

Principio variazionale

Consideriamo un sistema con hamiltoniana H che ha come stato fondamentale $|\psi_0\rangle$ a cui corrisponde energia E_0 :

$$H|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle$$

Il principio variazionale afferma che considerato un qualsiasi stato $|\psi\rangle$ dello stesso sistema, allora il valore di aspettazione dell'energia in questo stato:

$$E_\psi = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (1)$$

sarà sempre maggiore o al più uguale all'energia dello stato fondamentale:

$$E_\psi \geq E_0$$

Questo principio ci suggerisce un modo per stimare E_0 nel caso non ne conosciamo il valore. Possiamo iniziare a testare tutte le possibili funzioni $|\psi\rangle$, calcolarne i relativi valori di aspettazione dell'energia E_ψ e cercare di minimizzare questi ultimi. In questo modo ci avviciniamo al valore di E_0 .

Nota che nella (1) abbiamo usato la definizione di valore di aspettazione nel caso in cui $|\psi\rangle$ possa anche non essere normalizzato. Questo ci permette di variare più liberamente le funzioni $|\psi\rangle$ da testare, non dobbiamo preoccuparci che siano normalizzate.

La dimostrazione del principio è molto semplice. Se abbiamo il set di autostati del nostro sistema che costituisce una base ortonormale completa, $\{|\psi_n\rangle\}$, possiamo sempre esprimere lo stato $|\psi\rangle$ come una loro combinazione lineare: $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$. Il valore di aspettazione di $E_\psi - E_0$ sarà:

$$\begin{aligned} E_\psi - E_0 &= \frac{\langle\psi|H - E_0|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_n c_n^* c_n \langle\psi_n|H - E_0|\psi_n\rangle}{\sum_n c_n^* c_n} \\ &= \frac{\sum_n c_n^* c_n (E_n - E_0)}{\sum_n c_n^* c_n} \end{aligned}$$

Ogni termine $E_n - E_0$ del numeratore è maggiore o uguale a zero per definizione di stato fondamentale E_0 .

Pertanto, siccome i prodotti $c_n^* c_n$ sono positivi, si ha che la relazione precedente è $E_\psi - E_0 \geq 0$.

Principio variazionale e determinante secolare.

Un caso importante in cui si utilizza il principio variazionale è considerando una funzione di prova che sia combinazione lineare di funzioni note:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$$

Un'applicazione di questo caso la vedremo nella ricerca delle soluzioni per molecole. Gli orbitali molecolari di prova in quel caso saranno combinazioni lineari di orbitali atomici (metodo LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals). Vediamo qui il formalismo che ci permetterà poi di affrontare anche quel problema.

Per semplicità, limitiamoci al caso $n = 2$.

Consideriamo cioè la funzione:

$$|\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle$$

Attenzione, per ora consideriamo il caso generale in cui $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ possono essere non ortogonali tra loro.

Consideriamo la quantità:

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = c_1^* c_1 \langle\psi_1|H|\psi_1\rangle + c_1^* c_2 \langle\psi_1|H|\psi_2\rangle + c_2^* c_1 \langle\psi_2|H|\psi_1\rangle + c_2^* c_2 \langle\psi_2|H|\psi_2\rangle$$

Introduciamo la notazione $\langle\psi_i|H|\psi_j\rangle = H_{ij}$ e la relazione la possiamo scrivere:

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 H_{22} \quad (2)$$

Allo stesso modo, la quantità:

$$\langle\psi|\psi\rangle = c_1^* c_1 \langle\psi_1|\psi_1\rangle + c_1^* c_2 \langle\psi_1|\psi_2\rangle + c_2^* c_1 \langle\psi_2|\psi_1\rangle + c_2^* c_2 \langle\psi_2|\psi_2\rangle$$

la riscriviamo introducendo i simboli $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = S_{ij}$:

$$\langle\psi|\psi\rangle = c_1^* c_1 S_{11} + c_1^* c_2 S_{12} + c_2^* c_1 S_{21} + c_2^* c_2 S_{22} \quad (3)$$

Gli elementi S_{ij} sono detti integrali di *overlap* o di sovrapposizione. Danno la misura di quanto gli stati i e j siano sovrapposti.

Ora usiamo la (2) e la (3) per esprimere la (1):

$$E_\psi = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 H_{22}}{c_1^* c_1 S_{11} + c_1^* c_2 S_{12} + c_2^* c_1 S_{21} + c_2^* c_2 S_{22}} \quad (4)$$

Ricordiamoci ora che noi vogliamo variare c_1 e c_2 affinché E_ψ assuma il valore minimo che può raggiungere con la funzione $|\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle$ che stiamo considerando come soluzione. Cerchiamo cioè la condizione in cui la derivata di E_ψ rispetto ai parametri (e quindi anche ai loro complessi coniugati), sia nulla. Moltiplichiamo la (4) a destra e sinistra per il denominatore della frazione:

$$E_\psi (c_1^* c_1 S_{11} + c_1^* c_2 S_{12} + c_2^* c_1 S_{21} + c_2^* c_2 S_{22}) = c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 H_{22}$$

e facciamo la derivata rispetto a c_1^* , $\frac{\partial}{\partial c_1^*}$:

$$\frac{\partial E_\psi}{\partial c_1^*} (c_1^* c_1 S_{11} + c_1^* c_2 S_{12} + c_2^* c_1 S_{21} + c_2^* c_2 S_{22}) + E_\psi (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}) = c_1 H_{11} + c_2 H_{12}$$

Da cui:

$$\frac{\partial E_\psi}{\partial c_1^*} = \frac{c_1 H_{11} + c_2 H_{12} - E_\psi (c_1 S_{11} + c_2 S_{12})}{c_1^* c_1 S_{11} + c_1^* c_2 S_{12} + c_2^* c_1 S_{21} + c_2^* c_2 S_{22}}$$

Siccome vogliamo che sia $\frac{\partial E_\psi}{\partial c_1^*} = 0$, la condizione è di azzerare il numeratore della relazione precedente:

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} - E_\psi (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}) = 0$$

o, portando a fattor comune i coefficienti:

$$c_1 (H_{11} - E_\psi S_{11}) + c_2 (H_{12} - E_\psi S_{12}) = 0 \quad (5)$$

Allo stesso modo se procediamo con la derivazione rispetto a c_2^* otteniamo una seconda relazione:

$$c_1 (H_{21} - E_\psi S_{21}) + c_2 (H_{22} - E_\psi S_{22}) = 0 \quad (6)$$

La (5) e la (6) costituiscono un sistema di equazioni lineari omogeneo, con c_1 e c_2 variabili del sistema (vedi richiamo di Algebra lineare). Possono essere riscritte come:

$$(\mathbf{H} - E_\psi \mathbf{S}) \mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (7)$$

Dove $\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}$, $\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}$ e $\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$

La (7) ha soluzione non banale (cioè non $\mathbf{c}=\mathbf{0}$) solo se il determinante scalare è nullo ovvero:

$$|\mathbf{H} - E_\psi \mathbf{S}| = 0 \quad (8)$$

Risolvere l'equazione scalare ci fornirà i valori di E che annullano il determinante. Il minore di questi valore sarà il minimo di energia ottenibile variando i coefficienti c_1 e c_2 . La scelta della funzione di test determina quanto il valore dell'energia così trovato si avvicina al vero valore dello stato fondamentale del sistema.

Nota: il fatto di avvicinarmi al valore esatto di energia non assicura che la funzione che uso sia simile al vero autovettore fondamentale!

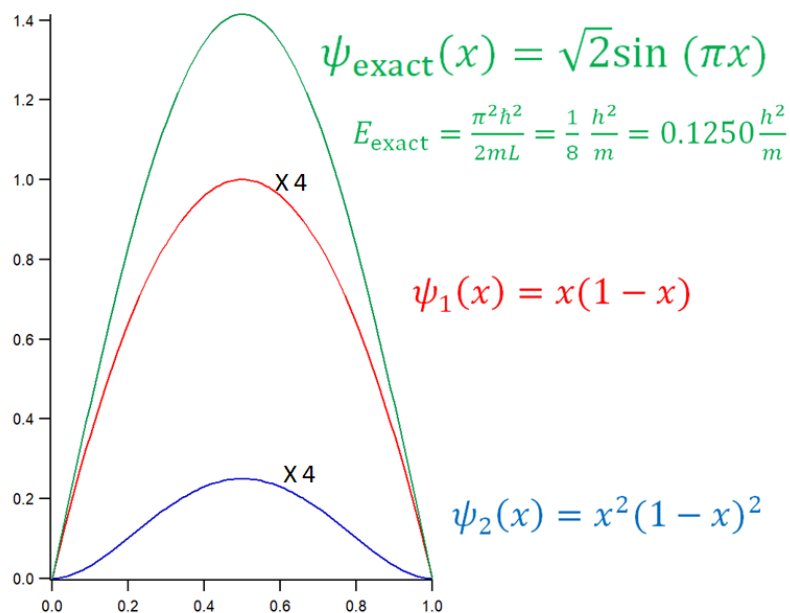
Esempio di applicazione: stato fondamentale di buca infinita.

Consideriamo il caso di buca infinita, di cui conosciamo la soluzione, ma cerchiamo il valore dello stato fondamentale applicando il principio variazionale. Consideriamo per semplicità una buca di larghezza $L=1$. La soluzione esatta per la funzione di stato fondamentale è data da $\psi_{\text{exact}}(x) = \sqrt{2}\sin(\pi x)$ e il valore dell'energia di questo stato è $E_{\text{exact}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL} = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} = 0.1250 \frac{\hbar^2}{m}$.

Vediamo cosa succede invece se consideriamo una funzione di test data dalla somma di due funzioni di stato. Consideriamo la funzione :

$$|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$$

con $\psi_1(x) = x(1-x)$ e $\psi_2(x) = x^2(1-x)^2$. I grafici di $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$ e $\psi_{\text{exact}}(x)$ sono riportati in figura.



Si noti come $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$, a parte una costante di normalizzazione che andrebbe trovata, sono possibili soluzioni del mio sistema, perchè sono nulle a bordo buca. Inoltre, assomigliano nella forma alla funzione ψ_{exact} e quindi una loro combinazione lineare è promettente circa la possibilità di avvicinarsi all'energia di stato fondamentale.

Per procedere, calcoliamo gli integrali che ci permettono di scrivere le matrici dell'equazione (7).

Dobbiamo calcolare: $H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \int_0^1 \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi_j dx$

e $S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int_0^1 \psi_i \psi_j dx$

Sarà ad esempio:

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \int_0^1 x(1-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) (x(1-x)) dx \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^1 (x-x^2) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) (x-x^2) dx \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^1 (x-x^2) (-2) dx \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3}\right) \Big|_0^1 = \frac{1}{6} \frac{\hbar^2}{m}
 \end{aligned}$$

Procedendo analogamente per tutti gli elementi delle matrici si trovano i seguenti valori:

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \frac{\hbar^2}{6m} & S_{11} &= \frac{1}{30} \\
 H_{12} = H_{21} &= \frac{\hbar^2}{30m} & S_{12} = S_{21} &= \frac{1}{140} \\
 H_{22} &= \frac{\hbar^2}{105m} & S_{22} &= \frac{1}{630}
 \end{aligned}$$

Dovremo quindi, per la (8), risolvere il problema del determinante secolare:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{1}{6} - \frac{\bar{E}}{30}\right) & \left(\frac{1}{30} - \frac{\bar{E}}{140}\right) \\ \left(\frac{1}{30} - \frac{\bar{E}}{140}\right) & \left(\frac{1}{105} - \frac{\bar{E}}{630}\right) \end{vmatrix} = 0 \quad \text{con } \bar{E} = \frac{m}{\hbar^2} E_\psi$$

Scrivendo il determinante e risolvendo l'equazione si trovano le due soluzioni $\bar{E} = \frac{168 \pm \sqrt{19152}}{6}$

Il valore più basso sarà la nostra soluzione: $\bar{E} = 4.93487$

Avremo quindi:

$$E_\psi = \frac{\hbar^2}{m} 4.93487 = 0.125002 \frac{\hbar^2}{2m}$$

...un valore molto vicino a E_{exact} .