

Zasada i metoda wariacyjna

Zasada.

$$H\Psi_n(\tau) = E_n\Psi_n(\tau)$$

niech $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, wówczas

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0$$

Dowolną funkcję

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i$$

Żądanie unormowania Φ przy unormowaniu Ψ_i daje $\sum_i |c_i|^2 = 1$

Zatem

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 E_i \\ &\geq E_0 \sum_i |c_i|^2 = E_0 \end{aligned}$$

(dotyczy stanu podstawowego, ale można też sformułować dla stanów wzbudzonych [pod warunkiem normowania funkcji próbnej Φ do stanów energetycznie niżej leżących])

Metoda

Poszukujemy funkcji (w klasie funkcji do której należą Ψ_i) takiej, która daje minimum wartości oczekiwanej $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$; jeśli nie żądamy unormowania to **poszukujemy minimum funkcjonału energii**

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

W praktyce Φ zdefiniowana jest przez pewne parametry (należy do pewnej klasy) $\Phi(\tau; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$ i wówczas $E = E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$; szukamy takich parametrów $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p$, które minimalizują E ,

Wartość minimalną E znajduje się przez przyrównanie pochodnych (*)

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0, i = 1, 2, \dots$$

Otrzymujemy wówczas układ równań na parametry $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p$; rozwiązanie daje „najlepszą” funkcję $\Phi(\tau; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$ w sensie E najbliższej E_0 .

Parametry mogą być nieliniowe lub liniowe.

Wersja metody Ritza

$$\Phi = \sum_i c_i \varphi_i$$

gdzie φ_i pewne znane funkcje (niech jest ich N); wówczas zagadnienie (*) sprowadza się do rozwiązania macierzowego zagadnienia (przestrzeń modelowa)

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC}$$

gdzie

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle,$$

I sprowadza się do znalezienia wartości własnych \mathbf{H} , najniższa wartość odpowiada przybliżeniu (z góry!) do E_0 , kolejne są przybliżeniami do E_i .