

UNIVERSIDAD CENTROCCIDENTAL
“LISANDRO ALVARADO”

Decanato de Ciencias y Tecnología
Licenciatura en Ciencias Matemáticas



“FUNCIONES ORTOGONALES Y EL ÁTOMO DE
HIDRÓGENO”

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO PRESENTADO POR

BR. SHADAY GUERRERO

COMO REQUISITO FINAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO

EN CIENCIAS MATEMÁTICAS

ÁREA DE CONOCIMIENTO: ANÁLISIS FUNCIONAL - FÍSICA MATEMÁTICA.

TUTOR: R. OMAR RODRIGUEZ

CO-TUTOR: EBNER PINEDA

Barquisimeto, Venezuela. Julio de 2014

*Dedicado a mis padres, hermanos, a mi
Tavakita y amigos.*

AGRADECIMIENTOS

- A Yaweh Padre, por darme luz y aliento de vida cada día.
- A mis padres, por inculcarme el estudio como herramienta fundamental para la vida, y por darme la oportunidad de tenerlos.
- A mis hermanos por el apoyo incondicional de siempre, en especial a mi hermana Michel por prepararme esos desayunos para llegar con energía a la universidad.
- A la academia por ser mi hogar por mas de 6 años.
- A los grandes profesores que tuve durante este tiempo, haciendo mención especial al profesor Ebner Pineda por ser muy importante en mi formación, además por toda su ayuda prestada en la realización de este trabajo y a mi tutor el profesor Omar Rodríguez por su apoyo en la elaboración del mismo.
- A Evelyn, Karla, Andres, Celismar, Claudia, Liset y demás amistades que enriquecieron mi paso por la universidad.
- A mis compañeros de estudio, pues ayudaron a mi crecimiento, entre los que doy un agradecimiento especial a Harry, Genesis y Rafael Azuaje, por ser además de mis compañeros, grandes amigos.
- A los compañeros de AsoEM por esos buenos momentos, por su gran apoyo para hacer posible la asistencias a otras actividades academicas fuera de la universidad, y mostrarme otros puntos de vista y compartir ideas.
- A Rafael Chavez por ser la persona que siempre ayudo a superarme cada día, con esa competencia "sana" que exigía lo mejor de nosotros desde el primer semestre.
- A Diana por ser una persona única y especial en mi vida con su amor, consejos, apoyo y entendimiento.

RESUMEN

El siguiente trabajo de grado consiste en revisar y analizar los postulados y teoremas, que permiten entender rigurosamente a las autofunciones de un Operador Hilbert-Schmidt autoadjunto como bases en el espacio de Hilbert. Además como un ejemplo, se trata la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el átomo de Hidrógeno.

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Introducción	1
1. La ecuación de Schrödinger	4
1.1. Desarrollo de la ecuación de Schrödinger	4
1.2. Densidad de probabilidad	6
1.3. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	9
2. Operadores de Hilbert-Schmidt	12
3. Átomo de Hidrógeno	22
3.1. Separación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo . . .	26
3.2. Solución de las ecuaciones	27
3.2.1. Ecuaciones angulares	27
3.2.2. La ecuación radial	30
3.3. Números cuánticos y funciones propias	33
3.4. Densidad de probabilidad	34
Conclusiones	38
Apéndice	39
Bibliografía	45

INTRODUCCIÓN

Las partículas a nivel subatómico tienen un comportamiento onda corpuscular, es decir no hay diferencias fundamentales entre las partículas y las ondas; las partículas pueden comportarse como ondas y viceversa. Para describir este comportamiento se han propuesto varias teorías, entre las que destacan las propuestas por De Broglie, Bohr y Schrödinger.

Bohr presenta el primer modelo atómico que incluye la cuantización, explica como los electrones pueden tener orbitas estables alrededor del núcleo, a partir de ciertos postulados. Además el este modelo, incorpora ideas tomadas del efecto fotoeléctrico, el cual fue uno de los primeros efectos físicos que puso de manifiesto la dualidad onda-partícula. La luz se comporta como ondas pudiendo producir interferencias y difracción, pero intercambia energía de forma discreta en paquetes de energía.

Los postulados propuestos por Bohr son los siguientes: el primer postulado indica que el electrón esta moviéndose en una orbita circular alrededor del núcleo atómico sin irradiar energía. El segundo dice, que no toda órbita para el electrón está permitida, el electrón se puede encontrar tan solo en órbitas cuyo radio cumpla que el momento angular L del electrón sea un múltiplo entero de la constante de Planck \hbar . Y el tercero propone, que el electrón solo emite o absorbe energía en los saltos de una órbita permitida a otra. Estos postulados, indican una cuantización para los radios permitidos

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{kmZe^2},$$

donde m es la masa del electrón, n un entero, k la constante de Coulomb, y Z es el numero atómico que indica el numero de protones que tiene el átomo. Además, también se puede obtener la expresión para la energía correspondiente a cada valor de n

$$E_n = -\frac{k^2 m Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}.$$

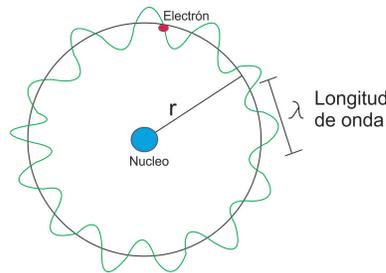
Sin embargo, dicho modelo tuvo como limitante, que no funciona para átomos con mas de un electrón.

De Broglie, afirma que toda la materia presenta características tanto ondulatorias como corpusculares comportándose de uno u otro modo, tomando como características corpusculares a la energía E y a la cantidad de movimiento p de la partícula, mientras

que en las características ondulatorias pueden estar la frecuencia ω y la longitud de onda λ . También propone que la relación entre estas magnitudes son

$$\lambda = h/p, \quad \nu = E/h.$$

Y utilizó esta representación de ondas de materia para dar interpretación a la regla de cuantización propuesta por Bohr para los átomos. Acorde a los postulados, el electrón tiene una longitud de onda λ , entonces el ciclo total alrededor del núcleo es $n\lambda$, por otro lado, la longitud de la circunferencia donde el electrón se traslada como partícula es $2\pi r$, y como el recorrido es el mismo entonces $n\lambda = 2\pi r$



Esta teoría fue contradictoria, ya que si una partícula era una onda se podía pensar que se dispersa por todo el espacio, lo que entra en conflicto con la definición de partícula como un objeto bien localizado.

En consecuencia, Schrödinger propone que la onda no es material sino una distribución de probabilidad Ψ dominada por la siguiente ecuación

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}.$$

Las soluciones a esta ecuación se conocen como funciones de onda. Además, la probabilidad de encontrar la partícula descrita por $\Psi(x, t)$ al tiempo t , entre x y dx ,

$$P(x, t)dx = \frac{\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx}{\int \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx}.$$

La finalidad de este trabajo de grado, es demostrar que las soluciones a la ecuación de Schrödinger forman una base ortonormal en el espacio de Hilbert. Dicho trabajo esta estructurado de la siguiente manera, en el capítulo 1 se obtiene la ecuación de Schrödinger y se discute el concepto de densidad de probabilidad. En el capítulo 2 se hace una breve revision de los espacios de Hilbert y los operadores compactos y

autoadjuntos en espacios de Hilbert, haciendo énfasis en los operadores de Hilbert-Schmidt autoadjuntos, con el fin de demostrar que las autofunciones asociados a este tipo de operadores forman una base del espacio de Hilbert. Y finalmente, en el capítulo 3 se estudia la solución a la ecuación de Schrodinger para el átomo de Hidrógeno, esto para ilustrar que las funciones de ondas correspondientes efectivamente forman un conjunto ortonormal.

CAPÍTULO 1

LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

1.1. Desarrollo de la ecuación de Schrödinger

Partiendo de los postulados de de Broglie que relacionan al momentum p y la energía E de una partícula con la longitud λ y la frecuencia de onda asociada ν

$$\lambda = h/p, \quad (1.1)$$

$$\nu = E/h, \quad (1.2)$$

donde

$$E = p^2/2m + V, \quad (1.3)$$

es posible deducir la ecuación de Schrödinger de la siguiente manera. Sea la dinámica de la función Ψ dada por una ecuación tal que satisface las siguientes condiciones:

1. Consistente con las ecuaciones (1.1), (1.2), (1.3).
2. Lineal, esto es, si existen dos soluciones $\Psi_1(x, t)$, $\Psi_2(x, t)$ de la ecuación, entonces la combinación lineal de estas, también es solución.

En general, la energía potencial es una función de x y t . Cuando $V(x, t) = V_0$ es una constante, el impulso de la partícula debe ser constante ya que $dp/dt = F$ y

$$F = -\frac{\partial V(x, t)}{\partial x} = -\frac{\partial V_0}{\partial x} = 0.$$

Es conveniente reescribir las ecuaciones (1.1), (1.2) en términos de $\kappa \equiv 2\pi/\lambda$ y $\omega \equiv 2\pi\nu$

$$p = \hbar\kappa, \quad E = \hbar\omega. \quad (1.4)$$

Sustituyendo en (1.3) se tiene que

$$\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m} + V_0 = \hbar\omega. \quad (1.5)$$

Ahora, asumiendo que la función de onda para una partícula libre viene dada por

$$\Psi = \cos(\kappa x - \omega t) + \gamma \sin(\kappa x - \omega t), \quad (1.6)$$

se sigue que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= \kappa \sin(\kappa x - \omega t) + \kappa \gamma \cos(\kappa x - \omega t), \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= -\kappa^2 \cos(\kappa x - \omega t) - \kappa^2 \gamma \sin(\kappa x - \omega t), \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \omega \sin(\kappa x - \omega t) - \omega \gamma \cos(\kappa x - \omega t). \end{aligned}$$

Nótese que al derivar dos veces respecto de x , aparece el factor de κ^2 . Al derivar una vez respecto a t , se obtiene el factor ω . Por lo tanto, dado que se quiere construir una ecuación que se reduzca a (1.5), lo anterior sugiere ensayar con la siguiente combinación

$$\alpha \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V_0 \Psi = \beta \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (1.7)$$

donde α y β son constantes a determinar.

Desarrollando la expresión previa con (1.6) se obtiene lo siguiente

$$[-\alpha \kappa^2 + V_0 + \beta \omega \gamma] \cos(\kappa x - \omega t) + [-\alpha \kappa^2 \gamma + V_0 \gamma - \beta \omega] \sin(\kappa x - \omega t) = 0.$$

Para que esta ecuación sea válida para todos los valores de x y t , se deben anular tanto los coeficientes del seno como del coseno, así,

$$-\alpha \kappa^2 + V_0 = -\beta \omega \gamma, \quad (1.8)$$

$$-\alpha \kappa^2 + V_0 = \frac{\beta}{\gamma} \omega. \quad (1.9)$$

Substrayendo estas ecuaciones, se encuentra que

$$\gamma = \pm i. \quad (1.10)$$

Y sustituyendo (1.10) en (1.8) se tiene

$$-\alpha \kappa^2 + V_0 = \mp i \beta \omega.$$

Comparando con la ecuación (1.5), se consigue

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{\hbar^2}{2m}, \\ \beta &= \pm i \hbar. \end{aligned}$$

Existen dos conjuntos de soluciones posibles que dependen del valor que se tome para γ . Escogiendo $\gamma = +i$ la ecuación diferencial (1.7) toma la siguiente forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V_0 \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (1.11)$$

Esta ecuación es consistente con los tres requisitos a priori, y se ha obtenido en el caso en que $V(x, t) = V_0$. Se establece como postulado que cuando el potencial $V(x, t)$ no es constante, la ecuación diferencial que controla la propagación de la función de onda, tiene la misma forma, y es conocida como la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}. \quad (1.12)$$

La función de onda Ψ admite una interpretación probabilística, como se vera a continuación.

1.2. Densidad de probabilidad

Existe una relación entre $\Psi(x, t)$ en un punto (x, t) y la densidad de probabilidad $P(x, t)$ de encontrar a la partícula en el entorno de (x, t) . Sin embargo, es obvio que no es posible igualar una cantidad compleja como $\Psi(x, t)$, con $P(x, t)$ que es una magnitud real.

Sean Ψ y Ψ^* , soluciones a la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (1.13)$$

y su complejo conjugado

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + V \Psi^* = -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}. \quad (1.14)$$

Multiplicando (1.13) por Ψ^*

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V \Psi \Psi^* = i\hbar \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (1.15)$$

y (1.14) por Ψ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + V \Psi^* \Psi = -i\hbar \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}. \quad (1.16)$$

Realizando la sustracción entre (1.15) y (1.16)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right) = i\hbar \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right),$$

y se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \Psi.$$

Al integrar ambos miembros entre x_1 y x_2 ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) dx = i\hbar \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \Psi dx,$$

resulta que

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right]_{x_1}^{x_2} = i\hbar \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \Psi dx. \quad (1.17)$$

Ahora bien, para una partícula libre la función de onda viene dada por (1.6), con $\gamma = i$, esto es

$$\Psi = e^{i(\kappa x - \omega t)} = \cos(\kappa x - \omega t) + \sin(\kappa x - \omega t), \quad \Psi^* = e^{-i(\kappa x - \omega t)}.$$

Al derivar respecto a x se tiene

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = i\kappa e^{i(\kappa x - \omega t)} = i\kappa \Psi, \quad \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} = -i\kappa e^{-i(\kappa x - \omega t)} = -i\kappa \Psi^*.$$

Sustituyendo en (1.17)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\kappa i \Psi^* \Psi + i\kappa \Psi \Psi^* \right]_{x_1}^{x_2} = i\hbar \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \Psi dx.$$

Por otro lado, de la ecuación (1.4) se tiene

$$\frac{\hbar\kappa}{m} = \frac{p}{m} = v,$$

donde v es la velocidad de la partícula. En consecuencia,

$$(v\Psi^*\Psi)_{x=x_1} - (v\Psi^*\Psi)_{x=x_2} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \Psi dx. \quad (1.18)$$

Al comparar esta ecuación con la ecuación de conservación en una dimensión en el caso de líquidos en movimiento

$$(v\rho)_{x=x_1} - (v\rho)_{x=x_2} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} \rho dx, \quad (1.19)$$

o también

$$(S)_{x=x_1} - (S)_{x=x_2} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} \rho dx,$$

donde ρ es la densidad de masa del líquido, v su velocidad y $v\rho = S$ es el flujo de masa del líquido, que es la masa que pasa por el punto x por unidad de tiempo, de manera que el miembro izquierdo de la ecuación es igual a la masa del líquido que pasa por unidad de tiempo a través de x_1 menos la masa del líquido que pasa por unidad de tiempo a través de x_2 . La integral, es la masa total de líquido contenida entre x_1 y x_2 , de manera que el miembro derecho es precisamente el cambio de masa por unidad de tiempo en esa región. Así, esta ecuación establece simplemente que en la región comprendida entre x_1 y x_2 , no se genera ni se destruye líquido: se conserva.

En conclusión, $\Psi^*\Psi$ es una densidad de alguna cantidad física. Y además, se tiene que la cantidad $\Psi^*\Psi$ es una función que siempre es real, lo cual es consistente al relacionarla con una función de probabilidad. La relación correcta entre $\Psi(x, t)$ y $P(x, t)$ fue propuesta en 1926 por Max Born:

Postulado. *Si al tiempo t , se efectúa una medida para ubicar la partícula descrita por la función de onda $\Psi(x, t)$, entonces la probabilidad $P(x, t)dx$ de que el valor de la coordenada se encuentre entre x y $x + dx$ es*

$$P(x, t)dx = \frac{\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx}{\int \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx}. \quad (1.20)$$

Es de resaltar que el Postulado de Born tendrá sentido si

$$\int \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx < \infty,$$

en otras palabras, toda función de onda Ψ debe ser de cuadrado integrable. Podemos suponer que la función de onda esta normalizada

$$\int |\Psi(x, t)|^2 dx = 1.$$

En el caso en que Ψ' es una solución no normalizada, es posible redefinirla como una función Ψ normalizada de la siguiente manera

$$\Psi = \frac{\Psi'}{\sqrt{\int \Psi'^*\Psi' dx}},$$

que también es solución de la ecuación de Schrödinger gracias a que la misma es lineal por construcción. Así, en cualquier caso, se puede escribir (1.20) como

$$P(x, t)dx = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx. \quad (1.21)$$

Lo anterior sugiere que, un conjunto de funciones que podrían ser solución a la ecuación de Schrödinger son aquellas funciones que formen una base en el espacio de Hilbert \mathcal{L}^2 , ya que están normalizadas.

1.3. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Una de las herramientas principales que se usará para obtener la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, es el método de separación de variables, el cual consiste en proponer soluciones como producto de funciones que dependan solo de una variable independiente, con el fin de reemplazar una ecuación diferencial en derivadas parciales por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias y con esto simplificar los cálculos.

En la ecuación (1.12), es posible aplicar este método si el potencial no depende del tiempo $V(x, t) = V(x)$. Proponiendo la solución $\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t)$ en la ecuación (1.12), se tiene

$$-\varphi(t)\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) = i\hbar\psi(x)\frac{d\varphi(t)}{dt},$$

donde se ha cambiado la notación de derivadas parciales por derivadas ordinarias.

Dividiendo ambos lados por $\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t)$

$$\frac{1}{\psi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\right] = i\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt}. \quad (1.22)$$

Nótese que el lado derecho de (3.6), no depende de x mientras que el izquierdo no depende de t . En consecuencia, su valor común no puede depender de x o t , es decir, el valor común debe ser una constante que llamaremos G , así se obtiene

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\right] = G\psi(x), \quad (1.23)$$

y

$$i\hbar\frac{d\varphi(t)}{dt} = G\varphi(t). \quad (1.24)$$

Las soluciones a la ecuación (1.24) son del tipo

$$\varphi(t) = e^{\alpha t}. \quad (1.25)$$

Sustituyendo (1.25) en la ecuación (1.24) se consigue

$$\alpha = -\frac{iG}{\hbar}.$$

Luego, la solución a la ecuación (1.25)

$$\varphi(t) = e^{-\frac{iG}{\hbar}t}, \quad (1.26)$$

es una exponencial compleja que puede ser escrita como

$$\varphi(t) = \cos \frac{G}{\hbar}t - i \sin \frac{G}{\hbar}t,$$

o también,

$$\varphi(t) = \cos 2\pi \frac{G}{h}t - i \sin 2\pi \frac{G}{h}t,$$

donde $(2\pi G)/h$ tiene dimensiones de inversa de tiempo, para que el argumento del seno y coseno sea adimensional. Por otro lado, dicho argumento puede escribirse como ωt , donde $\omega = 2\pi\nu$, así, $\varphi(t)$ es una función oscilatoria en el tiempo con $\nu = G/h$. Pero, acorde con los postulados de de Broglie (1.2) la frecuencia debe ser dada por $\nu = E/h$. Comparando estas expresiones, se deduce, que la constante de separación debe ser igual a la energía total, es decir

$$G = E. \quad (1.27)$$

Finalmente, se obtiene que

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}, \quad (1.28)$$

donde $\psi(x)$ es solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (1.29)$$

Nótese que (1.29) puede ser reescrita en términos de un operador diferencial

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (1.30)$$

quedando de la siguiente manera

$$H\psi(x) = E\psi(x), \quad (1.31)$$

que plantea un problema de autovalores, donde ψ son las autofunciones.

Observación 1.1. Para que la solución sea aceptable físicamente, las autofunciones $\psi(x)$ y sus derivadas $d\psi/dx$ deben ser todas finitas, unievaluadas y continuas.

Esto es, si $\psi(x)$ no fuera finita, tendríamos que $\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$ tampoco lo sería, y por ende $P(x, t)$ no tendría valores finitos para todos los valores de x , la cual no es posible pues $P(x, t)$ esta acotada entre 0 y 1, por definición de probabilidad.

En el próximo capítulo se muestra que las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, forman una base en el espacio de Hilbert \mathcal{L}^2 , pues el operador H esta asociado a un operador G el cual es compacto y autoadjunto en \mathcal{L}^2 .

CAPÍTULO 2

OPERADORES DE HILBERT-SCHMIDT

A lo largo de este capítulo, se darán una serie de definiciones y se mostrarán algunos resultados fundamentales de la teoría del análisis funcional relacionada con la teoría de operadores lineales sobre espacios de Hilbert, haciendo énfasis en los operadores de Hilbert-Schmidt sobre \mathcal{L}^2 .

En primer lugar se darán las definiciones y observaciones necesarias para establecer el espacio donde se definirán los operadores compactos que son de interés

Definición 2.1. Sea X un espacio vectorial sobre el campo \mathbb{K} . Una **norma** en X es una función $\|\cdot\| : X \rightarrow \mathbb{R}^+$ que satisface las siguientes propiedades

- $\|x\| = 0 \Leftrightarrow x = 0$,
- $\|\alpha x\| = |\alpha|\|x\|$, $\forall x \in X, \forall \alpha \in \mathbb{K}$,
- $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|$, $\forall x, y \in X$.

Si $\|\cdot\|$ es una norma en X , diremos que $(X, \|\cdot\|)$ es un **espacio normado**.

Observación 2.1. Sea $(X, \|\cdot\|)$ un espacio normado, la función $d : X \times X \rightarrow \mathbb{R}^+$ dada por

$$d(x, y) = \|x - y\|,$$

es una métrica en X , llamada la métrica inducida por la norma.

Definición 2.2. Sea X un espacio vectorial sobre \mathbb{K} . Un **producto interno** en X es una función $\langle \cdot, \cdot \rangle : X \times X \rightarrow \mathbb{K}$ que cumple las siguientes propiedades

- (i) $\langle x + y, z \rangle = \langle x, z \rangle + \langle y, z \rangle$, $x, y, z \in X$,
- (ii) $\langle \alpha x, y \rangle = \alpha \langle x, y \rangle$, $x, y \in X, \alpha \in \mathbb{K}$,

(iii) $\langle x, y \rangle = \overline{\langle y, x \rangle}$, $x, y \in X$,

(iv) $x \neq 0 \Rightarrow \langle x, x \rangle > 0$.

El par $(X, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ es un **espacio con producto interno**.

Dos vectores $x, y \in X$, $x \neq y$ son **ortogonales** si $\langle x, y \rangle = 0$, denotado $x \perp y$.

Observación 2.2. Si $(X, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ es un espacio con producto interno, entonces la función $\|\cdot\| : X \rightarrow \mathbb{R}^+$ dada por

$$\|x\| = \sqrt{\langle x, x \rangle},$$

es una norma en X , la llamaremos norma inducida por el producto interno.

Definición 2.3. Un espacio normado $(X, \|\cdot\|)$ es un **espacio de Banach** si es completo con la métrica inducida por la norma.

Definición 2.4. Un espacio con producto interno $(X, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ es un **espacio de Hilbert**, si es de Banach con la norma inducida por el producto interno.

Los espacios de Hilbert gozan de las siguientes propiedades

Definición 2.5. Una sucesión (x_n) en un espacio normado $(X, \|\cdot\|)$, es **fuertemente convergente** a x en X si $\|x_n - x\| \rightarrow 0$, $n \rightarrow \infty$.

Definición 2.6. Una sucesión (x_n) en un espacio con producto interno X , es **débilmente convergente** a x en X , denotado por $x_n \xrightarrow{\omega} x$, si $\langle x_n, y \rangle \rightarrow \langle x, y \rangle$, $n \rightarrow \infty$, para cada $y \in X$.

Definición 2.7. Sea S una familia de vectores no nulos en un espacio con producto interno X , diremos que S es un **sistema ortogonal** si $x \perp y$ para cualquier par de elementos distintos, $x, y \in S$. Si además, $\|x\| = 1$ para todo $x \in S$, entonces S es un **sistema ortonormal**.

Definición 2.8. Diremos que (x_n) es un **sucesión ortogonal** (ortonormal) si $\{x_n : n \in \mathbb{N}\}$ es un sistema ortogonal (ortonormal).

Definición 2.9. Un subconjunto ortogonal (ortonormal) se dice que es **maximal** si, y solo si, no es subconjunto propio de otro conjunto ortogonal (ortonormal).

Teorema 2.1. *Sea G un subconjunto ortonormal maximal en un espacio de Hilbert H . Entonces se tiene que para cada x en H , existe un subconjunto numerable $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$ en G tal que*

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} \langle x, u_n \rangle u_n.$$

Demostración: Ver referencia [4]

Los operadores de interés en este trabajo están definidos sobre espacios de Hilbert, y se definirán a continuación.

Definición 2.10. Sea T un operador en un espacio de Hilbert H diremos que T es un **operador compacto** (o completamente continuo), si para cada sucesión acotada (x_n) en H , la sucesión (Tx_n) contiene una subsucesión convergente.

Definición 2.11. Sea T un operador acotado sobre un espacio de Hilbert H , el operador $T^* : H \rightarrow H$ definido por

$$\langle Tx, y \rangle = \langle x, T^*y \rangle, \quad \forall x, y \in H,$$

es el **operador adjunto** de T .

Definición 2.12. Sea T un operador sobre un espacio de Hilbert H . Si $T^* = T$, diremos que T es un **operador autoadjunto**.

Definición 2.13. Una sucesión ortonormal (x_n) en un espacio con producto interno E es Completa, si para cada $x \in E$ se tiene que $x = \sum_{n=1}^{\infty} \langle x, x_n \rangle x_n$.

Definición 2.14. Un espacio de Hilbert es Separable, si contiene una sucesión ortonormal completa.

En lo que sigue consideraremos solo espacios de Hilbert Separables.

Los siguientes teoremas proporcionan algunas propiedades de los operadores compactos autoadjuntos y las demostraciones se pueden ver en el apéndice.

Teorema 2.2. *Sea T un operador autoadjunto en un espacio Hilbert. Entonces*

$$\|T\| = \sup_{\|x\|=1} |\langle Tx, x \rangle|.$$

Demostración: Ver teorema 3.5 del apéndice.

Teorema 2.3. *Si T es un operador compacto y autoadjunto en un espacio Hilbert H , entonces al menos uno de los números $\|T\|$ ó $-\|T\|$ es autovalor de T .*

Demostración: Ver teorema 3.6 del apéndice.

Teorema 2.4. *El conjunto de los autovalores λ_n distintos de cero de un operador compacto autoadjunto satisface que $\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = 0$.*

Demostración: Ver teorema 3.7 del apéndice.

Ahora, se puede garantizar que los autovectores de los operadores compactos autoadjuntos permiten caracterizar el espacio de Hilbert via el siguiente teorema.

Teorema 2.5. *Para cada operador T compacto autoadjunto en un espacio de Hilbert H infinito dimensional existe un sistema ortonormal de autovectores (u_n) correspondientes a autovalores no nulos (λ_n) , tal que cada elemento $x \in H$ tiene una única representación de la forma*

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n u_n + v,$$

donde $\alpha_n \in \mathbb{C}$ y $v \in N(T)$.

Demostración:

Sea T un operador compacto, autoadjunto en un espacio de Hilbert H infinito dimensional. Si $T \equiv 0$ el resultado es inmediato, suponiendo que $T \neq 0$, por teorema 2.2, se tiene que $\|T\| = \sup_{\|x\|=1} |\langle Tx, x \rangle|$, y por teorema 2.3 se tiene que $\|T\|$ o $-\|T\|$ es autovalor, así existe un $\lambda_1 \neq 0$ autovalor de T , $\lambda_1 \in \mathbb{R}$ tal que

$$|\lambda_1| = \sup_{\|x\|=1} |\langle Tx, x \rangle|.$$

Sea $u_1 = \frac{w_1}{\|w_1\|}$, donde w_1 es un autovector asociado a λ_1 ($Tw_1 = \lambda_1 w_1$). Definimos el conjunto

$$Q_1 = \{x \in H : x \perp u_1\},$$

entonces Q_1 es el Complemento Ortogonal de $\{u_1\}$, y además Q_1 es un subespacio cerrado de H . Sea $x \in Q_1$, entonces

$$\begin{aligned}\langle Tx, u_1 \rangle &= \langle x, Tu_1 \rangle \quad T \text{ es autoadjunto,} \\ &= \langle x, \lambda_1 u_1 \rangle \\ &= \lambda_1 \langle x, u_1 \rangle \\ &= \lambda_1 0 \\ &= 0.\end{aligned}$$

Por lo tanto, $Tx \in Q_1, \forall x \in Q_1$.

Esto es, $T_1 = T|_{Q_1}: Q_1 \rightarrow Q_1$, es una transformación lineal del espacio de Hilbert Q_1 en sí mismo. Aplicando nuevamente el teorema 2.2 y teorema 2.3, pero a T_1 , existe un $\lambda_2 \neq 0$ autovalor de T_1 , $\lambda_2 \in \mathbb{R}$ tal que

$$|\lambda_2| = \sup_{\|x\|=1} \{|\langle T_1 x, x \rangle|, x \in Q_1\}.$$

Ahora, sea $u_2 = \frac{w_2}{\|w_2\|}$, donde w_2 un autovector asociado a el autovalor λ_2 ($T_1 w_2 = \lambda_2 w_2$). Definimos el conjunto

$$Q_2 = \{x \in Q_1 : x \perp u_2\}.$$

Además $u_1 \perp u_2$ ya que son autovectores asociados a autovalores distintos del operador T y este es autoadjunto.

Procediendo de esta manera, se obtienen $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n\}$ autovalores reales distintos no nulos y autovectores $\{u_1, u_2, \dots, u_n\}$ unitarios, que por estar asociados a autovalores distintos son ortogonales. En general, para

$$Q_n = \{x \in Q_{n-1} : x \perp u_n\},$$

tenemos que

$$\begin{aligned}x \in Q_n \Rightarrow \langle Tx, u_n \rangle &= \langle x, Tu_n \rangle, \quad T \text{ es autoadjunto,} \\ &= \langle x, \lambda_n u_n \rangle \\ &= \lambda_n \langle x, u_n \rangle \\ &= \lambda_n 0 \\ &= 0.\end{aligned}$$

Por lo tanto, $Tx \in Q_n, \forall x \in Q_n$. Así se puede seleccionar $\lambda_{n+1} \in \mathbb{R}$, no nulo tal que

$$|\lambda_{n+1}| = \sup_{\|x\|=1} \{|\langle Tx, x \rangle|, x \in Q_n\}. \quad (2.1)$$

Suponiendo que existe un $k \in \mathbb{N}$ tal que

$$\langle Tx, x \rangle = 0, \forall x \in Q_k. \quad (2.2)$$

Se tiene que $\|T_k\| = 0$, esto implica que $T_k \equiv 0$ ($T \equiv 0$, en Q_k), así, se obtiene un número finito de autovectores $\{u_1, u_2, \dots, u_k\}$ unitarios de T . Además, $Q_k \subset N(T)$.

Ahora, por la descomposición ortogonal se tiene que $H = Q_k \oplus Q_k^\perp$ y así basta con demostrar que $W = Q_k^\perp$, donde $W = Cl\{u_1, u_2, \dots, u_k\}$, para ver a los elementos de H como una combinación lineal de autovectores de T mas uno del núcleo. En efecto, dado $m \in \{1, 2, \dots, k\}$, se quiere ver que $u_m \in Q_k^\perp$.

Sea $y \in Q_k$, entonces $y \in Q_m$, ya que $Q_k \subset Q_{k-1} \subset \dots \subset Q_m \subset \dots \subset Q_1$. Además de la definición de Q_m , se tiene $\langle z, u_m \rangle = 0, \forall z \in Q_m$. Así

$$\begin{aligned} \langle y, u_m \rangle &= 0, \forall y \in Q_k \\ \Rightarrow u_m &\in Q_k^\perp, \forall m \in \{1, 2, \dots, k\}. \end{aligned}$$

Como Q_k^\perp es un subespacio cerrado de H , se tiene que

$$W \subset Q_k^\perp. \quad (2.3)$$

Para probar que $Q_k^\perp \subset W$, se probará en primer lugar que $W^\perp \subset (Q_k^\perp)^\perp = Q_k$.

$$\begin{aligned} x \in W^\perp &\Rightarrow x \in H \wedge \langle x, y \rangle = 0, \forall y \in W \\ &\Rightarrow x \in H \wedge \langle x, u_m \rangle = 0, \forall m \in \{1, 2, \dots, k\} \\ &\Rightarrow x \in H \wedge \langle x, u_1 \rangle = 0 \\ &\Rightarrow x \in Q_1 \wedge \langle x, u_2 \rangle = 0 \\ &\Rightarrow x \in Q_2 \wedge \langle x, u_3 \rangle = 0 \\ &\quad \vdots \\ &\Rightarrow x \in Q_k \end{aligned}$$

Así se tiene que, $W^\perp \subset Q_k$ y en consecuencia,

$$Q_k^\perp \subset W. \quad (2.4)$$

De (2.3) y (2.4), se tiene que $Q_k^\perp = W$, y como $H = Q_k^\perp \oplus Q_k$, entonces $H = W \oplus Q_k$. Luego, cada $x \in H$ se puede representar como

$$x = \sum_{n=1}^k \alpha_n u_n + v, \quad (2.5)$$

donde $v \in Q_k \subseteq N(T)$.

En el caso en que no exista $k \in \mathbb{N}$ que cumpla con (2.2), existe una sucesión de autovalores distintos no nulos (λ_n) y autovectores asociados (u_n) unitarios.

Sea S el subespacio cerrado generado por los vectores $u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$, esto es,

$$S = \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n u_n : \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n|^2 < \infty \right\}.$$

Por la descomposición ortogonal tenemos que $H = S \oplus S^\perp$, así para cada $x \in H$ se tiene que $x = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n u_n + v$, donde $v \in S^\perp$.

De igual forma que se demostró que $W^\perp \subset Q_k$, se puede demostrar que $S^\perp \subset Q_n$, para todo $n \in \mathbb{N}$.

Sea $v \in S^\perp, v \neq 0$, así

$$\begin{aligned} |\langle Tv, v \rangle| &= \frac{\|v\|^2}{\|v\|^2} |\langle Tv, v \rangle| \\ &= \|v\|^2 |\langle Tw, w \rangle|, \quad w = v/\|v\| \\ &\leq \|v\|^2 \sup_{\|x\|=1} \{|\langle Tx, x \rangle|\}, \quad x \in Q_n \\ &= \|v\|^2 |\lambda_{n+1}|, \end{aligned}$$

por teorema (2.4), $|\langle Tv, v \rangle| = 0, \forall v \in S^\perp$, entonces por teorema (2.2) $\|T\| = 0$, en S^\perp esto implica que $T = 0$ en S^\perp , así $Tv = 0, \forall v \in S^\perp$, por lo que $v \in N(T)$. ■

En particular son de interés para esta tesis los operadores Hilbert-Smith que están definidos sobre el espacio de Hilbert \mathcal{L}^2 definidos de la siguiente manera

Definición 2.15. Denotaremos por $\mathcal{L}^2[a, b]$ al espacio vectorial de todas las funciones reales f , definidas en el intervalo acotado $[a, b]$ cuadrado integrable, esto es,

$$\int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty,$$

y dotado del producto interno

$$\langle f, g \rangle = \int_a^b f(x)g(x)dx.$$

Observación 2.3. $\mathcal{L}^2[a, b]$ es un espacio de Hilbert.

Definición 2.16. Se define el operador integral $K : \mathcal{L}^2[a, b] \rightarrow L^2[a, b]$ por

$$Kf(x) = \int_a^b k(x, \xi)f(\xi)d\xi \quad , \quad a \leq x \leq b, \quad (2.6)$$

donde $k(x, \xi)$ es una función continua sobre $[a, b] \times [a, b]$. $k(x, \xi)$ es el **kernel del operador K**, y lo llamaremos kernel Hilbert-Schmidt y por lo tanto K es un **operador Hilbert-Schmidt**.

Teorema 2.6. *El operador integral Hilbert-Schmidt $K : \mathcal{L}^2[a, b] \rightarrow L^2[a, b]$ dada por*

$$Kf(x) = \int_a^b k(x, \xi)f(\xi)d\xi \quad , \quad a \leq x \leq b,$$

es un operador compacto.

Demostración: Ver teorema 3.2 del apéndice.

Teorema 2.7. *El operador integral Hilbert-Schmidt definido anteriormente, es un operador autoadjunto si se satisface que*

$$k(x, \xi) = k(\xi, x).$$

Demostración: Ver teorema 3.3 del apéndice.

El corolario siguiente es el tema central de este capítulo, pues con el demostraremos que las soluciones a la ecuación de Schrödinger forman base del espacio.

Corolario 2.1. *Sea K un operador Hilbert-Schmidt autoadjunto definido sobre el espacio de Hilbert $L^2(a, b)$, entonces las autofunciones de K correspondientes a autovalores no nulos forman una base ortogonal para $\mathcal{L}^2(a, b)$ si y solo si $\lambda = 0$ no es un autovalor de K .*

Demostración:

Sea $(f_\alpha)_{\alpha \in L}$ una base ortogonal para $\mathcal{L}^2(a, b)$, tal que

$$Kf_\alpha = \lambda_\alpha f_\alpha, \quad f_\alpha \neq 0, \quad \forall \alpha \in L.$$

Si 0 es autovalor de K , existe $f \in \mathcal{L}^2(a, b)$, $f \neq 0$, tal que $Kf = 0f = 0$. Como $(f_\alpha)_{\alpha \in L}$ es una base ortogonal, por la igualdad de Parseval 2.1, para f existe $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ tal que

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} \langle f, f_n \rangle f_n$$

de esto se tiene

$$\begin{aligned} 0 &= Kf \\ &= K\left(\sum_{n=1}^{\infty} \langle f, f_n \rangle f_n\right) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle f, f_n \rangle Kf_n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle f, f_n \rangle \lambda_n f_n, \end{aligned}$$

así, $0 = \langle f, f_n \rangle \lambda_n$, $\forall n \in \mathbb{N}$, entonces $f \equiv 0$, y esto es una contradicción ya que $f \neq 0$. Luego, no existe una función $f \in \mathcal{L}^2(a, b)$, $f \neq 0$, tal que $Kf = 0f = 0$, por lo que 0 no es autovalor de K .

Recíprocamente, si $\lambda = 0$ no es autovalor de K , se tiene que $N(K) = \{0\}$, en efecto, si $N(K) \neq \{0\}$, existe $f \in \mathcal{L}^2(a, b)$, $f \neq 0$, tal que $Kf = 0$, esto implica que 0 es autovalor de K , lo cual es una contradicción.

Por otro lado, del teorema 2.5 ((Hilbert-Schmidt), existe un sistema ortonormal de autofunciones (f_n) correspondientes a autovalores no nulos (λ_n) tal que cada elemento $f \in \mathcal{L}^2(a, b)$ tiene una única representación de la forma

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n f_n + g,$$

donde $\alpha_n \in \mathbb{R}$ y $g \in N(K)$. Pero como $N(K) = 0$ se tiene que $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ es una base ortonormal de $\mathcal{L}^2(a, b)$ formada por autofunciones asociadas a autovalores no nulos de K .



Ahora, ya se cuenta con las herramientas que permiten demostrar que los autovectores del operador diferencial de Schrödinger

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x),$$

forman una base de \mathcal{L}^2 .

Como se vio en el capítulo anterior la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, define un problema de autovalores

$$H\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.7)$$

En términos de la función de Green $g_0(x, \xi)$ definida por

$$Hg_0 = -\delta(x - \xi),$$

el problema (2.7) puede ser planteado como la ecuación integral

$$\psi(x) = -E \int g_0(x, \xi) \psi(\xi) d\xi,$$

donde el operador G es de la forma

$$G\psi = -\gamma\psi, \quad \gamma = E^{-1}. \quad (2.8)$$

Así, las autofunciones de (2.7) son autofunciones de G .

El operador integral G es un operador de Hilbert-Schmidt puesto que la función de Green es una función continua, y simétrica $g_0(\xi, x) = g_0(x, \xi)$. Por el teorema 2.7 se tiene que G es un operador Hilbert-Schmidt autoadjunto. Además como $E = 0$ no es autovalor de (2.7) implica que $\gamma \neq 0$ no es autovalor de (2.8). Así, por corolario 2.1, las autofunciones de G y por tanto las autofunciones de (2.7) forman una base ortogonal de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. En otras palabras, **las soluciones a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo forman una base del espacio de Hilbert \mathcal{L}^2 .**

CAPÍTULO 3

ÁTOMO DE HIDRÓGENO

En este capítulo, se mostrará mediante un ejemplo, que efectivamente, las soluciones a la ecuación de Schrödinger forman un conjunto ortonormal, como se indicó en el capítulo anterior. Para ello, se hace uso de la ecuación de Schrödinger en tres dimensiones.

La ecuación de Schrödinger para un sistema de N partículas cuyas posiciones están definidas por un conjunto de coordenadas rectangulares x, y, z , es generalizada de la siguiente manera

$$\sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (3.1)$$

donde

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2},$$

es el operador de Laplace en coordenadas rectangulares para la j -ésima partícula.

Ahora se considera un sistema en tres dimensiones formado por dos partículas ligadas, un núcleo y un electrón, que se mueven bajo la atracción mutua de una fuerza de Coulomb. El núcleo tiene una masa m_1 y una carga $+Ze$ (con $Z = 1$ para el hidrógeno neutro, $Z = 2$ para el helio ionizado una vez, entre otros), sea la masa del electrón m_2 y $-e$ su carga. La energía potencial (de Coulomb) del sistema es

$$V(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2) = -\frac{Ze^2}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}}, \quad (3.2)$$

donde \vec{r}_1, \vec{r}_2 ó (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) son el vector posición y las coordenadas de las partículas m_1 y m_2 respectivamente, acorde como se indica en la figura 3.1.

Sea la función de onda para un sistema de dos partículas

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t),$$

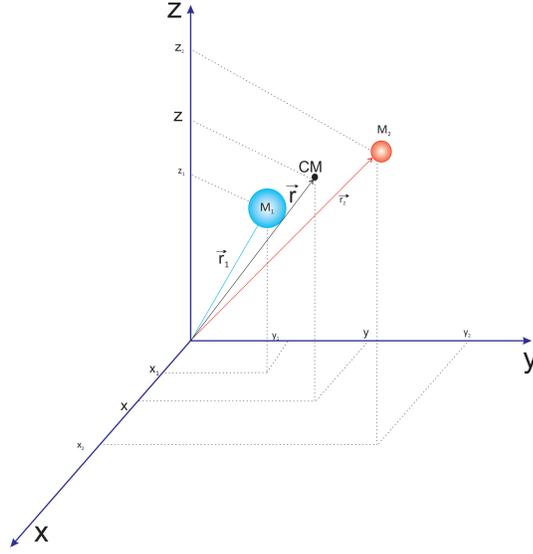


Figura 3.1: Sistema de dos partículas y el centro de masa respectivo

y la ecuación de Schrödinger para la función de onda Ψ es

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}.$$

Dado que el potencial no depende del tiempo, se puede aplicar el método de separación de variables de la misma manera que se realizó en el capítulo 1, y proponer la solución a la ecuación de Schrödinger de la forma

$$\Psi(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2, t) = \psi(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2)e^{iEt/\hbar},$$

donde la autofunción $\psi(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2)$ es solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}\right) + V(x_1, \dots, z_2)\psi = E\psi. \quad (3.3)$$

En general, se tiene que m_1 y m_2 interactúan bajo el potencial $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, razón por la cual el movimiento de ambas partículas es acelerado. Sin embargo, si $m_1 \gg m_2$ se puede considerar que la partícula m_1 está en reposo o se mueve con velocidad constante mientras que m_2 lo hace de forma acelerada, como se demostrará a continuación. Para

ello, se consideran las coordenadas del centro de masa

$$\begin{aligned}x &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}, \\y &= \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}, \\z &= \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2},\end{aligned}$$

y cuando se considera que $m_1 \gg m_2$, entonces se tiene que

$$\begin{aligned}x &\approx x_1, \\y &\approx y_1, \\z &\approx z_1.\end{aligned}$$

Esto es, cuando $m_1 \gg m_2$ el centro de masa esta sobre la masa m_1 ya que coinciden sus coordenadas, así la figura 3.1 queda como la figura 3.2, y la a ecuación de Schrödinger

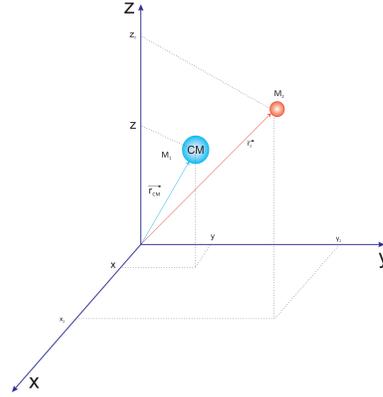


Figura 3.2: Sistema de dos partículas y el CM para $m_1 \gg m_2$

queda de la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} \right) + V(x_1, \dots, z_2) \psi = E \psi.$$

Ahora, como el sistema esta aislado (la única interacción presente es interna, entre las partículas), sobre CM no actúan fuerzas externas. En consecuencia, $V_{CM} = Constante$, por lo que es posible escoger al CM como el origen del sistema de coordenadas inercial. En dicho sistema se tiene que $x = y = z = 0$, así la función de onda es

$$\psi = \psi(0, 0, 0, x_2, y_2, z_2),$$

mientras que la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} \right) + V(r_2) \psi = E \psi, \quad (3.4)$$

y el sistema queda planteado de la siguiente manera

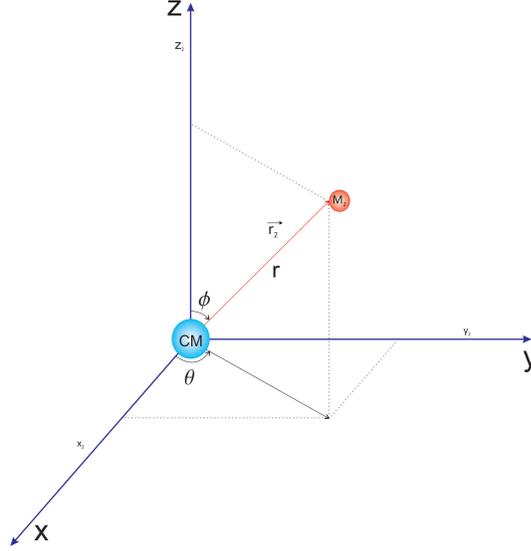


Figura 3.3:

Esto es un movimiento bajo una fuerza central. Dada la simetría del movimiento es conveniente describirlo en coordenadas esféricas, para ello se lleva la ecuación (3.4) a dichas coordenadas

$$\begin{aligned} x_2 &= r \sin \theta \cos \phi, \\ y_2 &= r \sin \theta \sin \phi, \\ z_2 &= r \cos \theta. \end{aligned}$$

El operador laplaciano en coordenadas esféricas es de la forma

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2},$$

y la energía potencial dependerá solo de la coordenada r

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Por lo que la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas es la siguiente

$$\frac{\hbar^2}{2m_2} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right\} + V(r) \psi = E \psi. \quad (3.5)$$

3.1. Separación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Hay que recordar que el potencial que se tiene es de Coulomb $V = -Ze^2/r$ y de hecho, siempre que el potencial V sea una función dependiente de la coordenada radial exclusivamente, es posible separar (3.5) en tres ecuaciones diferenciales ordinarias. Para esto se propone una solución de la forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\psi). \quad (3.6)$$

Reemplazando en (3.5) y dividiendo entre $-R\Theta\Phi\hbar^2/2m_2$,

$$\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta \Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta \Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2m_2}{\hbar^2} V(r) = -\frac{2m_2}{\hbar^2} E,$$

multiplicando por $r^2 \sin^2 \theta$

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2m_2}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)] = 0,$$

y despejando al término que depende de Φ

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2m_2}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)].$$

Como el lado izquierdo solo depende de Φ y el derecho solo de r , Θ , y además son iguales, entonces ambos deben ser una constante que se denota como $-m^2$. De esta manera, se obtienen las siguientes ecuaciones

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Phi, \quad (3.7)$$

$$-\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2m_2}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)] = -m^2,$$

agrupando los términos dependientes de r hacia un lado de la igualdad y los que dependen de θ en el otro

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_2}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right).$$

Nuevamente, como las variables r y θ son independientes, se tienen dos ecuaciones igualadas a una constante λ

$$\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \lambda,$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_2}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = \lambda,$$

escribiendo en una manera mas conveniente

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta = \lambda \Theta, \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_2}{\hbar^2} [E - V(r)] R = \lambda \frac{R}{r^2}. \quad (3.9)$$

Finalmente, se obtienen las ecuaciones (3.7), (3.8) y (3.9), que se les dará solución en la siguiente sección.

3.2. Solución de las ecuaciones

3.2.1. Ecuaciones angulares

Para la ecuación (3.7) se propone como solución a $\Phi(\phi) = e^{A\phi}$. Así se tiene $A = im$. Luego, la solución de (3.7) es

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}.$$

La función de onda Ψ es uniforme, en consecuencia la función $\Phi(\phi)$ también lo es. Se debe exigir que en los ángulos 0 y 2π la función Φ sea igual, por lo que

$$\begin{aligned} \Phi(0) &= \Phi(2\pi), \\ \Rightarrow 1 &= \cos m2\pi + i \sin m2\pi, \end{aligned}$$

lo cual es cierto cuando

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Entonces, el conjunto de funciones que son soluciones de (3.7) es

$$\{\Phi(\phi) = e^{im\phi}, m \in \mathbb{Z}\},$$

y además dado $m, m' \in \mathbb{Z}$ se tiene que

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'x} e^{imx} dx = 2\pi \delta_{m,m'},$$

esto es, las soluciones (3.7) cumplen con la condición de ortogonalidad. Además es claro que $1/\sqrt{2\pi}$ es la constante de normalización.

Para la ecuación (3.8) es conveniente cambiar la variable θ en ξ , donde

$$\xi = \cos \theta.$$

Realizando el cambio en (3.8) resulta

$$\frac{d}{d\xi} \left((1 - \xi^2) \frac{d\Theta(\xi)}{d\xi} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta(\xi) = 0. \quad (3.10)$$

Para conocer la forma de la constante λ , se hace $m = 0$, teniendo

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2\Theta(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\Theta(\xi)}{d\xi} + \lambda\Theta(\xi) = 0 \quad (3.11)$$

A esta ecuación se le garantiza solución en series de potencia para $\xi \in (-1, 1)$, ya que el primer termino se anula cuando $\xi = \pm 1$, así se propone como solución a

$$\Theta(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n, \quad (3.12)$$

y sus derivas

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\xi} &= \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \xi^{n-1}, \\ \frac{d^2\Theta}{d\xi^2} &= \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^{n-2}. \end{aligned}$$

Reemplazando (3.12) y sus derivadas en (3.11) se obtiene

$$\begin{aligned} 0 &= (1 - \xi^2) \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^{n-2} - 2\xi \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \xi^{n-1} + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi, \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^{n-2} - \xi^2 \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^{n-2} - 2\xi \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \xi^{n-1} + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi, \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^{n-2} - \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^n - 2 \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \xi^n + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi, \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) a_{n+2} \xi^n - \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^n - 2 \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \xi^n + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi, \\ &= 2a_2 + 6a_3 \sum_{n=2}^{\infty} (n+2)(n+1) a_{n+2} \xi^n - \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^n - 2a_1 \xi \\ &\quad - 2 \sum_{n=2}^{\infty} n a_n \xi^n + \lambda(a_0 + a_1 \xi) + \lambda \sum_{n=2}^{\infty} a_n \xi, \end{aligned}$$

lo que queda

$$2a_2 + 6a_3 - 2a_1\xi + \lambda(a_0 + a_1\xi) + \sum_{n=2}^{\infty} [(n+2)(n+1)a_{n+2} + (-n(n-1) - 2n + \lambda)a_n]\xi^n = 0,$$

haciendo $2a_2 + 6a_3 - 2a_1\xi = 0$, se tiene una serie de potencias $\sum c_k x^k = 0$, y de esto se deduce que los $c_k = 0$ para todo $k \geq 2$, lo que conduce a la siguiente relación de recurrencia

$$a_{n+2} = -\frac{n(n+1) - \lambda}{(n+2)(n+1)} a_n. \quad (3.13)$$

La serie (3.12) converge en $(-1, 1)$, para conseguir una solución con radio de convergencia infinito es necesario transformar la serie en un polinomio y esto se consigue si a partir de un cierto n , a_n se anula, y de la fórmula de recurrencia (3.13) se obtiene que esto solo se logra si

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.14)$$

Ahora, reemplazando (3.14) en (3.10) se tiene

$$\frac{d}{d\xi} \left((1 - \xi^2) \frac{d\Theta(\xi)}{d\xi} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta(\xi) = 0. \quad (3.15)$$

Cuando $m = 0$, la ecuación de Legendre, tiene como solución los polinomios de Legendre $P_l(\xi)$ de grado l

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l.$$

Cuando $m \neq 0$, (3.15) admite soluciones que son conocidas como funciones asociadas a Legendre $P_l^m(\xi)$ de grado l y de orden m definidas por

$$P_l^m(\xi) = (1 - \xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi),$$

para valores negativos de m , se tiene [5]

$$P_l^{-m}(\xi) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\xi).$$

Además, estos polinomios cumplen la siguiente condición de ortogonalidad [5]

$$\int_{-1}^1 P_{l_1}^m(\xi) P_{l_2}^m(\xi) d\xi = \frac{2}{2l_2 + 1} \cdot \frac{(l_2 + m)!}{(l_2 - m)!} \delta_{l_1 l_2}.$$

Así dado $P_l^m(\xi)$ la constante de normalización es

$$\sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{2(l+m)!}}.$$

Los $P_l^m(\xi)$ se anulan para $m > l$, por lo que se tiene que $|m| \leq l$.

El conjunto solución de la ecuación (3.15), se puede escribir como

$$\left\{ \Theta(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta), \quad |m| \leq l \right\}.$$

Por otro lado, se pueden expresar las soluciones angulares de manera combinada

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right)^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (3.16)$$

estas son conocidas como los armónicos esféricos y además

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^{m'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

3.2.2. La ecuación radial

Resulta oportuno sustituir (3.14) en la ecuación (3.9)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m_2}{\hbar^2} [E - V(r)] \right\} R = 0.$$

Esta ecuación se simplifica al hacer cambio de variable

$$U(r) = rR(r), \quad (3.17)$$

de manera que la ecuación para la función de onda radial queda

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_2 r^2} - \frac{e^2}{r} \right) U(r) = EU(r). \quad (3.18)$$

Por otro lado, las soluciones de (3.5) son funciones continuas y están acotadas para todo r, θ, ϕ , por lo que la función $U(r)$ también lo será. Las series de potencias no pueden ser aplicadas directamente en (3.18), pues existen puntos de singularidad. Pero, si pueden aplicarse indirectamente. Consideremos las soluciones asintóticas para (3.18),

$$r \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{r^2} \gg \frac{1}{r},$$

así la ecuación (3.18) obtiene la forma

$$\frac{d^2U(r)}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}U(r) = 0. \quad (3.19)$$

La solución general de (3.19) viene dada por

$$U(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l},$$

puesto que $l \geq 0$ y la condición $U(0) = 0$ exige que $B=0$.

Ahora si $r \rightarrow \infty$ se tiene que

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} &\rightarrow 0, \\ \frac{1}{r} &\rightarrow 0, \end{aligned}$$

luego, la ecuación (3.18) se reduce a

$$-\frac{d^2U(r)}{dr^2} + \frac{2m_2E}{\hbar^2}U(r) = 0. \quad (3.20)$$

La solución general de (3.20) se propone como

$$U(r) = Ae^{\sqrt{2m_2(-E)r/\hbar}} + Be^{-\sqrt{2m_2(-E)r/\hbar}}.$$

Para que $U(r)$ no diverga cuando $r \rightarrow \infty$, se escoge $A = 0$. En resumen, se tiene que

$$\begin{aligned} U(r) &\rightarrow r^{l+1} \quad \text{si } r \rightarrow 0, \\ U(r) &\rightarrow e^{-\gamma r} \quad \text{si } r \rightarrow \infty, \end{aligned}$$

donde $\gamma = \sqrt{2m_2(-E)}/\hbar$. Lo anterior sugiere que la solución para todo r debe tener la forma

$$U(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho}f(\rho), \quad (3.21)$$

donde se ha hecho el cambio de variable $\rho = 2\gamma r$. Sustituyendo (3.21) en (3.18) se obtiene la ecuación diferencial para $f(\rho)$

$$\frac{d^2f}{d\rho^2} + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - 1\right)\frac{df}{d\rho} + \left[\frac{V}{E} - \frac{2(l+1)}{\rho}\right]f = 0,$$

multiplicando por ρ

$$\rho \frac{d^2 f}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{df}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)] f = 0, \quad (3.22)$$

donde $\rho_0 = e^2 \gamma / E$.

Para resolver la ecuación (3.22) se ensaya un desarrollo en serie de la forma

$$f(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k \rho^k. \quad (3.23)$$

Ahora bien, al reemplazar (3.23) en (3.22) se obtiene la siguiente relación de recurrencia

$$b_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+l)(k+2l+1)} a_k \quad (3.24)$$

Una manera de garantizar que la función (3.21) no se haga infinita cuando ρ tiende a infinito, es truncar la serie (3.23) de forma que tenga un número finito N de términos, en cuyo caso, el factor $e^{-\rho}$ en (3.21) asegura que la función se haga cero cuando ρ tiende a infinito, así

$$f(\rho) = \sum_{k=0}^N b_k \rho^k,$$

de esta forma los coeficientes b_{N+1}, b_{N+2}, \dots deben ser cero. En particular, cuando $k = N$ en (3.24) se tiene

$$2(N+l+1) - \rho_0 = 0. \quad (3.25)$$

Definiendo el número cuántico n como

$$n = N + l + 1, \quad (3.26)$$

e identificando ρ_0 y (3.26) en (3.25) se obtiene los autovalores de la energía E_n están cuantizados por

$$E_n = -\frac{m_2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}, \quad (3.27)$$

donde se ha introducido el radio de Bohr

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_2 e^2}.$$

Ahora bien, las soluciones para la ecuación (3.22) son los polinomios asociados de Laguerre de grado $n+l$ dados por

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = (-1)^{2l+1} \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} L_{n+l}(\rho),$$

donde los polinomios de Laguerre de grado $n - l - 1$ son

$$L_{n+1}(\rho) = \frac{e^\rho}{n!} \frac{d^{n+1}}{d\rho^{n+1}} \rho^{n+1} e^{-\rho},$$

y dichos polinomios satisfacen la siguiente integral de normalización [5]

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l+2} [L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)]^2 = \frac{2n(n+1)!}{(n-l-1)!}.$$

Así las funciones radiales $R_{nl}(r)$ para el átomo de hidrógeno están dadas por la expresión

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right), \quad (3.28)$$

siendo $\gamma = 1/na_0$ y

$$N_{nl} = - \left(\frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}},$$

la constante de normalización para la función $R(r)$. Además se tiene que [5]

$$\int_0^\infty R_{nl}^* R_{n'l'} r^2 dr = \delta_{nn'}. \quad (3.29)$$

Luego las funciones radiales están normalizadas y son ortogonales.

3.3. Números cuánticos y funciones propias

De acuerdo a la ecuación (3.6), las funciones propias son

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi),$$

donde los números n , l , y m se denominan los números cuánticos, n es el principal y l el secundario. Los tres números cuánticos son necesarios para la identificar las funciones propias, ya que su forma matemática depende de los valores de cada uno de ellos. Estos surgen debido a que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo contiene tres variables independientes. Agrupando las condiciones que deben satisfacer los números cuánticos se tiene

$$\begin{aligned} |m| &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ l &= |m|, |m+1|, |m+2|, \dots \\ n &= l+1, l+2, l+3, \dots \end{aligned}$$

reescribiendo de una manera mas conveniente

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.30)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1, \quad (3.31)$$

$$m = -l, -l + 1, -l + 2, \dots, 0, \dots, l - 1, l. \quad (3.32)$$

Es de resaltar que la forma de las funciones propias depende de los números cuánticos n , m , y l , mientras que los valores propios dependen solo del número cuántico n (3.27). Ya que para un valor dado de n hay, en general, diferentes valores posibles para l y m , se presentaran situaciones en las que dos o mas funciones propias totalmente distintas estén degeneradas puesto que corresponden al mismo valor propio. De las ecuaciones anteriores podemos obtener que

1. Para cada valor de n existen n valores posibles para l .
2. Para cada valor de l existen $(2l + 1)$ valores posibles para m .
3. Para cada valor de n , existen un total de n^2 funciones propias degeneradas.

La expresión matemática para las funciones de onda de los estados ligados de un átomo es la siguiente

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi); \begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots, & ; \\ l = 0, 1, 2, \dots, n - 1, & ; \\ m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l, & . \end{cases} \quad (3.33)$$

$$R_{nl}(r) = - \left(\frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\gamma r), \quad (3.34)$$

$$Y_{lm} = (-1)^m \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right)^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (3.35)$$

3.4. Densidad de probabilidad

La mejor manera de interpretar las funciones propias es considerar la forma de la densidad de probabilidad $\psi_{n,l,m}^* \psi_{n,l,m} = R_{nl}^* \Theta_{lm}^* \Phi_m^* R_{nl} \Theta_{lm} \Phi_m$. Puesto que son funciones de tres variables, no es posible hacer la gráfica directamente. Sin embargo, se pueden entender adecuadamente al discutir separadamente su dependencia respecto a cada

variable. En particular, si se considera la dependencia de r en términos de la densidad radial de probabilidad $P_{nl}(r)$, dada por

$$\begin{aligned} P_{nl}(r) &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n,l,m}^* \psi_{n,l,m} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= r^2 R_{nl}^* R_{nl} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Theta_{lm}^* \Phi_m^* \Theta_{lm} \Phi_m \sin \theta dr d\theta d\phi, \end{aligned}$$

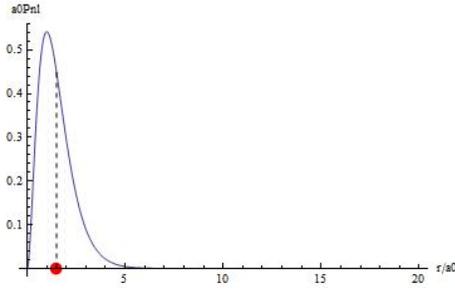
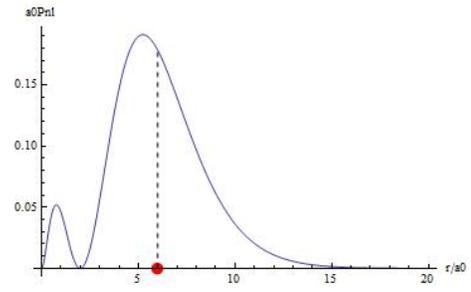
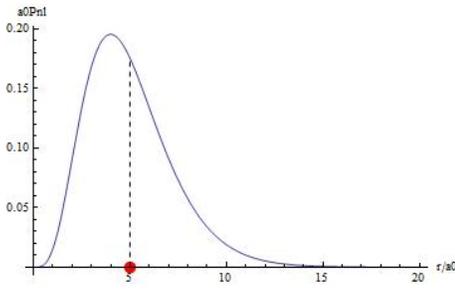
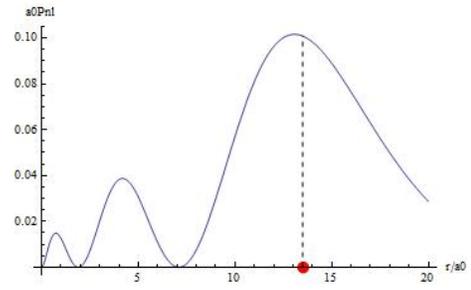
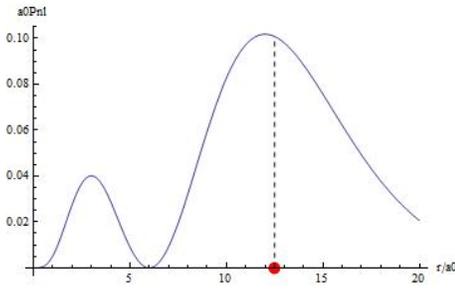
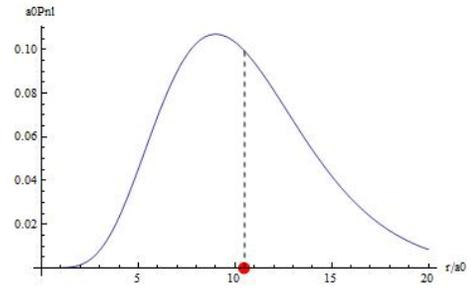
la integral sobre θ y ϕ es igual a la unidad, ya que cada una de las funciones R_{nl} , Θ_{lm} , y Φ_m están normalizadas por separado. De este modo

$$P_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^* R_{nl}. \quad (3.36)$$

Ahora bien, $\psi_{n,l,m}^* \psi_{n,l,m} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ es la probabilidad de encontrar el electrón en el elemento de volumen $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$. Puesto que $P_{nl}(r) dr$, se obtiene a partir de esta cantidad al integrar sobre todos los valores de θ y ϕ , $P_{nl}(r) dr$ será igual a la probabilidad de que la coordenada radial del electrón r este comprendida entre r y $r + dr$. En la figuras de 3.4 a 3.9 se observa que el valor de las densidad radial de probabilidad para cada estado propio es apreciable solo en un intervalo restringido del eje r . Cuando el electrón se encuentra en un estado propio, el valor de su coordenada se encuentra dentro de un intervalo razonablemente bien definido, o sea, que es bastante probable que el electrón se encuentre entre dos superficies esféricas centradas en el núcleo.

Estas gráficas también se pueden discutir en términos de la energía y de donde tiene mayor probabilidad de estar el electrón, lo cual es indicado por el o los máximos de las gráficas. Por ejemplo, en la figura 3.8 el electrón tiene posibilidad de estar en tres lugares pero mayor probabilidad de estar más en uno que en otros, más allá de esa región la probabilidad decae a cero, es decir, la partícula está confinada en un entorno del núcleo. Nótese también que ha medida que aumenta la energía, la partícula tiene más chance de estar más lejos del núcleo ya que con el aumento de la energía aparecen cada vez más picos de mayor probabilidad más alejados del origen.

Al estudiar estas figuras se puede inferir que el radio característico de estas superficies esta determinado fundamentalmente, por el número cuántico n , aunque existe una dependencia de l , que tendrá poca importancia. Esto se puede ver en una forma cuantitativa, calculando el valor esperado para la coordenada radial del electrón. El valor

Figura 3.4: P_{10} Figura 3.7: P_{20} Figura 3.5: P_{21} Figura 3.8: P_{30} Figura 3.6: P_{31} Figura 3.9: P_{32}

esperado se obtiene calculando la integral

$$\overline{r_{nl}} = \int_0^{\infty} r P_{nl}(r) dr = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_{n,l,m}^* r \psi_{n,l,m} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi,$$

es decir,

$$\overline{r_{nl}} = n^2 a_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}. \quad (3.37)$$

En la figuras de 3.4 a 3.9, se indican los valores $\overline{r_{nl}}$ mediante puntos rojos. Es notable que $\overline{r_{nl}}$ depende fundamentalmente de n ya que la dependencia respecto a l se atenúa por el factor $1/2$ y el factor $1/n^2$.

Todos los electrones que se encuentran en estados propios con el mismo valor de n tienen densidades radiales de probabilidad semejantes y, aproximadamente, el mismo valor esperado para la coordenada radial, independientemente de los valores de l o m . Se dice que los electrones se encuentran entre las misma dos superficies esféricas concéntricas con el núcleo.

Conclusiones

En este trabajo, se demostró que las autofunciones asociadas a autovalores no nulos, de operadores Hilbert-Schmidt autoadjuntos, forman una base del espacio de Hilbert \mathcal{L}^2 , usando el hecho de que los operadores integrales Hilbert-Schmidt en \mathcal{L}^2

$$Kf(x) = \int_a^b k(x, \xi)f(\xi)d\xi \quad , \quad a \leq x \leq b,$$

son operadores compactos. En consecuencia se pudo mostrar que las soluciones al problema de autovalores en \mathcal{L}^2

$$H\psi(x) = E\psi(x),$$

el cual es definido por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x),$$

forman una base del espacio \mathcal{L}^2 , ya que el operador G asociado a la función de Green,

$$G\psi = \int g_0(x, \xi)\psi(\xi)d\xi,$$

es un operador de Hilbert-Schmidt autoadjunto que no tiene al cero como autovalor.

Además, se mostró que las soluciones a la ecuación de Schrödinger para un átomo de hidrógeno, están dadas por funciones especiales conocidas como los armónicos esféricos y los polinomios de Laguerre y dichas funciones forman un conjunto ortonormal numerable, dicha enumeración esta dada por la cuantización de la energía

Apéndice

En esta sección, se demostrarán algunos teoremas utilizados en el trabajo.

Teorema 3.1. *Las sucesiones ortogonales son débilmente convergentes a 0.*

Demostración:

Sea X un espacio con producto interno, tomando (x_n) una sucesión ortonormal en X (sin pérdida de generalidad), entonces por la desigualdad de Bessel [4], se tiene que para cada $x \in X$

$$\sum_{k=1}^n |\langle x, x_k \rangle|^2 \leq \|x\|^2,$$

cuando $n \rightarrow \infty$,

$$\sum_{k=1}^{\infty} |\langle x, x_k \rangle|^2 \leq \|x\|^2,$$

así se tiene que la serie $\sum_{k=1}^{\infty} |\langle x, x_k \rangle|^2$ es convergente, entonces para cada $x \in X$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle x, x_n \rangle = 0 = \langle x, 0 \rangle.$$

■

Teorema 3.2. *El operador integral de Hilbert-Schmidt $K : \mathcal{L}^2[a, b] \rightarrow L^2[a, b]$ dado por*

$$Kf(x) = \int_a^b k(x, \xi) f(\xi) d\xi \quad , \quad a \leq x \leq b,$$

donde k es una función continua sobre $[a, b] \times [a, b]$ es un operador compacto.

Demostración:

Sea $(x_n) \in \mathcal{L}^2[a, b]$ una sucesión acotada, así existe $M > 0$ tal que $\|x_n\| \leq M$ para todo $n \in \mathbb{N}$.

Dado $n \in \mathbb{N}$ y $s \in [a, b]$

$$\begin{aligned} |Kx_n(s)| &= \left| \int_a^b k(s, t) x_n(t) dt \right| \\ &\leq \int_a^b |k(s, t) x_n(t)| dt \\ &\leq M \max k(s, t) (b - a), \end{aligned}$$

como k es una función continua sobre $[a, b] \times [a, b]$, entonces k es acotada. Así,

$$\|Kx_n\| \leq M', \quad \forall n \in \mathbb{N},$$

esto es, (Kx_n) es una sucesión uniformemente acotada. Además para cada $s_1, s_2 \in [a, b]$, aplicando la desigualdad de Hölder para $p = q = 2$, se tiene

$$\begin{aligned} |(Kx_n)(s_1) - (Kx_n)(s_2)| &\leq \int_a^b |k(s_1, t) - k(s_2, t)| |x_n(t)| dt \\ &\leq \sqrt{\int_a^b |k(s_1, t) - k(s_2, t)|^2 dt} \sqrt{\int_a^b |x_n(t)|^2 dt} \\ &\leq M(b-a) \max_{t \in [a, b]} |k(s_1, t) - k(s_2, t)|. \end{aligned}$$

Como k es uniformemente continua, la desigualdad anterior implica que, (Kx_n) es equicontinua. Por el teorema de Arzela-Ascoli, se tiene que (Tx_n) contiene una subsucesión uniformemente convergente sobre $[a, b]$ y portanto convergente en $\mathcal{L}^2[a, b]$. ■

Teorema 3.3. *El operador integral de Hilbert-Schmidt, es un operador autoadjunto, si k satisface que*

$$k(x, \xi) = k(\xi, x), \quad \forall x, \xi \in [a, b]$$

Demostración:

Sea K el operador integral de Hilbert-Schmidt definido sobre $\mathcal{L}^2[a, b]$ por

$$Kf(x) = \int_a^b k(x, \xi) f(\xi) d\xi, \quad a \leq x \leq b.$$

Sean $f, g \in \mathcal{L}^2[a, b]$, usando Fubini y la simetría de k tenemos que

$$\begin{aligned} \langle Kf, g \rangle &= \int_a^b Kf(x) g(x) dx \\ &= \int_a^b \left(\int_a^b k(x, \xi) f(\xi) d\xi \right) g(x) dx \\ &= \int_a^b f(\xi) \left(\int_a^b k(x, \xi) g(x) dx \right) d\xi \\ &= \int_a^b f(\xi) \left(\int_a^b k(\xi, x) g(x) dx \right) d\xi \\ &= \int_a^b f(\xi) Kg(\xi) d\xi \\ &= \langle f, Kg \rangle. \end{aligned}$$

Esto muestra que

$$K^*g = Kg, \quad \forall g \in \mathcal{L}^2[a, b],$$

Así, K es autoadjunto. ■

Teorema 3.4. *Un operador T en un espacio de Hilbert H , es compacto si y solo si, T asigna sucesiones débilmente convergentes en sucesiones fuertemente convergentes.*

Demostración: Ver referencia [3]

Teorema 3.5. *Sea T un Operador autoadjunto en un espacio de Hilbert H . Entonces*

$$\|T\| = \sup_{\|x\|=1} |\langle Tx, x \rangle|.$$

Demostración: Haciendo

$$M = \sup_{\|x\|=1} |\langle Tx, x \rangle|.$$

Si $\|x\| = 1$, entonces

$$\begin{aligned} |\langle Tx, x \rangle| &\leq \|Tx\| \|x\| \quad \text{Desigualdad de Cauchy – Schwartz} \\ &= \|Tx\| \\ &\leq \|T\| \|x\| \\ &= \|T\| \end{aligned}$$

Así, $\|T\|$ es una cota superior para $\{|\langle Tx, x \rangle|, \|x\| = 1\}$, entonces

$$M \leq \|T\|. \tag{3.38}$$

Por otro lado, para todo $x, z \in H$ se tiene que

$$\begin{aligned} \langle T(x+z), x+z \rangle - \langle T(x-z), x-z \rangle &= 2(\langle Tx, z \rangle + \langle Tz, x \rangle) \\ &= 2(\langle Tx, z \rangle + \langle z, Tx \rangle) \quad T \text{ es autoadjunto} \\ &= 2(\langle Tx, z \rangle + \overline{\langle Tx, z \rangle}) \\ &= 4\Re \langle Tx, z \rangle, \end{aligned}$$

así, para $z \notin \{x, -x\}$

$$\begin{aligned}
4\Re\langle Tx, z \rangle &\leq |4\Re\langle Tx, z \rangle| \\
&= |\langle T(x+z), x+z \rangle - \langle T(x-z), x-z \rangle| \\
&\leq |\langle T(x+z), x+z \rangle| + |\langle T(x-z), x-z \rangle| \\
&= \left| \frac{\|x+z\|^2}{\|x+z\|^2} \langle T(x+z), x+z \rangle \right| + \left| \frac{\|x-z\|^2}{\|x-z\|^2} \langle T(x-z), x-z \rangle \right| \\
&\leq \|x+z\|^2 M + \|x-z\|^2 M \\
&= 2M(\|x\|^2 + \|z\|^2),
\end{aligned}$$

luego

$$\Re\langle Tx, z \rangle \leq \frac{M}{2}(\|x\|^2 + \|z\|^2), \quad z \notin \{x, -x\} \quad (3.39)$$

Ahora, fijemos $x \in H$, $\|x\| = 1$ y $Tx \neq 0$, hagamos $z = \frac{Tx}{\|Tx\|}$ entonces

$$\begin{aligned}
\Re\langle Tx, z \rangle &= \Re\langle Tx, \frac{Tx}{\|Tx\|} \rangle \\
&= \frac{1}{\|Tx\|} \Re\langle Tx, Tx \rangle \\
&= \|Tx\|,
\end{aligned}$$

Si $z \in \{x, -x\}$

$$\begin{aligned}
\|Tx\| = \Re\langle Tx, z \rangle &\leq |\langle Tx, z \rangle| \\
&= |\langle Tx, x \rangle| \leq M
\end{aligned}$$

y si $z \notin \{x, -x\}$, por (3.38) se tiene que $\|Tx\| = \Re\langle Tx, z \rangle \leq \frac{M}{2}(\|x\|^2 + \|\frac{Tx}{\|Tx\|}\|^2) = M$.

Por lo que,

$$\|T\| \leq M. \quad (3.40)$$

Por lo tanto de (1) y (3) tenemos que $\|T\| = M$.

■

Teorema 3.6. *Si T es un operador Compacto, autoadjunto en un espacio de Hilbert H , entonces al menos uno de los números $\|T\|$ ó $-\|T\|$ es autovalor de T .*

Demostración:

Si $T \equiv 0$, dado $x \in H$, $x \neq 0$ entonces

$Tx = 0 = 0x \Rightarrow 0$ es autovalor de T y $\|T\| = 0$, luego $\|T\|$ es un autovalor de T .

Supongamos que $T \neq 0$, así tenemos que $\|T\| > 0$.

Por teorema 2.2 tenemos que $\|T\| = \sup_{\|x\|=1} |\langle Tx, x \rangle|$, por lo que existe $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$ con $\|x_n\| = 1$ tal que $(|\langle Tx_n, x_n \rangle|)_{n \in \mathbb{N}}$ converge a $\|T\|$. Así, $(\langle Tx_n, x_n \rangle)_{n \in \mathbb{N}}$ es acotada, y en consecuencia posee una subsucesión convergente a un valor $\lambda \in \mathbb{C}$, que además cumple que $|\lambda| = \|T\|$, y por tanto $\lambda \neq 0$.

Veamos que λ es un autovalor de T .

Si $\langle Tx_{n_k}, x_{n_k} \rangle \rightarrow \lambda$, dado $k \in \mathbb{N}$, tenemos que

$$\begin{aligned}
 \|T(x_{n_k}) - \lambda x_{n_k}\|^2 &= \langle T(x_{n_k}) - \lambda x_{n_k}, T(x_{n_k}) - \lambda x_{n_k} \rangle \\
 &= \|T(x_{n_k})\|^2 - 2\Re(\lambda \langle x_{n_k}, T(x_{n_k}) \rangle) + |\lambda|^2 \\
 &\leq \|T\|^2 - 2\Re(\lambda \langle x_{n_k}, T(x_{n_k}) \rangle) + |\lambda|^2 \\
 &= 2|\lambda|^2 - 2\Re(\overline{\lambda} \langle T(x_{n_k}), x_{n_k} \rangle) \\
 &= 2(\Re(|\lambda|^2) - \Re(\overline{\lambda} \langle T(x_{n_k}), x_{n_k} \rangle)) \\
 &= 2\Re(|\lambda|^2 - \overline{\lambda} \langle T(x_{n_k}), x_{n_k} \rangle) \\
 &= 2\Re(\overline{\lambda}(\lambda - \langle T(x_{n_k}), x_{n_k} \rangle))
 \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\|T(x_{n_k}) - \lambda x_{n_k}\|^2 \leq 2|\overline{\lambda}(\lambda - \langle T(x_{n_k}), x_{n_k} \rangle)|, \quad \forall k \in \mathbb{N},$$

Esto implica que

$$\lim_{k \rightarrow \infty} (T(x_{n_k}) - \lambda x_{n_k}) = 0.$$

Ahora como T es compacto, $(T(x_{n_k}))_{k \in \mathbb{N}}$ tiene una subsucesión, (que por comodidad la podemos denotar de la misma manera) que converge a un $z \in H$.

Así, $\lim_{k \rightarrow \infty} \lambda x_{n_k} = z$, haciendo $y = z/\lambda$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} x_{n_k} = y,$$

Por lo que, $y \neq 0$ y por continuidad de T

$$\begin{aligned} 0 &= \lim_{k \rightarrow \infty} (T(x_{n_k}) - \lambda x_{n_k}) \\ &= T(\lim_{k \rightarrow \infty} x_{n_k}) - \lambda \lim_{k \rightarrow \infty} x_{n_k} \\ &= Ty - \lambda y \end{aligned}$$

Esto implica que $Ty = \lambda y$. Por lo tanto, λ es autovalor de T , y como T es autoadjunto, $\lambda \in \mathbb{R}$. Además, $|\lambda| = \|T\|$, esto es $\lambda = \|T\|$ ó $-\|T\|$.

■

Teorema 3.7. *El conjunto de los autovalores (λ_n) distintos de cero de un operador compacto T autoadjunto, es tal que $\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = 0$.*

Demostración: Es claro que el conjunto de autovalores de T es numerable ya que el espacio es separable. Supongamos que T tiene un número infinito de autovalores distintos λ_n , $n \in \mathbb{N}$. Sea u_n un autovector correspondiente a λ_n tal que $\|u_n\| = 1$. Por el teorema (3.1), tenemos que (u_n) es una sucesión débilmente convergente a 0. Consecuentemente, por el Teorema (3.4) la sucesión (Tu_n) es fuertemente convergente a 0.

Ahora

$$|\lambda_n| = \|\lambda_n u_n\| = \|Tu_n\|$$

Así

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} |\lambda_n| &= \lim_{n \rightarrow \infty} \|Tu_n\| \\ &= 0 \end{aligned}$$

Esto implica que, $\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = 0$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Robert M. Eisberg. *Física Moderna*, Editorial Limusa Mexico , (1978)
- [2] Nelson Pantoja Vásquez. *Notas de Ecuaciones Diferenciales Parciales*,(Julio 2002)
- [3] Lokenath Debnath, Piotr Mikusinski *Introduction to Hilbert Spaces with Applications* (2005).
- [4] Finol Carlos E. y Liendo Ventura Echandía *Notas de Analisis Funcional* (2002).
- [5] George B. Arfken , Hans J. Weber *Mathematical Methods for Physicists* Sixth edition (2005).