Variációs elv (kiegészítések)

Lagrange multiplikátor alkalmazása

A variációs elvnek a Schrödinger-egyenlettel való ekvivalenciáját a Lagrange multiplikátoros módszerének alkalmazásával is be lehet látni. Ebben az esetben a probléma megfogalmazása a következő: kívánjuk meg, hogy az $F=\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$ funkcionál (integrál) stacionárius legyen a $\langle\Psi|\Psi\rangle=1$ mellékfeltétel teljesülése mellett. Képezzük az F' segédfunkcionált, F-hez hozzáadva a (zérusra rendezett)

$$\langle\Psi|\Psi\rangle-1=0$$

mellékfeltételt, megszorozva a λ Lagrange-multiplikátorral:

$$F'=\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle-\lambda\left(\langle\Psi|\Psi\rangle-1\right)\ .$$

Megkövetelјük, hogy $\delta F'=0$ legyen, és csatoljuk a mellékfeltételt – vagy, ami ugyanaz, megköveteljük, hogy F' mint a λ skalár függvénye is stacionárius legyen: a $\frac{\partial F'}{\partial\lambda}=0$ egyenlőségből rögtön visszakapjuk a mellékfeltételt. Variálunk:

$$\langle\delta\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle+\lambda\langle\delta\Psi|\Psi\rangle+c.c.=0$$

Mivel $\delta\Psi$ tetszőleges, tartalmaz egy tetszőleges fázisfaktort is, ezért az explicite kiírt tag és komplex konjugáltja (c.c.) külön-külön is 0 kell legyen (azaz a "c.c." elhagyható):

$$\langle\delta\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle+\lambda\langle\delta\Psi|\Psi\rangle=0\ .$$

Innen a variációszámítás alaplemmájából (tetszésszerinti függvényre ortogonális függvény "majdnem mindenütt" zérus) következik:

$$\hat{H}\Psi + \lambda\Psi = 0$$

Ψ^*-gal szorozva és integrálva, kihasználva a mellékfeltételt kapjuk $\lambda = -E$, tehát

$$\hat{H}\Psi - E\Psi = 0 \qquad \text{Q.E.D.}$$

Gerjesztett állapotok

Mivel a $\delta E = 0$ variációs elv teljesen ekvivalens a Schrödinger-egyenlettel, elvben alkalmas lehet gerjesztett állapotok meghatározására is. A gyakorlatban azonban a különböző iterációs eljárások gyakran még akkor is visszavezetnek az alapállapothoz, ha közvetlenül valamely gerjesztett állapot közeléből indulunk ki. Kivételt jelentenek az olyan gerjesztett állapotok, amelyek szimmetriája eltér az alapállapotétól — ezek az adott szimmetria-speciesz alapállapotaként viselkednek.

A gerjesztett állapotok keresésénél ezért meg kell kívánni azt, hogy a hullámfüggvény ortogonális legyen az alapállapot hullámfüggvényére. (Ez lehet az egzakt alapállapoti hullámfüggvény, vagy annak egy közelítése - az utóbbi esetben tartani lehet attól, hogy a gerjesztett állapot meghatározásánál a hibák akkumulálódnak.)

Vizsgáljuk a $\delta E=0$ feltételt annak kikötésével, hogy a $|\Psi\rangle$ hullámfüggvény ortogonális a $|\Psi_0\rangle$ alapállapoti hullámfüggvényre. Ez úgy is megfogalmazható, hogy teljesülnie kell az

$$(1-\hat{P})|\Psi\rangle = |\Psi\rangle \qquad (*)$$

egyenlőségnek, ahol

$$\hat{P} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$$

az alapállapot normált hullámfüggvényére való projekció operátora. (A $|\Psi\rangle$ hullámfüggvény teljességgel benne van a $|\Psi_0\rangle$-ra ortogonális altérben.) A variációs probléma vizsgálata során csak olyan variációkat engedettek, amelyek biztosítják, hogy a variáció után kapott hullámfüggvény is ortogonális $|\Psi_0\rangle$-ra. Ez azt jelenti, hogy a $|\delta\Psi\rangle$ variációnak is a $|\Psi_0\rangle$-ra ortogonális altérben kell lennie; a legáltalánosabb ilyen variáció

$$|\delta\Psi\rangle = (1-\hat{P})|\delta\Phi\rangle$$

alakú, ahol a $|\delta\Phi\rangle$ variáció már teljesen tetszésszerinti lehet. Mivel a projekciós operátorok hermitikusak, a megfelelő "bra":

$$\langle\delta\Psi| = \langle\delta\Phi|(1-\hat{P}) \quad .$$

Behelyettesítve a variációs elv $\langle\delta\Psi|\hat{H}-E|\Psi\rangle=0$ képletébe:

$$\langle\delta\Phi|(1-\hat{P})(\hat{H}-E)|\Psi\rangle=0 \quad .$$

Innen, mivel $\langle\delta\Phi|$ tetszésszerinti:

$$(1-\hat{P})(\hat{H}-E)|\Psi\rangle=0 \qquad (\square)$$

azaz

$$(1-\hat{P})\hat{H}|\Psi\rangle = E(1-\hat{P})|\Psi\rangle .$$

Alkalmazva a (*) összefüggést, írhatjuk:

$$(1-\hat{P})\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

és még egyszer alkalmazva (a fordított irányban) beszúrhatunk egy $(1-\hat{P})$-t a baloldalon a $|\Psi\rangle$ elé, hogy hermitikus problémát kapjunk:

$$(1-\hat{P})\hat{H}(1-\hat{P})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

Ez éppen azt jelenti, hogy a $|\Psi_0\rangle$-ra ortogonális altérben keressük a $\hat{H}$ sajátvektorát, vagy másszóval, keressük a $\hat{H}$-nak a $|\Psi_0\rangle$-ra ortogonális altérre vett projekciójának sajátvektorát.

Ugyanez Lagrange multiplikátorokkal

A feladat megfogalmazása: legyen az $F = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$ funkcionál stacionárius a $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ és $\langle\Psi|\Psi_0\rangle = 0$ feltételek mellett.

$\langle\Psi|\Psi\rangle$ és $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$ feltétlenül valósak, de a $\langle\Psi|\Psi_0\rangle$ feltétel az általános komplex esetben két valós feltételt jelent: $\mathrm{Re}\langle\Psi|\Psi_0\rangle = 0$ és $\mathrm{Im}\langle\Psi|\Psi_0\rangle = 0$. Képezzük tehát az F' segédfunkcionált, bevezetve a λ, μ és ν Lagrange multiplikátorokat:

$$F' = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle + \lambda(\langle\Psi|\Psi\rangle - 1) + \mu\,\mathrm{Re}\langle\Psi|\Psi_0\rangle + \nu\,\mathrm{Im}\langle\Psi|\Psi_0\rangle. \quad (**)$$

A valós és képzetes részek felírhatók mint

$$\mathrm{Re}\langle\Psi|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2}\left(\langle\Psi|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_0|\Psi\rangle\right)$$

$$\mathrm{Im}\langle\Psi|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2i}\left(\langle\Psi|\Psi_0\rangle - \langle\Psi_0|\Psi\rangle\right)$$

Behelyettesítve (**)-ba, összegyűjtve a $\langle\Psi|\Psi_0\rangle$-t

ill. $\langle\Psi_0|\Psi\rangle$-t tartalmazó tagokat és bevezet- (5)
ve a $\tau=\frac{1}{2}(\mu-i\nu)$, $\tau^*=\frac{1}{2}(\mu+i\nu)$ jelölést,
kapjuk

$$F'=\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle+\lambda\big(\langle\Psi|\Psi\rangle-1\big)+\tau\langle\Psi|\Psi_0\rangle+\tau^*\langle\Psi_0|\Psi\rangle.$$

Megkívánjuk, hogy $\delta F'=0$ legyen:

$$\delta F'=\langle\delta\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle+\lambda\langle\delta\Psi|\Psi\rangle+\tau\langle\delta\Psi|\Psi_0\rangle+c.c.=0$$

Mivel $\delta\Psi$ tartalmaz egy tetszőleges fázisfaktort, a korábbiakhoz hasonlóan a "c.c." elhagyható; a mellékfeltételeket csatolva kapjuk a

$$\hat{H}|\Psi\rangle+\lambda|\Psi\rangle+\tau|\Psi_0\rangle=0$$
$$\langle\Psi|\Psi\rangle=0 \qquad (***)$$
$$\langle\Psi|\Psi_0\rangle=0$$

egyenletrendszert. Szorozva az első egyenletet $\langle\Psi|$-vel ill $\langle\Psi_0|$-lal és felhasználva a második és harmadik egyenletet:

$$\lambda=-E$$
$$\tau=-\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle$$

Behelyettesítve λ és τ értékét az első $(**)$ egyenletbe, kapjuk

$$\hat{H}-|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi\rangle=E|\Psi\rangle$$

azaz

$$(1-\hat{P})\hat{H}|\Psi\rangle=E|\Psi\rangle\;.$$

Ez azonos az előző levezetés $(\square)$ egyenletével, és ugyanúgy hermitizálható.