ומכאן ניתן לראות את האלגנטיות של כתיב דיראק שמאפשר הצגה אחידה למרחבים בדידים ורציפים.

* **הערה:** האופרטורים שנקבל בשיטת HF וב- Kohn-sham DFT אינם לינאריים!

ח. שיטת הוריאציה.

בבסיסן של האופטימיזציות המדויקות של HF ו- DFT עומד עיקרון הוריאציה. עיקרון זה גורס כי ערך התצפית של ההמילטוניאן $\hat{H}$ סביב פונקציה כלשהי $|\tilde{\phi}\rangle$ מנורמלת ($\langle\tilde{\phi}|\tilde{\phi}\rangle=1$) המקיימת את תנאי השפה של הבעיה (בד"כ התאפסות באינסוף וכו') יהיה תמיד חסם עליון לאנרגיית מצב היסוד ε_0.

כלומר:
$$\langle\tilde{\phi}|\tilde{\phi}\rangle=1 \Rightarrow \langle\tilde{\phi}|\hat{H}|\tilde{\phi}\rangle \geq \varepsilon_0 \qquad (98)$$

כאשר השוויון מתקיים כאשר $|\tilde{\phi}\rangle=|\phi_0\rangle$ מצב היסוד של הבעיה.

ההוכחה ניתנת ע"י:

נניח כי $\{|\phi_\alpha\rangle\}$ הינן הפונקציות העצמיות של $\hat{H}$ המהוות בסיס שלם:
$$\hat{H}|\phi_\alpha\rangle=\varepsilon_\alpha|\phi_\alpha\rangle \qquad (99)$$

ראשית נרשום:
$$1=\langle\tilde{\phi}|\tilde{\phi}\rangle=\sum_\alpha\langle\tilde{\phi}|\phi_\alpha\rangle\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle=\sum_\alpha|\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle|^2 \qquad (100)$$

כמו כן נרשום:
$$\langle\tilde{\phi}|\hat{H}|\tilde{\phi}\rangle=\sum_{\alpha\beta}\langle\tilde{\phi}|\phi_\alpha\rangle\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|\tilde{\phi}\rangle=$$
$$=\sum_{\alpha\beta}\langle\tilde{\phi}|\phi_\alpha\rangle\varepsilon_\beta\underbrace{\langle\phi_\alpha|\phi_\beta\rangle}_{\delta_{\alpha\beta}}\langle\phi_\beta|\tilde{\phi}\rangle=\sum_\alpha\langle\tilde{\phi}|\phi_\alpha\rangle\varepsilon_\alpha\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle=$$
$$=\sum_\alpha\varepsilon_\alpha|\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle|^2$$

כיוון ש $\varepsilon_\alpha \geq \varepsilon_0$ לכל-α שונה מ-0 נקבל:
$$\langle\tilde{\phi}|\hat{H}|\tilde{\phi}\rangle=\sum_\alpha\varepsilon_\alpha\underbrace{|\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle|^2}_{\geq 0}\geq\sum_\alpha\varepsilon_0|\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle|^2=\varepsilon_0\sum_\alpha|\langle\phi_\alpha|\tilde{\phi}\rangle|^2\overset{(100)}{=}\varepsilon_0$$

מ.ש.ל.

כלומר מדד לאיכות פונקציות הוריאציה הינו ערך התצפית של ההמילטוניאן כך שמצב והוא נמוך יותר הפונקציה טובה יותר ומהווה חסם עליון קרוב יותר לערך הממשי. ניתן אם כן לבחור פונקציות וריאציה עם מספר פרמטרים ולמצוא את ערך הפרמטרים עבורם הפונקציה נותנת ערך תצפית מינימאלי להמילטוניאן. ערך המינימום של $\langle\tilde{\phi}|\hat{H}|\tilde{\phi}\rangle$ והוא ההערכה למצב היסוד האמיתי של המערכת.

ט. וריאציה ליניארית

עבור פונקציות וריאציה סבוכות מידי ובעלות פרמטרי וריאציה רבים מציאת המינימום במרחב בעל דרגות חופש רבות הופכת להיות בעיה סבוכה ופעמים רבות ההבנה הפיזיקאלית הופכת למטושטשת.

שיטה טובה אשר מאפשרת גמישות רבה בבחירת הפרמטרים היא שיטת הוריאציה הליניארית. בשיטה זו רק וריאציות ליניאריות של פונקציות הוריאציה מותרות. לשם כך בוחרים בסיס קבוע בגודל N של פונקציות $\{\chi_i\}$ ורושמים את פונקציות הוריאציה $|\tilde{\phi}\rangle$ כקומבינציה ליניארית של פונקציות הבסיס:

$$|\tilde{\phi}\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i|\chi_i\rangle \qquad (101)$$

כאשר הבעיה של מציאת המקדמים האופטימאליים $\{c_i\}$ הופכת לבעיה של לכסון מטריצה שעבורה, כפי שכבר ראינו, יש דרכים יעילות לפתרון.

לשם פשטות נניח כאן כי פונקציות הבסיס הינן ממשיות ואורתונורמליות, ובהמשך הקורס נסיר דרישה זו:

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \langle\chi_j|\chi_i\rangle = \delta_{ji} = \delta_{ij} \qquad (102)$$

התצוגה המטריציונית של $\hat{H}$ בבסיס הסופי $\{\chi_i\}$ הינה מטריצה מגודל $N\times N$ בעלת האלמנטים:

$$(\hat{H})_{ij} = H_{ij} = \langle\chi_i|\hat{H}|\chi_j\rangle \qquad (103)$$

כיוון שההמילטוניאן הרמיטי והבסיס ממשי המטריצה $\hat{H}$ הינה סימטרית

כך ש $H_{ij}=H_{ji}$.

דרישת הנורמול של הפונקציה $|\Phi\rangle$ נותנת:

$$1=\langle\Phi|\Phi\rangle=\sum_{i,j=1}^{N} c_i c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle \underset{(102)}{=} \sum_{i=1}^{N} c_i^2 \qquad (104)$$

ערך התצפית של ההמילטוניאן נותן לי:

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle=\sum_{i,j} c_i \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle c_j=\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij} \qquad (105)$$

אנו נדרשים למצוא סט של מקדמים $\{c_i\}$ עבורם (105) ~~[illegible]~~ מקבל מינימום. לכאורה צריך לפתור את המשוואה:

$$\frac{\partial}{\partial c_k}\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle=0 \; ; \; k=1,2,\dots,N$$

אבל N הפרמטרים $\{c_i\}$ אינם בלתי תלויים אלא קשורים דרך דרישת הנורמול (104) ועל כן יש רק N-1 פרמטרים בלתי תלויים.

על כן מציאת המינימום של (105) תחת האילוץ (104) מבוצע בשיטת כופלי לגרנז׳. אנו נגדיר לגרנז׳יאן:

$$\mathcal{L}(c_1,\dots,c_N,E)=\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle-E\left(\langle\Phi|\Phi\rangle-1\right)=$$
$$=\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}-E\left(\sum_i c_i^2-1\right) \qquad (106)$$

כיוון שאנו בוחרים מראש את הפונקציה $|\Phi\rangle$ כמנורמלת, כל שעשינו הוא להוסיף 0 ל-(105). לכן המינימום של (105) ושל (106) מתקבלים באותה הנקודה במרחב ה-N ממדי.

נבחר באופן שרירותי את $c_1,c_2,\dots,c_{N-1}$ כמקדמים הבלתי תלויים כך ש-c_N נקבע מתוך תנאי הנורמול (104) וכעת נחשב:

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial c_k}=0 \; ; \; k=1,2,\dots,N-1 \qquad (107)$$

כאשר $\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial c_N}$ לא בהכרח מתאפס. אלא שיש ברשותנו עדיין הכופל E אותו נבחר כך ש- $\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial c_N}=0$ גם כן. בחירה זו תניב בהמשך משמעות פיזיקלית חשובה לכופל E.

וכדאי נוכל לרשום:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k}=\sum_j c_j H_{kj}+\sum_i c_i H_{ik}-2Ec_k=0\ ;\ k=1,2,\dots,N \quad (108)$$

כיוון ש-$\hat{H}$ סימטרית $H_{ij}=H_{ji}$ נקבל כי:

החלפת אינדקס סכימה.

$$\sum_j c_j H_{kj}=\sum_i c_i H_{ki}=\sum_i c_i H_{ik}$$

כלומר:

$$\cancel{2}\sum_j c_j H_{kj}-\cancel{2}Ec_k=0 \Rightarrow \sum_j H_{ij}c_j=Ec_i \quad (109)$$

ובכתיב מטריציוני נקבל:

$$\hat{H}\vec{c}=E\vec{c} \quad (110)$$

אלו הן בעיות ע"ע סטנדרטיות למטריצה $\hat{H}$. כיוון ש-$\hat{H}$ סימטרית (הרמיטית) משוואה (110) ניתנת לפתרון ומניבה N וקטורים עצמיים אורתונורמליים $\vec{c}^{\alpha}$ עם ע"ע מתאימים E_α. אשר ניתן לסדרם כך ש $E_0\le E_1\le\dots\le E_{N-1}$

כלומר מקיימים:

$$\hat{H}\vec{c}^{\alpha}=E_\alpha\vec{c}^{\alpha}\ ;\ \alpha=0,1,\dots,N-1 \quad (111)$$

וכן:

$$\underbrace{(\vec{c}^{\alpha})^T\vec{c}^{\beta}}_{\text{ממשי}}=\sum_i c_i^{\alpha}c_i^{\beta}=\delta_{\alpha\beta} \quad (112)$$

אם כך נציג את המטריצה האלכסונית בעלת הע"ע על האלכסון:

$$(\hat{E})_{\alpha\beta}=E_\alpha\delta_{\alpha\beta} \quad (113)$$

ואת מטריצת המקדמים:

$$(\hat{C})_{i\alpha}=c_i^{\alpha} \quad (114)$$

נוכל לכתוב את משוואה (110) באופן הבא:

$$\hat{H}\hat{C}=\hat{C}\hat{E} \quad (115)$$

כך שניתן לבנות N פתרונות עבור $|\tilde{\Phi}\rangle$:

$$|\tilde{\Phi}_\alpha\rangle=\sum_{i=1}^{N}c_i^{\alpha}|\Psi_i\rangle=\sum_{i=1}^{N}(\hat{C})_{i\alpha}|\Psi_i\rangle\ ;\ \alpha=0,1,\dots,N-1 \quad (116)$$

פתרונות אלו הינם אורתונורמליים כך:

$$\langle\tilde{\Phi}_\alpha|\tilde{\Phi}_\beta\rangle=\sum_{i,j}c_i^{\alpha}c_j^{\beta}\underbrace{\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle}_{\delta_{ij}}=\sum_i c_i^{\alpha}c_i^{\beta}\overset{(112)}{=}\delta_{\alpha\beta} \quad (117)$$

כעת נעבור לדון במשמעות של E :

$$\langle\tilde{\Phi}_\beta|\hat{H}|\tilde{\Phi}_\alpha\rangle=\sum_{i,j}c_i^{\beta}\langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle c_j^{\alpha}=\sum_{i,j}c_i^{\beta}H_{ij}c_j^{\alpha}=$$

$$=(\vec{c}^{\beta})^T\hat{H}(\vec{c}^{\alpha})=(\vec{c}^{\beta})^T E_\alpha\vec{c}^{\alpha}=E_\alpha\vec{c}^{\beta T}\vec{c}^{\alpha}=$$

$$=E_\alpha\delta_{\alpha\beta}\tag{118}$$

כאשר E_α הוא ערך התצפית של ההמילטוניאן סביב $|\tilde{\Phi}_\alpha\rangle$.

מתוך עיקרון הוריאציה נובע כי E_0 היא חסם עליון למצב היסוד של המערכת:

$$E_0=\langle\tilde{\Phi}_0|\hat{H}|\tilde{\Phi}_0\rangle\geq\mathcal{E}_0\tag{119}$$

ניתן להראות כי באופן דומה $E_\alpha\geq\mathcal{E}_\alpha;\ \alpha=1,2,\dots$ כך ש- E_1 הוא חסם עליון למצב המעורר הראשון וכן הלאה.

את משוואה (110) קיבלנו ע"י מינימיזציה ישירה של הלגרנז'יאן.

דרך חלופית לקבלת תוצאה הינה שימוש במשוואה (101) והצבה ישירה במשוואת שרדינגר הסטציונרית:

$$|\phi\rangle=\sum_{j=1}^{N}c_j|\psi_j\rangle\Rightarrow\underbrace{\hat{H}|\phi\rangle}_{\sum c_j|\psi_j\rangle}=\mathcal{E}|\phi\rangle$$

כיוון שאנו משתמשים בבסיס סופי בכדי לקבל מטריצה סופית אנו נחליף את $\mathcal{E}$ - האנרגיה המדויקת ב- E - החסם העליון שמושג (מתוך עיקרון הוריאציה):

$$\sum_{j=1}^{N}c_j\hat{H}|\psi_j\rangle=E\sum_{j=1}^{N}c_j|\psi_j\rangle$$

נכפול ב- $\langle\psi_i|$ ונקבל:

$$\sum_{j=1}^{N}c_j\langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle=E\sum_{j=1}^{N}c_j\underbrace{\langle\psi_i|\psi_j\rangle}_{\delta_{ij}}=Ec_i$$

כלומר:

$$\sum_{j=1}^{N}H_{ij}c_j=Ec_i\tag{120}$$

משוואה זהה למשוואה (109).

אם הבסיס היה אינסופי היינו מקבלים מטריצה אינסופית שהע"ע שלה זהים לאלו של האופרטור $\hat{H}$. הוריאציה הלינארית אם כן היא אקוויוולנטית לפתרון בעיית הע"ע של משוואות שרדינגר הסטציונרית בתת מרחב סופי הנפרש ע"י הבסיס הסופי: $\{|\psi_i\rangle;\ i=1,2,\dots,N\}$.