

El método variacional dependiente del tiempo en mecánica cuántica

G.F. Torres del Castillo

*Departamento de Física Matemática,
Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla,
72000 Puebla, Pue. y Mathematical Institute, University of Oxford,
Oxford OXI 3LB, U.K.*

(recibido el 4 de junio de 1987; aceptado el 10 de agosto de 1987)

Resumen. Utilizando el hecho de que las soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo pueden obtenerse a partir de un principio variacional, restringiendo la evolución del vector de estado a alguna superficie en el espacio de Hilbert correspondiente, se pueden obtener aproximaciones a las soluciones exactas, las cuales están determinadas por ecuaciones similares a las ecuaciones de Hamilton. Se muestra que, para que en una superficie la evolución aproximada esté bien definida, la parte imaginaria del producto interior restringida a la superficie debe ser no singular.

Abstract. Using the fact that the solutions to the time-dependent Schrödinger equation can be obtained from a variational principle, by restricting the evolution of the state vector to some surface in the corresponding Hilbert space, approximations to the exact solutions can be obtained, which are determined by equations similar to Hamilton's equations. It is shown that, in order for the approximate evolution to be well defined on a given surface, the imaginary part of the inner product restricted to the surface must be non-singular.

PACS: 03.65.-w; 02.40.-k

1. Introducción

Es bien conocido el hecho de que para muchos sistemas físicos, las ecuaciones que describen su comportamiento pueden obtenerse a

partir de un principio variacional; es decir, el comportamiento seguido por tales sistemas es tal que cierta función definida en una clase apropiada, D , de posibles comportamientos, toma un valor extremo (local) o, en forma más general, un valor estacionario. Algunos ejemplos son los siguientes:

(i) En la mecánica estadística (clásica) un *ensemble* está descrito por una función de distribución (no negativa) ρ , cuyo dominio es el espacio fase del sistema considerado y tal que su integral sobre el espacio fase es igual a uno. La distribución ρ que describe al *ensemble* puede obtenerse requiriendo que la función $S(\rho) \equiv -\int \rho \ln \rho \, dv$, donde dv es el elemento de volumen canónico en el espacio fase y la integral se extiende a todo el espacio fase, tome un valor estacionario.

La clase D está formada por las distribuciones ρ , normalizadas, sobre las cuales puede imponerse alguna condición adicional (*e.g.*, con la restricción $\int \rho H \, dv = \text{const.}$, donde H es el hamiltoniano del sistema, se obtiene la distribución canónica).

(ii) En la mecánica clásica la evolución de un sistema se describe por una curva, $C(t)$, en el espacio de configuración correspondiente. La evolución que sigue el sistema, suponiendo que en los instantes t_1 y t_2 se encuentra en las configuraciones A y B , respectivamente, es aquella curva para la cual $\int_{t_1}^{t_2} L(C(t), C'(t), t) \, dt$ tiene un valor estacionario, donde L es cierta función (el lagrangiano del sistema). El conjunto D , en este caso, está formado por las curvas (diferenciables) $C : [t_1, t_2] \rightarrow$ (espacio de configuración), tales que $C(t_1) = A$, $C(t_2) = B$ (véase, por ejemplo, la Ref. 1).

(iii) En la mecánica cuántica, para el caso independiente del tiempo, los estados estacionarios están descritos por funciones de onda, ψ , tales que, suponiendo $(\psi, \psi) = 1$, $(\psi, H\psi)$ tiene un valor estacionario, donde H es el hamiltoniano del sistema (véase la sección 2). En el caso dependiente del tiempo, la evolución del sistema está dada por una función de onda $\psi(t)$ tal que, suponiendo que en los instantes t_1 y t_2 el sistema se encuentra en los estados ψ_1

y ψ_2 , respectivamente,

$$I(\psi) \equiv \int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{1}{2} \left(\psi, i\hbar \frac{d\psi}{dt} \right) + \frac{1}{2} \left(i\hbar \frac{d\psi}{dt}, \psi \right) - (\psi, H\psi) \right] dt,$$

tiene un valor estacionario. En este caso el conjunto D está formado por las funciones de onda dependientes del tiempo, $\psi(t)$, tales que $\psi(t_1) = \psi_1$, $\psi(t_2) = \psi_2$ (véase la sección 3). Otros ejemplos de formulaciones variacionales se encuentran en óptica, en el principio de Fermat y dentro de la teoría de campos.

Los principios variacionales, además de constituir un método elegante y sintético para obtener las "ecuaciones de movimiento" de un sistema, sirven para derivar, en una forma simple, algunos resultados fundamentales y al mismo tiempo son la base de métodos de aproximación. El propósito de este artículo es mostrar que en el caso de problemas dependientes del tiempo en la mecánica cuántica, pueden obtenerse soluciones aproximadas a partir del principio variacional indicado arriba; dichas aproximaciones están determinadas por sistemas de ecuaciones diferenciales similares a las ecuaciones de Hamilton de la mecánica clásica.

Este artículo está organizado como sigue: en la sección 2 se trata brevemente el método variacional aplicado a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. En la sección 3 se aplica el método variacional a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, señalando la relación con el método de perturbaciones así como algunas peculiaridades del método.

2. El método variacional independiente del tiempo

En el caso de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, además del método WKB y del método de perturbaciones, un método útil para obtener en forma aproximada los niveles de energía y los estados estacionarios es el llamado método variacional. De hecho, poco después del establecimiento de la mecánica cuántica, se obtuvieron muchos resultados por este método, determinando los

niveles de energía de átomos y moléculas (*e.g.*, el átomo de helio y la molécula de hidrógeno) así como polarizabilidades y susceptibilidades magnéticas. Posiblemente, el resultado más conocido del método variacional es el uso hecho por Fock en 1930 para mejorar el método de Hartree (llamado método de campo autoconsistente), aplicable a átomos complejos, tomando en cuenta la simetría de la función de onda (véase, por ejemplo, las Refs. 2 y 3).

La base del método variacional, aplicado a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, es la siguiente proposición:

Sea H un operador hermítico que actúa sobre un espacio con productor interior $(\ , \)$ y sea D el conjunto de vectores ψ , tales que $(\psi, \psi) = 1$. Si la función (de valores reales, dado que H es hermítico)

$$E(\psi) \equiv (\psi, H\psi), \quad (1)$$

definida en D , tiene un valor estacionario en ψ_0 , entonces ψ_0 es un vector propio de H , es decir, $H\psi_0 = \lambda\psi_0$.

La prueba que se da usualmente de esta proposición es básicamente la siguiente: Suponiendo que $E(\psi)$ tiene un valor estacionario en $\psi = \psi_0$, restringiendo el dominio de E a D , a primer orden en $\delta\psi$ se tiene $0 = \delta E = E(\psi_0 + \delta\psi) - E(\psi_0) = (\psi_0, H\delta\psi) + (\delta\psi, H\psi_0)$. Debido a que H es hermítico, esto equivale a $(H\psi_0, \delta\psi) + (\delta\psi, H\psi_0) = 0$. Por otra parte, debido a que $(\psi_0 + \delta\psi, \psi_0 + \delta\psi)$ debe ser igual a uno, a primer orden en $\delta\psi$, $(\psi_0, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi_0) = 0$. Introduciendo un multiplicador de Lagrange λ (que se supondrá real, aunque ello no es necesario) se tiene entonces: $(H\psi_0 - \lambda\psi_0, \delta\psi) + (\delta\psi, H\psi_0 - \lambda\psi_0) = 0$, donde ahora se puede considerar que $\delta\psi$ es arbitraria. Esta última igualdad implica $H\psi_0 - \lambda\psi_0 = 0$, es decir, $H\psi_0 = \lambda\psi_0$ (lo cual se puede ver reemplazando $\delta\psi$ por $i\delta\psi$, usando que el producto $(\ , \)$ es antilineal en el primer argumento y lineal en el segundo, y cancelando después la i). Si se sustituye este resultado en la Ec. (1) se obtiene que $E(\psi_0) = (\psi_0, \lambda\psi_0) = \lambda$.

Por consiguiente, las soluciones (exactas) de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se pueden obtener resolviendo un problema de máximos y mínimos para la función E dada en (1), con H siendo el hamiltoniano del sistema. La dificultad para obtener

los valores estacionarios de E estriba en que, regularmente, su dominio tiene dimensión infinita. Sin embargo, restringiendo de alguna manera el dominio de E , de tal forma que sea factible determinar sus valores estacionarios, pueden obtenerse aproximaciones a las soluciones exactas. En la práctica esto se hace proponiendo una función de onda dependiente de uno o varios parámetros, $\psi(a_1, \dots, a_n)$ (la dependencia de la función de onda en las coordenadas no se está indicando explícitamente; en este sentido ψ se considera como un vector de estado, elemento de algún espacio de Hilbert), la cual, sustituida en (1), hace que E sea una función real de las n variables a_1, \dots, a_n ; los valores estacionarios se hallan entonces a partir de las n ecuaciones

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (2)$$

(Si el dominio de las variables a_1, \dots, a_n no es un conjunto abierto en R^n , hay que determinar separadamente los puntos críticos de E en la frontera de dicho conjunto.) Al substituir cada punto (a_1, \dots, a_n) donde se cumplen las ecuaciones (2) en $\psi(a_1, \dots, a_n)$, se obtiene una aproximación a algún estado propio de H .

La principal dificultad que se enfrenta para aplicar este método en un problema específico es la carencia de una receta general para proponer una "función de prueba", $\psi(a_1, \dots, a_n)$, apropiada en cada caso. A pesar de que, posiblemente, resolver las ecuaciones (2) sea sencillo, no hay una forma general de saber qué tan buenas son las aproximaciones obtenidas.

El método de aproximación que se encuentra más comúnmente es el método de perturbaciones [2, 4], el cual es aplicable si el hamiltoniano de interés, H , se puede expresar en la forma

$$H = H_0 + \lambda V, \quad (3)$$

donde H_0 es un operador cuyos vectores y valores propios se conocen y λV representa una perturbación, en cierto sentido, pequeña; los vectores y los valores propios de H están dados entonces por desarrollos en potencias del parámetro λ , cuyos coeficientes están

determinados por ciertas expresiones generales. La aproximación proviene de considerar exclusivamente los términos de orden más bajo en tales desarrollos. A diferencia del método variacional, en el método de perturbaciones, básicamente, la solución aproximada está determinada por completo; sin embargo, su aplicación se reduce a problemas "cercanos" a otros con solución conocida.

Es ilustrativo mostrar cómo se pueden obtener las expresiones usuales del método de perturbaciones por medio del método variacional. Denotando por ψ_i^0 los vectores propios de H_0 (que se supondrán ortonormales) y por E_i^0 los valores propios correspondientes, se propone la función de prueba

$$\psi(a_i) = \frac{\sum_i a_i \psi_i^0}{\left[\sum_i |a_i|^2 \right]^{1/2}}, \quad (4)$$

donde las a_i son números complejos (claramente, el factor en el denominador es para normalizar ψ). Sustituyendo (3) y (4) en (1) se obtiene

$$E = \frac{\sum_i a_i^* a_i E_i^0 + \sum_{i,j} a_i^* a_j \lambda V_{ij}}{\sum_i a_i^* a_i}, \quad (5)$$

donde $V_{ij} \equiv (\psi_i^0, V \psi_j^0)$. Dado que en este caso cada a_i es una variable compleja, equivalente a dos variables reales, conviene considerar, en forma general, qué ocurre al reemplazar dos variables reales x e y , por $z = x + iy$. Debido a que $x = (z + z^*)/2$ e $y = -i(z - z^*)/2$ se tiene

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial}{\partial z^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

En particular, $\partial z / \partial z^* = 0$. Por lo tanto, (2) sigue siendo válida con a_i compleja si a_i y a_i^* se tratan como variables independientes. Equivalentemente, en lugar de (2) se tiene $\partial E / \partial a_i^* = 0$, con a_i

independiente de a_i^* , lo cual, usando (5), lleva a

$$\left(\sum_k a_k^* a_k\right) \left(a_i E_i^0 + \sum_j a_j \lambda V_{ij}\right) = \left(\sum_k a_k^* a_k E_k^0 + \sum_{j,k} a_j^* a_k \lambda V_{jk}\right) a_i. \quad (6)$$

Es claro que las soluciones, a_i , de (6) dependen paramétricamente de λ . Si se considera una solución de (6) tal que en el límite cuando $\lambda \rightarrow 0$ (es decir, en ausencia de la perturbación) corresponda a ψ_l^0 , entonces, suponiendo que las a_i son funciones de λ bien comportadas, sólo a_l es distinta de cero cuando $\lambda = 0$ y su valor puede tomarse (arbitrariamente) igual a uno. Se tiene, por tanto,

$$\begin{aligned} a_l &= 1 + a_l^{(1)} \lambda + a_l^{(2)} \lambda^2 + \dots, \\ a_i &= a_i^{(1)} \lambda + a_i^{(2)} \lambda^2 + a_i^{(3)} \lambda^3 + \dots, \quad (i \neq l). \end{aligned} \quad (7)$$

Sustituyendo (7) en la Ec. (6) con $i \neq l$, comparando los coeficientes de λ^1 se obtiene

$$a_i^{(1)} (E_l^0 - E_i^0) = V_{il}, \quad (i \neq l) \quad (8)$$

(las $a_l^{(k)}$ pueden tomarse iguales a cero). (Cuando el nivel de energía E_l^0 es degenerado, la consistencia de la Ec. (8) requiere que se diagonalice la matriz (V_{il}) restringida al subespacio de estados con energía E_l^0 .) Los coeficientes de las siguientes potencias de λ pueden determinarse de una manera análoga, pero su cálculo se vuelve muy laborioso. Es importante señalar, sin embargo, que al sustituir (7) en (5), usando (8), resulta

$$\begin{aligned} E &= E_l^0 + \lambda V_{ll} + \lambda^2 \sum_{i \neq l} \left\{ |a_i^{(1)}|^2 (E_i^0 - E_l^0) + a_i^{(1)} V_{li} + a_i^{(1)*} V_{il} \right\} \\ &+ \lambda^3 \left\{ \sum_{i,j \neq l} a_i^{(1)*} a_j^{(1)} V_{ij} - V_{ll} \sum_{i \neq l} |a_i^{(1)}|^2 \right\} + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
&= E_l^0 + \lambda V_{ll} + \lambda^2 \sum_{i \neq l} \frac{V_{li} V_{il}}{E_l^0 - E_i^0} \\
&\quad + \lambda^3 \left\{ \sum_{i, j \neq l} \frac{V_{lj} V_{ji} V_{il}}{(E_l^0 - E_j^0)(E_l^0 - E_i^0)} - \sum_{i, j \neq l} \frac{V_{il} V_{ll} V_{li}}{(E_l^0 - E_i^0)^2} \right\} + \dots
\end{aligned}$$

Es decir, el cálculo de E correcto a tercer orden en la perturbación sólo requiere del conocimiento de ψ a primer orden. (Similarmente, la corrección de E a primer orden, λV_{ll} , sólo requiere del conocimiento de ψ a orden cero.)

Para problemas de dispersión en mecánica cuántica existe un método variacional aplicable para calcular corrimientos de fase y amplitudes de transición, el cual es similar al método para calcular niveles de energía, pero no se basa en la proposición dada arriba (véase, por ejemplo, las refs. [2, 3 y 5]).

3. El método variacional dependiente del tiempo

En el caso de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, el método variacional se basa en la proposición siguiente:

Sea H un operador hermítico que actúa sobre un espacio con producto interior $(\ , \)$ y sea D el conjunto de vectores dependientes del tiempo, $\psi(t)$, definidos en $[t_1, t_2]$, tales que $\psi(t_1) = \psi_1$, $\psi(t_2) = \psi_2$, con ψ_1 y ψ_2 fijos. Si la función

$$\begin{aligned}
I(\psi) \equiv \int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{1}{2} \left(\psi(t), i\hbar \frac{d\psi(t)}{dt} \right) \right. \\
\left. + \frac{1}{2} \left(i\hbar \frac{d\psi(t)}{dt}, \psi(t) \right) - (\psi(t), H\psi(t)) \right] dt,
\end{aligned} \tag{10}$$

definida en D , tiene un valor estacionario en $\psi_0(t)$, entonces $\psi_0(t)$ satisface la ecuación

$$i\hbar \frac{d\psi_0}{dt} = H\psi_0. \tag{11}$$

(El integrando en (10) es real debido a que H es hermitico.) (Usualmente, en la ecuación de Schrödinger aparece $\partial\psi/\partial t$ en lugar de $d\psi/dt$ debido a que, ordinariamente, la función de onda ψ se expresa como función de las coordenadas y del tiempo; en el presente caso la dependencia de ψ en las coordenadas no se está indicando explícitamente, considerando a ψ como un "vector de estado", independientemente de una representación específica. El uso de d/dt tiene el propósito de evitar confusiones en la notación más adelante.)

En efecto, suponiendo que I tiene un valor estacionario en ψ_0 , a primer orden en $\delta\psi$ se tiene,

$$\begin{aligned} 0 = \delta I &= I(\psi_0 + \delta\psi) - I(\psi_0) \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{1}{2} \left(\delta\psi, i\hbar \frac{d\psi_0}{dt} \right) + \frac{1}{2} \left(\psi_0, i\hbar \frac{d\delta\psi}{dt} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left(i\hbar \frac{d\delta\psi}{dt}, \psi_0 \right) + \frac{1}{2} \left(i\hbar \frac{d\psi_0}{dt}, \delta\psi \right) \right. \\ &\quad \left. - (\delta\psi, H\psi_0) - (\psi_0, H\delta\psi) \right] dt. \end{aligned}$$

Integrando por partes el segundo y el tercer término, usando que $\delta\psi(t_1) = 0 = \delta\psi(t_2)$, lo cual es consecuencia de exigir que tanto ψ_0 como $\psi_0 + \delta\psi$ pertenezcan a D , y debido a que $(\psi_0, H\delta\psi) = (H\psi_0, \delta\psi)$,

$$\delta I = \int_{t_1}^{t_2} \left[\left(\delta\psi, i\hbar \frac{d\psi_0}{dt} - H\psi_0 \right) + \left(i\hbar \frac{d\psi_0}{dt} - H\psi_0, \delta\psi \right) \right] dt = 0,$$

de donde sigue que $i\hbar d\psi_0/dt = H\psi_0$ (cf. Secc. 2). Puede notarse, sustituyendo (11) en (10), que $I(\psi_0) = 0$.

Si se integra por partes el segundo término en (10) se tiene

$$I(\psi) = \int_{t_1}^{t_2} \left[\left(\psi(t), i\hbar \frac{d\psi(t)}{dt} \right) - (\psi(t), H\psi(t)) \right] dt - i\hbar (\psi(t), \psi(t)) \Big|_{t_1}^{t_2}$$

Por consiguiente, dado que se exige que $\delta\psi$ se anule en t_1 y en t_2 , la condición $\delta I = 0$ equivale a $\delta I' = 0$, donde

$$I'(\psi) = \int_{t_1}^{t_2} \left[\left(\psi(t), i\hbar \frac{d\psi(t)}{dt} \right) - (\psi(t), H\psi(t)) \right] dt. \quad (12)$$

Así pues, las soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo están caracterizadas por la condición $\delta I = 0$ o $\delta I' = 0$; por tanto, una forma de obtener aproximaciones a dichas soluciones consiste en buscar soluciones de $\delta I = 0$ o de $\delta I' = 0$ con $\psi(t)$ dada por alguna expresión específica en términos de un conjunto de parámetros. En forma general, considerando una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger, dependiente de n parámetros, en este caso, dependientes del tiempo: $x^1(t), \dots, x^n(t)$, y, posiblemente, del tiempo en forma explícita: $\psi = \psi(x^1(t), \dots, x^n(t), t)$, la integral (10) o (12) se convierte en una función de la curva representada por $x^1(t), \dots, x^n(t)$.

En vista de que la función de prueba, ψ , puede depender de t explícitamente y a través de las x^i , se tiene

$$\left(\psi, i\hbar \frac{d\psi}{dt} \right) = \left(\psi, i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x^j} \right) \frac{dx^j}{dt} + \left(\psi, i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \right),$$

donde, al igual que en el resto de esta sección, hay suma implícita sobre cada par de índices repetidos; por lo tanto,

$$I' = \int_{t_1}^{t_2} \left(y_j \frac{dx^j}{dt} - E \right) dt = \int_{t_1}^{t_2} (y_j dx^j - E dt) \quad (13)$$

donde

$$y_j \equiv \left(\psi, i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x^j} \right) \quad (14)$$

y

$$E \equiv (\psi, H\psi) - \left(\psi, i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \right) \quad (15)$$

La integral en (13) es de la forma $\int (p_i dq^i - H dt)$, que aparece en la formulación hamiltoniana de la mecánica clásica (véase, por ejemplo, la ref. 1); sin embargo, en el caso presente las y_i no son independientes de las x^i , lo cual es evidente en (14).

De la expresión (13) se tiene, considerando que las x^i son reales,

$$\begin{aligned} \delta I' &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial y_j}{\partial x^i} \delta x^i \frac{dx^j}{dt} + y_j \frac{d\delta x^j}{dt} - \frac{\partial E}{\partial x^i} \delta x^i \right) dt = y_j \delta x^j \Big|_{t_1}^{t_2} \\ &+ \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial y_j}{\partial x^i} \delta x^i \frac{dx^j}{dt} - \frac{\partial y_j}{\partial x^i} \frac{dx^i}{dt} \delta x^j - \frac{\partial y_j}{\partial t} \delta x^j - \frac{\partial E}{\partial x^i} \delta x^i \right) dt \\ &= y_j \delta x^j \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left[\left(\frac{\partial y_j}{\partial x^i} - \frac{\partial y_i}{\partial x^j} \right) \frac{dx^j}{dt} - \frac{\partial E}{\partial x^i} - \frac{\partial y_i}{\partial t} \right] \delta x^i dt, \end{aligned}$$

por lo que, con $\delta x^j(t_1) = 0 = \delta x^j(t_2)$, de $\delta I' = 0$ se obtiene

$$\omega_{ij} \frac{dx^j}{dt} = \frac{\partial E}{\partial x^i} + \frac{\partial y_i}{\partial t}, \tag{16}$$

donde

$$\omega_{ij} \equiv \frac{\partial y_j}{\partial x^i} - \frac{\partial y_i}{\partial x^j}. \tag{17}$$

Si el determinante de la matrix (ω_{ij}) es distinto de cero, lo que equivale a que (ω_{ij}) tenga inversa, el sistema de ecuaciones (16) determina unívocamente el valor de dx^i/dt . De hecho, en tal caso, denotando por (σ^{ij}) la matriz inversa de (ω_{ij}) (es decir, $\sigma^{ij} \omega_{jk} = \delta_k^i$), de (16) se tiene

$$\frac{dx^j}{dt} = \sigma^{ji} \left(\frac{\partial E}{\partial x^i} + \frac{\partial y_i}{\partial t} \right). \tag{18}$$

En el caso en que la función de prueba no depende explícitamente de t , en lugar de (18), se tiene

$$\frac{dx^j}{dt} = \sigma^{ji} \frac{\partial E}{\partial x^i}, \tag{19}$$

con $E = (\psi, H\psi)$.

De la Ec. (17) se ve que (ω_{ij}) es antisimétrica,

$$\omega_{ij} = -\omega_{ji}, \quad (20)$$

y que satisface la condición

$$\frac{\partial \omega_{ij}}{\partial x^k} + \frac{\partial \omega_{ki}}{\partial x^j} + \frac{\partial \omega_{jk}}{\partial x^i} = 0. \quad (21)$$

Además, usando (14) y (17),

$$\begin{aligned} \omega_{jk} &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial x^j}, i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x^k} \right) - \left(\frac{\partial \psi}{\partial x^k}, i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x^j} \right) \\ &= 2 \operatorname{Re} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x^j}, i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x^k} \right) = 2\hbar \operatorname{Im} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x^k}, \frac{\partial \psi}{\partial x^j} \right). \end{aligned} \quad (22)$$

Si $\det(\omega_{ij}) \neq 0$ entonces, en cada "punto" (x^1, \dots, x^n) , todos los valores propios de (ω_{ij}) deben ser distintos de cero. Debido a que (ω_{ij}) es antisimétrica, sus valores propios son imaginarios o cero y debido a que (ω_{ij}) es real, el complejo conjugado de cada uno de sus valores propios también es un valor propio; por lo que, si ninguno de ellos es cero, debe haber un número par de valores propios. Por consiguiente, para que $\det(\omega_{ij})$ sea distinto de cero es necesario que n sea par (aunque no es suficiente).

Desde el punto de vista geométrico, para cada conjunto de valores de los parámetros x^1, \dots, x^n , el vector de estado $\psi(x^1, \dots, x^n)$ representa un punto en un espacio de Hilbert; de tal manera que al variar independientemente x^1, x^2, \dots, x^n por todos sus valores posibles, tal punto describe una superficie de dimensión n en el espacio de Hilbert (suponiendo que los parámetros x^1, \dots, x^n sean independientes). Los parámetros x^1, \dots, x^n forman un sistema (o carta) de coordenadas para dicha superficie. Esta carta de coordenadas hace de esta superficie una variedad diferenciable (las definiciones precisas pueden hallarse, por ejemplo, en las Refs. 6, 7, 8 y 9) y en el caso en que $\det(\omega_{ij}) \neq 0$ se dice que es una variedad simpléctica $((\omega_{ij}))$

o equivalentemente (σ^{ij}), define la estructura simpléctica si es no singular y se satisfacen (20) y (21)). El prototipo de una variedad simpléctica es el espacio fase asociado a un sistema en mecánica clásica, el cual siempre es de dimensión par.

Las derivadas parciales $\partial\psi/\partial x^k$ son vectores tangentes a la superficie (de manera análoga a como dx/dt es tangente a la curva $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$), por lo tanto, en vista de la Ec. (22), la superficie determinada por $\psi(x^i)$ es simpléctica si la parte imaginaria del producto interior restringida al espacio tangente a la superficie no es singular. Así, el que la superficie dada por $\psi(x^i)$ sea, o no, simpléctica no depende de la parametrización que se emplee sino sólo de la forma en que la superficie esté "sumergida" en el espacio de Hilbert. En particular, si la superficie en cuestión es un subespacio (complejo) entonces es simpléctica (claramente, su dimensión real es par).

Al igual que en un espacio fase, en cualquier variedad simpléctica se puede definir el paréntesis de Poisson: si f y g son funciones de x^1, \dots, x^n , por lo tanto, funciones cuyo dominio es la variedad simpléctica, entonces

$$\{f, g\} \equiv \sigma^{ij} \frac{\partial f}{\partial x^i} \frac{\partial g}{\partial x^j}. \tag{23}$$

Debido a las Ecs. (20) y (21), el paréntesis de Poisson (23) es antisimétrico y satisface la identidad de Jacobi, respectivamente. De la Ec. (23) es claro que $\sigma^{ij} = \{x^i, x^j\}$, por lo que

$$\{f, g\} = \{x^i, x^j\} \frac{\partial f}{\partial x^i} \frac{\partial g}{\partial x^j}. \tag{24}$$

La ecuación (19) puede expresarse en la forma

$$\frac{dx^j}{dt} = \{x^j, E\}. \tag{25}$$

Usando la regla de la cadena y las Ecs. (19) y (23), si f es una función de x^1, \dots, x^n que no depende explícitamente de t , entonces

$$\frac{df}{dt} = \{f, E\}, \tag{26}$$

lo que generaliza la expresión (25).

En una variedad simpléctica siempre existen (al menos localmente) "coordenadas canónicas", $q^1, \dots, q^m, p_1, \dots, p_m$, tales que

$$\{q^i, q^j\} = 0 = \{p_i, p_j\}, \quad \{q^i, p_j\} = \delta_j^i \quad (27)$$

lo cual se deduce del teorema de Darboux [6, 7, 8]. En términos de coordenadas canónicas, usando (24) y (27), se tiene

$$\{f, g\} = \frac{\partial f}{\partial q^i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q^i}, \quad (28)$$

(*cf.* Ref. 1).

Cuando el determinante de (ω_{ij}) es cero, los resultados anteriores son aplicables después de eliminar uno o varios parámetros de la función de prueba. Debido a (21) existen coordenadas (reales) en la superficie descrita por la función de prueba, respecto a las cuales la matrix (ω_{ij}) se diagonaliza en bloques 2×2 de la forma

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

y bloques 1×1 iguales a cero. Manteniendo constantes aquellas coordenadas que corresponden a los bloques 1×1 iguales a cero, la función de prueba depende de un número par de variables que describen una variedad simpléctica.

Si ψ , en lugar de depender de parámetros reales, depende de parámetros complejos, z^i , las expresiones anteriores se ven modificadas. Una forma simple de obtener las expresiones apropiadas para este caso es partir nuevamente de (12). Suponiendo que ψ es una función analítica de z^i (lo cual implica que $\partial\psi/\partial z^{i*} = 0$), la condición $\delta I' = 0$ lleva a

$$i\hbar \left(\frac{\partial\psi}{\partial z^j}, \frac{\partial\psi}{\partial z^k} \right) \frac{dz^k}{dt} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial z^j}, H\psi \right) - \left(\frac{\partial\psi}{\partial z^j}, i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \right) \quad (29)$$

(cf. (16)). A diferencia de (ω_{ij}) dada en la Ec. (17), la matriz

$$(\alpha_{ij}) \equiv \left(\left(\frac{\partial \psi}{\partial z^i}, \frac{\partial \psi}{\partial z^j} \right) \right) \quad (30)$$

no es antisimétrica sino hermítica. La evolución de la solución aproximada $\psi(z^i, t)$ está bien determinada si $\det(\alpha_{ij}) \neq 0$.

En este caso, la superficie determinada por la función de prueba tiene la estructura de una variedad compleja y debido a que la matriz (α_{ij}) satisface la condición

$$\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial z^k} - \frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial z^j} = 0 \quad (31)$$

(cf. (21)), cuando (α_{ij}) no es singular, esta variedad es Kähleriana [10]. Puede notarse además que

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial}{\partial z^{i*}} \frac{\partial}{\partial z^j} (\psi, \psi), \quad (32)$$

(cf., por ejemplo, la Ref. 11).

Nuevamente, las ecuaciones básicas del método de perturbaciones resultan fácilmente de las del método variacional. Con la notación de la Secc. 2, proponiendo

$$\psi(z^k, t) = \sum_k z^k e^{-i\omega_k t} \psi_k^0, \quad \omega_k \equiv E_k^0/\hbar, \quad (33)$$

(cf. (4)) se tiene $\alpha_{jk} = \delta_{jk}$, por lo que, usando (3) y (29) resulta

$$i\hbar \frac{dz^j}{dt} = \sum_k z^k e^{i(\omega_j - \omega_k)t} \lambda V_{jk}, \quad (34)$$

de donde se obtienen directamente las amplitudes de transición a primer orden en la perturbación (véase, por ejemplo, la Ref. 4).

Vale la pena señalar que en este caso las ecuaciones (34), derivadas de (29), son exactas y equivalen a la ecuación de Schrödinger; la aproximación se introduce al resolver estas ecuaciones mediante desarrollos similares a los dados en la Ec. (7).

Excepto por las complicaciones que aparecen al tratar con espacios de dimensión infinita, la discusión anterior muestra que la evolución exacta de un vector de estado está dada por las ecuaciones (16) o (29), si se emplea una función de prueba que pueda recorrer todo el espacio de los vectores de estado; es decir, si la superficie descrita por la función de prueba coincide con todo el espacio. La estructura simpléctica está definida entonces por la parte imaginaria del producto anterior (véase también la Ref. 12). Las ecuaciones (16) y (29) llevan a sistemas de ecuaciones similares a (34) lo cual, en general, no representa una mejora con respecto a la expresión usual de la ecuación de Schrödinger, desde el punto de vista computacional; sin embargo, revelan una estructura adicional implícita en la ecuación de Schrödinger.

4. Conclusiones

En el caso de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, al igual que en el caso independiente del tiempo, la aplicación del método variacional para hallar las soluciones aproximadas en un problema específico no es algo directo, debido a que es necesario proponer, de alguna manera, la forma general de la aproximación, sin que se tenga un criterio para saber qué tan buena puede ser ésta. Por otra parte, el método revela una estructura geométrica, presente en la misma ecuación de Schrödinger, la cual es común en muchas otras áreas de la física matemática.

Agradecimientos

El autor agradece al Mathematical Institute, University of Oxford, especialmente al Profesor R. Penrose, la hospitalidad brindada

así como a la Foreign and Commonwealth Office y al Sistema Nacional de Investigadores por su apoyo.

Referencias

1. H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1950).
2. A. Messiah, *Quantum Mechanics, Vol. II*, North-Holland, Amsterdam (1962).
3. B.L. Moiseiwitsch, *Variational Principles*, Interscience, London (1966).
4. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, London (1958).
5. Yu. N. Demkov, *Variational Principles in the Theory of Collisions*, Pergamon Press, Oxford (1963).
6. R. Abraham and J.E. Marsden, *Foundations of Mechanics*, 2nd. ed., Benjamin-Cummings, New York (1978).
7. Yvonne Choquet-Bruhat, Cécile Dewitt-Morette and Margaret Dillard-Bleick, *Analysis, Manifolds and Physics*, North-Holland, Amsterdam (1977).
8. C. Godbillon, *Géométrie Différentielle et Mécanique Analytique*, Hermann, Paris (1969).
9. G.F. Torres del Castillo, *Notas sobre variedades diferenciables*, monografía del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, México, D.F. (1981).
10. K. Kodaira, *Complex Manifolds and Deformation of Complex Structures*, Springer-Verlag, New York (1986).
11. E.J. Flaherty, *Hermitian and Kählerian Geometry in Relativity*, Lecture Notes in Physics No. 46, Springer-Verlag, Berlín (1976).
12. P.R. Chernoff and J.E. Marsden, *Properties of Infinite Dimensional Hamiltonian Systems*, Lecture Notes in Mathematics No. 425, Springer-Verlag, Berlín (1974).