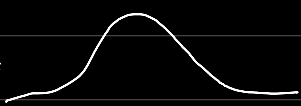
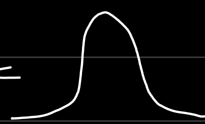
Métodos aproximados: Variacional y WKB

Variacional

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

Para el estado base del oscilador armónico proposimos

$$\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2} =$$  , $$\psi_\alpha(x) = \frac{1}{x^2+\alpha^2} =$$ 

Para el primer estado excitado del oscilador armónico usamos una función de onda ortogonal a $\varphi_0(x)$

$$\psi_\alpha(x) = x e^{-\alpha x^2}$$

· Método variacional (MV) como problema de eigenvalores de dimensión reducida

Problema físico de e-valores de $\mathcal{H}$ con $\dim\mathcal{H} = M > N$ $\longrightarrow$ Aplicar MV con función de prueba $\longrightarrow$ Problema de e-valores de dimensión reducida.

$$|\psi_p\rangle = \sum_{n=1}^{N} c_n |b_n\rangle$$

por determinar para minimizar $\mathcal{E}[|\psi\rangle]$

conjunto de vectores ortonormales

Consideremos una base ortonormal de un subespacio de $\mathcal{H}$ de dim N $\{|b_i\rangle\}$ (no necesariamente e-vectores de $\mathcal{H}$).

función de prueba $|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N} c_n |b_n\rangle$

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

¿Para qué valores de lo C_n's $\tilde{E}$ tiene puntos críticos?

En los puntos críticos $\dfrac{\partial \tilde{E}}{\partial C^*_{n_0}} = 0 \quad n_0 = 1, \dots, N$

Recordatorio de variable compleja: al derivar respecto a z^* podemos considerar a z como constante.

$$0 = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial C^*_{n_0}} = \frac{\left(\sum_m C_m H_{n_0 m}\right)\sum_n C_n^* C_n - \left(C_{n_0}\right)\sum_{n,m} C_m^* C_n H_{nm}}{\left(\sum_n C_n^* C_n\right)^2}$$

$$\sum_m H_{n_0,m} C_m - \tilde{E} C_{n_0} = 0$$

es la componente n_0 de la ecuación vectorial

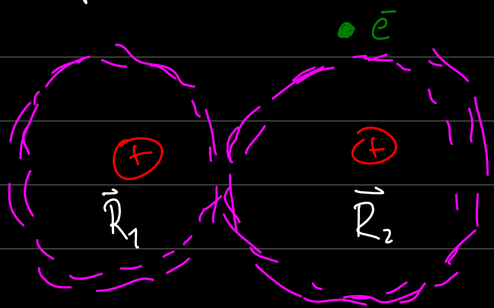
Considerando que $n_0 = 1, \dots, N$

$$\boxed{H\vec{C} = \tilde{E}\vec{C}}$$

representación matricial de $\mathcal{H}$ en la base $\{|b_i\rangle\}$

Problema de eigenvalores de dimensión reducida

Ejemplo: Ion H_2^+



función de preba

$\varphi_I \qquad \varphi_D$

$$\psi(\vec{r}) = \alpha\, \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) + \beta\, \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2)$$

Coeficientes por determinar

funciones hidrogenoides conocidas

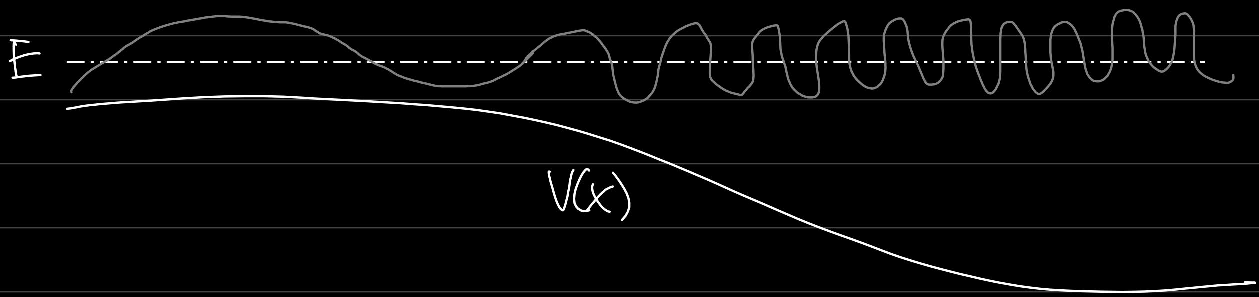
$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r} - \vec{R}_1) + V(\vec{r} - \vec{R}_2)$$

$$\begin{pmatrix} \langle \varphi_I | H | \varphi_I \rangle & \langle \varphi_I | H | \varphi_D \rangle \\ \langle \varphi_D | H | \varphi_I \rangle & \langle \varphi_D | H | \varphi_D \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

Aproximación WKB

Wentzel, Kramers, Brillouin (aproximación semiclásica)

Soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger en la represtación $\{|\vec{r}\rangle\}$ indep. del tiempo.



El método está inspirado en aprovechar las soluciones conocidas para pozos constantes:

- Si $V(x)$ es constante con $E > V$

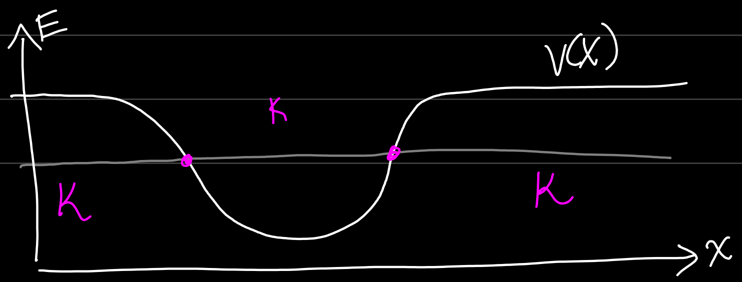
$$\psi(x) = A e^{\pm ikx}, \quad \text{con } k = \sqrt{2m(E-V)}/\hbar$$

Si $V(x)$ no es constante pero varía lentamente respecto a λ entonces $\psi(x)$ es prácticamente senoidal.

- Análogamente, si $V(x)$ es cte con $E < V$

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

¿Cuándo falla la suposición de que $V(x)$ "varía lentamente respecto a λ"?



→ En los puntos de retorno clásicos, k y $K \to 0$

→ $\lambda = \frac{2\pi}{k} \to \infty$

habrá problema en los puntos de retorno clásicos

Método WKB

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

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

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

Escribamos a ψ como $\psi(x)=A(x)e^{i\phi(x)}$

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

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

Sustituyendo en obtenemos

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

Separando Re, Im obtenemos 2 ecuaciones

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

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

Suponiendo que A cambia lentamente $A''\simeq 0$

Esto significa

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

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

multiplicando por A

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

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

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

Así $(\phi')^2 = \frac{p^2(x)}{\hbar^2}$

$$\phi' = \pm \frac{p(x)}{\hbar}$$

$$\phi = \pm \frac{1}{\hbar}\int p(x)\,dx \longrightarrow A = \frac{\tilde{\tilde{C}}}{\sqrt{p}}$$

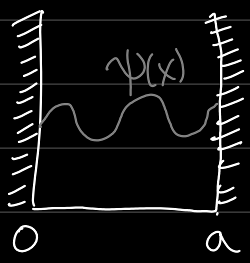
juntando todo

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

La sol general es combinación lineal de los términos con + y −.

Nota $|\psi(x)|^2 = \frac{|\tilde{\tilde{C}}|^2}{|p(x)|}$ es menos probable encontrar a la partícula donde $|p(x)|$ es mayor.
$p(x) = \sqrt{2m(E-V(x))}$

Ejemplo: Pozo infinito cuadrado (fondo no necesariamente plano)



$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0<x<a \\ \infty & \text{en otro caso} \end{cases}$$

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

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

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

$$p(x) = \sqrt{2mE}$$

Condiciones de frontera $\psi(0) = \psi(a) = 0$

$\therefore$ $C_1 = 0$ y $C_2 \operatorname{sen}\phi(a) = 0$

$$\phi(a) = n\pi \Rightarrow \int_0^a p(x')\,dx' = n\pi\hbar$$

$$\Rightarrow p(x)\, a = n\pi\hbar$$

$p(x) = \sqrt{2mE}$

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

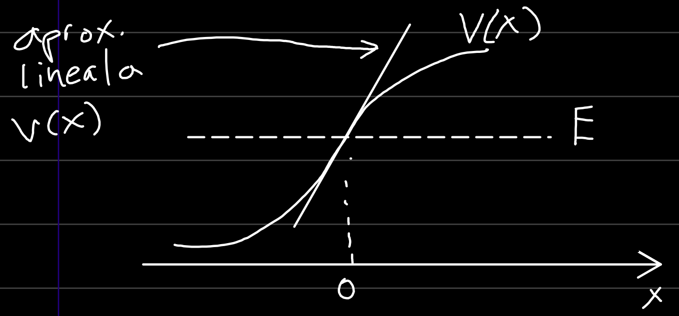
fin de ejemplo

Cuando $E < 0$ obtenemos por un razonamiento análogo

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

De acuerdo a lo anterior $\psi(x) \to \infty$ cuando $p(x) \to 0$ i.e. cuando $V(x) \approx E + V'(0)x$ (Taylor)

Esto se soluciona con parches



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_p}{dx^2} + (\cancel{E} + V'(0)x)\psi_p = \cancel{E\psi_p}$$

$\vdots$

$$\frac{d^2\psi_p}{ds^2} = s\psi_p$$

funciones de Airy