AULA 15

Mecânica Quântica I

AULA 15

Métodos de Aproximação

De maneira geral é raro que tenhamos a possibilidade de encontrar a solução exata para um problema Físico. Não é diferente para a Equação de Schrödinger, mesmo quando o Hamiltoniano é independente do tempo. Além disso a evolução temporal de um vetor de estado $|\varphi(t)\rangle$ em problemas onde $H = H(t)$ supõe que saibamos diagonalizar o Hamiltoniano encontrando seus autovetores e autovalores. Como nem sempre é possível diagonalizar H exatamente, precisamos lançar mão de métodos de aproximação.

Vamos começar discutindo a chamada Teoria de Perturbações independentes do tempo

(1) Teoria de Perturbações Independentes do Tempo

O método consiste em considerar um Hamiltoniano H_0 que sabemos diagonalizar exatamente e que queremos conhecer os autovetores e autovalores de

$$H = H_0 + \lambda W \quad (1)$$

onde introduzimos um parâmetro real λ, tal que $\lambda \to 0$, $H \to H_0$; $\lambda \to 1$, $H \to H_0 + W$. Chamamos λW de perturbação porque consideramos que λW é "em algum sentido" pequeno comparado a H_0.

<u>Note</u>: Pode ser que na prática possamos variar λ, por exemplo, se λW corresponde à interação de um sistema atômico com um campo magnético $\vec{B}$ externo. que possamos modificar a vontade em um laboratório. Mas, em geral, a perturbação está fixa, depende de dados físicos sobre os quais não podemos interferir. Nesse caso λ é um artifício, um parâmetro que introduzimos para desenvolver a expansão e que no final tomamos $\lambda = 1$.

Conhecemos:

degenerescência do nível

$$H_0 |n,r\rangle = E_0^{(n)} |n,r\rangle \quad (2)$$

autovetores   autovalores

supondo que

$$\langle n,r | n',r'\rangle = \delta_{n,n'}\,\delta_{r,r'}$$

Vamos buscar os autovalores e autovetores de $H(\lambda)$ sob a forma de uma expansão em série de potências de λ, chamada de série perturbativa. Ou seja

$$H(\lambda)\,|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)\,|\varphi(\lambda)\rangle \quad (3)$$

com

$$|\varphi(\lambda)\rangle = |\varphi_0\rangle + \lambda|\varphi_1\rangle + \lambda^2|\varphi_2\rangle + \dots + \lambda^m|\varphi_m\rangle + \dots \quad (4a)$$

$$E(\lambda) = E_0^{(n)} + \lambda E_1^{(n)} + \lambda^2 E_2^{(n)} + \dots + \lambda^m E_m^{(n)} + \dots \quad (4b)$$

$$|\varphi(\lambda)\rangle \xrightarrow{\lambda \to 0} |n, r\rangle$$

$$E(\lambda) \xrightarrow{\lambda \to 0} E_0^{(n)}$$

Note que há aqui uma hipótese implícita: que a série (4) exista com um raio de convergência não nulo, ou seja, que a energia seja uma função analítica de λ no ponto $\lambda = 0$. Voltaremos a esse ponto mais adiante.

Chamamos a atenção aqui para um ponto importante. Estados ligados de um potencial fracamente interagente, por exemplo, não aparecem fazendo teoria de perturbação de estados de partícula livre! A expansão (4) implica que a Física para $\underline{\lambda W}$ <u>pequeno e positivo</u> deve ser apenas um pouco diferente da Física para <u>λW pequeno e negativo</u>. Mas esse não é o caso p/ um estado ligado e livre. Dito isso vamos ignorar o problema de convergência da série por enquanto.

É necessário distinguir 2 casos:

* $E_0^{(n)}$ é um auto-valor de H_0 não degenerado, i.e. $r = 1$ para esse nível. $\Longrightarrow$ Teoria de perturbações não degenerada

* $E_0^{(n)}$ é um auto-valor de H_0 com degenerescência N, i.e $r = N$ para esse nível $\Longrightarrow$ Teoria de perturbação degenerada.

(a) Caso de um nível não degenerado

$$H_0 |n\rangle = E_0^{(n)} |n\rangle = E_0 |n\rangle$$

$$|\varphi_0\rangle \equiv |n\rangle \qquad \text{com } \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1$$

$$H|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle$$

$$(H_0 + \lambda W)(|n\rangle + \lambda|\varphi_1\rangle + \lambda^2|\varphi_2\rangle + \cdots) = (E_0^{(n)} + \lambda E_1^{(n)} + \lambda^2 E_2^{(n)} + \cdots)(|n\rangle + \lambda|\varphi_1\rangle + \lambda^2|\varphi_2\rangle + \cdots)$$

λ^0:

$$H_0|n\rangle = E_0^{(n)}|n\rangle \quad (5a)$$

λ^1:

$$H_0|\varphi_1\rangle + W|n\rangle = E_0^{(n)}|\varphi_1\rangle + E_1^{(n)}|n\rangle \quad (5b)$$

λ^2:

$$H_0|\varphi_2\rangle + W|\varphi_1\rangle = E_0^{(n)}|\varphi_2\rangle + E_1^{(n)}|\varphi_1\rangle + E_2^{(n)}|n\rangle \quad (5c)$$

$\vdots$

λ^m

$$H_0|\varphi_m\rangle + W|\varphi_{m-1}\rangle = E_0^{(n)}|\varphi_m\rangle + E_1^{(n)}|\varphi_{m-1}\rangle + \cdots + E_m^{(n)}|n\rangle \quad (5d)$$

$\langle n| \times (5b)$

$$\cancel{E_0^{(n)}\langle n|\varphi_1\rangle} + \langle n|W|n\rangle = \cancel{E_0^{(n)}\langle n|\varphi_1\rangle} + E_1^{(n)}$$

$$\boxed{E_1^{(n)} = \langle n|W|n\rangle}$$ (Correção em 1ª ordem (Valor esperado de W no nível $|n\rangle$))

$\langle m| \times (5b) \qquad m \neq n$

$$E_0^{(m)}\langle m|\varphi_1\rangle + \langle m|W|n\rangle = E_0^{(n)}\langle m|\varphi_1\rangle$$

$$\langle m|\varphi_1\rangle = \frac{\langle m|W|n\rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}$$

$\langle n| \times$ (5c)

$$\langle n|\cancel{H_0|\varphi_2\rangle} + \langle n|W|\varphi_1\rangle = E_0^{(n)}\cancel{\langle n|\varphi_2\rangle} + E_1^{(n)}\langle n|\varphi_1\rangle + E_2^{(n)}$$

$$\begin{aligned}
E_2^{(n)} &= \langle n|W|\varphi_1\rangle - E_1^{(n)}\langle n|\varphi_1\rangle \\
&= \langle n|W|\varphi_1\rangle - \langle n|W|n\rangle\langle n|\varphi_1\rangle \\
&= \langle n|W\left[\,|\varphi_1\rangle - |n\rangle\langle n|\varphi_1\rangle\right] \\
&= \langle n|W\left[\mathbb{1} - |n\rangle\langle n|\right]|\varphi_1\rangle = \sum_{m\neq n}\langle n|W|m\rangle\langle m|\varphi_1\rangle \\
&= \sum_{m\neq n}\frac{\langle n|W|m\rangle\langle m|W|n\rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}
\end{aligned}$$

$$E_2^{(n)} = \sum_{m\neq n}\frac{|\langle n|W|m\rangle|^2}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}$$

(Correção em 2ª ordem se $E_0^{(m)} > E_0^{m}$ a contribuição é negativa.)

$$|\varphi_1\rangle = \sum_{\ell} c_\ell\,|\ell\rangle \qquad \langle m|\varphi_1\rangle = c_m = \frac{\langle m|W|n\rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}$$

$$|\varphi\rangle = |n\rangle + \lambda\sum_{m\neq n}\frac{\langle m|W|n\rangle\,|m\rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}} + \varphi(\lambda^2) \quad \text{(6a)}$$ Correção em 2ª ordem.

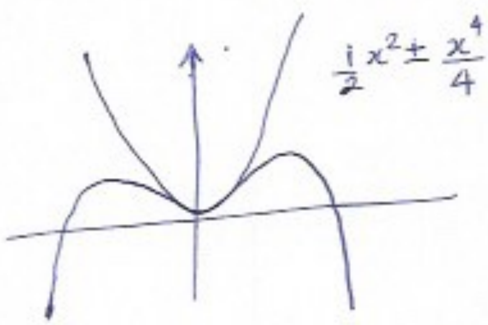
contaminação dos ~~níveis~~ outros níveis de energia de H_0

Note que se os valores fora da diagonal de W não crescerem com a diferença $|E_0^{(n)} - E_0^{(m)}|$, quanto mais "afastados" forem os estados, menor sua influência.

$$E = E_0^{(n)} + \lambda\langle n|W|n\rangle + \lambda^2\sum_{m\neq n}\frac{|\langle n|W|m\rangle|^2}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}} + \varphi(\lambda^3) \quad \text{(6b)}$$

Na prática a hipótese de analiticidade em $\lambda=0$ não é sempre verificada. Consideremos, por exemplo, o Hamiltoniano

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k q^2}_{H_0} + \underbrace{\frac{\lambda q^4}{4}}_{+\lambda W}$$



Nesse caso é fácil entender que E não seja analítico em $\lambda=0$. pois o Hamiltoniano muda abruptamente de natureza nesse ponto. Para $\lambda>0$ ele tem um limite inferior e estados ligados estão presentes. Para $\lambda<0$ ele não é limitado inferiormente e os estados ligados desaparecem. O desenvolvimento em série perde sentido para $\lambda<0$. Dizemos que o desenvolvimento perturbativo é nesse caso assintótico, que fornece bons resultados para $\lambda>0$ se levarmos em conta um número de termos suficientemente pequenos mas que diverge se formos longe demais

Ex: $$Z(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \; e^{-\frac{1}{2}x^2 - \frac{\lambda}{4}x^4} = \sum_{k=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \; e^{-\frac{1}{2}x^2} \left[(-1)^k \frac{\lambda^k x^{4k}}{4^k k!} \right]$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k Z_k \qquad Z_k = \sqrt{2\pi} \, \frac{(-1)^k}{4^k k!} (4k-1)!!$$

$$Z(\lambda) = \sqrt{2\pi} \left[1 - \frac{3}{4}\lambda + \frac{105}{32}\lambda^2 - \frac{3465}{128}\lambda^3 + \frac{675675}{2048}\lambda^4 + \dots \right.$$

- $\lambda = 0.01$ — 12 termos com precisão $\sim 10^{-10}$
  25 termos com precisão $\sim 10^{-12}$ depois diverge

$Z[1] \simeq 1.93525$ (resultado de integral)

$Z[1]$ — série

até
λ^0 : 2.50663
λ^1 : 0.626657
λ^2 : 8.85

não converge e cada vez pior!

$\boxed{\text{SOBRE SÉRIES ASSINTÓTICAS}}$

Uma série assintótica ~~de um parâmetro e~~ de uma função f em série de potências de um parâmetro ε é dada por

$$f(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \varepsilon^n$$

onde a série não converge. No entanto se truncarmos a série em uma ordem N

$$f_N(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{N} f_n \varepsilon^n$$

a diferença entre o valor real $f(\varepsilon)$ e a expressão aproximada $f_N(\varepsilon)$

$$\frac{\left(f(\varepsilon) - f_N(\varepsilon)\right)}{\varepsilon^N} \longrightarrow 0 \;, \quad \varepsilon \to 0$$

Na grande maioria dos casos, a teoria de perturbações fornece uma série assintótica no lugar de uma série de Taylor. O exemplo que vimos do oscilador ~~anarmônico~~ harmônico modificado pelo potencial $\frac{\lambda}{4!}x^4$ é típico, e vimos que desde que λ seja pequeno a expansão ~~se~~ aproxima do resultado verdadeiro para uma soma finita de termos, embora o raio de convergência da série seja nulo!

(b) Caso de um nível degenerado ou quasi-degenerado

Considere o espectro de H_0 contendo um conjunto de estados degenerados (ou quasi-degenerados) $\in$ sub-espaço $\mathcal{D}^{(N)}$

$$
\begin{array}{ll}
\text{———} \ \mu' & \\
\text{===} \ \{\alpha, r\} \in \mathcal{D}^{(N)} & \Longrightarrow \text{espectro de } H_0 \text{ com um conjunto de } N \text{ estados (multipleto) degenerado ou quasi degenerado.} \\
\text{———} \ \mu &
\end{array}
$$

Note que estamos assumindo que

$$|\lambda \langle \alpha, r | W | \mu \rangle| \ll |E_\alpha - E_\mu|$$

Mas que não assumimos nada sobre a magnitude dos elementos de matriz $\langle \alpha, r | W | \alpha, r' \rangle$ com relação a $|E_\alpha^{(r)} - E_\alpha^{(r')}|$. De fato em muitas situações físicas de interesse $E_\alpha^{(r)} = E_\alpha^{(r')} = E_\alpha$ $\forall r, r'$ dentro do multipleto, nesse caso todos os estados do multipleto são degenerados devido a alguma simetria de H_0.

Em $\mathcal{D}^{(N)}$, o sub-espaço de dimensão N, os estados tem energia $E_\alpha^{(r)}$, isto é,

$$H_0 |\alpha, r\rangle = E_\alpha^{(r)} |\alpha, r\rangle \quad (7a) \quad r = 1, \dots, N$$

$$H_0 |\mu\rangle = E_\mu |\mu\rangle \quad (7b)$$

Queremos encontrar os auto-estados perturbados de H

$$|\varphi^a(\lambda)\rangle = \sum_r c_a^r |\alpha, r\rangle + \lambda \sum_\mu d_\mu^a |\mu\rangle \quad (8)$$

$$H |\varphi^a(\lambda)\rangle = E_a |\varphi^a(\lambda)\rangle \quad (9)$$

$$(H - E_a)\,|\varphi^a(\lambda)\rangle = 0$$

$$(H_0 + \lambda W - E_a)\Big(\sum_r c_a^r\,|\alpha, r\rangle + \lambda \sum_\mu d_\mu^a\,|\mu\rangle\Big)$$

$$\sum_r c_a^r\,\big(E_\alpha^{(r)} - E_a + \lambda W\big)|\alpha, r\rangle + \lambda \sum_\mu d_\mu^a\,\big(E_\mu - E_a + \lambda W\big)|\mu\rangle = 0 \quad (10)$$

$\langle \alpha, r'| \times$ (10)

$$c_a^{r'}\big(E_\alpha^{(r')} - E_a\big) + \lambda \sum_r c_a^r\,\langle \alpha, r'|W|\alpha, r\rangle + \lambda^2 \sum_\mu d_\mu^a\,\langle \alpha, r'|W|\mu\rangle = 0 \quad (11)$$

$\langle \mu'| \times$ (10)

$$\lambda \sum_r c_a^r\,\langle \mu'|W|\alpha, r\rangle + \lambda\, d_{\mu'}^a\,(E_{\mu'} - E_a) + \lambda^2 \sum_\mu d_\mu^a\,\langle \mu'|W|\mu\rangle = 0 \quad (12)$$

vamos manter as correções até ordem λ, assim (12) leva a

$$d_{\mu'}^a = \sum_r \frac{c_a^r\,\langle \mu'|W|\alpha, r\rangle}{E_a - E_{\mu'}} \simeq \sum_r \frac{c_a^r\,\langle \mu'|W|\alpha, r\rangle}{E_\alpha - E_{\mu'}} \quad (13)$$

usando (13) em (11)

$$c_a^{r'}\big(E_\alpha^{(r')} - E_a\big) + \lambda \sum_r c_a^r\,\langle \alpha, r'|W|\alpha, r\rangle + \lambda^2 \sum_\mu \sum_r c_a^r\,\frac{\langle \mu'|W|\alpha, r\rangle\langle \alpha, r'|W|\mu\rangle}{E_\alpha - E_\mu} = 0$$

$$c_a^{r'}\big(E_\alpha^{(r')} - E_a\big) + \sum_r c_a^r\left[\lambda\,\langle \alpha, r'|W|\alpha, r\rangle + \lambda^2 \sum_\mu \frac{\langle \alpha, r'|W|\mu\rangle\langle \mu|W|\alpha, r\rangle}{E_\alpha - E_\mu}\right] = 0 \quad (14)$$

A equação (14) é simplesmente o problema de auto-valores no sub-espaço $\mathcal{D}^{(\alpha)}$ para o Hamiltoniano efetivo Heff com elementos de matriz

$$\langle \alpha, r' | H_{eff} | \alpha, r \rangle = \lambda \langle \alpha, r' | W | \alpha, r \rangle + \lambda^2 \sum_{\mu} \frac{\langle \alpha, r' | W | \mu \rangle \langle \mu | W | \alpha, r \rangle}{\overline{E}_\alpha - E_\mu} \quad (15a)$$

onde

$$H_{eff} = \lambda \, \mathcal{P} W \mathcal{P} + \lambda^2 \mathcal{P} W \frac{1-\mathcal{P}}{\overline{E} - H_0} W \mathcal{P} \quad (15b)$$

onde $\mathcal{P} = \sum_r |\alpha, r\rangle \langle \alpha, r|$ é o projetor no sub-espaço $\mathcal{D}^{(\alpha)}$)

$$1 - \mathcal{P} = \sum_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu|$$

A situação mais simples acontece quando W não tem elementos de matriz em $\mathcal{D}^{(\alpha)}$, nesse caso só precisamos diagonalizar a perturbação nesse sub-espaço. Mantivemos o termo λ^2 em (15a) porque em certos casos importantes, simetrias fazem com que W não tenha elementos de matriz não nulos em $\mathcal{D}^{(\alpha)}$, nesse caso a degenerescência só é levantada pelos estados $\{|\mu\rangle\}$

EXEMPLO: Considere o sistema de 3 níveis

$$H_0|1\rangle = 0 \qquad H = H_0 + \lambda W \qquad H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \lambda M \\ 0 & 0 & \lambda M \\ \lambda M & \lambda M & \Delta \end{pmatrix}$$

$$H_0|2\rangle = 0$$

$$H_0|3\rangle = \Delta$$

e $\langle 1|W|1\rangle = \langle 2|W|2\rangle = \langle 3|W|3\rangle = 0 \qquad \langle 1|W|2\rangle = \langle 2|W|1\rangle = 0$

mas $\langle 1|W|3\rangle = \langle 2|W|3\rangle = \langle 3|W|1\rangle = \langle 3|W|2\rangle = M$

Se $|\lambda M/\Delta| \ll 1$. o estado $|3\rangle$ vai mudar pouco enquanto que os estados fundamentais degenerados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ vão se separar e mudar dramaticamente, vejamos.

$\{|1\rangle, |2\rangle\} \in \mathcal{D}^{(2)}$

$|3\rangle$ é o único estado $|\mu\rangle$: W tem elem. de matriz nulos em $\mathcal{D}^{(2)}$

$$H_{eff} = -\frac{\lambda^2}{\Delta} \begin{pmatrix} |\langle 1|W|3\rangle|^2 & \langle 1|W|3\rangle\langle 3|W|2\rangle \\ \langle 2|W|3\rangle\langle 3|W|1\rangle & \langle 2|W|3\rangle\langle 3|W|2\rangle \end{pmatrix}$$

$$= -\frac{\lambda^2 M^2}{\Delta} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \lambda_1 + \lambda_2 = -\frac{2\lambda^2 M^2}{\Delta} \qquad \lambda_1 = -\frac{2\lambda^2 M^2}{\Delta}$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = 0 \qquad \lambda_2 = 0$$

$$|E_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle) \qquad E_S = -\frac{2\lambda^2 M^2}{\Delta}$$ novo estado fundamental

$$E_A = 0$$

$$|E_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$$

o estado $|3\rangle$ é não degenerado e sua energia corrigida pela perturbação

$$E_+ = \Delta + \lambda \cancel{\langle 3|W|3\rangle}^{\,0} + \lambda^2 \sum_{\alpha=1,2} \frac{|\langle 3|W|\alpha\rangle|^2}{E_3 - E_\alpha}.$$

$$= \Delta + \frac{\lambda^2}{\Delta} M^2 + \frac{\lambda^2 M^2}{\Delta} \simeq \Delta + 2\frac{\lambda^2 M^2}{\Delta}$$

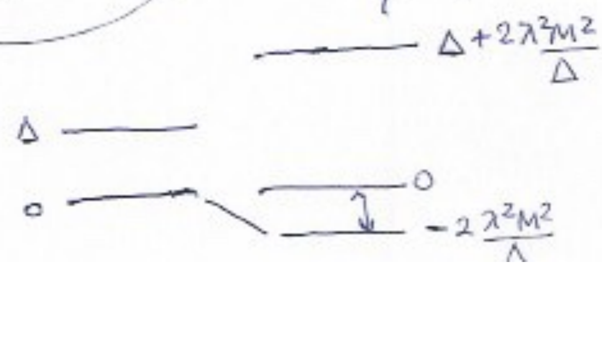
$$|E_+\rangle = |3\rangle + \lambda \sum_{\alpha=1,2} |\alpha\rangle \frac{\langle 3|W|\alpha\rangle}{E_3 - E_\alpha} = |3\rangle + \lambda \frac{M}{\Delta}(|1\rangle + |2\rangle)$$

$$E_S + E_A + E_+ = \Delta = \mathrm{Tr}\, H$$

$\langle E_+|E_A\rangle = 0 \qquad \langle E_A|E_S\rangle = 0 \qquad$ mas $\langle E_S|E_+\rangle \neq 0$

$$|E_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle) - \sqrt{2}\,\frac{\lambda M}{\Delta}|3\rangle$$ ← correção.

agora $\langle E_S|E_+\rangle = 0$



(2) Método Variacional (ou Método de Ritz)

Esse método pode ser usado para calcular o valor aproximado de energia do estado fundamental do sistema. O método perturbativo supõe que conheçamos a solução exata de um problema próximo. O método variacional não requer nada parecido. De fato esse é o método preferido no estudo de sistemas complexos tal como átomos com muitos elétrons e moléculas. Sua aplicação prática envolve em geral computação numérica. O método repousa sobre o teorema variacional.

Teorema Variacional

Se E_0 é o estado de mais baixa energia do espectro de H então para qualquer $|\psi\rangle$ temos

$$E_0 \leq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \qquad (1)$$

Prova: $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ então $\{|n\rangle\}$ é uma base logo $\forall\, |\psi\rangle$ no espaço de Hilbert

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

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n E_n |\langle\psi|n\rangle|^2 \geq E_0 \sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2 = E_0 \langle\psi|\psi\rangle$$

c.q.d.

O método variacional, aplicado ao cálculo do autovalor menor, consiste em escolher uma função teste ψ que depende de um ou mais parâmetros e variar esses parâmetros para obter o valor mínimo do lado direito de (1). Não importa como as funções testes são escolhidas, o teorema garante que o valor menor obtido é a melhor estimativa para E_0.

Se definirmos o funcional de $|\psi\rangle$ como

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

podemos mostrar que ele é estacionário com respeito a variação arbitrárias de $|\psi\rangle$ perto de qualquer solução $|\psi_n\rangle$ de $(H-E_n)|\psi_n\rangle = 0$

Aqui $|\psi\rangle$ e seu bra $\langle\psi|$ devem ser tratados de forma independente no cálculo de $\delta\mathcal{L}[\psi]$ por que as funções de onda tais como $\langle q|\psi\rangle$ são complexas. Variando assim apenas $|\psi\rangle$

$$\delta\mathcal{L}[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle} - \mathcal{L}[\psi]$$

$$= \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle\left[1 + \frac{\langle\psi|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\right]} - \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} =$$

$$= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\left[\cancel{\langle\psi|H|\psi\rangle} - \langle\psi|H|\psi\rangle\frac{\langle\psi|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle\right] - \cancel{\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}} + \mathcal{O}(\delta\psi^2)$$

$$= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\left[\langle\psi|H|\delta\psi\rangle - \mathcal{L}[\psi]\langle\psi|\delta\psi\rangle\right] + \mathcal{O}(\delta\psi^2)$$

vemos que se $H|\psi\rangle = \overset{E_n|\psi_n\rangle}{H|\psi_n\rangle} \Rightarrow \mathcal{L}[\psi_n] = E_n \Rightarrow \delta\mathcal{L}[\psi] = 0$

<u>EXEMPLO</u>: $H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\varphi(x) = E\varphi(x)$

função teste $\langle x|\varphi_\alpha(x)\rangle = \varphi_\alpha(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\alpha^{3/2}\,\frac{1}{x^2+\alpha^2}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_\alpha^2(x)\,dx = 1$$ já está normalizada.

$$\mathcal{L} \equiv \langle\varphi|H|\varphi\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{d\varphi_\alpha}{dx}\right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\,\varphi_\alpha^2(x)\,dx$$

$$= \frac{\hbar^2}{4m}\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\alpha^2$$

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2m\,\alpha^3} + m\omega^2\alpha = 0 \qquad \alpha_0^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\,m\omega}$$

$$\mathcal{L}[\varphi_{\alpha_0}(x)] = \frac{\hbar^2}{4m}\frac{\sqrt{2}\,m\omega}{\hbar} + \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{\sqrt{2}\,m\omega} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} > \hbar\omega/2$$