Métodos aproximados (variacional, WKB)

- Método variacional

H independiente de t.

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

$$\mathcal{E}[|\psi\rangle] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \qquad \mathcal{E}: \mathcal{H} \longrightarrow \mathbb{R}$$

variable no necesariamente normalizado

$$\mathcal{E}[|\psi\rangle] \geq E_0$$

(la igualdad se da sólo si $|\psi\rangle = |\varphi_0\rangle$)

1. Proponer un conjunto de kets de prueba
2. Encontrar el elemento $|\psi_0\rangle$ que minimiza a $\mathcal{E}$. Éste es una aproximación para $|\varphi_0\rangle$ con e.v. $\mathcal{E}[|\psi_0\rangle]$.

Veamos cómo se comporta $\mathcal{E}[|\psi\rangle]$ alrededor de un eigenvector $|\varphi_n\rangle$ de H.

Tomamos

$$|\psi\rangle = |\varphi_n\rangle + \underbrace{\lambda}_{\lambda \ll 1}|\phi\rangle$$

ket en dirección arbitraria

Antes de evaluarlo

$$\langle\psi|\psi\rangle\,\mathcal{E}[|\psi\rangle] = \langle\psi|H|\psi\rangle$$

$$\left[\cancelto{1}{\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle}+\lambda\left(\langle\varphi_n|\phi\rangle+\langle\phi|\varphi_n\rangle\right)+\lambda^2\langle\phi|\phi\rangle\right]\mathcal{E}\left[|\varphi_n\rangle+\lambda|\phi\rangle\right]$$

$$=\underbrace{\langle\varphi_n|H|\varphi_n\rangle}_{E_n}+\lambda\left(\langle\varphi_n|H|\phi\rangle+\langle\phi|H|\varphi_n\rangle\right)+\lambda^2\langle\phi|H|\phi\rangle$$

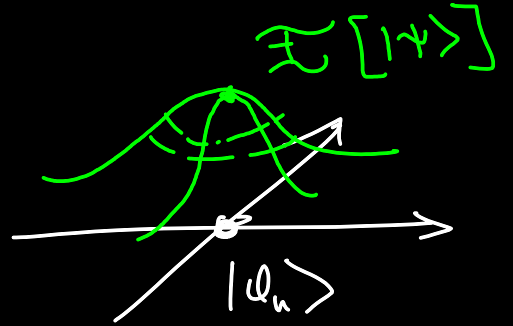
Derivando respecto a λ y haciendo $\lambda=0$

$$\cancel{\left(\langle\varphi_n|\phi\rangle+\langle\phi|\varphi_n\rangle\right)\underbrace{\mathcal{E}\left[|\varphi_n\rangle\right]}_{E_n}}+\frac{d\mathcal{E}}{d\lambda}\left[|\varphi_n\rangle\right]=$$

$$\cancel{\langle\varphi_n|\underbrace{H}_{E_n}|\phi\rangle+\langle\phi|\underbrace{H}_{E_n}|\varphi_n\rangle}$$

$$\Rightarrow\quad\frac{d\mathcal{E}}{d\lambda}\left[|\varphi_n\rangle\right]=0$$

- $\mathcal{E}[|\psi\rangle]$ tiene puntos críticos cuando $|\psi\rangle$ es un eigenvector de H.



- Considerando la serie de Taylor de $\mathcal{E}$ alrededor de un $|\varphi_n\rangle$

$$\mathcal{E}\left[|\varphi_n\rangle+\lambda|\phi\rangle\right]=\underbrace{\mathcal{E}\left[|\varphi_n\rangle\right]}_{E_n}+\cancelto{0}{\frac{d\mathcal{E}}{d\lambda}\left[|\varphi_n\rangle\right]\lambda}+\frac{d^2\mathcal{E}}{d\lambda^2}\left[|\varphi_n\rangle\right]\lambda^2+\ldots$$

Si cometemos un error de orden λ al estimar el eigenvector, el error en el eigenvalor es de orden λ^2.

- No solo el edo. base es un pto. crítico sino todos los e.V. Para encontrar estado excitado con método variacional

$$|\psi_{\substack{\text{prueba}\\\text{excitado}}}\rangle = |\psi\rangle - \langle\varphi_0|\psi\rangle|\varphi_0\rangle$$

así

$$\langle\varphi_0|\psi_{\substack{\text{prueba}\\\text{excitado}}}\rangle = 0 \qquad (\langle\varphi_0|\varphi_0\rangle = 1)$$

Para usar este método para encontrar estados excitados debemos conocer primero los estados de menor energía para excluirlos de la búsqueda.

- Método variacional como problema de eigenvalores en dimensión reducida.

Problema de e.v. de H en todo el espacio de Hilbert $\mathcal{H}$. $\xrightarrow{\text{método variacional}}$ Problema de minimización $\rightarrow$ Problema de e.v. en dim reducida.

Consideremos una base de un subespacio de $\mathcal{H}$ $\{|b_i\rangle\}$ (no necesariamente e.V.).

Ket de prueba $\quad |\psi\rangle = \sum_n c_n |b_n\rangle$

Así

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{n,m} c_n^* c_m \overbrace{\langle b_n|H|b_m\rangle}^{H_{n,m}}}{\sum_n c_n^* c_n} = \frac{\sum_{n,m} c_n^* c_m H_{n,m}}{\sum_n c_n^* c_n}$$

Buscando los puntos críticos de E

En particular buscamos dónde $\dfrac{\partial E}{\partial c_n^*} = 0 \quad \forall n$

Ojo: al derivar respecto a z^* podemos tratar a z como cte.

Derivando respecto a $c_{n_0}^*$

$$0 = \frac{\partial E}{\partial c_{n_0}^*} = \frac{\left(\sum_m c_m H_{n_0,m}\right)\left(\sum_n c_n^* c_n\right) - c_{n_0}\left(\sum_{n,m} c_n^* c_m H_{n,m}\right)}{\left(\sum_n c_n^* c_n\right)^{\cancel{2}}}$$

$$\Rightarrow \quad 0 = \sum_m H_{n_0,m} c_m - c_{n_0} E$$

esto es la componente n_0 de la ecuación

$$H\vec{c} = E\vec{c}$$

Aproximación WKB. (aprox. semiclásica).

Wentzel Kramers Brillouin

Soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger en la repr. $\{|x\rangle\}$ independiente del tiempo.

En un región donde $V(x)$ es cte.
si $E > V$

$$\psi(x) = A e^{\pm ikx} \quad \text{con} \quad k = \sqrt{2m(E-V)}/\hbar$$

Si $V(x)$ no es cte pero varía lentamente comparado con $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ entonces $\psi(x)$ es prácticamente senoidal.

Análogamente si $V(x)$ cte. con

$E < V$

$$\psi(x) = A e^{\pm Kx} \quad \text{con} \quad K = \sqrt{2m(V-E)}/\hbar$$

En el método WKB tomamos al $V(x)$ como cte en escalas en las que $\psi(x)$ varía.

El método WKB:

Consideremos: $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{P^2(x)}{\hbar^2}\psi \quad \ldots (*)$$

$$P(x)=\sqrt{2m(E-V(x))}$$

Escribiendo ψ de forma polar $\psi(x)=A(x)e^{i\phi(x)}$

¿Cómo se ve la ec. de Schrödinger en términos de A y ϕ?

$$\frac{d\psi}{dx}=A'e^{i\phi}+iAe^{i\phi}\phi'=[A'+iA\phi']e^{i\phi}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=A''e^{i\phi}+iA'e^{i\phi}\phi'+iA'e^{i\phi}\phi'-Ae^{i\phi}(\phi')^2+iAe^{i\phi}\phi''$$

$$=[A''+2iA'\phi'-A(\phi')^2+iA\phi'']e^{i\phi}$$

Sustituyendo en $(*)$ $\frac{d^2}{dx^2}\psi=-\frac{P^2(x)}{\hbar^2}\psi$

$$A''+2iA'\phi'-A(\phi')^2+iA\phi''=-\frac{P^2}{\hbar^2}A$$

cancelamos $e^{i\phi}$ de ambos lados.

Separando Re e Im obtenemos 2 ecuaciones

$$A'' - A(\phi')^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2} A$$

$$\downarrow$$

$$A'' = A\left[(\phi')^2 - \frac{p^2}{\hbar^2}\right]$$

$$\frac{A''}{A} = \left[(\phi')^2 - \frac{p^2}{\hbar^2}\right]$$

$$2A'\phi' + A\phi'' = 0$$

$$\downarrow$$

$$(A^2\phi')' = 0$$

$$\downarrow$$

$$A^2\phi' = C$$

$$\downarrow$$

$$A = \frac{C}{\sqrt{\phi'}}$$

$$\downarrow$$

$$A = \frac{C}{\sqrt{p(x)}}$$

Suponiendo que A cambia lentamente de tal modo que $A'' \approx 0$. O más precisamente

$$\frac{A''}{A} \ll (\phi')^2, \frac{p^2}{\hbar^2}$$

Así $(\phi')^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}$

$$\phi' = \pm \frac{p}{\hbar}$$

$$\phi = \pm \frac{1}{\hbar}\int p(x)\,dx$$

juntando todo

$$\psi(x) = A(x)e^{i\phi(x)} \approx \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar}\int p(x)\,dx}$$

Notas:

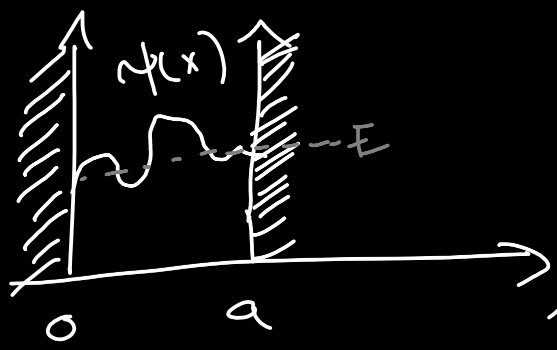
- La solución general (aproximada) es combinación lineal de los términos con + y −.

- $|\psi(x)|^2 \approx \dfrac{|C|^2}{p(x)}$ (es menos probable encontrar a la partícula donde se mueve más rápido)

Ejemplo: pozo cuadrado

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar}\int p(x)\,dx}$$

$$p(x) = \sqrt{2m(E-V)}$$



$$\psi(x) \approx \frac{1}{\sqrt{p(x)}}\left[C_+ e^{i\phi(x)} + C_- e^{-i\phi(x)}\right]$$

o bien

$$\psi(x) \approx \frac{1}{\sqrt{p(x)}}\left[C_1 \sin\phi(x) + C_2 \cos\phi(x)\right]$$

$$\phi(x) = \frac{1}{\hbar}\int_0^x p(x')\,dx' \ , \quad \phi(0) = 0$$

Además $\psi(x) = 0$ en $x=0$ y $x=a$

En $x=0$)

$$\psi(0) = \frac{1}{\sqrt{p(0)}}\left[C_1 \sin \phi(0) + C_2 \cos \phi(0)\right] = \frac{C_2}{\sqrt{p(0)}} = 0$$

0 1

$\Rightarrow \quad C_2 = 0$

En $x=a$)

$$\psi(a) = \frac{1}{\sqrt{p(a)}} C_1 \sin \phi(a) = 0$$

$$\Rightarrow \quad \phi(a) = n\pi$$

$$\phi(a) = \frac{1}{\hbar}\int_0^a p(x)\,dx = n\pi \quad \Rightarrow \quad pa = n\pi\hbar$$

cte $\sqrt{2mE} = p$

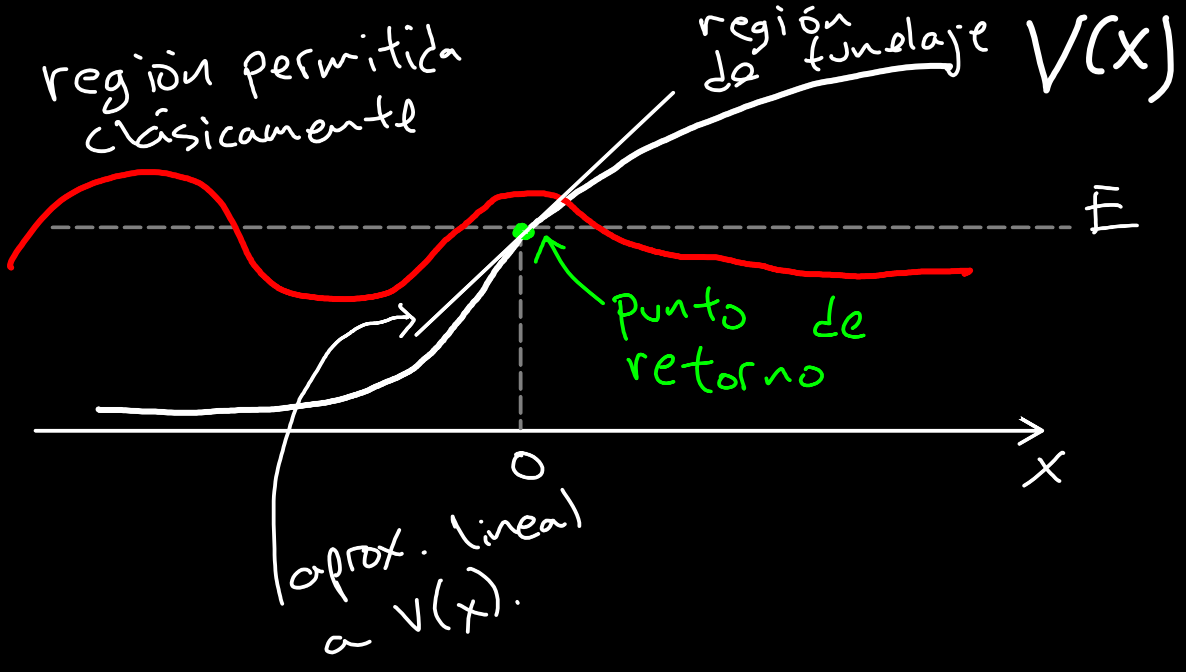
$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

— o —

Cuando $E<0$ obtenemos, por un razonamiento análogo:

$$\psi(x) \approx \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\mp\frac{1}{\hbar}\int |p(x)|\,dx}$$

De acuerdo a esto $\psi(x) \longrightarrow \infty$ cuando $p(x) \to 0$ i.e. cuando $E \approx V(x)$



- Usando una aproximación lineal a V(x) en los puntos de retorno se encuentra una función para parchar las regiones donde la aproximación anterior no es válida.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_p}{dx^2} + \underbrace{\left(\cancel{E} + V'(0)\,x\right)}_{\text{aprox lineal}}\psi_p = \cancel{E\psi_p}$$

$$\vdots$$

$$\frac{d^2\psi_p}{dx^2} = \overset{\text{ctes.}}{\alpha}\, x\, \psi_p$$

(Sol: funciones de Airy)