+P}{N}$

$K = \frac{\hbar^2}{2\mu}\cdot\frac{4\pi}{a^2}\int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr = \frac{\hbar^2}{2\mu}\int \left|\frac{\partial\psi}{\partial r}\right|^2 d^3 r$

$P = -e^2 4\pi \int_0^\infty e^{-2r/a} r\, dr = -\int |\psi|^2 \frac{e^2}{r} d^3 r$

min. pro $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$

Srovn:

$\psi =$	$Ce^{-r/a}$	$\frac{C}{r^2+a^2}$	$Cre^{-r/a}$
$\frac{\langle H\rangle}{E_0} =$	-1	-0.81	-0.75
$1-\lvert\langle\psi\vert 100\rangle\rvert^2$	0	0.21	0.05

... tj lepší vln. fce neznamená lepší energii!