12.

Варијациони метод

Егзактна решења Шредингерове једначине се не могу добити за систем који се састоји од две или више честица ако постоји потенцијална енергија интеракције између честица. Такви системи су сви атоми осим водонику-сличних, сви молекули, реални гасови, течности и чврста тела. Из тог разлога се развијају апроксимативне (приближне) методе за решавање Шредингерове једначине конзервативних система са довољно великом тачношћу да би се објасниле особине сложених система. Први општи метод о којем ћемо говорити је варијациони, који се још зове Рејли-Рицов (*Rayleigh-Ritz*) метод, а други је пертурбациони о којем ће бити речи у наредном поглављу.

12.1. Принцип варијационе методе

12.1.1. Варијациона теорема

Размотримо произвољан физички систем чији је хамилтонијан временски независан. Из разлога једноставности, претпоставићемо да је спектар хамилтонијана дискретан и недегенерисан:

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \qquad n = 0,1,2... \tag{12.1}$$

Премда је хамилтонијан познат, нису нужно познате и његове својствене вредности и својствена стања.

Енергија **основног стања** према (12.1) је E_0. У многим применама квантне механике на хемијске системе, довољно је знати E_0. Међутим, будући да се она не може добити егзактним решавањем, варијациона теорема омогућава да се добије приближна вредност.

Варијациона теорема гласи: Ако је $|\psi\rangle$ било који (произвољан) нормирани кет простора стања система, средња вредност хамилтонијана у том стању је увек већа или једнака у односу на E_0:

$$\varepsilon \equiv \left\langle \hat{H} \right\rangle_{\psi} = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \geq E_0, \tag{12.2}$$

при чему се знак једнакости појављује ако и само ако је $|\psi\rangle$ својствени вектор од $\hat{H}$ са својственом вредности E_0. Ако је $|\psi\rangle$ један од својствених кетова ексцитованих стања, онда је

$\langle \hat{H} \rangle_\psi$ једнака енергији одговарајућег ексцитованог стања. Међутим, која год да је $|\psi\rangle$, величина $\langle \hat{H} \rangle_\psi$ није никад мања од E_0.

Особина (12.2) је основа методе за приближно одређивање E_0. Наиме, користећи неке физичке критеријуме, бира се кет $|\psi(\alpha)\rangle$ који зависи од одређеног броја параметара које представљамо са α. Затим се рачуна средња вредност $\langle \hat{H} \rangle(\alpha)$ хамилтонијана у том стању, којој се затим одређује минимум у односу на параметар α. Тако добијена минимална вредност је апроксимација за основно стање система E_0. Кетови $|\psi(\alpha)\rangle$ се зову *пробни кетови*, а метод *варијациони метод*. У наставку ћемо $\langle \hat{H} \rangle_\psi$ означавати са ε.

Докажимо сад ову теорему. Нека својствени кетови $|\varphi_n\rangle$ формирају комплетан, ортонормиран скуп, тако да се кет $|\psi\rangle$ може написати преко њихове линеарне комбинације:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle, \tag{12.3}$$

где је коефицијент развоја $c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$. Будући да је $|\psi\rangle$ нормиран, следи:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left(\sum_k c_k^* \langle \varphi_k | \right) \left(\sum_n c_n |\varphi_n\rangle \right) = \sum_k \sum_n c_k^* c_n \langle \varphi_k | \varphi_n \rangle = \sum_k \sum_n c_k^* c_n \delta_{kn} = \sum_n |c_n|^2 = 1. \tag{12.4}$$

Заменимо сад развој (12.3) у израз $\varepsilon = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$:

$$\varepsilon = \left(\sum_k c_k^* \langle \varphi_k | \right) \hat{H} \left(\sum_n c_n |\varphi_n\rangle \right) = \sum_k \sum_n c_k^* c_n \langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_n \rangle$$

и одузмимо од ε енергију основног стања [користимо једнакост (12.4)]:

$$\varepsilon - E_0 = \left(\sum_k c_k^* \langle \varphi_k | \right) \hat{H} \left(\sum_n c_n |\varphi_n\rangle \right) - E_0 = \left(\sum_k c_k^* \langle \varphi_k | \right) \left(\hat{H} - E_0 \right) \left(\sum_n c_n |\varphi_n\rangle \right) =$$

$$\sum_k \sum_n c_k^* c_n \langle \varphi_k | \hat{H} - E_0 | \varphi_n \rangle = \sum_k \sum_n c_k^* c_n \langle \varphi_k | E_n - E_0 | \varphi_n \rangle = \sum_k \sum_n c_k^* c_n \left(E_n - E_0 \right) \langle \varphi_k | \varphi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 \left(E_n - E_0 \right)$$

Будући да је $E_n \geq E_0$ и да је $|c_n|^2 \geq 0$, произлази и да је $\varepsilon - E_0 \geq 0$. *Q.E.D.*

Ако $|\psi\rangle$ није нормиран, онда је $\varepsilon = \langle A\psi | \hat{H} | A\psi \rangle = |A|^2 \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$, где је A константа нормирања. Нормирање даје: $\langle A\psi | A\psi \rangle = |A|^2 \langle \psi | \psi \rangle = 1$, из чега следи:

$$\varepsilon \equiv \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \tag{12.5}$$

У простору таласних функција, функција ψ се зове *пробна функција*, она мора бити истих променљивих као и својствене функције φ_n и мора задовољавати исте граничне услове као φ_n. За пробну функцију се, као што смо рекли, обично бира функција која зависи од више параметара $\lambda_1, \lambda_2, ...$ који се могу варирати. Величина ε је тада функција истих параметара. За одређени скуп вредности параметара, вредност $\varepsilon(\lambda_1, \lambda_2, ...)$ је увек већа или једнака правој енергији основног стања E_0. Вредност $\varepsilon(\lambda_1, \lambda_2, ...)$ која је најближа E_0 се добија тражењем минимума ε у односу на сваки од ових параметара. Бирајући довољно велики број параметара у добро изабраној форми за пробну функцију, може се добити приближна вредност која је веома блиска вредности E_0. Уопштено, ε је ближа вредности E_0 него што је ψ блиска φ_0.

Додатак: Рицова теорема

Показаћемо сад да је средња вредност хамилтонијана стационарна у околини његових дискретних својствених вредности.

Размотримо средњу вредност хамилтонијана у стању $|\psi\rangle$, као функционал вектора стања $|\psi\rangle$, и израчунајмо промену средње вредности $\delta\langle\hat{H}\rangle$ када $|\psi\rangle$ постане $|\psi\rangle+|\delta\psi\rangle$, где је $|\delta\psi\rangle$ бесконачно мало. Диференцирајмо обе стране једнакости $\langle\hat{H}\rangle\langle\psi|\psi\rangle=\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$:

$$\delta\langle\hat{H}\rangle\langle\psi|\psi\rangle+\langle\hat{H}\rangle\left[\langle\delta\psi|\psi\rangle+\langle\psi|\delta\psi\rangle\right]=\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle+\langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle .$$

Будући да је $\langle\hat{H}\rangle$ број, следи:

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

Средња вредност $\langle\hat{H}\rangle$ ће бити стационарна ако $\delta\langle\hat{H}\rangle=0$, што значи да:

$$\langle\delta\psi|\left[\hat{H}-\langle\hat{H}\rangle\right]|\psi\rangle+\langle\psi|\left[\hat{H}-\langle\hat{H}\rangle\right]|\delta\psi\rangle=0 .$$

Уведимо сад кет $|\varphi\rangle=\left[\hat{H}-\langle\hat{H}\rangle\right]|\psi\rangle$. Претходна једнакост се тада може једноставније написати као:

$$\langle\delta\psi|\varphi\rangle+\langle\varphi|\delta\psi\rangle=0 .$$

Ова релација мора бити задовољена за било који инфинитезимални кет $|\delta\psi\rangle$. Ако изаберемо $|\delta\psi\rangle=\delta\lambda|\varphi\rangle$, где је $\delta\lambda$ инфинитезимално мали реалан број, претходна једнакост постаје:

$$2\langle\varphi|\varphi\rangle\delta\lambda=0 .$$

Будући да је норма кета $|\varphi\rangle$ једнака нули, следи да је $|\varphi\rangle$ једнако нули. Из израза $|\varphi\rangle=\left[\hat{H}-\langle\hat{H}\rangle\right]|\psi\rangle=0$ следи коначно:

$$\hat{H}|\psi\rangle=\langle\hat{H}\rangle|\psi\rangle . \tag{12.6}$$

Једнакост (12.6) значи да је средња вредност $\langle\hat{H}\rangle_\psi$ стационарна ако и само ако је вектор стања $|\psi\rangle$ својствени вектор од $\hat{H}$ и ако су стационарне вредности од $\langle\hat{H}\rangle$ својствене вредности хамилтонијана.

12.1.2. Енергије ексцитованих стања

Варијациони метод се може уопштити тако да се не односи само на основна стања и може се применити за приближно одређивање ексцитованих својствених вредности хамилтонијана. Ако се може изабрати таква пробна функција $|\psi\rangle$ да првих неколико коефицијената у развоју $|\psi\rangle=\sum_n c_n|\varphi_n\rangle$ нестају: $c_0=c_1=...=c_{k-1}=0$, у том случају:

$$|\psi\rangle=\sum_{n(\geq k)}c_n|\varphi_n\rangle \text{ и } \sum_{n(\geq k)}|c_n|^2=1 .$$

Овде претпостављамо да су својствене функције $\left|\varphi_n\right\rangle$ означене по редоследу енергија: $E_0 \le E_1 \le E_2 \le \ldots$ Следећи исту процедуру као код доказивања варијационе теореме за основно стање, добијамо: $\varepsilon - E_k = \sum_{n(\ge k)} \left|c_n\right|^2 \left(E_n - E_k\right)$, из чега следи да је

$$\varepsilon \ge E_k\,. \tag{12.7}$$

Према томе, величина ε је горња граница енергије E_k која одговара стању $\left|\varphi_k\right\rangle$. У ситуацијама у којима се пробна функција $\left|\psi\right\rangle$ може учинити *ортогоналном* на сваку од својствених функција $\left|\varphi_0\right\rangle$, $\left|\varphi_1\right\rangle$, ..., $\left|\varphi_{k-1}\right\rangle$, коефицијенти $c_0, c_1, \ldots, c_{k-1}$ су једнаки нули (јер $c_n = \left\langle\varphi_n\middle|\psi\right\rangle$) и тада важи (12.7).

12.2. Једноставни примери

12.2.1. Честица у јами

Размотримо честицу у једнодимензионој јами. Шредингерову једначину за тај систем и њено егзактно решавање сте радили у оквиру курса Атомистика. До израза за енергију се долази врло једноставно: $E_n = \dfrac{n^2 h^2}{8ma^2}$, $n = 1,2,3,\ldots$, где је a дужина једнодимензионе јаме. Егзактно решење за таласну функцију је $\psi_n(x) = \sqrt{\dfrac{2}{a}} \sin\dfrac{n\pi x}{a}$ за $0 \le x \le a$ и $\psi_n(x) = 0$ за $x < 0,\ x > a$.

Сада ћемо применити варијациони поступак. Изаберимо за пробну функцију:

$$\psi(x) = x(a-x), \qquad 0 \le x \le a$$
$$\psi = 0, \qquad x < 0,\ x > a$$

Ова функција задовољава исте граничне услове као и својствена функција $\psi_n(x)$ (за $x = 0$ и $x = a$ вредност је нула), осим тога добро се понаша у целом интервалу променљиве x. Прво ћемо јој одредити норму:

$$\left\langle\psi\middle|\psi\right\rangle = \int_0^a x^2 (a-x)^2 dx = \frac{a^5}{30}, \quad \|\psi\| = \sqrt{\frac{a^5}{30}}\,.$$

Према томе, нормирана (пробна) функција ψ једнака је:

$$\tilde{\psi} = \sqrt{\frac{30}{a^5}}\, x(a-x)\,, \ 0 \le x \le a\,.$$

Величина ε је тада:

$$\varepsilon = \left\langle\tilde{\psi}\middle|\hat{H}\middle|\tilde{\psi}\right\rangle = \frac{30}{a^5}\int_0^a (ax - x^2)\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)(ax-x^2)dx = \frac{30\hbar^2}{ma^5}\int_0^a (ax-x^2)dx = \frac{5\hbar^2}{ma^2} = \frac{5}{4\pi^2}\frac{h^2}{ma^2}\,.$$

Када се величина $\dfrac{5}{4\pi^2}\dfrac{h^2}{ma^2}$ упореди са тачном вредности $E_1 = \dfrac{h^2}{8ma^2}$, грешка за енергију основног стања износи 1.36%.

Овде нисмо увели ни један варијациони параметар, па наведени пример представља најелементарнију примену варијационе методе.

12.2.2. Једнодимензиони хармонијски осцилатор

Применимо варијациони метод на једнодимензиони хармонијски осцилатор, чије су нам својствене вредности и функције познате; увешћемо и један варијациони параметар. Разматрамо, према томе, хамилтонијан $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ и решавамо његов својствени проблем приближном методом.

За пробне функције изабраћемо фамилију $\boxed{\psi_\xi(x) = e^{-\xi x^2}}$, где је ξ параметар који треба одредити тако да се добије минимална вредност за $\varepsilon(\xi)$. Функције се приближавају нули у лимитима $x \to \pm\infty$.

Нормирајмо прво пробну функцију $\psi_\xi(x)$. Будући да је $\langle \psi_\xi | \psi_\xi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\xi x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}}$, нормирана пробна функција је $\tilde{\psi} = \left(\frac{2\xi}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\xi x^2}$. Сада можемо добити израз за ε:

$$\varepsilon(\xi) = \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \sqrt{\frac{2\xi}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi x^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) e^{-\xi x^2} dx = \sqrt{\frac{2\xi}{\pi}} \left[\left(\frac{1}{2}m\omega^2 - \frac{2\hbar^2}{m}\xi^2 \right) I_1 + \frac{\hbar^2}{m}\xi I_2 \right],$$

где је $I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\xi x^2} dx = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\xi^{-3/2}$ (овај интеграл се израчунава сменом $t = 2\xi x^2$ користећи гама функцију $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \int_0^\infty \sqrt{t} e^{-t} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$), а $I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\xi x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}}$, уз помоћ Поасоновог интеграла. Након замене вредности одређених интеграла добија се:

$$\varepsilon(\xi) = \frac{\hbar^2}{2m}\xi + \frac{m\omega^2}{8\xi}.$$

Да бисмо нашли минималну вредност за $\varepsilon(\xi)$, изједначавамо први извод функције са нулом: $\frac{d\varepsilon}{d\xi} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8\xi^2} = 0$, тако да се добије $\xi = \xi_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$ (узели смо позитивну вредност корена јер ξ мора бити позитивно да би се функција добро понашала). Према томе, најбоља процена енергије основног стања је:

$$\varepsilon(\xi_0) = \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Минимална вредност је уствари тачно једнака енергији основног стања хармонијског осцилатора. Разлог зашто смо добили тачну енергију основног стања је што смо изабрали такву фамилију пробних функција од којих је тачно једна таласна функција основног стања (она за коју је $\xi = \xi_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$).

Ако бисмо сад желели добити приближну вредност енергије првог побуђеног стања, треба да изаберемо пробне функције које ће бити ортогоналне на таласну функцију основног стања. Бирамо тада пробну фамилију непарних функција $\psi_\xi(x) = xe^{-\xi x^2}$; добићемо тачну енергију $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$, јер пробна фамилија укључује егзактну својствену функцију првог побуђеног стања.

12.3. Линеарне варијационе функције (Рицов метод)

Веома погодна форма пробне функције, која се широко примењује, јесте линеарна варијациона функција или Рицова (*Walter Ritz*) функција (користићемо Диракову нотацију из разлога једноставности):

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i |\chi_i\rangle, \tag{12.8}$$

где је $|\chi_1\rangle, |\chi_2\rangle, ..., |\chi_N\rangle$ **некомплетан** скуп линеарно независних функција, које имају исте променљиве и задовољавају исте граничне услове као егзактне својствене функције $|\varphi_n\rangle$. Функције $|\chi_i\rangle$ се бирају да буду *реалне* и оне не морају нужно бити међусобно ортогоналне. Због тога се дефинишу *интеграли преклапања*:

$$S_{ij} \equiv \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \tag{12.9}$$

Коефицијенти c_i су такође ограничени на реалне вредности и представљају *варијационе параметре* које треба одредити да би се нашао минимум за ε.

Користићемо израз (12.5) јер $|\psi\rangle$ није нормирана. Ако заменимо израз за линеарну варијациону функцију (12.8) и дефинишемо матричне елементе (познатог) хамилтонијана

$$H_{ij} \equiv \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle, \tag{12.10}$$

добија се:

$$\varepsilon \equiv \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^{N} c_i \chi_i \middle| \hat{H} \middle| \sum_{j=1}^{N} c_j \chi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^{N} c_i \chi_i \middle| \sum_{j=1}^{N} c_j \chi_j \right\rangle} = \frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} c_i c_j S_{ij}}$$

или

$$\varepsilon \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} c_i c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} c_i c_j H_{ij}. \tag{12.11}$$

Да бисмо нашли вредност параметара c_i у релацији (12.11) који дају минималну вредност за ε, једнакост (12.11) диференцирамо по сваком коефицијенту c_k (k =1,2,..., N):

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} c_i c_j S_{ij} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial c_k}\left(\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} c_i c_j S_{ij} \right) = \frac{\partial}{\partial c_k}\left(\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} c_i c_j H_{ij} \right)$$

и стављамо $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} = 0$ за сваку вредност k. Тада је први члан са леве стране једнак нули, а друга два члана дају:

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \left(H_{ij} - \varepsilon S_{ij} \right) \frac{\partial}{\partial c_k}(c_i c_j) = 0.$$

Даље се може писати:

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(H_{ij}-\varepsilon S_{ij}\right)\left(\frac{\partial c_i}{\partial c_k}c_j+c_i\frac{\partial c_j}{\partial c_k}\right)=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(H_{ij}-\varepsilon S_{ij}\right)\left(\delta_{ik}c_j+c_i\delta_{jk}\right)=$$
$$\sum_{j=1}^{N}c_j\left(H_{kj}-\varepsilon S_{kj}\right)+\sum_{i=1}^{N}c_i\left(H_{ik}-\varepsilon S_{ik}\right)=0$$

где је $\frac{\partial c_i}{\partial c_k}$ једнако Кронекер-делта функцији δ_{ik}, услед тога што су коефицијенти c_i у релацији (12.8) међусобно независни. Ако се индекс j замени са i и узме у обзир да је $H_{ik}=H_{ki}$ и $S_{ik}=S_{ki}$ (јер су функције χ_i реалне), добијамо скуп од N линеарних хомогених једначина:

$$\sum_{i=1}^{N}c_i\left(H_{ki}-\varepsilon S_{ki}\right)=0 \qquad k=1,2,...,N. \tag{12.12}$$

Будући да смо кренули од познатог хамилтонијана и унапред одређених функција $|\chi_i\rangle$, вредности за H_{ki} и S_{ki} се могу израчунати. Непознате су нам дакле вредности за $\{c_i\}$ и енергију ε. Тривијално решење је $c_i=0$ за свако i (тривијално је најпростије решење). Нетривијално решење постоји ако и само ако је детерминанта коефицијената уз c_i, тј. $\det(H-\varepsilon S)$, једнака нули:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon S_{11} & H_{12}-\varepsilon S_{12} & \cdots & H_{1N}-\varepsilon S_{1N} \\ H_{21}-\varepsilon S_{21} & H_{22}-\varepsilon S_{22} & \cdots & H_{2N}-\varepsilon S_{2N} \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ H_{N1}-\varepsilon S_{N1} & H_{N2}-\varepsilon S_{N2} & \cdots & H_{NN}-\varepsilon S_{NN} \end{vmatrix}=0 \tag{12.13}$$

Ова детерминанта или њен еквивалентни алгебарски израз је позната као секуларна једначина или карактеристична једначина. Једначина је задовољена само за неке одређене вредности ε. Будући да је једначина (12.13) N-тог степена по ε, тих вредности има N. Постоји дакле N реалних корена:

$$\varepsilon_0 \le \varepsilon_1 \le \varepsilon_2 \le ... \le \varepsilon_{N-1}.$$

Према варијационој теореми, најниже решење ε_0 је горња граница за енергију основног стања E_0: $E_0 \le \varepsilon_0$; то је најбоља апроксимација за енергију основног стања, са датом базом. Остала решења су горње границе за енергетске нивое ексцитованих стања, тј. процењене енергије ексцитованих стања:

$$E_1 \le \varepsilon_1,\ E_2 \le \varepsilon_2,\ ...,\ E_{N-1} \le \varepsilon_{N-1}.$$

Иначе, избор линеарне варијационе функције као пробне, је пример специјалног случаја када пробне функције формирају векторски потпростор простора стања ε. Наиме, скуп $\{|\chi_i\rangle\}$ образује базу у неком потпростору укупног простора стања, тако да и све пробне функције које настају њиховом линеарном комбинацијом, (12.8), су из датог потпростора. Варијациони метод тада редукује решавање једначине својствених вредности хамилтонијана само унутар тог потпростора, што може значајно да поједностави њено решавање. Међутим, ако се лоше изабере потпростор, тада ће варијациони метод да да лоше резултате (енергије далеко од правих својствених вредности својствених кетова из ε). На тај начин тежиште пада на избор потпростора и функција $\{|\chi_i\rangle\}$; оне се морају изабрати тако да се проблем поједностави и да се може решити, али и да буде такав да не одступа много од физичке реалности.

Важан пример ове процедуре је метод *линеарне комбинације атомских орбитала*, која се нашироко користи у квантној хемији. У основи, овај метод се састоји од одређивања таласних функција електрона у неком молекулу, у форми линеарне комбинације својствених функција различитих атома који конституишу дати молекул, који се третирају као да су изоловани атоми.

12.4. Валидност методе

Као што смо већ раније напоменули, варијационом методом је много лакше добити енергију приближну егзактној енергији него добити функције које би биле блиске својственим функцијама. Будући да је егзактна својствена вредност минимум функције $\langle\hat{H}\rangle$, није изненађујуће да се $\langle\hat{H}\rangle$ не мења много близу свог минимума. Са друге стране, приближно стање се јако може разликовати од својственог стања. Стога треба бити опрезан када се израчунавају неке друге физичке особине система (а не енергија) коришћењем приближних стања која се добијају варијационом методом; валидност резултата се јако разликује у зависности од разматране физичке величине. Веома је тешко израчунати грешку варијационог израчунавања ако не знамо егзактно решење проблема. Па ипак, овај метод је од великог значаја када постоје неки физички аргументи за облик пробних функција.