

Una Formulación Rigurosa del Método Variacional

Eduardo A. Castro* y Francisco M. Fernández
INIFTA, Sección Química Teórica, La Plata, Argentina

SUMARIO

Se presentan de un modo riguroso y ordenado los fundamentos del Método Variacional y algunas de sus principales consecuencias, prestando particular atención a aquellos aspectos menos difundidos del método.

ABSTRACT

The foundations of the Variational Method and some main consequences are presented in a rigorous and ordered way. Special care is paid to those aspects less divulged of the method.

I. INTRODUCCION

Es un hecho bien conocido que son muy pocos los modelos físicos que admiten una solución cerrada. O sea que solamente en casos muy particulares y simples se puede resolver exactamente la ecuación de Schrödinger y así obtener las auto funciones y sus auto valores asociados. Ejemplos bien conocidos son el oscilador armónico, la partícula en una caja, el rotor rígido y el átomo de hidrógeno [1]. Entonces se hace necesario apelar a metodologías aproximativas para resolver la ecuación de Schrödinger. Esta situación no es tan desfavorable como podría considerarse en primera instancia, ya que para los casos de interés químico (átomos y moléculas) los problemas son de muchos cuerpos (electrones y núcleos) y en la hipotética situación de contarse con las funciones de onda exactas, éstas serían de tal complejidad que se haría extremadamente dificultoso su manejo e interpretación física.

Los dos grandes métodos aproximativos empleados comúnmente son la teoría de perturbaciones y el método variacional, aunque existen varios otros que no son de tan extendido empleo como los mencionados.

Desde el punto de vista formal, la teoría de perturbaciones es algo más complicada en su desarrollo y aplicación que el método variacional. Este último aparece a primera vista como extremadamente sencillo y de escueta enunciación. Aunque en verdad esto es así, no lo es en la medida en que comúnmente se lo considera, y que ha llevado a que su presentación en los textos estándar de Química Cuántica normalmente esté su presentación sobre-simplificada en relación a la teoría de perturbaciones. Esta situación no es la más deseable, por cuanto tal simplificación ha llevado a no apreciar completamente el contenido de este método y en consecuencia no sacar un adecuado provecho de todas sus posibilidades.

El objeto de esta comunicación es el de ofrecer de un modo riguroso los fundamentos del método variacional y algunas de sus principales consecuencias, prestando mayor atención a aquellos aspectos menos difundidos del método.

El artículo está dirigido principalmente a los estudiantes de Química que deseen y/o necesiten profundizar los conocimientos elementales de la Teoría Cuántica de la Materia, y a aquellos investigadores en el terreno de esta Ciencia que, sin ser especialistas en Química Teórica, pueden llegar a usufructuar un buen grado de un mejor conocimiento del método variacional.

El material a presentar no es original, y puede encontrarse en forma fragmentaria y normalmente ofrecido sin mayor rigor, en la bibliografía que se irá citando en el desarrollo posterior de este trabajo. El aporte que pretende hacer este artículo es el del orden basado en el cuidado formal al presentar el principio variacional.

La estructura de este trabajo es la siguiente: en la Sección II se presentan de modo escueto las definiciones y propiedades matemáticas atinentes a nuestros propósitos. En la Sección III se brinda el principio variacional y sus consecuencias. Esta es la parte central del trabajo, ya que es la menos difundida en la literatura ordinaria. Finalmente, en la Sección IV se analizan algunos aspectos instrumentales y operativos del método variacional. Estos tópicos son de conocimiento bastante más difundido y por ello sólo nos remitimos a una breve exposición de los mismos a fin de otorgarle cierta unidad y completitud al presente trabajo.

II. ALGUNAS DEFINICIONES BASICAS

Actualmente la notación bracket es de uso extendido y es de gran utilidad para expresar integrales definidas sobre todo el espacio configuracional. Así tenemos que si con a denotamos un operador y con O a una función, entonces

$$\int \phi_m^* \hat{a} \phi_n d\tau \equiv \langle \phi_m | a | \phi_n \rangle \quad (1)$$

donde ϕ_m^* significa la función compleja conjugada respecto de ϕ_m . Como caso particular de la definición (1), tenemos que para el operador unidad I

$$\int \phi_m^* \phi_n d\tau = \langle \phi_m | \phi_n \rangle \quad (2)$$

Como

$$\left\{ \int \phi_m^* \phi_n d\tau \right\}^* = \int \phi_n^* \phi_m d\tau \quad (3)$$

entonces vale la propiedad

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle^* = \langle \phi_n | \phi_m \rangle \quad (4)$$

Un dado operador \hat{p} se dice lineal si cumple con la relación

$$\hat{p} \sum_i a_i \phi_i = \sum_i a_i \hat{p} \phi_i \quad (5)$$

donde las a_i son constantes cualesquiera.

Además se dice que un operador \hat{p} es hermítico si satisface la ecuación

$$\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_m \rangle = \langle \phi_m | \hat{p} | \phi_n \rangle^* \quad (6)$$

y mediante el empleo de la propiedad (4) podemos escribir

$$\langle \phi_n | \hat{p} | \phi_m \rangle = \langle \hat{p} \phi_n | \phi_m \rangle \quad (7)$$

la cual usualmente se denomina con el término de "regla del volteo" (turn-over rule) [2].

Son bien conocidas las siguientes propiedades de los operadores hermíticos lineales [3]

- Los autovalores son números reales.
- Las auto funciones son (o pueden construirse) mutuamente ortogonales.
- Las autofunciones constituyen conjuntos completos ortonormales.
- La existencia de un conjunto completo de auto funciones comunes a dos operadores es condición necesaria y suficiente para que tales operadores conmuten.
- Si \hat{a} es un operador hermítico con autofunciones $\{\phi_i\}$ y \hat{b} conmuta con \hat{a} , i.e. $[\hat{a}, \hat{b}] = \hat{0}$, entonces $\langle \phi_i | \hat{b} | \phi_j \rangle$ es nula a menos que $i = j$.
- Si definimos el valor medio de un operador \hat{p} (que anotamos como $\langle p \rangle$ o simplemente p) en el estado descrito por ϕ , como

$$\langle p \rangle = \frac{\langle \phi | \hat{p} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (8)$$

entonces el valor medio de un operador hermítico es mayor o igual que el menor de sus autovalores.

III. EL PRINCIPIO VARIACIONAL

Como el tema a analizar es de completa generalidad, no hace falta especificar la forma del operador Hamiltoniano del sistema, aunque en la mayoría de las aplicaciones de interés químico, él mismo se refiere a átomos y moléculas.

Entonces, dada una función ϕ de buen comportamiento [4] (no necesariamente autofunción del operador Hamiltoniano del sistema), que llamaremos **función de prueba**, y que satisface las apropiadas condiciones de contorno del sistema, nosotros podemos calcular el escalar real E, definido como

$$E \equiv \langle \phi | H | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle \quad (9)$$

Como E representa una energía promedio, entonces por la propiedad f) E no puede ser menor que el valor más pequeño de energía, o sea que no puede ser menor que el menor autovalor de H (energía correspondiente al estado fundamental). Para probar analíticamente esta propiedad sólo basta aplicar la propiedad c) enunciada anteriormente. El procedimiento es estándar y puede hallarse en los textos habituales de Química Cuántica [5].

Obsérvese que E es un número que depende de la elección hecha para ϕ , ya que las únicas restricciones que se impusieron sobre la función de prueba es el buen comportamiento y el cumplimiento de las condiciones de contorno apropiadas al problema físico en cuestión. En otros términos, E es un funcional, llamado **funcional energía**, y que válidamente podemos anotar con $E(\phi)$ para poner de relieve en forma explícita su dependencia respecto de la función ϕ . Más estrictamente aún, E es una función cuyo dominio es el conjunto de todas las funciones apropiadas ϕ y cuyo rango es el conjunto de los números reales, i.e.

$$E : F \longrightarrow R \quad (10)$$

Pasemos ahora a considerar a otra función de prueba ϕ' y llamemos D a la diferencia entre ϕ y ϕ' , o sea que

$$D = \phi - \phi' \quad (11)$$

A partir de la definición de E'

$$E' \equiv \langle \phi' | H | \phi' \rangle / \langle \phi' | \phi' \rangle \quad (12)$$

podemos recalculer E mediante (11) y (12), obteniendo la relación

$$E = (E' \langle \phi' | \phi' \rangle + \langle \phi' | H | D \rangle + \langle D | H | \phi' \rangle + \langle D | H | D \rangle) / \langle \phi | \phi \rangle \quad (13)$$

Pero

$$\langle \phi | \phi \rangle = \langle \phi' | \phi' \rangle + \langle \phi' | D \rangle + \langle D | \phi' \rangle + \langle D | D \rangle \quad (14)$$

por medio de lo cual la igualdad (13) se transforma en

$$E = E' + \frac{\langle \phi | (H - E') | D \rangle + \langle D | (H - E') | \phi \rangle + \langle D | (H - E') | D \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (15)$$

Finalmente, aplicando la regla del volteo en la ecuación (15) llegamos a la ecuación buscada:

$$E = E' + \frac{\langle (H - E') \phi | D \rangle + \langle D | (H - E') | \phi \rangle + \langle D | (H - E') | D \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (16)$$

la cual nos será de extrema utilidad para derivar varios resultados importantes y significativos /6/, y que iremos enunciando como Corolarios de la ecuación (16).

Corolario 1. Supongamos que ϕ' es una autofunción de H con autovalor asociado E' . En tal caso, la ecuación (16) quedará como

$$E = E' + \frac{\langle D | (H - E') | D \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (17)$$

debido a que el operador $(H - E')$ es un aniquilador de la función ϕ' .

La ecuación (17) nos dice que E difiere de E' en términos por lo menos de segundo orden en la diferencia entre ϕ y ϕ' (o sea en D). Si ϕ es una cantidad que varía continuamente, lo cual es lícito asumirlo pues ϕ es de buen comportamiento, se sigue de inmediato que "Los autovalores del operador Hamiltoniano H son puntos estacionarios de la función $E(\phi)$ ".

Corolario 2. "Los autovalores de H son los únicos puntos estacionarios de $E(\phi)$." Supongamos que E' es un punto estacionario de $E(\phi)$. Entonces los términos de primer orden en la ecuación (16) deben anularse para todo D, o sea que

$$\langle (H - E') \phi' | D \rangle + \langle D | (H - E') | \phi' \rangle = 0, \quad \forall D \quad (18)$$

Como caso particular deberá verificarse para la especial elección

$$D = s (H - E') \phi' \quad (19)$$

donde s es un número arbitrario que puede tomar cualquier valor. Pero entonces, reemplazando (19) en (18) obtenemos

$$(s + s^*) \langle (H - E') \phi' | (H - E') \phi' \rangle = 0 \quad (20)$$

que solamente puede cumplirse si

$$(H - E') \phi' = 0 \quad (21)$$

De manera que si E' es un punto estacionario, entonces E' es un autovalor de H y la correspondiente función ϕ' es una autofunción del mismo operador. Esta caracterización de los autovalores y autofunciones

de H dada por los Corolarios 1 y 2 constituye la enunciación del **principio variacional**.

Corolario 3. "El menor autovalor de H es el mínimo absoluto de $E(\phi)$ y, reciprocamente, E es siempre un límite superior al menor autovalor de H".

Supongamos que E' es el menor autovalor de H. Entonces $(H - E')$ posee solamente autovalores positivos y que en consecuencia su valor medio es siempre no negativo. En particular, ello significa que para todo D se cumple la desigualdad

$$\langle D | (H - E') | D \rangle \geq 0 \quad (22)$$

y entonces de la ecuación (17) se sigue de inmediato que el menor autovalor de H no es sólo un punto estacionario, sino el mínimo absoluto de $E(\phi)$.

Por otra parte, si E' es un autovalor mayor, entonces eligiendo a D como

$$D = \sum_i^n c_i \phi_i \quad (23)$$

tal que ϕ_i es autofunción de H con autovalor E_i y

$$E_i < E' \quad \forall_i = 1, 2, \dots, n$$

se puede lograr el cumplimiento de la condición

$$\langle D | (H - E') | D \rangle < 0 \quad (24)$$

Un argumento similar puede extenderse para aquellos casos en que $E_i > E' \quad i=1, 2, \dots, n$ y entonces la condición (24) cambia a la (22). Como conclusión, vemos que los autovalores intermedios de H son solamente puntos de ensilladura de $E(\phi)$ y que aún localmente no son ni máximos ni mínimos.

Corolario 4. El hecho de que el menor autovalor de H sea un mínimo absoluto de E es un resultado muy significativo. Sin embargo, no es de utilidad para caracterizar a las energías de los estados fundamentales de átomos y moléculas, pues a la funciones de prueba se le deben agregar otros requerimientos adicionales, tales como que satisfagan el principio de antisimetría. Consecuentemente, los estados de mínima energía de los sistemas físicos reales no son usualmente los de menor energía de H en un sentido matemático puro. Naturalmente los autoestados de H se pueden clasificar en ciertas clases de acuerdo a los autovalores de otros operadores, digamos K, que poseen la propiedad de conmutar con H, o sea que cumplen la condición.

$$[H, K] = 0 \quad (25)$$

Ejemplo típico son los operadores de simetría, los cuales dan lugar a la habitual clasificación por tipos de simetría. Afortunadamente, existe una regla similar al Corolario 3 para varios estados, como veremos a continuación.

Si E' es el menor autovalor de H para aquellos estados caracterizados por un dado autovalor de K , entonces el operador $(H - E')$ poseerá un valor medio no-negativo con respecto a aquellas funciones de un determinado tipo (las caracterizadas por un dado autovalor de K). Esto se debe a que tales funciones serán ortogonales a todas las autofunciones de H correspondientes a los autovalores más pequeños. Restringiéndonos a una función ϕ de tal clase, entonces $D = \phi - \phi'$ será también de la misma clase y para cualquier diferencia D , seguirá valiendo la desigualdad.

$$\langle D | (H - E') | D \rangle \geq 0 \quad (26)$$

Entonces podemos enunciar el Corolario 4 en la forma siguiente:

"El menor autovalor de H para estados de un cierto tipo es un mínimo absoluto del funcional E dependiendo de las funciones de tal clase particular, e inversamente, si sólo se emplean funciones de prueba de ese tipo, entonces E es siempre un límite superior al menor autovalor de la clase".

Corolario 5. Si se cumple la relación (25) y si ϕ' es de un tipo definido, entonces D , i.e. $(H - E') \phi'$, será también de igual tipo. Esto nos permite generalizar el Corolario 2 del siguiente modo: si H conmuta con K , si ϕ' es de una cierta clase y si E' es un punto estacionario con respecto a todas las variaciones de esa clase, entonces E' es un autovalor y ϕ' es una autofunción de H . En otros términos: "El principio variacional se aplica separadamente a las autofunciones y autovalores asociados de un dado tipo".

Corolario 6. El Corolario 4 admite una generalización inmediata. Si E' es un autovalor cualquiera de H y nos restringimos a las funciones ϕ que son ortogonales a todas las autofunciones de H con autovalores menores que E' , entonces se satisfará la relación (26) y así podemos enunciar este Corolario en la forma siguiente: "Un autovalor arbitrario de H es un mínimo absoluto del funcional E dependiente de las funciones de prueba ortogonales a las autofunciones asociadas con los autovalores menores".

IV. EL METODO VARIACIONAL

Los resultados formales de la Sección anterior, ofrecidos en forma de Corolarios 1 - 6, además de su interés teórico, poseen una marcada importancia práctica porque los mismos sugieren una metodología apropiada para aproximar los autovalores y autofunciones de H . De acuerdo con el principio variacional, se pueden hallar los autovalores y autofunciones de H calculando E para todas las posibles funciones ϕ y luego buscando los puntos estacionarios. Naturalmente, desde un punto de vista práctico ésto es imposible. Pero sí es viable investigar todas las funciones de una clase dada y luego determinar los puntos estacionarios de E y las correspondientes ϕ pertenecientes a tal clase particular, como aproximaciones a las autofunciones y autovalores de H . Este procedimiento se denomina **Método Variacional**, y a las funciones que están asociadas a los valores estacionarios de E se las conoce con el nombre de **funciones de prueba óptimas**.

No es simple efectuar una asignación de calidad apropiada para las funciones de prueba óptimas. Esto se debe a que son varios los posibles criterios a seguir para una tal asignación: el solapamiento entre tales funciones y las exactas; la precisión de un determinado valor medio; la varianza energética; etc. Sin embargo, en base a la experiencia acumulada hasta el presente /7/ se puede afirmar que no hay correlación entre la exactitud en la aproximación a la energía y la exactitud en los valores de otros valores medios. Como criterio general, puede afirmarse que la aproximación a la energía es mejor que la aproximación a las autofunciones, pues el error en el primer valor es de segundo orden del error en las últimas (comparar las ecuaciones (11) y (16)).

El hecho de que la optimización de las funciones de prueba se haga en base al valor medio de H, puede conducir a errores muy grandes respecto del valor medio de otros operadores distintos, que conducen finalmente a resultados carentes de significado físico. Así, el error de primer orden en ϕ puede promediarse sobre las coordenadas de manera tal que aún cuando se obtiene una razonablemente buena aproximación a la energía, el error sea muy grande para ciertos valores críticos de las coordenadas respecto de las cuales un particular operador dependa. A fin de fijar ideas, supongamos la aproximación de la distribución electrónica de un átomo plurieléctrico. El error de primer orden puede estar distribuido de modo tal que es muy grande en el entorno nuclear y pequeño en el resto del espacio. Este error afectará a la energía en el segundo orden, tal como ya indicamos. Sin embargo, un operador sensible a la distribución electrónica en la zona cercana al núcleo, como ser el operador asociado a gradientes de campo eléctrico, puede dar valores medios que son totalmente erróneos tanto en el signo como en el módulo. Queda así planteado el problema de hallar otros criterios más finos y sensibles que el energético para analizar en términos generales el grado de bondad de una función de onda de prueba.

Como el método variacional provee solamente un límite superior a la energía del estado fundamental para cada clase de funciones, se ha tratado extensamente el problema de hallar procedimientos que brinden simultáneamente límites superior e inferior para acotar mejor tales autovalores. Entre los métodos propuestos y que merece destacarse a modo de ejemplo ilustrativo, debemos mencionar el presentado simultáneamente por Weinstein /8/ y Mac Donald /9/. Si E y X representan a las integrales.

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle ; \quad X = \langle H \phi | H \phi \rangle \quad (27)$$

para la función de prueba ϕ normalizada, entonces se puede demostrar |10| que para algún nivel de energía E del sistema se satisfacen simultáneamente las desigualdades

$$E + (X - E^2)^{1/2} \geq E \geq E - (X - E^2)^{1/2} \quad (28)$$

Naturalmente, la aplicación de este método a problemas de interés químico es más dificultosa que la correspondiente al método variacional ordinario, pues además de la integral E se debe calcular la integral X, que normalmente es más complicada de calcular que la primera.

Finalmente creemos necesario indicar que el Corolario 6 permite una extensión del método variacional. En efecto, si trabajamos con funciones variacionales que son ortogonales a la verdadera función de onda del estado estacionario fundamental del sistema, entonces podemos lograr un límite superior al primer estado excitado. Sin embargo, usualmente no se conocen las autofunciones exactas y por ende no es de inmediata realización la condición de ortogonalidad. Una manera de superar parcialmente esta dificultad es la siguiente [11]: considérese un conjunto de funciones de prueba $\{\phi_i; i = 1, 2, \dots, n\}$ y elijase de ellas a la óptima, digamos ϕ_{op} . Si la elección ha sido buena, es dable esperar que sea muy próxima a la autofunción exacta ϕ_{ex} . Como paso siguiente se procede a trabajar con otro conjunto de funciones de prueba $\{\phi_j; j = n+1, \dots, m\}$, sujetas a la condición de ortogonalidad

$$\langle \phi_{op} | \phi_j \rangle = 0; \quad j = n+1, n+2, \dots, m \quad (29)$$

Como es lógico, no se puede esperar que se cumpla estrictamente la condición

$$\langle \phi_j | H | \phi_j \rangle / \langle \phi_j | \phi_j \rangle \geq E_1 \quad (30)$$

pero seguramente este procedimiento brindará una razonable estimación de E_1 . Por supuesto que este procedimiento es más engorroso de llevar a cabo, pues se debe cumplir la condición restrictiva (29) para las funciones de prueba, cosa que para la estimación de la energía del estado fundamental no era necesaria.

En algunos casos, sin embargo, se puede garantizar de un modo riguroso, la ortogonalidad de la función de prueba respecto de la verdadera asociada al estado fundamental, aún cuando no se conozca la forma explícita de ésta. Ello ocurre cuando para el sistema en cuestión un operador K que cumple la condición (25) y se sabe cual es el autovalor del operador K asociado a la función de onda exacta del estado fundamental. Elijiendo funciones de prueba con autovalores del operador K distintos al correspondiente a la función exacta, se logra inmediatamente la satisfacción de la condición de ortogonalidad. Un ejemplo claramente demostrativo de esta situación lo podemos señalar para el caso de sistemas unidimensionales con potenciales pares. En tales casos la función de onda del estado fundamental ϕ_0 es siempre par, o sea que es invariante respecto de la inversión de la coordenada. Asimismo, la función de onda asociada al primer estado excitado es impar. Entonces, si nos restringimos a funciones de prueba impares ϕ_i , automáticamente se cumplirá la relación de ortogonalidad

$$\langle \phi_0 | \phi_i \rangle = 0 \quad (31)$$

BIBLIOGRAFIA

1. D. R. Bates, Ed., Quantum Theory, Vol. I, Academic Press Inc., N.Y. 1961.
2. F. L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, McGraw Hill, H. Y. 1968, p. 73.
3. I. N. Levine. Quantum Chemistry, Vol. I. Allyn and Bacon, Boston 1970.
4. Ref. 3, p. 173.
5. Ref. 3, p. 184.
6. S. T. Spstein, The Variation Method in Quantum Chemistry, Academic Press, N. Y. 1974.
7. D.M. Bishop and a. Macias, J. Chem. Phys. **55**, 647 (1971).
8. D. H. Weinstein, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A **20**, 529 (1934).
9. J. K. L. Mac Donald, Phys. Rev. **46**, 828 (1934).
10. L. Pauling and E. B. Willson, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw Hill, N. Y. 1935, p. 190.
11. Ref. 3 p. 191.