

EL MÉTODO VARIACIONAL

Sean E_n los valores propios del operador \hat{H} con las funciones propias ortonormales ψ_n . Sea también cualquier función ϕ normalizable y $E[\phi]$ el funcional:

$$E[\phi] = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

donde la integración se extiende por todo el rango de coordenadas del sistema. Si ϕ está normalizada, entonces:

$$E[\phi] = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$$

Se puede demostrar que si la función ϕ es idéntica a cualquiera de las funciones ψ_n entonces el funcional $E[\phi]$ corresponde a un valor propio exacto de E_n .

Se puede demostrar también que cualquier función ϕ de un estado dado para la que $E[\phi]$ sea estacionario, o sea, que no aumente ni disminuya en el tiempo, será ella misma una función propia del sistema, o lo que es lo mismo, la variación infinitesimal de la energía es nula. Así, si ϕ y ψ_n difieren por una variación infinitesimal arbitraria:

$$\phi = \psi_n + \delta\phi$$

entonces la variación de primer orden de $E[\phi]$ se anula:

$$\delta E = 0$$

Esto quiere decir que en los casos en los que no se disponga de las funciones propias que sean soluciones exactas de un sistema, se puede recurrir a funciones parecidas y minimizar con respecto a cualquier componente o parámetro la energía esperada de las mismas mediante el operador hamiltoniano del sistema, que eso siempre proporcionará una mejor aproximación a la solución exacta.

Sea el caso en el que ϕ no es igual a ψ_n . Podemos expandir ϕ en términos del conjunto completo de ψ_n obteniendo:

$$\phi = \sum_n a_n \psi_n \quad \text{donde} \quad \sum_n a_n^* a_n = 1$$

que sustituido en la expresión del funcional anterior:

$$E[\phi] = \sum_n \sum_{n'} a_n^* a_{n'} \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau = \sum_n a_n^* a_n E_n$$

Si se sustrae el valor de la mínima energía del espectro de las ψ_n que denominaremos E_0 , de ambos lados de la ecuación:

$$E[\phi] - E_0 = \sum_n a_n^* a_n (E_n - E_0)$$

entonces se nota que el término de la derecha es positivo o 0, lo que obliga a que:

$$E[\phi] \geq E_0$$

lo que prueba que $E[\phi]$ es siempre un límite superior de E_0 .

El **teorema de las variaciones** establece que cualquier solución aproximada de un sistema tiene una energía superior a la energía exacta.

La mejor consecuencia de este teorema es que nos permite encontrar soluciones de calidad mediante procesos de minimización de la energía con respecto a cualquier parámetro de las funciones de prueba.