

## El método variacional.

En este apartado vamos a introducir el último de los métodos más utilizados para obtener soluciones aproximadas a problemas que no tienen solución analítica. El método que vamos a ver a continuación se denomina método variacional. La teoría de perturbaciones se trata de un método sistemático en el cual hay que dar una serie de pasos bien determinados para obtener las distintas correcciones. Esto no ocurre en el método variacional. El obtener una buena aproximación depende de la habilidad de uno, ya que previamente hay que conocer de forma aproximada como será la solución al problema.

Vamos a suponer que una partícula se encuentra descrita mediante un hamiltoniano  $\hat{H}$ . Si la partícula se encuentra en el estado  $|\psi\rangle$  (que no tiene que estar normalizado) el valor medio de la energía vale:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Lo que vamos a ver es este valor siempre es mayor que la energía del estado fundamental (lo cual es bastante lógico). Vamos a suponer que el espectro de  $\hat{H}$  es discreto y no degenerado, compuesto por los números  $E_n$ , siendo la energía del estado fundamental  $E_0$ . Si los autovectores correspondientes son los vectores  $|\varphi_n\rangle$ , podemos escribir el estado  $|\psi\rangle$  como una combinación lineal de los vectores  $|\varphi_n\rangle$  de la forma:

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

El valor medio de la energía vale:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq \frac{\sum_n |c_n|^2 E_0}{\sum_n |c_n|^2} = E_0$$

Por tanto, hemos encontrado que  $\langle \hat{H} \rangle \geq E_0$  cualquiera que sea el estado de la partícula. De modo que podemos calcular la energía del estado fundamental de forma aproximada como sigue. Partimos de un conjunto de estados dados por  $|\psi(\alpha)\rangle$  que dependen de una serie de parámetros  $\alpha$ . Si calculamos el valor medio del hamiltoniano con este estado obtendremos un valor que depende del conjunto de parámetros  $\alpha$ :  $\langle \hat{H} \rangle(\alpha)$  por último, calculamos cual es el valor mínimo que puede tomar este valor medio y este valor será una aproximación a la energía del estado fundamental. Es decir, que si para determinados valores de los parámetros  $\alpha = \alpha_0$  se obtiene que  $\langle \hat{H} \rangle(\alpha_0)$  es mínimo, entonces se puede esperar que este valor esté más o menos próximo a la energía del estado fundamental. Cuanto mayor parecido exista entre el estado  $|\psi(\alpha_0)\rangle$  y el estado fundamental  $|\varphi_0\rangle$  obtendremos un valor más aproximado a la energía del estado fundamental. Por tanto, hay que tener cierta habilidad para escoger la familia de vectores  $|\psi(\alpha)\rangle$  para obtener un buen resultado.

Otro resultado importante del método variacional es lo que se conoce como el teorema de Ritz. Se trata de que la expresión del valor medio de  $\hat{H}$  es estacionaria (frente a una pequeña variación del estado de la partícula) cuando el estado de la partícula coincide con un estado estacionario, o lo que es lo mismo, con un autovector del hamiltoniano. Esta

propiedad también se demuestra de forma muy sencilla. Vamos a suponer que la partícula se encuentra en el estado  $|\psi\rangle$ , de modo que el valor medio de la energía vale:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Vamos a suponer que realizamos una pequeña variación (que notaremos por  $\delta$ ) del estado de la partícula, de modo que  $\delta(|\psi\rangle) = |\delta\psi\rangle$ . Vamos a ver cómo varía el valor medio del hamiltoniano cuando aplicamos la variación  $\delta$ :

$$\begin{aligned} \delta(\langle \hat{H} \rangle) &= \delta\left(\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}\right) = \\ &= \frac{\langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle (\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle)}{\langle \psi | \psi \rangle^2} = \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \left( \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle - \langle \hat{H} \rangle \langle \delta\psi | \psi \rangle - \langle \hat{H} \rangle \langle \psi | \delta\psi \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \left[ \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle - \langle \hat{H} \rangle \langle \delta\psi | \psi \rangle + \left( \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle - \langle \hat{H} \rangle \langle \delta\psi | \psi \rangle \right)^* \right] = \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \Re \left( \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle - \langle \hat{H} \rangle \langle \delta\psi | \psi \rangle \right) = \frac{2}{\langle \psi | \psi \rangle} \Re \left[ \langle \delta\psi | \left( \hat{H} | \psi \rangle - \langle \hat{H} \rangle | \psi \rangle \right) \right] \end{aligned}$$

Por tanto,  $\delta(\langle \hat{H} \rangle) = 0$  sea cual sea la variación  $\delta(|\psi\rangle)$  si se verifica que  $\hat{H}|\psi\rangle = \langle \hat{H} \rangle |\psi\rangle$ , es decir, que  $|\psi\rangle$  es un autovector del hamiltoniano y por tanto un estado estacionario. De modo que queda demostrado que el valor medio de  $\hat{H}$  es estacionario cuando el estado de la partícula coincide con un estado estacionario. Este resultado permite resolver de forma aproximada el problema de autovalores del hamiltoniano como veremos más adelante.

Vamos a ver cómo se utiliza el método variacional. En primer lugar vamos a tratar un problema cuya solución conocemos. Vamos a encontrar la energía del estado fundamental del oscilador armónico simple utilizando el método variacional. El operador hamiltoniano para el oscilador armónico simple es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

Vamos a escoger una familia de funciones que dependan de un parámetro real  $\alpha$ , que puede ser la siguiente:

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

Lo que tenemos que hacer en primer lugar es evaluar el valor medio de la energía. El

valor medio de la energía cinética viene dado por:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \int dx \psi_\alpha^*(x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi_\alpha(x) \\
&= -\frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \left( -\alpha e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} + \alpha^2 x^2 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \right) dx = \\
&= -\frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \frac{\hbar^2}{m} \int_0^{\infty} \left( -\alpha e^{-\alpha x^2} + \alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2} \right) dx = \\
&= -\frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \frac{\hbar^2}{m} \left( -\frac{1}{2} \sqrt{\alpha} \sqrt{\pi} + \frac{1}{4} \sqrt{\alpha} \sqrt{\pi} \right) = \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\alpha} \sqrt{\pi}
\end{aligned}$$

Por otro lado, el valor medio de la energía potencial viene dado por:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \int dx \psi_\alpha^*(x) \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi(x) \\
&= \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \frac{m \omega^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} x^2 e^{-\alpha x^2/2} dx = \\
&= \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} m \omega^2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \\
&= \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} m \omega^2 \frac{1}{4 (\sqrt{\alpha})^3} \sqrt{\pi}
\end{aligned}$$

Por último vamos a calcular el factor  $\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle$ :

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = \int \psi_\alpha^*(x) \psi_\alpha(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sigma x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\sigma x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\pi}$$

Por tanto, el valor medio de la energía viene dado por:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\alpha} \sqrt{\pi} + m \omega^2 \frac{1}{4 (\sqrt{\alpha})^3} \sqrt{\pi}}{\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\pi}} = \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \alpha^2 + m^2 \omega^2}{\alpha m}$$

Vamos a calcular para qué valor de  $\alpha$  se hace mínima la energía:

$$\frac{d}{d\alpha} \left( \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \alpha^2 + m^2 \omega^2}{\alpha m} \right) = -\frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \alpha^2 + m^2 \omega^2}{\alpha^2 m}$$

esta derivada es nula para  $\alpha = m\omega/\hbar$ . Sustituimos este valor en la expresión para el valor medio de la energía y se obtiene:

$$\langle \hat{H} \rangle_{\min} = \frac{1}{4} \frac{m^2 \omega^2 + m^2 \omega^2}{\frac{m^2 \omega}{\hbar}} = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Este valor coincide con la energía del estado fundamental. Esto es lógico ya que la familia de funciones que hemos escogido contiene al estado fundamental.

Vamos a ver a continuación un problema para el cual no conocemos la solución exacta y se trata de una partícula que se mueve en el potencial  $kx^4$ . Vamos a suponer una partícula cuyo movimiento está descrito mediante el siguiente hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + k\hat{x}^4$$

y queremos estimar el valor de la energía del estado fundamental. Como parece un problema similar al oscilador armónico simple vamos a considerar la misma familia de funciones que en el caso anterior:

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

Para esta familia de funciones conocemos ya el valor medio de la energía cinética, que viene dado por:

$$\frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\alpha} \sqrt{\pi}$$

Vamos a calcular el valor medio de la energía potencial:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \int dx \psi_\alpha^*(x) kx^4 \psi(x) &= \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} k \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} x^4 e^{-\alpha x^2/2} dx = \\ &= \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} 2k \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} k \frac{3}{4(\sqrt{\alpha})^5} \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

Por otro lado, la norma al cuadrado vale:

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\pi}$$

El valor medio de la energía viene dado por la siguiente expresión:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\alpha} \sqrt{\pi} + k \frac{3}{4(\sqrt{\alpha})^5} \sqrt{\pi}}{\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\pi}} = \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \alpha^3 + 3km}{\alpha^2 m}$$

Vamos a calcular para que valor de  $\alpha$  se hace mínima esta expresión:

$$\frac{d}{d\alpha} \left( \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \alpha^3 + 3km}{\alpha^2 m} \right) = -\frac{1}{4} \frac{-\hbar^2 \alpha^3 + 6km}{\alpha^3 m}$$

de modo que la derivada se anula para  $\alpha = (6km/\hbar^2)^{1/3}$ . Por último, sustituimos este valor en la expresión del valor medio de la energía:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_{\min} &= \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \frac{6km}{\hbar^2} + 3km}{\left(\frac{6km}{\hbar^2}\right)^{2/3} m} = \frac{3}{4} \sqrt[3]{3k^{1/3}} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{2/3} = \\ &= 1.0817 k^{1/3} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{2/3} \end{aligned}$$

Este resultado se aproxima bastante al valor exacto de la energía del estado fundamental que vale  $1.060 k^{1/3} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{2/3}$ .

Por último, vamos a indicar cómo se puede utilizar el resultado del teorema de Ritz para encontrar de forma aproximada los autovalores y autovectores del hamiltoniano. Partimos de una familia de funciones y estimamos la energía del estado fundamental como hemos hecho en los casos anteriores. Si encontramos una buena aproximación a la energía del estado fundamental, la función de onda, para el valor de los parámetros que hemos calculado, se aproximará bastante a la función de onda del estado fundamental. Para encontrar el primer estado excitado cogemos una familia de funciones que sea ortogonal a la función de onda encontrada anteriormente y realizando el mismo proceso podremos estimar la energía del primer estado excitado y una función que se aproxime a la autofunción del primer estado excitado. Del mismo modo, escogemos una nueva familia de funciones que sean ortogonales a las dos funciones que hemos encontrado y repetimos el procedimiento y así sucesivamente.

El método variacional tiene algunas ventajas y es que si conocemos de forma aproximada como es la autofunción del estado fundamental la estimación que hagamos de la energía del estado fundamental será buena. Por otro lado, si utilizamos varias familias de funciones tenemos la certeza que la que nos dé el mínimo valor medio para la energía será la que más se aproxime a la realidad, ya que el método variacional impone una cota inferior al valor medio de la energía.

Con este apartado se termina el estudio de los métodos más utilizados para obtener soluciones aproximadas del problema de autovalores del hamiltoniano. Como hemos podido ver a lo largo del tema estos métodos nos permiten analizar una gran variedad de problemas físicos que no admiten una solución analítica.