



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

**METODO GENERAL Y RIGUROSO PARA
RESOLVER LA ECUACION DE SCHRÖDINGER
INDEPENDIENTE DEL TIEMPO**

TESIS QUE PRESENTA

MARCO ANTONIO NUÑEZ PERALTA

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE DOCTOR

JULIO DE 1995

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN LAS AREAS DE MECANICA
Y FISICA ESTADISTICA DEL DEPARTAMENTO DE FISICA
BAJO LA DIRECCION DE LOS DOCTORES LEOPOLDO
GARCIA COLIN SCHERER Y EDUARDO PIÑA GARZA

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVO A CABO EL DIA 11 DE
JULIO DE 1995 A LAS 12:30 HORAS EN LA UNIDAD
IZTAPALAPA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA.

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES
SINODALES

DR. LEOPOLDO GARCÍA COLIN SCHERER (PRESIDENTE)
DRA. JAQUELINE QUINTANA HINOJOSA (SECRETARIO)
DR. ELEUTERIO CASTAÑO TOSTADO (VOCAL)
DR. EDUARDO PIÑA GARZA (VOCAL)

DEDICO ESTE TRABAJO A MI MADRE Y HERMANO

MA. TRINIDAD NUÑEZ

Y

JORGE NÚÑEZ

Agradecimientos

Deseo hacer patente mi agradecimiento :

A los profesores Leopoldo García Colín S. y Eduardo Piña G. por su invaluable apoyo para la realización de este trabajo.

A los profesores Antoni Wawrzynczyk W., Jacqueline Quintana H. y Eleuterio Castaño T. por la revisión y sugerencias del trabajo de tesis.

A los profesores Ernesto Lacomba Z., Carlos Bunge, Eugenio Ley-Koo y Jose Luis del Rio por su orientación y consejos así como a Alfredo Nicolás, Elsa López y Elisa Gullaumin por su apoyo desinteresado.

Al CONACYT por el apoyo económico prestado para la realización del trabajo.

Finalmente, al profesor Gustavo Izquierdo B. por su invaluable apoyo durante el trabajo de investigación.

INDICE

0. *Introducción*

Capítulo 1. **Criterios para asegurar la confiabilidad de funciones de onda aproximadas y sus densidades**

- 1.1. Convergencia L_2 de funciones de onda
- 1.2. El ejemplo de Löwdin
- 1.3. La condición de acotamiento
- 1.4. Operadores relativamente acotados
- 1.5. Los operadores $S^{(k)}$
- 1.6. Convergencia L_1 de densidades
- 1.7. Convergencia en el espacio momental

Capítulo 2. **Sistemas confinados espacialmente**

- 2.1. Ecuación de Schrödinger para un sistema confinado
- 2.2. Métodos para resolver el problema de Dirichlet
- 2.3. Cálculo de propiedades de sistemas confinados

Capítulo 3. **Sistemas cuánticos libres**

- 3.1. Aproximación a los estados estacionarios por sistemas confinados
- 3.2. Acotamiento uniforme y cálculo de propiedades
- 3.3. Aproximación numérica por sistemas confinados

Capítulo 4. **Método variacional para sistemas libres**

- 4.1. El método de Ritz y las representaciones matriciales de H
- 4.2. Cálculos variacionales intrínsecamente divergentes

Capítulo 5. **Discusión y Conclusiones**

Apéndice A. **Demostración del Teorema 1.3**

Apéndice B. **Los operadores H , H_Ω y compacidad de $(H_\Omega - z)^{-1}$**

Apéndice C. **Demostración de los Teoremas 3.1 y 3.2**

Apéndice D. **Cálculo de valores esperados en una dimensión**

Bibliografía

Introducción

Desde el descubrimiento de la moderna teoría cuántica en 1925 por Dirac, Schrödinger y Heisenberg, se acepta en general que las propiedades de átomos y moléculas en estado estacionario pueden determinarse teóricamente a partir de las eigenfunciones ψ del operador de Schrodinger H del sistema en question,

$$H\psi = E\psi, \quad \int_{R^{3N}} |\psi|^2 d\bar{x} = 1. \quad (0.1)$$

Muchos de los métodos usados para resolver (0.1) están basados en el principio variacional el cual establece que las eigenfunciones ψ son extremales del funcional de energía $E(f) = \int f^* H f d\bar{x}$ sujeto a la condición $\int |f|^2 d\bar{x} = 1$. De esto se deduce que si el conjunto de parámetros $\{c_{nm}\}$ de cierta función de prueba $\psi_n(c_{nm})$ se ajustan con el criterio de mínima energía, entonces $E(\psi_n)$ da una cota superior del eigenvalor E y si el criterio de Eckart (1930) es válido, entonces la desigualdad siguiente tiene lugar

$$\|\psi_n - \psi\|^2 = \int |\psi_n - \psi|^2 d\bar{x} \leq \gamma(E_n - E). \quad (0.2)$$

Uno de los métodos variacionales más ampliamente usados para átomos y moléculas pequeñas, es el método de Ritz el cual consiste en calcular la aproximación $\psi_n = \sum_m c_{nm} \phi_m(\bar{x})$ a partir de un conjunto de funciones ϕ_m , dado que, al menos en principio, si $\{\phi_m\}$ es un conjunto completo las energías $E(\psi_n)$ convergen al valor exacto E lo que a su vez garantiza el cálculo de la verdadera función ψ ,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_n - \psi\| = 0. \quad (0.3)$$

El desarrollo de la tecnología computacional ha permitido hacer cálculos a gran escala que dan energías E_n muy precisas y por lo tanto funciones ψ_n "precisas". Paradójicamente, se sabe que funciones ψ_n con una excelente energía pueden dar valores muy pobres de otras propiedades físicas. Uno de los primeros en señalar este problema fue Löwdin (1960) quien dio una sucesión

$\{\psi_n\}$ que satisfice (0.3) pero cuyos momentos dipolares divergen. Recientemente Klahn y Morgan (1984) mostraron analítica y numéricamente que con una base completa $\{\phi_m\}$ pueden calcularse funciones ψ_n tipo Ritz cuyos momentos $\langle \psi_n, r^k \psi_n \rangle$ divergen o convergen a un falso límite para k relativamente pequeña. Estos problemas han motivado una extensa investigación hasta nuestros días sobre criterios que indiquen la confiabilidad o precisión de una función ψ_n dada. La mayoría de estos criterios estan dedicados a la estimación del error

$$|\langle \psi_n, S\psi_n \rangle - \langle \psi, S\psi \rangle|$$

ya que una función ψ_n que da valores precisos de $\langle \psi, S\psi \rangle$ con la mayoría de los operadores S , puede considerarse una aproximación precisa de ψ . El objetivo principal del presente trabajo es exponer un método general que garantice el cálculo preciso de las eigenfunciones ψ , a través del cálculo correcto de todos los valores esperados $\langle \psi, S\psi \rangle$.

Los sistemas que trataremos son aquellos asociados a la forma diferencial

$$L = \sum_{j=1}^N (p_j - b_j)^2 + V_1(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) + V_2(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N),$$

donde p_j es el operador de ímpetu de la j -ésima partícula cuyo vector de posición es $\bar{r}_j \in R^3$, V_1 es el potencial de interacción coulombiana entre N partículas y V_2 es una función positiva y continua en el espacio R^{3N} . Esta forma diferencial L incluye, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, sistemas de interés físico como átomos y moléculas, los cuales pueden estar dentro de un campo magnético externo.

En el capítulo 1 exponemos los criterios que, en el marco de espacios de Hilbert, debe satisfacer una sucesión $\{\psi_n\}$ para que la ecuación

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_n, S\psi_n \rangle = \langle \psi, S\psi \rangle \quad (0.4)$$

tenga lugar con operadores hermitianos S .

En el capítulo 2 estudiamos el problema de un sistema confinado en una cavidad con paredes impenetrables, la cual define en el espacio configuracional R^{3N} una region Ω con frontera $\partial\Omega$; a saber, el problema de Dirichlet

$$H_{\Omega}\psi_{\Omega} = E_{\Omega}\psi_{\Omega}, \quad \psi_{\Omega}(\partial\Omega) = 0. \quad (0.5)$$

Usando los criterios del capítulo 1 y las propiedades matemáticas del operador H_{Ω} , mostramos que los métodos numéricos ordinarios para resolver (0.5), como los métodos variacionales, de diferencias finitas o elemento finito, dan aproximaciones $\psi_{\Omega,n}$ cuya precisión en el límite $n \rightarrow \infty$, está garantizada por la validez de la ecuación siguiente para operadores hermitianos S ,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_{\Omega,n}, S\psi_{\Omega,n} \rangle = \langle \psi_{\Omega}, S\psi_{\Omega} \rangle. \quad (0.6)$$

En el capítulo 3 exponemos los resultados que garantizan la convergencia de los estados ψ_{Ω} de (0.5) a los correspondientes estados estacionarios ψ del problema libre (0.1) cuando la region de confinamiento Ω se expande a todo el espacio ($\Omega \rightarrow R^{3N}$). La confiabilidad de esta aproximación está basada en la validez de la ecuación

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \langle \psi_{\Omega}, S\psi_{\Omega} \rangle = \langle \psi, S\psi \rangle, \quad \psi_{\Omega}(\bar{x}) = 0 \quad \bar{x} \notin \Omega, \quad (0.7)$$

para cada operador S para el cual el lado derecho existe. Para demostrar (0.7) con cada operador $S^{(k)} = |\bar{r}_1|^{k_1} \dots |\bar{r}_N|^{k_N}$ ($k_i \geq 0$), usamos la noción de acotamiento uniforme de una sucesión $\{\psi_n\}$. Combinando (0.6) y (0.7) obtenemos lo que puede llamarse un método general para calcular soluciones precisas de la ecuación de Schrödinger (0.1).

En el capítulo 4 hacemos un estudio comparativo entre la aproximación por sistemas confinados con el método de Ritz basado en uso de funciones base en $L_2(R^{3N})$ como las funciones tipo Slater y las funciones Gaussianas. Uno de los hechos que dan por válido la mayoría de los textos de mecánica cuántica, es que las eigenfunciones de un operador arbitrario H pueden recuperarse a partir de sus representaciones matriciales finitas H_n obtenidas

por el método de Ritz, independientemente de la degeneración de los niveles de energía. En la sección 4.1 vemos que esto sólo es válido para ciertos operadores H y conjuntos base $\{\phi_m\}$, siempre y cuando los estados no sean degenerados, mientras que la aproximación por sistema confinados garantiza el cálculo correcto de todos los estados estacionarios de H independientemente del orden de degeneración de los niveles de energía. Finalmente, el concepto de acotamiento uniforme [empleado para demostrar (0.7) con cada $S^{(k)}$] es usado en la sección 4.2 para dar una caracterización matemática de las sucesiones variacionales que dan valores esperados que divergen o convergen a un falso límite lo que permite mostrar el carácter intrínsecamente divergente de tales sucesiones.

El presente trabajo expone los resultados de los siguientes artículos publicados durante el desarrollo del tema de tesis doctoral de Septiembre de 1992 a Julio de 1995:

- M. A. Nuñez, Phys. Rev. A **47**, 3620 (1993);
- M. A. Nuñez and G. Izquierdo B., Int. J. Quantum Chem. **47**, 405 (1993)
- M. A. Nuñez, Int. J. Quantum Chem. **50**, 113 (1994)
- M. A. Nuñez, Int. J. Quantum Chem. **51**, 57 (1994)
- M. A. Nuñez, Phys. Rev A **51**, 4381 (1995)
- M. A. Nuñez and G. Izquierdo B., Int. J. Quantum Chem. **S28**, 241 (1994)
- M. A. Nuñez, Int. J. Quantum Chem. **53**, 15 (1995)
- M. A. Nuñez, Int. J. Quantum Chem. **53**, 27 (1995)
- M. A. Nuñez, Int. J. Quantum. Chem. **57**, 1077 (1996)

cuyas copias se anexan al final del trabajo.

Capítulo 1

Criterios para asegurar la confiabilidad de funciones de onda aproximadas y sus densidades

La confiabilidad de una solución aproximada ψ_n a la ecuación de Schrödinger $H\psi = E\psi$ está determinada básicamente por la precisión de los valores esperados $\langle \psi_n, S\psi_n \rangle$. Esto ha motivado el cálculo de cotas para el error

$$\Delta \langle S \rangle_n = \langle \psi_n, S\psi_n \rangle - \langle \psi, S\psi \rangle \quad (1.1)$$

de distintos valores esperados, un tema que ha sido extensivamente estudiado en el pasado [1-5]. De acuerdo con los resultados de distintos autores, para cada operador S el error (1.1) satisface una desigualdad del tipo

$$|\Delta \langle S \rangle_n| \leq C(S, \psi, \psi_n) \{ \|\psi_n - \psi\| + O(\|\psi_n - \psi\|^2) \}, \quad (1.2)$$

donde $\|\psi_n - \psi\|^2 = 2(1 - \langle \psi_n, \psi \rangle)$, siendo ψ_n y ψ funciones de onda normalizadas y sus fases propiamente elegidas. Esta desigualdad establece la necesidad de que $\|\psi_n - \psi\| \rightarrow 0$ cuando $n \rightarrow \infty$, una condición denominada el criterio de *convergencia* L_2 . Löwdin [2] dio una sucesión $\{\psi_n\}$ que satisface dicha condición pero cuyos momentos dipolares no satisfacen la ecuación

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_n, S\psi_n \rangle = \langle \psi, S\psi \rangle, \quad (1.3)$$

de lo cual se sigue la insuficiencia de la convergencia L_2 para garantizar el cálculo correcto de propiedades a través del límite (1.2). Otros criterios tales como la condición de Cusp [6-9], cocientes viriales [10], el criterio de correlación electrónica [7-9] o la energía local [11], han sido propuestos para asegurar la confiabilidad de funciones aproximadas ψ_n . Desafortunadamente, la mayoría de estos criterios *no* tienen una relación *directa* del tipo (1.2) con los valores esperados que se desean calcular, por lo que no hay una garantía

de que un valor esperado dado $\langle \psi_n, S\psi_n \rangle$ sea preciso cuando uno o varios de estos criterios es satisfecho por ψ_n .

En este capítulo damos los criterios básicos que, en el marco de espacios de Hilbert, debe satisfacer una sucesión $\{\psi_n\}$ para obtener valores esperados correctos. Tales criterios se obtienen a partir de resultados matemáticos elementales los cuales han sido usados por otros autores en el estudio de la validez de la Ec. (1.3) [2-4,8]. En la sección 1.1 establecemos la *suficiencia* de la convergencia L_2 para calcular valores esperados correctos por medio de un límite *iterado* y en las secciones 1.3 y 1.4 damos criterios adicionales para garantizar la validez de (1.3).

La densidad monoelectrónica $\rho(\bar{r})$ es una de las funciones básicas que da información relevante sobre sistemas atómicos y moleculares. Partiendo de la convergencia L_2 , demostraremos que el espacio de Banach $L_1(R^3)$ es un marco apropiado para estudiar la convergencia de densidades $\rho_n(\bar{x})$ obtenidas de funciones de onda aproximadas ψ_n . Esto incluye la demostración de la siguiente conjetura que atribuimos a Weinhold [4]: las densidades $\rho_n(\bar{r})$ convergen más rápidamente que sus correspondientes funciones de onda ψ_n .

Varios autores han señalado que para obtener una descripción precisa de las propiedades monoelectrónicas, debe estudiarse la convergencia de las densidades tanto en el espacio de posiciones como en el de momentos [12-15]. Veremos que los problemas de convergencia de funciones de onda en el espacio configuracional $L_2(R^{3N})$ y el espacio momental $L_2(P^{3N})$ son en cierta forma equivalentes, lo que nos permite extender la conjetura de Weinhold al espacio momental.

1.1 Convergencia L_2 de funciones de onda

Sea $M (\subseteq R^{3N})$ un region del espacio de configuraciones R^{3N} , y sea $x = (\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$, donde \bar{r}_i es la posición de la partícula i -ésima, Las funciones de onda correspondientes a los estados estacionarios de un sistema de N partículas pertenecen al espacio del Hilbert $L_2(M)$ cuyo producto interior (norma) está dado por $\langle f, g \rangle_M = \int_M f^* g dx$ ($\|f\|_M = \langle f, f \rangle_M^{1/2}$). En este espacio tenemos la siguiente noción de convergencia para sucesiones de funciones de onda aproximadas [*convergencia $L_2(M)$*]: decimos que una sucesión $\{\psi_n\}$ converge a ψ en la norma $L_2(M)$ si satisface $\|\psi_n - \psi\|_M \rightarrow 0$ cuando $n \rightarrow \infty$. Para un operador A en $L_2(M)$, $D(A)$ será el conjunto de funciones ψ en $L_2(M)$ para las cuales $A\psi$ pertenece a $L_2(M)$. El papel de la convergencia $L_2(M)$ en el cálculo de valores esperados y de transición con el producto interior \langle, \rangle_M , está dado por el

Teorema 1.1. Sea S un operador simétrico en $L_2(M)$ y supóngase que $\psi_n^{(i)}$ y $\psi^{(i)}$ pertenecen a $D(S)$ ($i = 1, 2$ y $n \geq 1$). Si $\{\psi_n^{(i)}\}$ converge a $\psi^{(i)}$ en la norma $L_2(M)$ entonces

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_n^{(1)}, S\psi_m^{(2)} \rangle_M = \langle \psi^{(1)}, S\psi^{(2)} \rangle_M, \quad (1.4)$$

donde el lado izquierdo es el llamado límite *iterado*.

La prueba de este teorema es inmediata a partir de la siguiente desigualdad que obtenemos usando la simetría de S y la desigualdad de Schwarz,

$$|\langle \psi_n^{(1)}, S\psi_m^{(2)} \rangle_M - \langle \psi^{(1)}, S\psi^{(2)} \rangle_M| \leq \|\delta\psi_n^{(1)}\|_M \|S\psi_m^{(2)}\|_M + \|\delta\psi_m^{(2)}\|_M \|S\psi^{(1)}\|_M. \quad (1.5)$$

donde $\delta\psi_n = \psi_n - \psi$ El Teorema 1.1 es analíticamente verdadero bajo las hipótesis hechas y dado que para calcular el valor esperado de un observable S uno calcula funciones $\psi_n^{(i)}$ en $D(S)$, podemos decir que la convergencia $L_2(M)$ es una condición *suficiente* para converger a $\langle \psi^{(1)}, S\psi^{(2)} \rangle_M$ por medio del límite (1.4).

1.2 La sucesión de Löwdin

Löwdin [2] dio una sucesión $\{\psi_n\}$ en $L_2(-\infty, \infty)$ que, en aparente contradicción con el Teorema 1.1, converge correctamente en la norma mientras sus momentos dipolares no lo hacen. La sucesión es la siguiente: el estado base del oscilador armónico $\psi(x) = \pi^{-1/4} \exp(-x^2/2)$ es aproximado por las funciones

$$\psi_n(x) = a_n[\psi(x) + \epsilon_n \psi(x - x_n)], \quad a_n = [1 + \epsilon_n^2 + 2\epsilon_n \exp(-x_n^2/4)]^{-1/2},$$

donde $\epsilon_n \rightarrow 0$ cuando $n \rightarrow \infty$ y $\{x_n\}$ es una sucesión arbitraria. Un cálculo directo muestra que

$$\|\psi_n - \psi\|^2 = [1 - \exp(-x_n^2/2)]\epsilon_n^2 + O(\epsilon_n^3) \rightarrow 0 \quad \text{cuando } \epsilon_n \rightarrow 0$$

para cada sucesión $\{x_n\}$, mientras que la sucesión de momentos dipolares

$$\langle \psi_n, x \psi_n \rangle_n = a_n^2[\epsilon_n^2 x_n + \epsilon_n x_n \exp(-x_n^2/4)]$$

puede no converger o si lo hace su límite puede ser cualquier número real. Para aclarar esta aparente contradicción con el Teorema 1.1, es suficiente considerar el caso en el cual la sucesión $\{x_n\}$ no es acotada. De acuerdo con (1.4), debemos tomar los límites *iterados* de la sucesión *doble*

$$\begin{aligned} \langle \psi_n, x \psi_m \rangle &= \frac{a_n a_m}{2} [\epsilon_m \exp(-x_m^2/4) + \epsilon_n \exp(-x_n^2/4) + \\ &\quad \epsilon_n \epsilon_m (x_n + x_m) \exp\{-(x_n - x_m)^2/4\}] \end{aligned}$$

Así, el término conflictivo $\epsilon_n^2 x_n$ desaparece con el factor $\exp[-(x_n - x_m)^2/4]$ y en consecuencia la Ec. (1.4) tiene lugar. En general, el término potencialmente conflictivo $\|\delta\psi_n^{(1)}\|_M \|S\psi_m^{(2)}\|_M$ en (1.5) se anula tomando primero el límite $n \rightarrow \infty$ lo que da lugar a la validez de (1.4). El ejemplo de Löwdin ilustra un hecho bien conocido en análisis: no hay una relación general entre los límites simple e iterado de una sucesión doble $\langle S \rangle_{nm}$ [16].

1.3 La condición de acotamiento

El Teorema 1.1 establece lo que podríamos llamar el criterio fundamental para calcular los valores esperados exactos $\langle \psi, S\psi \rangle_M$, a saber, la convergencia $L_2(M)$. Sin embargo, dado que en situaciones reales sólo podemos calcular un número finito de elementos de matriz $\langle \psi_n, S\psi_m \rangle$ el límite (1.4) no tiene valor práctico, por lo que debemos calcular valores esperados por medio del procedimiento de límite *simple*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_n^{(1)}, S\psi_n^{(2)} \rangle_M = \langle \psi^{(1)}, S\psi^{(2)} \rangle_M. \quad (1.6)$$

En esta sección y la siguiente daremos criterios que, junto con la convergencia $L_2(M)$, garantizan la validez de (1.6).

De la desigualdad (1.5) obtenemos inmediatamente el

Teorema 1.2. Si en adición a las hipótesis del Teorema 1.1 al menos una sucesión $\{\|S\psi_n^{(i)}\|_M\}$ es acotada, entonces (1.6) tiene lugar.

La acotación de al menos una sucesión $\{\|S\psi_n^{(i)}\|_M\}$ (a lo que nos referiremos como la *condición de acotamiento*) tiene lugar trivialmente cuando la desigualdad

$$\|Sf\|_M \leq \|S\|_M \cdot \|f\|_M$$

se cumple para cada $f \in L_2(M)$ siendo $\|S\|_M$ una constante que sólo depende de S , en tal caso se dice que S es un operador *acotado* [17].

La importancia de la condición de acotamiento es reforzada por el hecho de que cotas de error para valores esperados aproximados, han sido obtenidas por varios autores a partir de la hipótesis de que $\|S\psi_n^{(i)}\|_M$ permanece acotada cuando $\psi_n^{(i)} \rightarrow \psi^{(i)}$ [2-4]. La forma general que tienen estas cotas de error para el caso $\psi^{(1)} = \psi^{(2)}$ está dada por la desigualdad

$$|\langle \psi_n, S\psi_n \rangle - \langle \psi, S\psi \rangle| \leq C(\|S\psi_n^{(1)}\|_M) \cdot \|\delta\psi_n^{(1)}\|_M,$$

la cual muestra explícitamente la suficiencia de la condición de acotamiento y la convergencia $L_2(M)$ para obtener valores esperados precisos.

1.4 Operadores relativamente acotados

Otro criterio para garantizar la validez de la Ec. (1.6) se obtiene en términos de formas sesquilineales. Cada operador S en $L_2(M)$ define una forma sesquilineal dada por $a(f, g) = \langle f, Sg \rangle_M$ para $f, g \in D(S)$. En el caso particular de un Hamiltoniano autoadjunto en $L_2(M)$ dado por $H = T + V$, donde T y V son los operadores de energía cinética y potencial respectivamente, tenemos la forma

$$h(f, g) = \langle Tf, g \rangle_M + \langle Vf, g \rangle_M$$

la cual define el así llamado funcional de energía $E(f) = h(f, f)$. Supongamos que H es acotado por abajo por E_0 ($E(f) \geq E_0 \|f\|_M^2$). Decimos que un operador simétrico S está relativamente acotado por H cuando existen constantes positivas a y b tales que la desigualdad

$$|\langle Sf, f \rangle_M| \leq a \|f\|_M^2 + b [E(f) - E_0 \|f\|_M^2] \quad \text{se cumple para } f \in D(H). \quad (1.7a)$$

Ejemplos de estos operadores son los términos individuales de H así como los operadores acotados en $L_2(M)$ para los cuales (1.7a) tiene lugar con $b = 0$.

Existe un conjunto de funciones f en $L_2(M)$ para las cuales el funcional de energía $E(f)$ está bien definido aun si f no pertenece a $D(H)$. A este conjunto se le llama el "dominio de h " y se denota por $D(h)$. Por ejemplo, si el gradiente de f tiene un número finito de discontinuidades y $H = T$ entonces $f \in D(h)$ mientras que $f \notin D(H)$. Esto es importante para asegurar, con la ayuda del Teorema 1.3 dado abajo, el cálculo correcto de propiedades obtenidas con métodos tales como elemento finito o diferencias finitas los cuales proporcionan funciones de onda aproximadas en $D(h)$ que no pertenecen a $D(H)$. El Teorema 1.3 (demostrado en el apéndice A) es una extensión de un resultado dado por Bazley y Fox [3] para el caso de funciones variacionales ψ_n , que puede aplicarse a funciones obtenidas con métodos *no* variacionales.

Teorema 1.3. Sea H un Hamiltoniano autoadjunto en $L_2(M)$ acotado por abajo por E_0 y con función propia $\psi^{(i)}$. Sea h la forma asociada a H y $E(\cdot)$ el correspondiente funcional de energía. Si S es relativamente acotado por H y la sucesión $\{\psi_n^{(i)}\}$ en $D(h)$ satisface

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E(\psi_n^{(i)}) = E(\psi^{(i)}) \quad \text{y} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_n^{(i)} - \psi^{(i)}\|_M = 0, \quad (1.7b)$$

entonces la Ec. (1.6) tiene lugar.

1.5 Los operadores $S^{(k)}$

Los Teoremas 1.2 y 1.3 dan los criterios más simples para estudiar la convergencia de $\langle \psi_n, S\psi_n \rangle_M$ para casi todo operador S . Ninguno de estos criterios puede considerarse más general que el otro. Por ejemplo, si ψ es el estado base del hidrógeno ($M = R^3$) no podemos usar la condición de acotamiento para determinar la convergencia de $\langle \psi_n, r^{-2}\psi_n \rangle$ ya que $\|r^{-2}\psi\|$ no existe, en tal caso usamos el acotamiento relativo de r^{-2} por H ; mientras que para $S = r^9$ sólo podemos usar el acotamiento de $\{\|r^9\psi_n\|\}$ ya que r^9 no satisface (1.7a).

Dado que la convergencia de una sucesión de valores esperados $\langle \psi_n, S'\psi_n \rangle_M$ a su límite correcto no garantiza la convergencia correcta de otros valores esperados debemos, en principio, verificar la convergencia de $\{\langle \psi_n, S\psi_n \rangle_M\}$ con cada operador S . Sólo en el caso de operadores relativamente acotados por el Hamiltoniano podemos obtener un resultado general. Por ejemplo, si $\{\psi_n\}$ es una sucesión variacional cuyas energías $E(\psi_n)$ convergen a la exacta $E(\psi)$ y la desigualdad de Eckart $\|\psi_n - \psi\|_M \leq \gamma_1[E(\psi_n) - E(\psi)]$ [1], es válida, entonces (1.7b) tiene lugar y por tanto $\langle \psi_n, S\psi_n \rangle$ converge correctamente para cada operador S relativamente acotado por H (Teorema 1.3). En general podemos decir que el cálculo de valores esperados o de transición de operadores relativamente acotados por el hamiltoniano en question, no presenta dificultades teóricas ya que (1.7b) se cumple con las funciones ψ_n obtenidas con los principales métodos aproximados para calcular funciones de onda.

Existe una familia de valores esperados $\langle \psi, S\psi \rangle_M$ cuyo cálculo puede garantizar el cálculo correcto de otros valores, a saber, los valores esperados de los operadores

$$S^{(k)} = |\bar{r}_1|^{k_1} \dots |\bar{r}_N|^{k_N} \quad \text{con } k_i \geq 0, \quad k = \sum k_i \quad (1.8)$$

Dado que para cada subregion acotada Ω de M podemos hallar un valor esperado $\langle \psi_n, S^{(k)}\psi_n \rangle_M$ cuyo error

$$|\langle \psi_n, S^{(k)}\psi_n \rangle_M - \langle \psi, S^{(k)}\psi \rangle_M| \quad (1.9)$$

es sensible a la imprecisión de ψ_n en Ω , podemos decir que si la sucesión $\{\psi_n\}$ satisface

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_n, S^{(k)}\psi_n \rangle_M = \langle \psi, S^{(k)}\psi \rangle_M \quad (1.10)$$

para cada operador $S^{(k)}$, entonces $\{\psi_n\}$ converge correctamente a ψ y en consecuencia podemos esperar lo mismo con otros valores esperados.

Una medida del error de $\psi_n(\bar{x})$ en M es su ajuste en varios puntos \bar{x} ,

$$|\psi_n(\bar{x}) - \psi(\bar{x})|,$$

y si la cantidad

$$\max_{\bar{x} \in M} |\psi_n(\bar{x}) - \psi(\bar{x})| \quad (1.11)$$

se anula en el límite $n \rightarrow \infty$, puede considerarse que ψ_n converge correctamente a ψ . Una sucesión $\{\psi_n\}$ con esta propiedad se llama *uniformemente convergente*. Esta noción de convergencia es comunmente usada por físicos y químicos para estudiar la convergencia de distintas aproximaciones numéricas ψ_n . El Teorema 24.2 de [18] afirma que si $\{\psi_n\}$ es una sucesión $3N$ -dimensional, entonces converge uniformemente a ψ cuando todas la derivadas parciales de ψ_n de orden menor o igual a $3N/2$ convergen a aquellas de ψ en la norma $L_2(M)$. Esto garantiza la convergencia uniforme de una sucesión variacional unidimensional. Sin embargo, dado que los métodos para calcular funciones de onda garantizan a lo más la convergencia $L_2(M)$

de ψ_n y su gradiente (lo que se conoce como la convergencia en la norma de la energía), la convergencia uniforme puede fallar en problemas con 2 o más grados de libertad. Afortunadamente, la distancia $\|\psi_n - \psi\|_M$, la cual no depende de las imprecisiones puntuales de ψ_n , mide el grado de similitud entre ψ_n y ψ en tal forma que podemos asegurar el cálculo correcto de observables con la ayuda de los criterios expuestos anteriormente [19].

1.6 Convergencia de densidades

Una de las funciones importantes en la descripción teórica de propiedades atómicas o moleculares, es la densidad monoeléctronica $\rho(\bar{r})$ dada por

$$\rho(\bar{r}) = \int_{M'} |\psi(\bar{r}, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)|^2 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N$$

donde M' es la proyección de M en el espacio R^{3N-3} de coordenadas $\bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N$. Como ha ocurrido con las funciones de onda, diversos criterios han sido propuestos para asegurar la confiabilidad de densidades numéricas. Por ejemplo, Koga et. al. [20] calcularon una sucesión variacional de funciones ψ_n tipo Hylleraas, las cuales conducen a densidades algebraicas simples y compactas cuya convergencia fue verificada usando la norma de $L_2(0, \infty)$. En esta sección usaremos la convergencia L_2 para mostrar que el espacio de Banach $L_1(R^3)$ (definido abajo) es un marco apropiado para estudiar la convergencia de densidades obtenidas de funciones de onda numéricas. Sin pérdida de generalidad, consideraremos el importante caso $M = R^{3N}$.

En términos simples, el espacio de Banach $L_1(R^3)$ es el conjunto de funciones $f(\bar{r})$ cuya norma L_1 , dada por

$$\|f\|_1 = \int |f(\bar{r})| d\bar{r}, \quad (1.12)$$

es finita, donde la integral se toma sobre R^3 . Como en el caso de funciones de onda, decimos que la sucesión $\{f_n(\bar{r})\}$ converge en la norma L_1 a $f(\bar{r})$ si $\|f_n - f\|_1 \rightarrow 0$ cuando $n \rightarrow \infty$.

Para propósitos prácticos, introduciremos la notación siguiente. Consideremos la función de onda $\psi(\bar{r}, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)$ en $L_2(R^{3N})$. El producto interior y la norma de espacio de Hilbert $L_2(R^{3N-3})$ en las variables $\bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N$ serán denotados por

$$\langle \psi, \psi \rangle_{N-1} = \|\psi\|_{N-1}^2 = \int |\psi(\bar{r}, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)|^2 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N.$$

En esta forma, la densidad $\rho(\bar{r})$ asociada a ψ está dada por

$$\rho(\bar{r}) = \langle \psi, \psi \rangle_{N-1} = \|\psi\|_{N-1}^2, \quad (1.13)$$

y combinando esta expresión con (1.12) obtenemos

$$\|\rho(\bar{r})\|_1 = \int \|\psi\|_{N-1}^2 d\bar{r} = \|\psi\|^2 < \infty, \quad (1.14)$$

donde $\|\cdot\|$ denota la norma usual de $L_2(R^{3N})$. Por lo tanto, la densidad $\rho(\bar{r})$ asociada a una función de onda ψ en $L_2(R^{3N})$, pertenece al espacio $L_1(R^3)$. Este resultado puede reforzarse con el siguiente.

Teorema 1.4. Sean ψ y ψ_n funciones de onda en $L_2(R^{3N})$ cuyas densidades monoeléctricas se denotan por ρ y ρ_n respectivamente. Si $\{\psi_n\}$ converge en la norma L_2 a ψ , entonces $\{\rho_n\}$ converge en la norma L_1 a ρ .

Dem. Usando la desigualdad de Schwarz en $L_2(R^{3N-3})$ tenemos,

$$|\rho_n(\bar{r}) - \rho(\bar{r})| \leq \|\psi_n - \psi\|_{N-1} (\|\psi_n\|_{N-1} + \|\psi\|_{N-1}), \quad (1.15a)$$

lo cual implica que

$$\|\rho_n - \rho\|_1 \leq \int \|\psi_n - \psi\|_{N-1} \cdot \|\psi_n\|_{N-1} d\bar{r} + \int \|\psi_n - \psi\|_{N-1} \cdot \|\psi\|_{N-1} d\bar{r}. \quad (1.15b)$$

Aplicando nuevamente la desigualdad de Schwarz en la primera integral (la segunda es similar), obtenemos

$$\int \|\psi_n - \psi\|_{N-1} \cdot \|\psi_n\|_{N-1} d\bar{r} \leq \left\{ \int \|\psi_n - \psi\|_{N-1}^2 d\bar{r} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot \left\{ \int \|\psi_n\|_{N-1}^2 d\bar{r} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.15c)$$

Las Ecs. (1.14), (1.15b) y (1.15c) conducen a la desigualdad

$$\|\rho_n - \rho\|_1 \leq \|\delta\psi_n\|_1 (\|\psi_n\| + \|\psi\|), \quad (1.16)$$

de la cual se sigue el resultado deseado.

Siguiendo la idea de la demostración anterior, el Teorema 1.4 puede extenderse como sigue: (i) Suponiendo que la condición de acotamiento tiene lugar, obtenemos un resultado análogo al Teorema 1.2 en términos de densidades. (ii) Si las primeras derivadas $\partial\psi_n/\partial\bar{r}$ convergen a la exacta en la norma L_2 , entonces $\partial\rho_n/\partial\bar{r}$ lo hace en la norma L_1 . (iii) La extensión a densidades de orden mayor que el primero, es inmediata.

Usando un producto escalar entre vectores cuyas componentes son espin-orbitales, Weinhold [4] aplicó el método de determinantes para obtener cotas de error de propiedades monoeléctricas en términos de la integral de traslape σ_n entre densidades aproximadas. Por medio de algunos ejemplos, el mostró que σ_n está más cercano a 1 que la integral de traslape entre las correspondientes funciones de onda, lo que muestra que el error $[2(1 - \sigma_n)]^{1/2}$ de ρ_n es menor que el error $\|\psi_n - \psi\|$ de ψ_n , un resultado que fue confirmado por Bunge [21] y recientemente por Bunge y Esquivel [22]. Estos resultados son una consecuencia natural del formalismo L_1 : de la Ec. (1.16) se sigue que, módulo una constante, el error $\|\delta\rho_n\|_1 = \|\rho_n - \rho\|_1$ es menor que aquel de ψ_n , o equivalentemente, la rapidez de la convergencia de ρ_n es mayor que la de ψ_n . Por tanto, cuando ψ_n converge correctamente a ψ en la norma L_2 , podemos obtener densidades precisas con un trabajo computacional menor que el requerido para calcular la función completa ψ .

Un criterio de convergencia más práctico se obtiene con el promedio esférico $\rho(r)$ de $\rho(\bar{r})$, el cual pertenece al espacio de Banach $L_1(0, \infty; r^2)$ de acuerdo con

$$\|\rho(r)\|_{L_1(0, \infty; r^2)} = \int_0^\infty |\rho(r)| r^2 dr \leq (4\pi)^{-1} \|\rho(\bar{r})\|_1. \quad (1.17)$$

Si ψ_n y ψ están normalizadas, las Ecs.(1.16) y (1.17) conducen a

$$\|\rho_n(r) - \rho(r)\|_{L_1(0,\infty;r^2)} \leq (4\pi)^{-1} \|\delta\rho(\bar{r})\|_1 \leq (2\pi)^{-1} \|\delta\psi_n\|, \quad (1.18)$$

lo cual muestra que la rapidez de convergencia de $\rho_n(r)$ es estrictamente menor que aquella de $\rho_n(\bar{r})$ y ψ_n .

Una aplicación de (1.18) es la siguiente. Considere los factores de dispersión asociados a $\rho(r)$ y $\rho_n(r)$:

$$F_x(s) = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin(sr)}{sr} \rho(r) r^2 dr, \quad F_{nx}(s) = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin(sr)}{sr} \rho_n(r) r^2 dr.$$

Si $\{\psi_n\}$ converge a ψ en la norma L_2 , se sigue de (1.15) que

$$|F_{nx}(s) - F_x(s)| \leq 4\pi \|\rho_n(r) - \rho(r)\|_{L_1(0,\infty;r^2)} \rightarrow 0 \quad \text{cuando } n \rightarrow \infty,$$

lo que da la convergencia *uniforme* de $F_{nx}(s)$ hacia $F_x(s)$.

1.7 Convergencia en el espacio momental

El espacio momental $L_2(P^{3N})$ se obtiene apartir del espacio $L_2(R^{3N})$ aplicando a los elementos de este último la transformación de Fourier (denotada por F) de manera que

$$\psi(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots, \bar{p}_N) = F\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) \in L_2(P^{3N}).$$

Como se sabe [17], la transformación de Fourier es una isometría en $L_2(R^{3N})$ de manera que cada función en $L_2(P^{3N})$ es la imagen bajo F de un único elemento f en $L_2(R^{3N})$ y para los cuales se satisface la identidad de Parseval,

$$\|F\psi\|_{L_2(P^{3N})} = \|\psi\| \quad \text{o} \quad \langle F\psi, F\phi \rangle_{L_2(P^{3N})} = \langle \psi, \phi \rangle.$$

El espacio $L_2(P^{3N})$ dotado del producto interior $\langle \cdot, \cdot \rangle_{L_2(P^{3N})}$, es en sí mismo un espacio de Hilbert y es fácil ver que los resultados de las secciones 1.1, 1.3 y 1.4 tienen una formulación análoga en $L_2(P^{3N})$. Sin embargo, dado

que la transformación de Fourier preserva la norma y el producto interior, los resultados sobre la convergencia de funciones en $L_2(P^{3N})$ puede obtenerse directamente apartir de la convergencia de funciones en $L_2(R^{3N})$. Por ejemplo, $\{F\psi_n\}$ converge en la norma $L_2(P^{3N})$ si y sólo si $\{\psi_n\}$ lo hace en la norma $L_2(R^{3N})$. Esto muestra cierta equivalencia entre el análisis de convergencia en $L_2(P^{3N})$ y el de posiciones, lo que puede reforzarse con los resultados de convergencia de densidades dados abajo.

La densidad electrónica en el espacio momental $\rho(\bar{p})$ está dada en forma similar a la de posiciones $\rho(\bar{r})$,

$$\rho(\bar{p}) = \int |F\psi(\bar{r}, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)|^2 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N.$$

Si usamos una notación similar a la de sección 1.6,

$$\rho(\bar{p}) = \langle F\psi, F\psi \rangle_{L_2(P^{3N-3})} = \int |F\psi(\bar{r}, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)|^2 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N,$$

es inmediato que los resultados de la Sec. 1.6 tienen una formulación analógica en el espacio momental. Por ejemplo, si $F\psi_n$ converge a $F\psi$ en la norma $L_2(P^{3N})$ entonces $\rho_n(\bar{p})$ converge a $\rho(\bar{p})$ en la norma $L_1(P^3)$ (símil de Teorema 1.4). Sin embargo, estos resultados pueden obtenerse directamente de la convergencia en $L_2(R^{3N})$. En efecto, la identidad de Parseval da

$$\|\rho(p)\|_{L_1(P^3)} = \|F\psi\|_{L_2(P^{3N})} = \|\psi\| < \infty,$$

lo que muestra directamente que $\rho(\bar{p})$ pertenece a $L_1(P^3)$ y si ψ_n converge a ψ en la norma $L_2(R^{3N})$ entonces $\rho_n(\bar{p})$ lo hace en la norma $L_1(P^3)$.

Una desigualdad en el espacio momental análoga a (1.16) y la identidad de Parseval conducen a

$$\|\rho_n - \rho\|_{L_1(P^3)} \leq \|\delta\psi_n\| \cdot (\|\psi_n\| + \|\psi\|),$$

lo que permite generalizar la conjetura de Weinhold como sigue: la convergencia de las densidades $\rho_n(\bar{r})$ y $\rho_n(\bar{p})$ obtenidas de $\psi_n(\bar{x})$ es al menos tan

rápida como la de esta última. Además, esto demuestra que la convergencia L_2 de ψ_n en $L_2(\mathbb{R}^{3N})$ permite garantizar automáticamente la convergencia L_1 de densidades en los espacios configuracional y momental.

Capítulo 2

Sistemas confinados espacialmente

En años recientes los sistemas cuánticos espacialmente confinados han recibido una creciente atención. Hay evidencia experimental de que una parte significativa de fenómenos físicos y químicos de interés ocurren en entornos que pueden considerarse como cavidades [23-27]. Por ejemplo, cuando una molécula de hidrógeno se localiza dentro de una matriz de neon bajo presiones altas, se comporta como si estuviera confinada dentro de una cavidad [24]. Además, algunos sistemas electrónicos bajo confinamiento han mostrado fenómenos interesantes como las transiciones de fase estructurales observadas experimentalmente en hidrógeno y helio sólidos [25,26] así como las transiciones metal-aislante de hidrógeno sólido bajo presión muy alta [27]. Esto ha motivado el desarrollo de métodos para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo bajo condiciones de frontera de tipo Dirichlet, tales como métodos variacionales [28], simulaciones de Monte Carlo [29] o aproximaciones tipo Hartree-Fock [30]. Como veremos en este capítulo, métodos numéricos ordinarios proporcionan funciones de onda aproximadas que dan valores precisos de casi todas las propiedades físicas de un sistema espacialmente confinado.

Los sistemas cuánticos confinados que trataremos son aquellos cuyo Hamiltoniano está definido por la forma diferencial

$$L = \sum_{j=1}^N (p_j - b_j)^2 + V_1(\bar{x}) + V_2(\bar{x}), \quad \bar{x} = (\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N), \quad (2.1)$$

donde $p_j = -i\nabla_j$ es el operador de momento de la j -ésima partícula con coordenadas \bar{r}_j , b_j es un vector de componentes $b_{jk}(\bar{x})$ con primeras derivadas continuas ($k = 1, 2, 3$), V_1 es el potencial de interacción coulombiana entre N partículas y V_2 es una función continua y positiva en el espacio de configuraciones R^{3N} . En lo que resta del trabajo Ω será una region en R^{3N} con

frontera $\partial\Omega$, definida por las coordenadas de N partículas limitadas a una cavidad con fronteras impenetrables.

2.1 Ecuación de Schrödinger para un sistema confinado

La ecuación de Schrödinger para un sistema confinado en una cavidad Ω con paredes impenetrables está dada por

$$H_{\Omega}\psi_{\Omega}^{(i)} = E_{\Omega}^{(i)}\psi_{\Omega}^{(i)} \quad \text{en } \Omega \quad \text{y } \psi_{\Omega}^{(i)}(\partial\Omega) = 0, \quad (2.2)$$

donde H_{Ω} es el Hamiltoniano autoadjunto en el espacio de Hilbert $L_2(\Omega)$ definido por la forma diferencial L y las condiciones de frontera tipo Dirichlet y $E^{(i)}$ denota al i -ésimo nivel de energía del sistema. En esta sección daremos una breve descripción de las propiedades de H_{Ω} y su forma sesquilineal $h_{\Omega}(\cdot, \cdot)$ que son relevantes para el análisis de convergencia de los métodos aproximados para resolver (2.2).

El producto interior y la norma del espacio $L_2(\Omega)$ están dados por

$$\langle f, g \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} f^* g d\bar{x} \quad \text{y} \quad \|f\|_{\Omega} = \langle f, f \rangle_{\Omega}^{1/2}.$$

Un conjunto de funciones importante en el estudio del problema de Dirichlet (2.2) es el espacio de Sobolev $W_{2,1}^0(\Omega)$ el cual puede definirse en términos simples como el conjunto de funciones $f \in L_2(\Omega)$ que satisfacen la condición de frontera $f(\partial\Omega) = 0$ y cuya derivada $\partial f / \partial x_{ij}$ con respecto a la j -ésima coordenada cartesiana de la i -ésima partícula pertenece a $L_2(\Omega)$. El conjunto $W_{2,1}^0(\Omega)$ provisto del producto interior

$$\langle f, g \rangle_{1,\Omega} = \langle \nabla f, \nabla g \rangle_{\Omega} + \langle f, g \rangle_{\Omega}, \quad (2.3)$$

y la norma $\|\cdot\|_{1,\Omega} = \langle \cdot, \cdot \rangle_{1,\Omega}^{1/2}$ es, en sí mismo, un espacio de Hilbert [31], donde $\langle \nabla f, \nabla g \rangle_{\Omega} = \sum_{ij} \langle \partial f / \partial x_{ij}, \partial g / \partial x_{ij} \rangle_{\Omega}$.

En el apéndice B se demuestra que la forma h_{Ω} ,

$$h_{\Omega}(f, g) = \sum_{j=1}^N \langle (p_j - b_j)f, (p_j - b_j)g \rangle_{\Omega} + \langle (V_1 + V_2)f, g \rangle_{\Omega},$$

tiene las propiedades siguientes:

1. h_Ω está acotada en la norma $\|\cdot\|_{1,\Omega}$. por lo que su dominio natural es $D(h_\Omega) = W_{2,1}^0(\Omega)$,
2. h_Ω es simétrica; es decir, $h_\Omega(f, g) = h_\Omega(g, f)^*$,
3. Existen constantes $K, M > 0$, $-\zeta \geq 0$ tales que la forma sesquilineal

$$\langle f, g \rangle_{W_\Omega} = h_\Omega(f, g) - \zeta \langle f, g \rangle_\Omega \quad \text{para } f, g \in W_{2,1}^0(\Omega), \quad (2.4)$$

define en $W_{2,1}^0(\Omega)$ un producto interior y la correspondiente norma $\|f\|_{W_\Omega}^2 = \langle f, f \rangle_{W_\Omega}$ satisface

$$\|u\|_{1,\Omega} \leq K \|u\|_{W_\Omega} \leq M \|u\|_{1,\Omega} \quad \text{para } u \in W_{2,1}^0(\Omega). \quad (2.5)$$

En otras palabras, la forma $h_\Omega - \zeta$ es *elíptica* (o *estrictamente coerciva*) y *acotada* en $W_{2,1}^0(\Omega)$ con la norma $\|\cdot\|_{1,\Omega}$.

Las propiedades relevantes de H_Ω son:

1. H_Ω es el único operador autoadjunto en $L_2(\Omega)$ para el cual $D(H_\Omega) \subset D(h_\Omega)$ y la ecuación $h_\Omega(u, v) = \langle H_\Omega u, v \rangle_\Omega$ se cumple para cada $u \in D(H_\Omega)$ y $v \in D(h_\Omega)$. Claramente, H_Ω está acotado por abajo.
2. El resolvente $R_\Omega(z) = (H_\Omega - z)^{-1}$ es un operador COMPACTO y autoadjunto en $L_2(\Omega)$, donde z es cualquier número complejo que *no* pertenece al espectro $\sigma(H_\Omega)$ de H_Ω .
3. El espectro $\sigma(H_\Omega)$ consiste enteramente de niveles de energía $E_\Omega^{(i)}$ aislados con orden de degeneración finito.
4. Sea $R_{1\Omega}(\zeta)$ la restricción de $R_\Omega(\zeta)$ en $W_{2,1}^0(\Omega)$, entonces $R_{1\Omega}(\zeta)$ es un operador compacto y autoadjunto en el espacio de Hilbert $W_{2,1}^0(\Omega)$ provisto del producto interior $\langle \cdot, \cdot \rangle_{W_\Omega}$. Además, dado que $D(H_\Omega) \subset W_{2,1}^0(\Omega)$, $R_\Omega(\zeta)$ y $R_{1\Omega}(\zeta)$ tienen el mismo espectro y funciones propias.

Los *eigenvalores* de H_Ω pueden caracterizarse con ayuda del principio mini-max como sigue [32]: Si $A_{\Omega,j-1} = \{\varphi_{\Omega,1}, \dots, \varphi_{\Omega,j-1}\}$ es un conjunto ortonormal en $D(h_\Omega)$ y $A_{\Omega,j-1}^\perp$ denota su complemento ortogonal en $D(h_\Omega)$, entonces

$$\mu_\Omega^{(j)} = \sup_{A_{\Omega,j-1}} \inf_{f \in A_{\Omega,j-1}^\perp} \{h_\Omega(f, f) | f \in D(h_\Omega) \text{ y } \|f\|_\Omega = 1\} \quad (2.6a)$$

es el j -ésimo eigenvalor de H_Ω , *contando multiplicidades*.

Nota 2.1. Si $E_\Omega^{(i)}$ es el i -ésimo nivel de energía del sistema confinado de manera que $E_\Omega^{(1)} < E_\Omega^{(2)} < \dots$, entonces cuando $E^{(i)}$ tiene degeneración de orden m_i hay un conjunto $\{\mu_\Omega^{(j)}\}$ de eigenvalores dados por el principio mini-max tales que

$$\mu_\Omega^{(j)} = E_\Omega^{(i)} \quad \text{para } j = k_i + 1, \dots, k_i + m_i, \quad k_i = m_1 + \dots + m_{i-1}. \quad (2.6b)$$

2.2 Métodos para resolver el problema de Dirichlet

Existen diversos métodos numéricos para resolver (2.2), los cuales pueden clasificarse como métodos de proyección (que incluyen al método de Ritz) [33-35], métodos de diferencias finitas [35,36] y métodos de elemento finito (estos últimos pueden verse como un caso especial del método de Ritz) [36,38]. La característica común de estos métodos es que proporcionan aproximaciones numéricas del problema de Dirichlet (2.2) que convergen correctamente a las soluciones exactas, un resultado que es consecuencia directa de las propiedades de H_Ω y h_Ω . En esta sección discutiremos principalmente el método de Ritz el cual es la base de la mayoría de los cálculos de estructura atómica y molecular.

Método de Ritz en $L_2(\Omega)$. Sea $\{\phi_{\Omega m}\}_{m=1}^\infty$ una base ortonormal de $L_2(\Omega)$ para la cual $\phi_{\Omega m} \in W_{2,1}^0(\Omega)$, \mathcal{H}_n el espacio de dimensión n generado por $\{\phi_{\Omega m}\}_{m=1}^n$ y $P_{\Omega n}$ la proyección ortogonal sobre \mathcal{H}_n .

De acuerdo con el método de Ritz, el cálculo de eigenvalores y eigenfunciones del resolvente $R_\Omega(z)$ se reemplaza por el cálculo de aquellos correspondientes a la matriz $R_{\Omega n} = P_{\Omega n} R_\Omega P_{\Omega n}$ de $n \times n$. Si $(\mu_\Omega^{(j)} - z)^{-1}$ y $(\mu_{\Omega n}^{(j)} - z)^{-1}$ son los eigenvalores de $R_\Omega(z)$ y $R_{\Omega n}(z)$, respectivamente, dados por el principio mini-max, la *compacidad* de $R_\Omega(z)$ garantiza la convergencia correcta de estos eigenvalores [33, p. 280]. En particular, si el nivel de energía $E_\Omega^{(i)}$ tiene degeneración m_i , entonces hay un conjunto $\{\mu_{\Omega n}^{(j)}\}$ que converge a $E_\Omega^{(i)}$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_{\Omega n}^{(j)} = \mu_\Omega^{(j)} = E_\Omega^{(i)} \quad (2.7)$$

para $j = k_i + 1, \dots, k_i + m_i$ y $k_i = m_1 + \dots + m_{i-1}$ [Ec. (2.6a)]

Consideremos ahora las proyecciones ortogonales $Q_\Omega^{(i)}$ y $Q_{\Omega n}^{(i)}$ sobre los eigenespacios $E^{(i)}$ y $\{\mu_{\Omega n}^{(j)}\}$, respectivamente. Nuevamente, la compacidad de $R_\Omega(z)$ garantiza la validez de los siguientes resultados [33, pp. 280-281]:

(1) Si $\|\cdot\|_{O\Omega}$ denota la *norma de operadores* en $L_2(\Omega)$, entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|Q_\Omega^{(i)} - Q_{\Omega n}^{(i)}\|_{O\Omega} = 0. \quad (2.8)$$

(2) Sean $\psi_\Omega^{(j)}$ y $\psi_{\Omega n}^{(j)}$ eigenfunciones asociadas a $\mu_\Omega^{(j)} (= E_\Omega^{(i)})$ y $\mu_{\Omega n}^{(j)}$, respectivamente, entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_{\Omega n}^{(j)} - Q_\Omega^{(i)} \psi_{\Omega n}^{(j)}\|_\Omega = \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_\Omega^{(j)} - Q_{\Omega n}^{(i)} \psi_\Omega^{(j)}\|_\Omega = 0. \quad (2.9)$$

Nota 2.2. Si el nivel de energía $E_\Omega^{(i)}$ no es degenerado, hay un único eigenvalor $\mu_{\Omega n}^{(j)}$ que converge a $E_\Omega^{(i)}$, y si las correspondientes eigenfunciones $\psi_\Omega^{(i)}$ y $\psi_{\Omega n}^{(i)}$ tienen la misma fase, la Ec. (2.9) se reduce a

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_{\Omega n}^{(i)} - \psi_\Omega^{(i)}\|_\Omega = 0.$$

Cuando $E_\Omega^{(i)}$ es degenerado la cantidad $\|\psi_{\Omega n}^{(i)} - \psi_\Omega^{(i)}\|$ carece de sentido ya que $\psi_{\Omega n}^{(i)}$ puede aproximarse a cualquier función en el eigenespacio asociado a $E_\Omega^{(i)}$. En tales casos, es más conveniente hablar del cálculo de una *base* del

espacio propio asociado a $E_\Omega^{(i)}$ que de la convergencia a un elemento particular de dicho espacio lo que puede precisarse con la ayuda de las proyecciones ortogonales como lo establece la Ec. (2.9): Esta ecuación muestra que cuando $n \rightarrow \infty$ la función $\psi_{\Omega n}^{(i)}$ se aproxima en la norma $L_2(\Omega)$ a algun elemento del eigenespacio de $E_\Omega^{(i)}$, aun cuando la sucesión $\{\psi_{\Omega n}^{(i)}\}_{n \geq 1}$ no converja.

Es fácil ver que la matriz inversa de $R_{\Omega n}(\zeta)$ es $P_n(H_\Omega - \zeta)P_n$ cuyos elementos de matriz pueden calcularse computacionalmente de manera que el eigenvalor $\mu_{\Omega n}^{(j)}$ y la correspondiente eigenfunción

$$\psi_{\Omega n}^{(j)} = \sum_{m=1}^n c_{\Omega nm}^{(j)} \phi_{\Omega m} \quad (2.10)$$

se calculan resolviendo numéricamente la ecuación matricial

$$\sum_{m=1}^n \{h_\Omega(\phi_{\Omega m}, \phi_{\Omega l}) - \delta_{kl} \mu_{\Omega n}^{(j)}\} c_{\Omega nm}^{(j)} = 0, \quad 1 \leq l \leq n, \quad (2.11)$$

lo que, en principio, puede hacerse con programas de computadora disponibles en la actualidad.

Nota 2.3. Dado que para resolver la Ec. (2.11) basta con calcular los elementos de matriz $h_\Omega(\phi_{\Omega k}, \phi_{\Omega l})$, podemos usar funciones base cuyo gradiente $\nabla \phi_{\Omega k}$ tiene un número finito de discontinuidades en Ω , lo que ofrece un amplio conjunto de posibilidades para construir conjuntos base apropiados que permitan, entre otras cosas, explotar las simetrías de la region Ω .

Método de Ritz en $W_{2,1}^0(\Omega)$. Dado que el operador $R_{1\Omega}(\zeta)$ es compacto y autoadjunto en el espacio de Hilbert $W_{2,1}^0(\Omega)$ provisto del producto interior (2.4), podemos aplicar el método de Ritz en este espacio como se hace en $L_2(\Omega)$ con la única diferencia de usar $\langle, \rangle_{W_\Omega}$ en lugar del producto interior de $L_2(\Omega)$. Este procedimiento tiene la ventaja siguiente: Como la norma $\|\cdot\|_{W_\Omega}$ incluye al gradiente, la convergencia al gradiente del espacio propio de $E_\Omega^{(i)}$ tiene lugar aun cuando dicho eigenvalor sea degenerado.

Los métodos de Elemento Finito y Diferencias Finitas. La convergencia correcta de estos métodos está garantizada, como en el caso del método de Ritz, por las propiedades de h_Ω y H_Ω , lo que ofrece alternativas confiables para obtener soluciones precisas del problema de Dirichlet. Un análisis matemático detallado sobre la convergencia de tales métodos puede hallarse en [35-37].

2.3 Cálculo de propiedades de sistemas confinados

Supongamos que los primeros niveles de energía $E_\Omega^{(i)}$ no son degenerados de manera que $\psi_\Omega^{(i)}$ está definida en forma única excepto por una fase. En tal caso los métodos ordinarios para resolver (2.2) proveen aproximaciones numéricas que convergen a su límite correcto de acuerdo con

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_{\Omega_n}^{(i)} = E_\Omega^{(i)} \quad \text{y} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_{\Omega_n}^{(i)} - \psi_\Omega^{(i)}\|_\Omega = 0, \quad (2.12)$$

donde $E_{\Omega_n}^{(i)} = E_{\Omega_n}(\psi_{\Omega_n}^{(i)})$. A partir de (2.12) el cálculo de valores esperados y de transición es un problema trivial para casi todo operador S : En el caso de que $S = s(\bar{x})$ sea una función acotada en Ω , como los operadores $S^{(k)}$ [Ec. (1.8)], tenemos la condición de acotamiento (Teorema 1.2) mientras que los operadores de interés físico S no acotados en $L_2(\Omega)$, forman parte del Hamiltoniano H_Ω por lo que son relativamente acotados por este (Teorema 1.3). Esto puede resumirse con el teorema siguiente.

Teorema 2.1: Si $\psi_{\Omega_n}^{(i)}$ y su correspondiente energía $E_{\Omega_n}^{(i)}$ satisfacen (2.12), entonces la ecuación

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_{\Omega_n}^{(i)}, S \psi_{\Omega_n}^{(j)} \rangle_\Omega = \langle \psi_\Omega^{(i)}, S \psi_\Omega^{(j)} \rangle_\Omega \quad (2.13)$$

se cumple cuando (1) $S = s(\bar{x})$ es una función acotada sobre Ω , lo que incluye a cada operador $S^{(k)}$, o (2) S es relativamente acotado por H_Ω . Además, $\lim_{n \rightarrow \infty} \|p_j \psi_{\Omega_n}^{(i)} - p_j \psi_\Omega^{(i)}\|_\Omega = 0$. Este último resultado se sigue de la coercividad de h_Ω (2.5) y de (2.12).

Nota 2.4. Existe una amplia clase de regiones acotadas Ω con frontera "mala" $\partial\Omega$, llamadas dominios minimalmente suaves o dominios con frontera Lipschitz, donde las propiedades de H_Ω y h_Ω mencionadas anteriormente siguen siendo válidas [31]. Por tanto, las propiedades de sistemas confinados en una amplia clase de cavidades de interés físico, pueden calcularse con precisión haciendo uso de métodos numéricos ordinarios.

Capítulo 3

Sistemas cuánticos libres

Uno de los problemas básicos de la teoría cuántica es la descripción de sistemas atómicos y moleculares no confinados espacialmente (que llamaremos *libres*), para lo cual se han desarrollado programas de computadora basados en aproximaciones tipo Hartree-Fock o métodos variacionales como interacción de configuraciones. También se han propuesto nuevas aproximaciones teóricas como los métodos del resolvente [39]. En este capítulo exponemos una metodología general para calcular los estados estacionarios de sistemas libres, basada en el cálculo de estados estacionarios de sistemas espacialmente confinados.

Los sistemas que trataremos son aquellos cuyo hamiltoniano está definido por la forma diferencial L (2.1), de manera que la ecuación para estados estacionarios está dada por

$$H\psi^{(i)} = E^{(i)}\psi^{(i)} \quad \text{en } R^{3N}, \quad (3.1)$$

donde H es el operador autoadjunto definido en $L_2(R^{3N})$ por L . De aquí en adelante supondremos que la parte inferior del espectro $\sigma(H)$ de H consiste de eigenvalores aislados con multiplicidad finita, los cuales corresponden a niveles de energía en los cuales el sistema está en un estado estacionario $\psi^{(i)}$.

3.1 Aproximación a estados estacionarios por sistemas confinados

Intuitivamente, si el sistema libre descrito por (3.1) está en cualquiera de sus estados estacionarios y repentinamente lo colocamos en el centro de una esfera cuyas dimensiones son mucho mayores que las del sistema, entonces las propiedades del nuevo sistema confinado son esencialmente iguales a las del original. Este hecho constituye la base física de los resultados dados abajo. El producto interior (norma) de $L_2(R^{3N})$ será denotado por \langle, \rangle ($\|\cdot\|$).

Las propiedades de los términos de la forma diferencial L (2.1) implican que existe un único operador autoadjunto y acotado por abajo H en $L_2(\mathbb{R}^{3N})$ dado por $Hf = Lf$ para $f \in D(H)$, donde las derivadas se entienden en el sentido de distribuciones. La forma h asociada a H está dada por

$$h(f, g) = \sum_{j=1}^N \langle (p_j - b_j)f, (p_j - b_j)g \rangle + \langle (V_1 + V_2)f, g \rangle. \quad (3.2)$$

Partiendo de la hipótesis que la parte inferior del espectro $\sigma(H)$ de H consiste de niveles de energía $E^{(i)}$ correspondientes a estados estacionarios tenemos que $E^{(1)} < E^{(2)} < \dots < \alpha$ donde α denota el ínfimo del espectro esencial (o continuo) de H . El principio mini-max proporciona la siguiente caracterización de los eigenvalores de H : Si $A_{j-1} = \{\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}\}$ es un conjunto ortonormal de $D(h)$ y A_{j-1}^\perp denota su complemento ortogonal en $D(h)$ entonces

$$\mu^{(j)} = \sup_{A_{j-1}} \inf_{f \in A_{j-1}^\perp} \{h(f, f) | f \in D(h) \text{ and } \|f\| = 1\} < \alpha \quad (3.3)$$

es el j -ésimo eigenvalor de H , *contando multiplicidades* [32]. Si el nivel de energía $E^{(i)}$ tiene degeneración de orden m_i , entonces hay un conjunto $\{\mu^{(j)}\}$ de eigenvalores de H tales que

$$\mu^{(j)} = E^{(i)} \quad \text{para } j = k_i + 1, \dots, k_i + m_i, \quad k_i = m_1 + \dots + m_{i-1}. \quad (3.4)$$

Si cada elemento $f(\bar{x})$ de $L_2(\Omega)$ se define como

$$f(\bar{x}) = 0 \quad \text{para } \bar{x} \notin \Omega, \quad (3.5)$$

$L_2(\Omega)$ puede verse como un subespacio de $L_2(\mathbb{R}^{3N})$ y no es difícil ver que esta extensión de los elementos del espacio de Sobolev $W_{2,1}^0(\Omega)$ (el dominio de la forma h_Ω) pertenece al dominio de la forma h , lo que permite dar una conexión precisa entre los estados propios de H_Ω con aquellos de H como establecen los siguientes teoremas demostrados en el apéndice C. En lo que

sigue usaremos la notación siguiente: el símbolo $\Omega \rightarrow R^{3N}$ significa que Ω crece de tal manera que tiende a cubrir cualquier punto de R^{3N} .

Teorema 3.1. Sean H_Ω y H los operadores de las Ecs. (2.2) y (3.1), respectivamente, y sean $\mu_\Omega^{(j)}$ y $\mu^{(j)}$ los correspondientes eigenvalores dados por el principio mini-max [Ecs. (2.6), (3.3), (3.4)]. Entonces

$$\mu^{(j)} \leq \mu_\Omega^{(j)} \leq \mu_{\Omega'}^{(j)} \quad \text{cuando } \Omega' \subset \Omega \quad (3.6)$$

y

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \mu_\Omega^{(j)} = \mu^{(j)} \quad \text{para cada } \mu^{(j)} < \alpha. \quad (3.7)$$

Este teorema muestra que cada eigenvalor de H_Ω converge por arriba a su correspondiente eigenvalor de H conforme $\Omega \rightarrow R^{3N}$ independientemente de la degeneración de los niveles de energía de H_Ω y H así como de la forma de la región de confinamiento Ω , lo que constituye una expresión formal del hecho físico mencionado al principio. De acuerdo con (3.4) y (3.7) si $E^{(i)}$ tiene degeneración m_i , entonces los eigenvalores $\mu_\Omega^{(j)}$ con $j = k_i + 1, \dots, k_i + m_i$ convergen a él. El siguiente teorema establece la convergencia de los espacios propios de H_Ω y H asociados a $E^{(i)}$ y $\{\mu_\Omega^{(j)}\}_{j=k_i+1}^{k_i+m_i}$.

Teorema 3.2. Sea $E^{(i)} (< \alpha)$ un nivel de energía de H con degeneración m_i y sea $\{\mu_\Omega^{(j)}\}_{j=k_i+1}^{k_i+m_i}$ el conjunto de eigenvalores de H_Ω que converge a $E^{(i)}$. Sea $Q_\Omega^{(i)}$ la proyección ortogonal sobre el espacio de eigenfunciones asociadas al conjunto $\{\mu_\Omega^{(j)}\}$ y sea $Q^{(i)}$ la proyección sobre el eigenespacio de $E^{(i)}$. Entonces los siguientes enunciados son verdaderos:

(1) Si $\|\cdot\|_O$ denota la norma de operadores en $L_2(R^{3N})$, entonces

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \|Q_\Omega^{(i)} - Q^{(i)}\|_O = 0, \quad (3.8)$$

En particular las dimensiones de los rangos de $Q_\Omega^{(i)}$ y $Q^{(i)}$ son iguales para Ω suficientemente grande ($\dim Q_\Omega^{(i)} \leq \dim Q^{(i)}$).

(2) Sean $\psi_\Omega^{(j)}$ y $\psi^{(j)}$ eigenfunciones asociadas a $\mu_\Omega^{(j)}$ y $E^{(j)}$, respectivamente, entonces

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \|\psi_\Omega^{(j)} - Q^{(j)}\psi_\Omega^{(j)}\| = \lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \|\psi^{(j)} - Q_\Omega^{(j)}\psi^{(j)}\| = 0. \quad (3.9)$$

Nota 3.1. Una consecuencia de estos teoremas es la siguiente: Si los primeros niveles de energía $E^{(i)}$ son no degenerados entonces los de H_Ω también lo son a partir de una region Ω_0 grande. La convergencia de la proyección asociada al conjunto $\{\mu_n^{(j)}\}$ que tiende a $E^{(i)}$, no implica que la proyección correspondiente a cada valor propio $\mu_\Omega^{(j)}$ of H_Ω converja en algún sentido. El único requisito matemático que se le pide a Ω es que tenga frontera Lipschitz, lo que incluye a toda region físicamente aceptable (Nota 2.4).

La prueba de los Teoremas 3.1 y 3.2 está basada en la teoría de perturbaciones asintóticas desarrollada por Kato [40]. Tal prueba fue dada para el caso unidimensional en Ref. [41] y para el caso general que exponemos aquí puede hallarse en las Refs. [42,43].

3.3 Acotamiento uniforme y cálculo de propiedades

Consideremos el caso en el cual los primeros niveles de energía $E^{(i)}$ son no degenerados, entonces los correspondientes niveles $E_\Omega^{(i)}$ del sistema confinado también lo son y satisfacen

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} E_\Omega^{(i)} = E^{(i)} \quad \text{con} \quad E_\Omega^{(i)} \geq E_{\Omega'}^{(i)} \geq E^{(i)} \text{ si } \Omega \subseteq \Omega', \quad (3.10)$$

Además si las eigenfunciones $\psi_\Omega^{(i)}$ y $\psi^{(i)}$ asociadas a $E_\Omega^{(i)}$ y $E^{(i)}$ tienen la misma fase, la ecuación (3.9) se reduce a

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \|\psi_\Omega^{(i)} - \psi^{(i)}\| = 0, \quad \text{donde } \psi_\Omega^{(i)}(\bar{x}) = 0 \text{ para } \bar{x} \notin \Omega. \quad (3.11)$$

Las Ecs. (3.10)-(3.11) implican, por el Teorema 1.3, la validez de la ecuación

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \langle \psi_\Omega^{(i)}, S\psi_\Omega^{(j)} \rangle = \langle \psi^{(i)}, S\psi^{(j)} \rangle \quad (3.12)$$

cuando S es relativamente acotado por H (véase la Sec. 1.5). El resultado que realmente refleja la fuerte convergencia de $\psi_\Omega^{(i)}$ a $\psi^{(i)}$ es la validez de (3.12) con cada operador $S^{(k)}$ [Ec. (1.8)]. Como estos operadores no son relativamente acotados por H para k suficientemente grande, usaremos la condición de acotamiento para probar (3.12) con tales operadores.

El acotamiento del conjunto $\{\|S^{(k)}\psi_\Omega^{(i)}\|\}$ con cada operador $S^{(k)}$ es una propiedad natural de las funciones ψ_Ω que puede establecerse a partir del argumento siguiente. En general si el parámetro λ de la ecuación $L\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$ cambia ligeramente entonces ψ_λ también lo hace. En nuestro caso las ecuaciones (2.2) y (3.1) están definidas por la misma forma diferencial L (2.1) con $E_\Omega^{(i)} \rightarrow E^{(i)}$ cuando $\Omega \rightarrow R^{3N}$ lo que sugiere que el comportamiento de $\psi_\Omega^{(i)}(\bar{x})$ y $\psi^{(i)}(\bar{x})$ es muy similar para valores grandes de $|\bar{x}|$ y Ω . En particular si $\psi^{(i)}(\bar{x})$ está acotada por $\psi^{ub}(\bar{x})$,

$$|\psi^{(i)}(\bar{x})| \leq \lambda\psi^{ub}(\bar{x}), \quad \bar{x} \in R^{3N}, \quad (3.13a)$$

entonces $\psi_\Omega^{(i)}(\bar{x})$ obedece la desigualdad

$$|\psi_\Omega^{(i)}(\bar{x})| \leq \lambda'\psi^{ub}(\bar{x}), \quad \bar{x} \in R^{3N}, \quad (3.13b)$$

para cada Ω a partir de un Ω_0 grande y una constante λ' apropiada. Como se sabe [44], el comportamiento de las eigenfunciones de estado estacionario del operador de Schrödinger H está determinado por una función con decaimiento exponencial que podemos tomar como nuestra función ψ^{ub} , la cual obviamente satisface

$$\|S^{(k)}\psi^{ub}\| < \infty \quad \text{para cada } k. \quad (3.13c)$$

Combinando (3.13b) y (3.13c) obtenemos $\|S^{(k)}\psi_\Omega^{(i)}\| \leq \lambda'\|S^{(k)}\psi^{ub}\|$ para cada operador $S^{(k)}$ y $\Omega_0 \subseteq \Omega$. De esto y (3.11) obtenemos la validez de (3.12) con cada $S^{(k)}$. Podemos dar este resultado en términos más generales a partir de la siguiente noción de acotamiento de funciones motivada por (3.13b-c).

Definición 3.3. En el marco de cálculos de estructura atómica y molecular, decimos que la sucesión $\{\psi_n\}$ es *uniformemente acotada* si (1) existe *al menos una* función ψ_{UB} (llamada cota uniforme de $\{\psi_n\}$) para la cual $\|S^{(k)}\psi_{UB}\| < \infty$ con cada operador $S^{(k)}$ y (2) la desigualdad $|\psi_n(\bar{x})| \leq \lambda' \psi_{UB}(\bar{x})$ se satisface para cada $\bar{x} \in R^{3N}$ a partir de una n_0 grande, siendo λ' una constante independiente de n grande.

De esta definición y el Teorema 1.2 obtenemos el

Teorema 3.4. Si la sucesión $\{\psi_n\}$ converge a ψ en la norma $L_2(R^{3N})$ y es uniformemente acotada, entonces la ecuación siguiente es válida para cada operador $S^{(k)}$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_n, S^{(k)} \psi_n \rangle = \langle \psi, S^{(k)} \psi \rangle. \quad (3.14)$$

El acotamiento uniforme de las funciones $\psi_\Omega^{(i)}$ para el caso unidimensional fue mostrado en la Ref. [45] (cuya síntesis damos en el apéndice D) donde explotamos el hecho que $\psi_\Omega^{(i)}$ y $\psi^{(i)}$ son eigenfunciones de la misma forma diferencial L y $E_\Omega^{(i)} \rightarrow E^{(i)}$ para probar que una cota superior ψ^{ub} de $\psi^{(i)}$ es una cota uniforme del conjunto $\{\psi_\Omega^{(i)}\}$. De los resultados del apéndice D podemos apreciar que aún en el caso unidimensional no es trivial mostrar el acotamiento uniforme de $\{\psi_\Omega^{(i)}\}$, lo que afortunadamente es intuitivamente obvio para el problema general (2.2), (3.1).

La validez de (3.12) para casi todo operador S para el cual la cantidad $\langle \psi^{(i)}, S\psi^{(j)} \rangle$ existe, puede considerarse como una expresión del hecho físicamente obvio que las propiedades de un sistema confinado en Ω son esencialmente las mismas del correspondiente sistema libre cuando Ω es bastante grande. Casos particulares de estos resultados han sido hallados por varios autores quienes han resuelto en forma exacta el problema de Dirichlet (2.2) para problemas con una partícula. Un trabajo que ilustra claramente la independencia de (3.10)-(3.12) de la forma de Ω , es el de Ley-Koo et. al. [46] quienes resolvieron el problema de Dirichlet (2.2) para distintos sistemas con un electron y (1) Ω una region limitada por un elipsoide y (2) Ω una region

limitada por dos paraboloides, encontrando en cada caso que $E_{\Omega}^{(i)}$ y algunos valores esperados $\langle \psi_{\Omega}^{(i)}, S, \psi_{\Omega}^{(i)} \rangle$ convergen a los valores del sistema libre conforme Ω se expande. Fernández et. al [47], resolvieron el problema de Dirichlet en una esfera Ω_R de radio R y $V(r) = r$, encontrando que los momentos de transición $\langle \psi_R^{(i)}, r^k \psi_R^{(j)} \rangle$ convergen a $\langle \psi^{(i)}, r^k \psi^{(j)} \rangle$ conforme $R \rightarrow \infty$. Recientemente Zicovich et. al [23], resolvieron (2.2) para el oscilador armónico en una caja asimétrica $[-R_0, R_1]$ y para el átomo de hidrógeno en una esfera, confirmando en cada caso que (3.10) se cumple conforme la región de confinamiento de expende.

3.3 Aproximación numérica por sistemas confinados

De acuerdo con las ecuaciones (3.10)-(3.12), para obtener aproximaciones precisas de los valores esperados y de transición $\langle \psi^{(i)}, S\psi^{(j)} \rangle$ basta con calcular los valores $\langle \psi_{\Omega}^{(i)}, S\psi_{\Omega}^{(j)} \rangle$ en una sucesión creciente de regiones Ω_n . Por otro lado, el Teorema 2.1 establece que si las aproximaciones del problema de Dirichlet $\{\psi_{\Omega_n}\}$ satisfacen (2.12), entonces la ecuación

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_{\Omega_n}^{(i)}, S\psi_{\Omega_n}^{(j)} \rangle_{\Omega} = \langle \psi_{\Omega}^{(i)}, S\psi_{\Omega}^{(j)} \rangle \quad (3.15)$$

se cumple con una amplia clase de operadores S . Es fácil ver que los operadores S para los cuales (3.12) es verdadera, están incluidos en esta clase: El caso $S = S^{(k)}$ es trivial ya que $S^{(k)}$ es un operador acotado en $L_2(\Omega)$, y de la identidad $h_{\Omega}(f, f) = h(f, f)$ para cada f en $D(h_{\Omega})$ [Ec. (3.5)], es inmediato que si S es relativamente acotado por H también lo es por H_{Ω} . Por lo tanto cualquier sucesión que satisface (2.12) da valores esperados y de transición precisos através del procedimiento límite

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_{\Omega_n}^{(i)}, S\psi_{\Omega_n}^{(j)} \rangle_{\Omega} = \langle \psi^{(i)}, S\psi^{(j)} \rangle, \quad (3.16)$$

para casi todo operador S para el cual existe la cantidad $\langle \psi^{(i)}, S\psi^{(j)} \rangle$, lo que incluye a todos los operadores de interés físico. El punto importante es que (2.12) es una condición de convergencia bastante débil que satisfacen las

aproximaciones del problema de Dirichlet obtenidas con métodos numéricos ordinarios. En esta forma obtenemos una metodología general para calcular valores esperados y de transición $\langle \psi^{(i)}, S\psi^{(j)} \rangle$, lo que además indica que podemos obtener funciones confiables para describir distintos fenómenos de interés.

En situaciones prácticas podemos reemplazar (3.16) por el procedimiento límite

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \langle \psi_{\Omega, n(\Omega)}^{(i)}, S\psi_{\Omega n(\Omega)}^{(j)} \rangle_{\Omega} = \langle \psi^{(i)}, S\psi^{(j)} \rangle, \quad (3.17)$$

donde $\psi_{\Omega, n(\Omega)}^{(i)}$ es una solución aproximada del problema de Dirichlet (2.2) cuya precisión aumenta conforme Ω crece.

Para ilustrar los resultados consideremos el cálculo del estado base del ion He^+ . En este caso (3.1) se reduce a

$$-\frac{d^2}{dr^2}\psi - 4r^{-1}\psi = 2E\psi, \quad \psi(0) = 0, \quad \text{con } 0 \leq r \leq \infty.$$

Para resolver el correspondiente problema de Dirichlet

$$-\frac{d^2}{dr^2}\psi_R - 4\psi_R = 2E_R\psi_R, \quad \psi_R(0) = \psi_R(R) = 0 \quad 0 \leq r \leq R,$$

empleamos el método de Ritz con los siguientes conjuntos base en $L_2(0, R)$:

$$\varphi_{Rm}(r) = e^{-\alpha r}(R-r)r^m, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (3.18a)$$

$$\varphi_{Rm}(r) = (2/R)^{1/2} \sin(\pi m r/R). \quad m = 1, 2, \dots, \quad (3.18b)$$

Dado que las funciones ψ_R no se conocen en forma exacta, usaremos la eigenfunción $\psi = 2^{5/2}r e^{-2r}$ del ion *libre* He^+ para calcular la distancia entre la función variacional ψ_{Rn} obtenida con el conjunto base $\{\varphi_m\}_{m=1}^n$ y ψ ,

$$\|\Delta\psi_{Rn}\|_R = \|\psi_{Rn} - \psi\|_R = \{2(1 - \langle \psi_{Rn}, \psi \rangle_R)\}^{1/2},$$

donde $\langle \cdot, \cdot \rangle_R$ ($\|\cdot\|_R$) es el producto interior (norma) de $L_2(0, R)$, y usando (3.11) concluimos que la ecuación $\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_{Rn} - \psi\|_R = \|\psi_R - \psi\|_R$ debe ser verdadera para cualquier conjunto base.

La Tabla I muestra la convergencia del método de Ritz en la caja $[0, R = 5]$ y como era de esperarse cada conjunto base genera una sucesión de funciones ψ_{Rn} cuyas energías E_{Rn} , momentos $\langle r^k \rangle_{Rn}$ y distancias $\|\Delta\psi_{Rn}\|_5$ convergen a un valor límite que es el mismo para cada base.

TABLA I. Convergencia de energías E_{Rn} , funciones ψ_{Rn} y momentos $\langle r^k \rangle_{Rn} = \int_0^R r^k |\psi_{Rn}|^2 dr$ para el He^+ en la caja $[0, R = 5]$. La notación $1.0[-4]$ significa 1.0×10^{-4} .

n	$-E_{Rn}$	$\ \Delta\psi_{Rn}\ _R$	$\langle r^{-2} \rangle_{Rn}$	$\langle r^9 \rangle_{Rn}$
Base (3.18a)				
6	1.999995850	1.28410[-3]	7.99943	70.2533
12	1.999997053	9.61602[-4]	8.00011	71.8357
18	1.999997053	9.61526[-4]	8.00011	71.8356
24	1.999997053	9.61522[-4]	8.00011	71.8357
30	1.999997053	9.61521[-4]	8.00011	71.8355
Base (3.18b)				
40	1.997000	2.964[-3]	7.7730	72.5321
80	1.999595	1.072[-3]	7.9446	71.9247
120	1.999875	9.757[-4]	7.9759	71.8624
160	1.999945	9.647[-4]	7.9866	71.8469
200	1.999970	9.625[-4]	7.9916	71.8414

La Tabla II muestra la convergencia en la caja $[0, R = 10]$. La convergencia de funciones, energías y momentos obtenidos con la base (3.18a) es muy rápida en comparación con aquella del conjunto base (3.18b), dado que la estructura de las funciones (3.18b) es muy diferente a la de ψ_R .

TABLA II. Convergencia de energías E_{Rn} , funciones ψ_{Rn} y momentos $\langle r^k \rangle_{Rn} = \int_0^R r^k |\psi_{Rn}|^2 dr$ para el He^+ en la caja $[0, R = 5]$. La notación $1.0[-4]$ significa 1.0×10^{-4} . El último renglon da los valores del ion libre.

n	$-E_{Rn}$	$\ \Delta\psi_{Rn}\ _R$	$\langle r^{-2} \rangle_{Rn}$	$\langle r^9 \rangle_{Rn}$
Base (3.18a)				
8	2.000000000	6.37[-7]	8.00000	76.1340
16	2.000000000	1.11[-7]	8.00000	75.1352
24	2.000000000	1.07[-7]	8.00000	75.1352
32	2.000000000	9.99[-8]	8.00000	75.1352
40	2.000000000	8.94[-8]	8.00000	75.1352
Base (3.18b)				
40	1.979062	1.66[-2]	7.1153	51.871[1]
80	1.996948	2.86[-3]	7.7700	85.738
120	1.999056	1.01[-3]	7.8993	77.199
160	1.999594	4.84[-4]	7.9441	76.388
200	1.999790	2.74[-4]	7.9646	76.227
ex	2.000000000		8.00000	75.1352

Una comparación entre las energías E_{10n} y funciones ψ_{10n} del conjunto base (3.18a) con aquellas del ion libre He^+ (Tabla II), muestra que el estado base del ion He^+ encajonado en $[0, R = 10]$ y el del ion libre son esencialmente iguales. Esto se refuerza por la excelente convergencia de momentos obtenidos de la base (3.18a) hacia los aquellos del ion libre. La Fig. 1 muestra la manera en la cual las funciones ψ_{Rn} del conjunto base (3.18a) se aproximan al estado libre ψ conforme R crece. Ejemplos adicionales con distintos potenciales y bases pueden hallarse en [41, 48, 49].

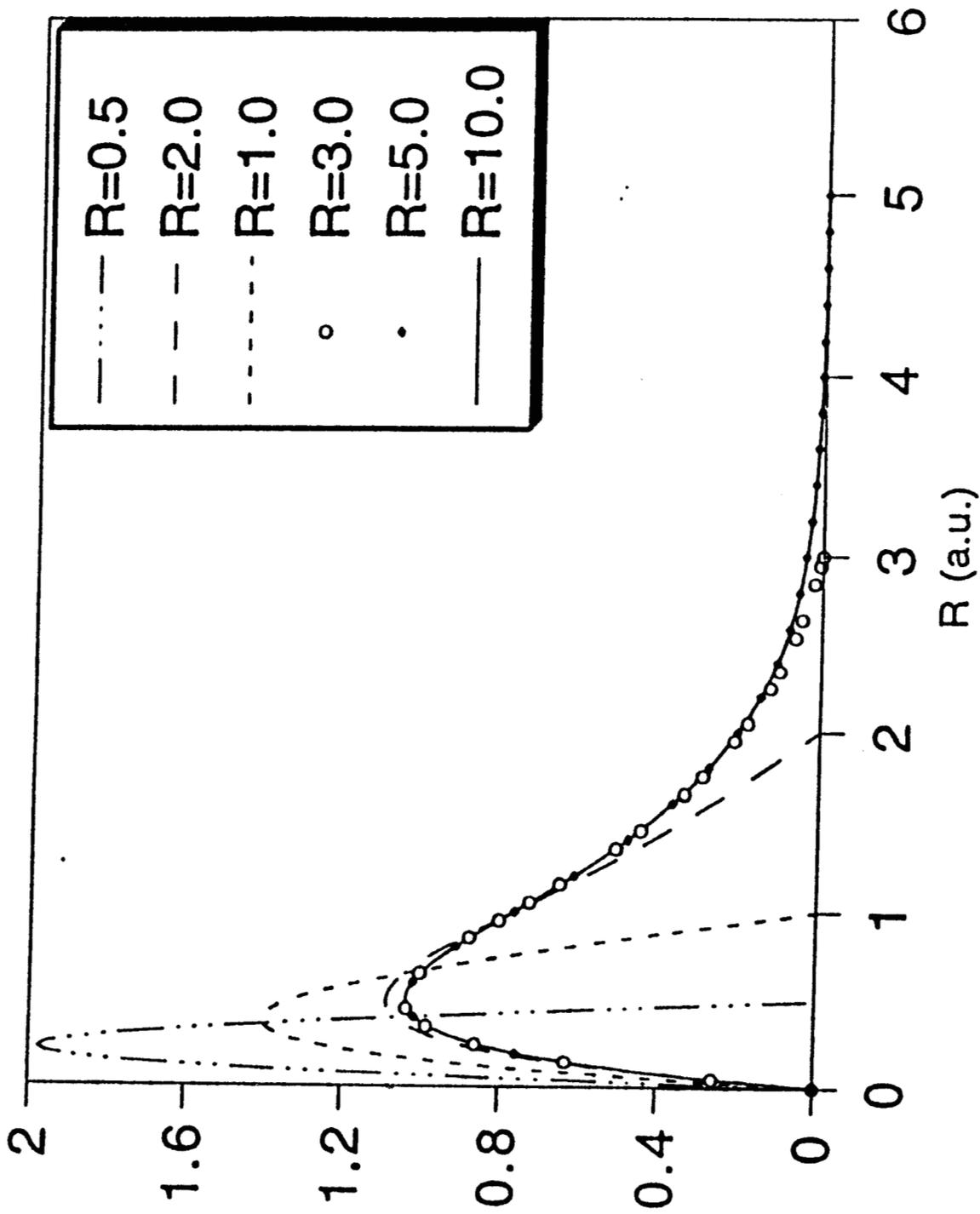


FIGURA 1. Convergencia de funciones ψ/R_n con la base (3.18a).

La idea de calcular los estados estacionarios de H por medio de la solución del problema de Dirichlet (2.2) ha sido usada en forma implícita por distintos autores quienes para resolver (3.1) con métodos como elemento finito o diferencias finitas necesariamente eligen una región finita Ω y tomando en cuenta que $\psi^{(i)}(\bar{x})$ es pequeña para $|\bar{x}|$ grande, reemplazan la condición de frontera $\lim_{|\bar{x}| \rightarrow \infty} \psi^{(i)}(\bar{x}) = 0$ por otra de tipo Dirichlet [50-58]. Un problema que ha quedado abierto es la selección de Ω . En el caso unidimensional algunos autores trataron de usar la ecuación de los puntos de retorno clásicos, $E^{(i)} - V(R) = 0$, para obtener una definición de lo que podría llamarse un intervalo $[0, R]$ grande. Desafortunadamente esta definición depende de $E^{(i)}$ (el cual es de antemano desconocido) no garantiza el cálculo preciso de valores esperados. En los problemas con dos o más grados de libertad, la definición de Ω es más muy ambigua. Otros autores han resuelto (2.2) numéricamente y hallado en forma empírica la convergencia (3.10)-(3.12) para algunos valores esperados [28-30, 59-63]. De acuerdo con (3.10)-(3.12) basta con resolver el problema de Dirichlet en una sucesión creciente de cajas Ω_n para obtener valores esperados precisos o, al menos, hasta donde lo permita la capacidad de la computadora usada.

Los resultados reportados en [57,58] para problemas unidimensionales muestran que una gran variedad de métodos con alta eficiencia computacional dan energías $E_{\Omega_n}^{(i)}$ cuya precisión prácticamente coincide con la de la computadora usada, a lo que agregaríamos que los mismo puede esperarse de los valores esperados y de transición $\langle \psi_{\Omega_n}^{(i)}, S\psi_{\Omega_n}^{(j)} \rangle_{\Omega}$ [Ec. (3.16)]. La viabilidad de elemento finito para resolver (3.1) por medio del problema de Dirichlet (2.2), fue mostrada por Shertzer quien calculó el estado base del hidrógeno en un campo magnético [54] y del átomo de Helio usando elemento finito [53]. En el primer caso obtuvo energías muy precisas para valores grandes de la intensidad del campo magnético, y en el segundo obtuvo valores esperados que coinciden bastante bien con los valores obtenidos con cálculos variacionales ordinarios como el método de interacción de configuraciones.

Hasta aquí hemos considerado el caso de estados no degenerados $E^{(i)}$ pero los resultados pueden extenderse a estados degenerados. Por ejemplo, si aplicamos el método de Ritz, del Teorema 3.1 y la Ec. (2.7) concluimos que cuando el nivel de energía $E^{(i)} (< \alpha)$ de H tiene multiplicidad m_i , entonces

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \lim_{n \rightarrow \infty} \mu_{\Omega_n}^{(j)} = \lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \mu_{\Omega}^{(j)} = E^{(j)} \quad \text{para } j = k_i + 1, \dots, k_i + m_i, \quad (3.19)$$

donde $k_i = m_1 + \dots + m_{i-1}$. Sea $Q^{(i)}$ la proyección ortogonal sobre el espacio propio de $E^{(i)}$ y sean $Q_{\Omega}^{(i)}$ y $Q_{\Omega_n}^{(i)}$ las proyecciones correspondientes a los conjuntos de eigenvalores $\{\mu_{\Omega}^{(j)}\}$ y $\{\mu_{\Omega_n}^{(j)}\}$ que convergen a $E^{(i)}$ de acuerdo con (3.7). Entonces, de la Ec. (2.8) y del Teorema 3.1 tenemos que

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \lim_{n \rightarrow \infty} \|Q^{(i)} - Q_{\Omega_n}^{(i)}\|_O = 0, \quad \lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \|Q^{(i)} - Q_{\Omega}^{(i)}\|_O = 0, \quad (3.20)$$

donde $\|, \|_O$ denota la norma de operadores en $L_2(R^{3N})$. De aquí se sigue la convergencia de las eigenfunciones

$$\lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi^{(i)} - Q_{\Omega_n}^{(i)} \psi_{\Omega_n}^{(i)}\| = \lim_{\Omega \rightarrow R^{3N}} \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_{\Omega_n}^{(i)} - Q_{\Omega}^{(i)} \psi_{\Omega_n}^{(i)}\| = 0, \quad (3.21)$$

donde $\psi_{\Omega_n}^{(i)}(\bar{x}) = 0$ para $\bar{x} \notin \Omega$.

Capítulo 4

El Método Variacional para Sistemas Libres

Los principales métodos para describir teóricamente la propiedades de átomos y moléculas están basados en la solución de la ecuación de Schrödinger (3.1) por medio del método variacional. Actualmente, la disponibilidad de computadoras de alta velocidad y gran memoria han permitido el desarrollo de paquetes computacionales que, en principio, permiten calcular propiedades atómicas y moleculares por medio de método variacional de Ritz [39]. En este capítulo haremos un estudio comparativo entre el método de Ritz basado en el uso de funciones base en $L_2(R^{3N})$ y la aproximación por sistemas confinados.

4.1 El método de Ritz y las representaciones matriciales de H

De acuerdo con el método de Ritz, la eigenfunción $\psi^{(i)}$ de H se aproxima por la función

$$\psi_n^{(i)} = \sum_{m=1}^n c_{nm} \phi_m(\bar{x}) \quad (4.1)$$

donde $\{\phi_m\}_{m=1}^{\infty}$ es un conjunto base completo en $L_2(R^{3N})$ y los coeficientes $\bar{c}_n = \{c_{nm}\}$ satisfacen el problema de eigenvalores

$$H_n \bar{c}_n = E_n \bar{c}_n, \quad (4.2)$$

donde $H_n = P_n H P_n$ es la representación matricial de H en el espacio generado por $\{\phi_m\}_{m=1}^n$ y P_n es la proyección ortogonal sobre dicho espacio. La mayoría de los textos elementales o avanzados de mecánica cuántica [64] dan por válido el hecho que los niveles de energía $E^{(i)}$ de H y sus correspondientes eigenespacios pueden recuperarse a partir de aquellos de H_n tomando el límite $n \rightarrow \infty$ cuando $\{\phi_m\}_{m=1}^{\infty}$ es una base completa de $L_2(R^{3N})$. Como veremos enseguida, esta suposición es falsa en general y sólo con algunos conjuntos base $\{\phi_m\}$ se puede garantizar una convergencia a los primeros eigenestados de H siempre y cuando *no* sean degenerados.

La única clase de operadores de Schrödinger H para los cuales podemos recuperar sus eigenspacios a partir de sus representaciones matriciales finitas, es la clase de operadores cuyo resolvente $R(z) = (H - z)^{-1}$ es un operador *compacto* en $L_2(R^{3N})$. En tales casos podemos asegurar que si $\{\phi_m\}_{m=1}^{\infty}$ es una base completa de $L_2(R^{3N})$ entonces los eigenvalores y eigenspacios de la matriz H_n convergen a los de H y sólo a ellos [33-37] como lo hacen los eigenspacios de las representaciones matriciales H_{Ω_n} del operador H_{Ω} asociado al problema de Dirichlet (2.2) [Ecs. (2.7)-(2.9)]. El requisito de compacidad solo es una propiedad que se pide al operador H para que pueda verse como una matriz infinita puesto que, como se muestra en los textos de teoría de operadores, un operador tiene resolvente compacto si y sólo si su espectro $\sigma(H)$ consiste enteramente de eigenvalores aislados con multiplicidad finita [17], razón por la cual tales operadores pueden aproximarse por sus representaciones matriciales finitas H_n . Desafortunadamente, la mayoría de los operadores H de interés físico *no* tienen resolvente compacto (ya que poseen un espectro continuo) por lo que tales operadores H y sus representaciones matriciales (finitas o infinitas) son objetos matemáticos totalmente diferentes, un hecho que ya no permite garantizar la convergencia de los eigenspacios de H_n a aquellos de H como ocurre con las representaciones H_{Ω_n} de H_{Ω} .

El único criterio que a la fecha permite establecer cierta convergencia de los eigenspacios de H_n a los de H cuando este no tiene resolvente compacto, fue dado por Eckart en 1930 [1]. De acuerdo con dicho criterio, si los m_0 primeros niveles de energía $E^{(i)}$ de H *no* son degenerados entonces las energías $E_n^{(i)}$ de la matriz H_n y sus eigenfunciones $\psi_n^{(i)}$, con sus fases propiamente elegidas, satisfacen

$$\|\psi_n^{(i)} - \psi^{(i)}\| \leq \frac{E_n^{(i)} - E^{(i)}}{E^{(i+1)} - E^{(i)}} \quad \text{para } i \leq m_0. \quad (4.3)$$

Esta desigualdad permite, bajo la hipótesis de no degeneración, reemplazar

la condición de compacidad por la convergencia de $E_n^{(i)}$,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_n^{(i)} = E^{(i)}, \quad (4.4)$$

lo que en consecuencia garantizaría

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_n - \psi\| = 0 \quad (4.5)$$

el cual es el criterio básico para el cálculo de valores esperados (Teorema 1.1). Klahn y Bingel [66] probaron que la sola completez de $\{\phi\}_{m=1}^{\infty}$ en $L_2(R^{3N})$ no implica (4.3) y mostraron que si tal conjunto es una base del espacio de Sobolev $W_{2,1}(R^{3N})$ con la norma $\|f\|_1^2 = \|f\|^2 + \sum_{ij} \|\partial f / \partial x_{ij}\|^2$, entonces (4.4) tiene lugar.

Un problema que queda abierto es la convergencia del método de Ritz a los eigenespacios de estados degenerados de H , ya que en tales casos la desigualdad (4.3) pierde sentido por la indefinición de $\psi^{(i)}$.

En resumen, sólo para cierta clase de operadores H y bases $\{\phi_m\}$ de $L_2(R^{3N})$ puede garantizarse la convergencia a sus energías y eigenfunciones con el método de Ritz, lo que contrasta bastante con la aproximación por sistemas confinados para la cual la sola completez de $\{\phi_{\Omega,m}\}_{m=1}^{\infty}$ en $L_2(\Omega)$ es suficiente para converger a los estados estacionarios de H independientemente de su degeneración [Ecs. (3.19)-(3.21)].

4.2 Cálculos variacionales intrínsecamente divergentes

Desde el punto de vista computacional la deficiencia más fuerte del método de Ritz es la posibilidad de obtener sucesiones que diverjan de las verdaderas funciones propias de H . Para ver esto supongamos que los primeros niveles de energía de H son no degenerados y la base $\{\phi_m\}$ satisface el requisito de completez en $W_{2,1}(R^{3N})$, de manera $E_n^{(i)} \rightarrow E^{(i)}$ y $\psi_n^{(i)}$ converge a $\psi^{(i)}$ en la norma $L_2(R^{3N})$. De acuerdo con el Teorema 3.4 si la sucesión $\{\psi_n^{(i)}\}$ es *uniformemente acotada* (Def. 3.3), entonces la ecuación

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_n^{(i)}, S^{(k)} \psi_n^{(j)} \rangle = \langle \psi^{(i)}, S^{(k)} \psi^{(j)} \rangle, \quad (4.6)$$

se cumple para cada $k \geq 0$ con $S^{(k)}$ dado por (1.8). En caso contrario, si $\{\psi_n^{(i)}\}$ no satisface (4.6) con *al menos un* operador $S^{(k)}$, entonces $\{\psi_n^{(i)}\}$ no es uniformemente acotada. En esta forma, podemos dividir al conjunto de sucesiones variacionales que convergen a $\psi^{(i)}$ en la norma $L_2(R^{3N})$ en dos clases: (1) sucesiones uniformemente acotadas y las sucesiones *no* uniformemente acotadas. Evidentemente, para obtener propiedades físicas correctas uno debe calcular sucesiones en la primera clase pero existe la posibilidad de calcular una sucesión en la segunda.

Como ejemplo de una sucesión *no* uniformemente acotada tenemos a la sucesión $\{\psi_n\}$ de Klahn y Morgan [8], quienes calcularon el estado base e^{-2r} del ion He^+ con las funciones base

$$\varphi_m(r) = r^{2m-1} \exp(-r^2/2), \quad m \geq 1 \quad (4.7)$$

cuya completez en $W_{2,1}(0, \infty)$ fue demostrada por el propio Klahn [65]. En su trabajo, Klahn y Morgan también calcularon la serie de Fourier ψ_n^F con n funciones base. Las Tablas III y IV dan las energías E_n y E_n^F de las sucesiones variacional ψ_n y de Fourier ψ_n^F . En conformidad con la completez de (4.7) observamos una lenta pero correcta convergencia de las energías conforme el número de funciones base aumenta. Esto a su vez garantiza la convergencia de ψ_n y ψ_n^F en la norma $L_2(0, \infty)$, lo que es confirmado por la convergencia de los valores esperados de r^{-2} mientras que los valores de r^k con $k \geq 7$ divergen! como muestran las mismas tablas. Por lo tanto, las sucesiones variacional y de Fourier *no* son uniformemente acotadas. La divergencia de los momentos $\langle \psi_n, r^k \psi_n \rangle$ se debe una separación creciente entre las colas de ψ_n y ψ conforme el número de funciones base aumenta, como puede verse en la Fig. 2 la cual muestra el cociente $\log_{10} |\psi_n/\psi|$ con $n = 5, 10, 20, 30$. Observamos que hay una region $\Delta\Omega_n$ en la cual el cociente $|\psi_n/\psi|$ crece exponencialmente,

$$\max_{\bar{x} \in \Delta\Omega_n} |\psi_n/\psi| \sim 10^{\alpha_n}, \quad \alpha_n \rightarrow \infty, \quad (4.8)$$

lo que muestra que la cola asintótica de ψ_n se aleja por arriba de aquella de ψ al aumentar en número de funciones base. De aquí es inmediato que a partir de una k_0 grande obtenemos la divergencia siguiente

$$\int_{\Delta\Omega_n} |\psi_n|^2 r^{k+2} dr \rightarrow \infty$$

por lo que los momentos $\langle \psi_n, r^k \psi_n \rangle$ con k grande divergen, lo que también puede aplicarse a la serie de Fourier.

TABLA III*. Convergencia de propiedades con la sucesión variacional de Klahn y Morgan para el estado base del ion He^+ . Las propiedades exactas se dan en el última renglon. La notación $1.2[m]$ significa 1.2×10^m .

n	$E_n - E$	$r^{-2}(\psi_n)$	$r^3(\psi_n)$	$r^5(\psi_n)$	$r^6(\psi_n)$	$r^7(\psi_n)$	$r^9(\psi_n)$
10	1.1[-1]	5.3	1.19[0]	6.3	2.5[1]	13[1]	41[2]
20	5.0[-2]	6.4	1.06[0]	6.4	3.7[1]	28[1]	19[3]
30	3.0[-2]	6.8	1.01[0]	6.2	4.3[1]	41[1]	44[3]
40	2.1[-2]	7.1	9.88[-1]	6.1	4.8[1]	53[1]	77[3]
50	1.5[-2]	7.2	9.76[-1]	5.9	5.1[1]	64[1]	12[4]
200	3.0[-3]	7.8	9.43[-1]	4.7	6.8[1]	17[2]	13[5]
ex		8.0	9.38[-1]	2.461	4.9[0]	11[0]	76[0]

* Los valores fueron tomados del artículo de Klahn y Morgan [8].

TABLA IV*. Convergencia de propiedades con el desarrollo de Fourier del estado base del ion He^+ con la base (4.7). Las propiedades exactas se dan en el última renglon. La notación $1.2[m]$ significa 1.2×10^m .

n	$E_n - E$	$r^{-2}(\psi_n)$	$r^3(\psi_n)$	$r^5(\psi_n)$	$r^6(\psi_n)$	$r^7(\psi_n)$	$r^9(\psi_n)$
10	1.1[-1]	5.9	9.83[-1]	3.6	1.1[1]	49[0]	14[2]
20	4.0[-2]	6.8	9.51[-1]	3.2	1.0[1]	57[0]	32[3]
30	2.9[-2]	7.1	9.44[-1]	3.0	9.8[0]	60[0]	51[3]
40	2.0[-2]	7.3	9.41[-1]	2.9	9.2[0]	61[0]	70[2]
50	1.0[-2]	7.5	9.40[-1]	2.8	8.9[0]	62[0]	89[2]
200	3.0[-3]	7.9	9.38[-1]	2.5	7.0[0]	65[0]	37[3]
ex		8.0	9.38[-1]	2.461	4.9[0]	11[0]	76[0]

* Los valores fueron tomados del artículo de Klahn y Morgan [8].

La sucesión de Klahn y Morgan ilustra lo que puede considerarse una propiedad *intrínseca* de las sucesiones variacionales *nouniformemente acotadas*: la creciente separación entre las colas asintóticas de ψ_n y la verdadera eigenfunción ψ conforme $n \rightarrow \infty$, cuya expresión matemática se da a través de una relación del tipo (4.8). En efecto, si $\{\psi_n\}$ converge en la norma $L_2(\mathbb{R}^{3N})$ y no satisface (4.6) con alguna k , entonces, por el Teorema 3.4, no existe una función ψ_{UB} de decaimiento rápido que acote uniformemente a la sucesión $\{\psi_n\}$ lo que puede atribuirse básicamente a una divergencia del tipo (4.8). En esta forma podemos decir que *las sucesiones variacionales no uniformemente acotadas son intrínsecamente divergentes*.

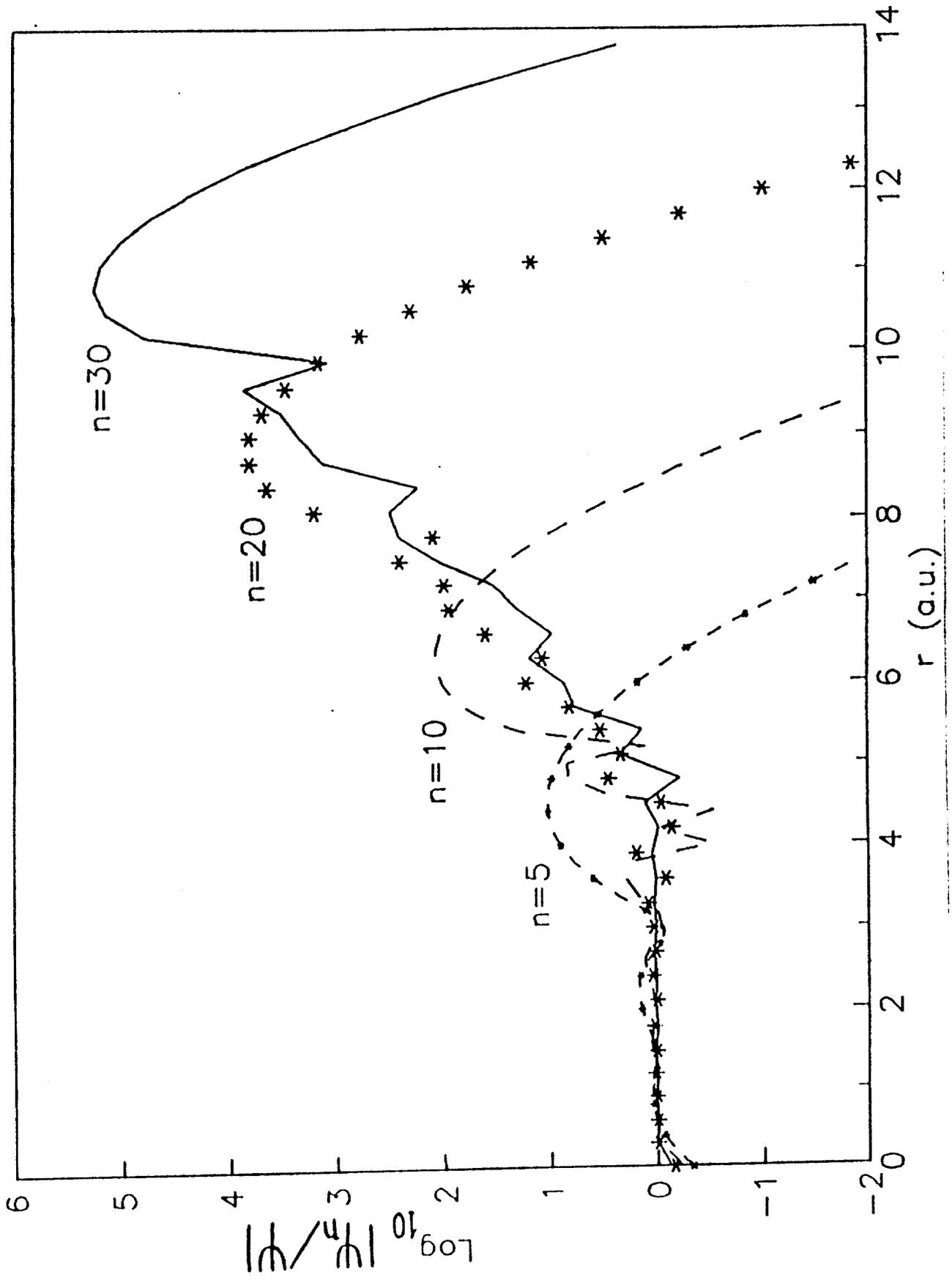


FIGURE 2

Originalmente, el concepto de acotamiento uniforme fue usado en [45] para demostrar que las eigenfunciones del problema de Dirichlet (2.2) dan una convergencia correcta de valores esperados [Ecs. (3.12),(3.16)], y en [66] se uso para estudiar la divergencia de algunos cálculos variacionales. La creciente separación entre las colas asintóticas de algunas funciones ψ_n y la verdadera función ψ permite entender uno de los resultados mejor conocidos pero poco entendido en las ultimas tres décadas (si tomamos como punto de partida la fecha en que Löwdin expuso su sucesión [2] la cual es nouniformemente acotada): funciones variacionales que dan valores correctos de una propiedad física, pueden dar valores totalmente falsos de otras propiedades.

Cálculos sobre el estado base del átomo de Litio reportados por otros autores permiten ilustrar el problema de la separación de las colas asintóticas en circunstancias reales. Como se sabe [67], la densidad radial $\rho(r)$ asociada al estado base ψ de un átomo en la aproximación de Born-Oppenheimer, sastiface la desigualdad

$$\rho(r)/\rho^{ub}(r) < k_0 \quad \text{para } r > 1/\epsilon \quad (4.9a)$$

donde k_0 es una constante que depende del atomo en cuestion, ϵ es el primer potencial de ionización y

$$\rho^{ub}(r) = r^{2(\gamma-1)} \exp(-2r/\gamma), \quad \gamma = (2\epsilon)^{-1/2}, \quad (4.9b)$$

para el átomo de Litio tenemos $\epsilon = 0.196$ (u.a.) por lo que el cociente ρ/ρ^{ub} es acotado por k_0 en el intervalo $[5, \infty)$. La Fig. 3 muestra el cociente ρ_n/ρ^{ub} con las densidades ρ_{HF} , ρ_{CI} y ρ_{Hy} obtenidas de las funciones de onda variacionales ψ_{HF} , ψ_{CI} y ψ_{Hy} reportadas en [68], [69] y [70] respectivamente, y observamos que en cada caso el cociente diverge. En particular, la densidad ρ_{Hy} cuyo cociente diverge más rápidamente fue obtenida de la función ψ_{Hy} con la mejor energía variacional E_n , lo que contradice la expectativa que ρ_{Hy} debería ser la mejor comportada (ver Tabla V). Esto es confirmado por los momentos $\langle r^k \rangle$ los cuales exhiben una seperación entre ellos mismos conforme

k crece. Estos resultados puede atribuirse a que los métodos variacionales usados para calcular las funciones de onda, dan sucesiones nouniformemente acotadas [66].

TABLA V. Mometos de la densidad $r^k(\psi_n)$ para el átomo de Litio.

k	CI ^a	Hy ^b	HF ^c
-2	3.0243[1]	3.0240[1]	3.021[1]
2	1.8360[1]	1.8357[1]	1.863[1]
4	5.500[2]	5.504[2]	5.67[2]
6	2.765[4]	2.789[4]	2.90[4]
8	2.051[6]	2.232[6]	2.20[6]
10	2.1[8]	4.1[8]	2.3[8]

^a Valores CI de [69].

^b Valores Hylleraas de [70].

^c Valores Hartree-Fock [68].

La posibilidad de calcular sucesiones intrínsecamente divergentes con los métodos variacionales de uso más extendido en la actualidad permite resaltar una de las principales cualidades de la aproximación por sistemas confinados. Como vimos en el capítulo anterior, el acotamiento uniforme es una propiedad intrínseca de las funciones $\psi_{\Omega}^{(i)}$ lo que permite a sus aproximaciones numéricas $\psi_{\Omega,n}$ dar una convergencia correcta de valores esperados y de transición como establecen las Ecs. (3.15)-(3.17).

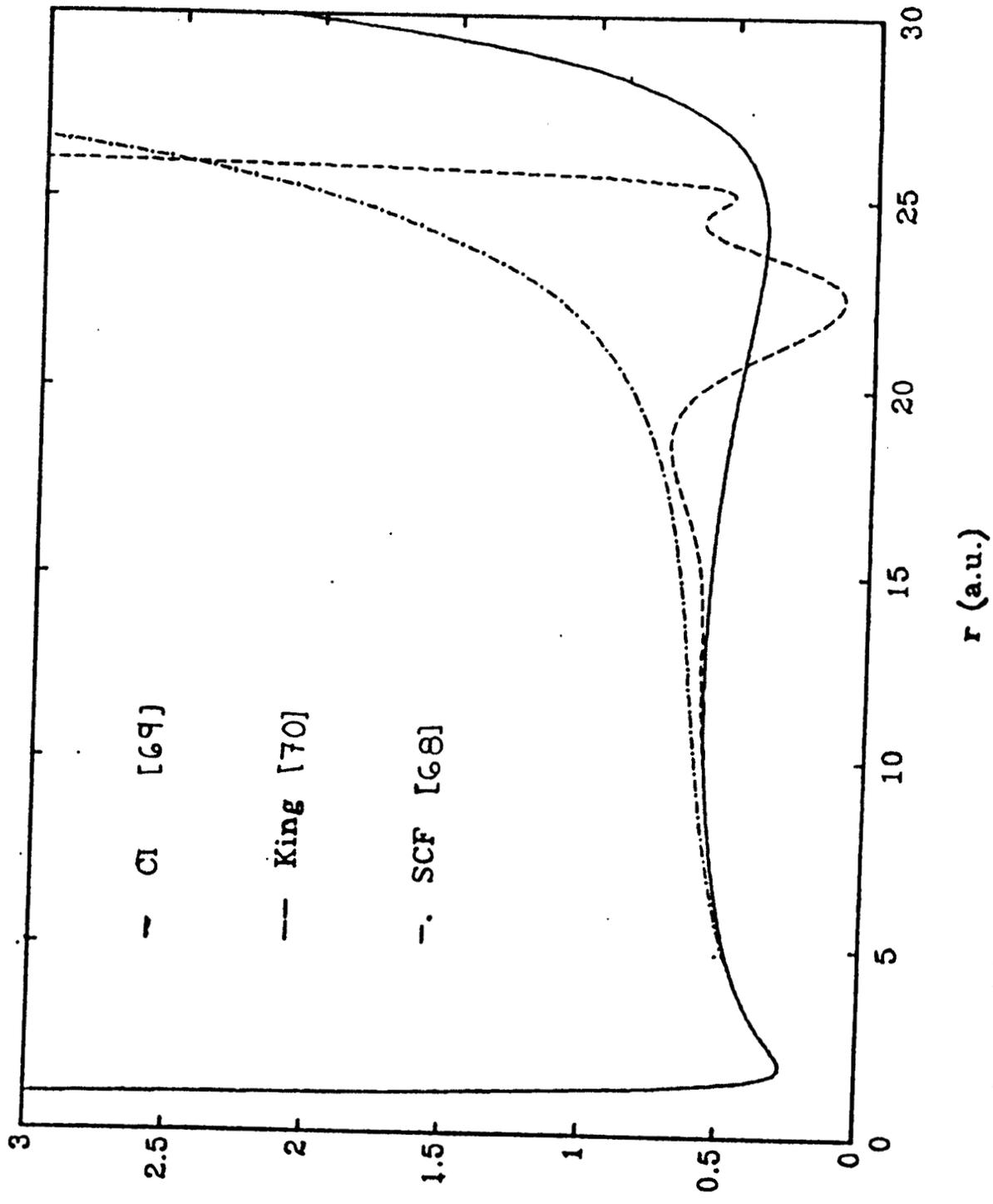


FIGURA 3. Cociente $\rho(r)/\rho^{ub}(r)$ con densidades para el átomo de Litio.

Para probar la confiabilidad de las aproximaciones numéricas del problema de Dirichlet, consideremos el cálculo del estado base del ion He^+ con las funciones variacionales $\psi_{R,n}$ obtenidas con las funciones base

$$\varphi_{Rm}(r) = (R - r)r^{2m-1} \exp(-r^2/2), \quad m \geq 1 \quad (4.10)$$

las cuales son similares a las usadas por Klahn y Morgan (4.7) cuya completitud en $W_{2,1}(0, \infty)$ garantiza la completitud de (4.10) en $L_2(0, R)$. Antes de discutir los resultados debemos tener presente los siguientes hechos. La base usada por Klahn y Morgan fue ortonormalizada analíticamente y los elementos de matriz del hamiltoniano fueron calculados por medio de relaciones de recurrencia con el objeto de eliminar inestabilidades numéricas tanto como sea posible. En nuestro caso, los elementos de matriz con la base (4.10) fueron calculados integrando numéricamente y el rápido crecimiento de las integrales de traslape $\langle \varphi_{Rm}, \varphi_{Rm} \rangle_R$ introduce fuertes inestabilidades para resolver el problema matricial de eigenvalores. En particular, cualquier procedimiento de ortonormalización será inestable por la rápida pérdida de cifras significativas, un efecto que se amplifica al calcular los valores esperados $\langle \psi_{Rn}, r^k \psi_{Rn} \rangle_R$ con k grande. A pesar de todo, la Tabla VI muestra que para valores crecientes de R y n los momentos $\langle \psi_{Rn}, r^k \psi_{Rn} \rangle_R$ convergen lenta pero correctamente con $-2 \leq k \leq 9$ mientras que los momentos de la sucesión de Klahn y Morgan divergen rápidamente con $k \geq 6$ (Tabla III).

Este sencillo ejemplo muestra que las aproximaciones numéricas del problema de Dirichlet puede dar funciones de onda confiables aun con las "peores" bases de $L_2(\Omega)$ [49,66].

TABLA VI. Convergencia de propiedades con la sucesión variacional calculada con la base tipo Dirichlet (4.10), para el estado base del ion He^+ . El último renglon da los valores exactos. La notación $1.2[m]$ significa 1.2×10^m .

n	$-E(\psi_{Rn})$	$r^{-2}(\psi_{Rn})$	$r^3(\psi_{Rn})$	$r^5(\psi_{Rn})$	$r^7(\psi_{Rn})$	$r^9(\psi_{Rn})$
$R = 7.5$						
10	1.91388	5.708154	1.11501	4.831	74.72	21.0[2]
20	1.93820	6.145521	1.02830	3.117	25.90	64.0[1]
30	1.93823	6.145820	1.02747	3.085	24.42	56.9[1]
40	1.93823	6.145906	1.02671	3.049	22.75	49.0[1]
50	1.93823	6.145948	1.02654	3.042	22.41	47.4[1]
$R = 10.0$						
10	1.90738	5.60773	1.13763	5.372	94.56	28.7[2]
20	1.93194	6.03409	1.04216	3.258	28.48	69.9[1]
30	1.93194	6.03422	1.04228	3.262	28.60	70.3[1]
40	1.93195	6.03437	1.04139	3.216	26.22	58.0[1]
50	1.93195	6.03440	1.04129	3.212	26.00	57.1[1]
ex	2.00000	8.00000	0.93750	2.461	11.07	76.0[0]

Capítulo 5

Discusión y Conclusiones

Una consecuencia importante de la fundamentación matemática de la metodología propuesta en este trabajo, es la caracterización de cálculos variacionales intrínsecamente divergentes. El estudio de criterios que determinen la confiabilidad de una función aproximada ψ_n , ha sido un tema extensamente estudiado hasta nuestros días, muchos criterios dan estimaciones del error de valores esperados [2-5], otros criterios están basados en conceptos de teoría de la información [71] y sólo para el caso de operadores relativamente acotados por el hamiltoniano se demostró una convergencia correcta de valores esperados cuando $E_n \rightarrow E$ [3]. Sin embargo, la condición de acotamiento de la sucesión $\{\|S\psi_n\|\}$ necesaria para garantizar el cálculo correcto de momentos $\langle S^{(k)} \rangle$ con k grande ha sido prácticamente ignorada, en parte porque en situaciones reales sólo pueden hacerse un número finito de cálculos y por el hecho que tales valores esperados difícilmente tiene un significado físico. El único trabajo que trato el problema de calcular momentos altos para estudiar la confiabilidad de un cálculo variacional fue el de Klahn y Morgan [8]. Desafortunadamente, su interpretación de la divergencia de momentos altos es errónea ya que atribuyen el problema a la rapidez de convergencia de las energías variacionales, ignorando por completo el comportamiento asintótico de las funciones ψ_n . Desde entonces el problema no había sido estudiado hasta la publicación de la Ref. [66] donde se explica la divergencia de momentos de potencias altas con el concepto de acotamiento uniforme. La importancia de este concepto yace en el hecho que permite caracterizar un problema de divergencia *intrínseca* que puede exhibir, en principio, cualquier sucesión variacional: la separación creciente entre las colas asintóticas de ψ_n y ψ conforme $n \rightarrow \infty$ [Ec. (4.8)]. Esta divergencia permite explicar uno de los problemas más viejos de los métodos variacionales, a saber, la posibilidad de obtener valores esperados correctos de unos operadores y valores esperados

totalmente incorrectos de otros operadores. En efecto, si la cola asintótica de ψ_n se aleja de aquella de ψ cuando $n \rightarrow \infty$, entonces $\langle \psi_n, r^k \psi_n \rangle$ con k pequeña es insensible al error de la cola y en consecuencia convergerá correctamente, mientras que para k grande divergerá como muestra la sucesión de Klahn y Morgan (Tabla III, Fig. 2) así como la función tipo Hylleraas del átomo de Litio calculada por King [70] (Fig. 3, Tabla V).

El acotamiento uniforme está íntimamente ligado a la capacidad de una sucesión $\{\psi_n\}$ para reproducir el comportamiento asintótico correcto [66]. El decaimiento de las eigenfunciones de operadores de Schrödinger es un tema bastante estudiado [72] mientras que la experiencia computacional ha mostrado que es difícil reproducir variacionalmente el comportamiento asintótico correcto por la insensibilidad de la energía a la cola asintótica. Sin embargo el efecto de la imprecisión a grandes distancias ha sido menospreciado por la pequeñez de ψ_n en tales regiones, razón por la cual Klahn y Morgan ignoraron la cola asintótica de ψ_n , lo que es incorrecto si tomamos en cuenta el problema del acotamiento no uniforme. Dado que la condición de acotamiento uniforme puede fallar con los métodos variacionales ordinarios, no puede subestimarse la imprecisión de la cola en general [73].

Uno de los problemas fundamentales de los cálculos variacionales es la construcción de las funciones base [2,74]. Especial énfasis se ha puesto en la completez de las funciones base dado que tal propiedad "garantiza" en el límite de bases infinitas una convergencia a las eigenfunciones exactas, lo que ha motivado un amplio estudio sobre completez de bases como los orbitales tipo Slater o funciones gaussianas [65, 75]. La sucesión de Klahn y Morgan muestra claramente que la completez no es suficiente para evitar obtener una sucesión no uniformemente acotada, lo que va más allá de los problemas computacionales prácticos como errores de redondeo, truncamiento de la base o la rapidez de convergencia de la energía, ya que la creciente separación entre las colas asintóticas de la función exacta y una sucesión no uniformemente acotada es una propiedad intrínseca de ésta última. En este aspecto,

la aproximación por sistemas confinados es notable ya que por "definición" elimina el problema del acotamiento no uniforme dado que el acotamiento uniforme es una propiedad de las funciones ψ_Ω , y como lo muestra el cálculo del estado base de ion He^+ con las funciones trigonométricas y el análogo de la base de Klahn y Morgan (Tablas I, II, VI) cualquier conjunto base completo en $L_2(\Omega)$ da una convergencia correcta hasta donde lo permita la computadora. Estos mismos ejemplos muestran que con una base grande puede obtenerse una función variacional ψ_n cuyo comportamiento es bastante diferente al comportamiento de las funciones base en al menos cierta region $\Delta\Omega_n$, lo que hace particularmente difícil predecir si un cálculo variacional dará una sucesión nonuniformemente acotada aun cuando algunas de las funciones base tengan un comportamiento asintótico aceptable ([65], Sec. 5.B).

En trabajos recientes [76] varios autores han señalado que el uso de funciones base tipo Stlater o gaussianas tiene claras ventajas sobre elemento finito o diferencias finitas para calcular funciones de onda moleculares dentro de la aproximación de Hartree-Fock. El problema del acotamiento uniforme permite revalorar estos últimos métodos, ya que si tomamos en cuenta el hecho que aún en un cálculo como el de Clementi y Roetti [68] para el átomo de Litio la imprecisión de la cola asintótica (Fig. 3) produce un error significativo en algunos valores esperados (Tabla VI), es claro que el cálculo de la función de onda en una region finita con elemento finito o diferencias finitas permite estudiar las regiones de interés sin tener que consirderar el ruido que puede generar un comportamiento asintótico incorrecto que carece de significado físico.

La aproximación de los estados estacionarios de un sistema libre por medio de los estados de un sistema confinado cuando la region de confinamiento se expande, es un resultado físicamente obvio cuya fundamentación matemática esta dada por los Teoremas 3.1 y 3.2 principalmente. Por otro lado, el uso de los criterios sencillos que garantizan el cálculo de valores esperados, permite

establecer en forma clara y rigurosa que cualquier aproximación numérica razonable al problema de Dirichlet (2.2) [esto es satisfaga (2.12)], es confiable para describir los estados de un sistema libre si Ω tiene el tamaño apropiado.

En términos matemáticos, la aproximación por sistemas confinados reduce el cálculo de estados estacionarios al problema de eigenvalores de un operador con resolvente compacto, un tema ampliamente estudiado en la literatura por todas las implicaciones que se derivan de la propiedad de la compacidad [33-38], la cual evita los problemas conceptuales que implica el tratar a un operador H sin resolvente compacto, como si la tuviera (Sec. 4.1).

La generalidad de los resultados que garantizan la convergencia por sistemas confinados permite explicar y ver bajo una sola perspectiva diversos resultados publicados por otros autores, que a primera vista no tienen relación alguna [28-29,46-63]. Además, da un fundamento matemático riguroso a métodos que, en forma empírica, se han usado para resolver la ecuación de Schrödinger como son elemento finito, diferencias finitas, y el propio método de Ritz aplicado el problema de Dirichlet (2.2). La viabilidad computacional de la aproximación por sistemas confinados para resolver la ecuación de Schrödinger (3.1) en problemas con pocos grados de libertad, ha sido mostrada por trabajos que en forma implícita han usado dicha aproximación, pero su aplicación a sistemas complejos queda como un tema por estudiar en el futuro.

Tomando en cuenta que el problema del acotamiento nouniforme puede presentarse en cualquier cálculo variacional que use funciones base no nulas fuera de cierta region finita, como los orbitales tipo Slater o las funciones Gaussianas, podemos decir que en la actualidad la aproximación por sistemas confinados es la única que *a priori* asegura el cálculo correcto de los eigenespacios de un operador de Schrödinger (independientemente de su orden de degeneración) con los métodos usuales para resolver el problema de Dirichlet,

incluyendo al propio método de Ritz al cual se pueden incorporar muchos de los procedimientos basados en la teoría de grupos para simplificar el cálculo de elementos de matriz.

Apéndice A. Demostración del Teorema 1.3

Un cálculo directo da

$$|\langle \psi_n^{(1)}, S\psi_n^{(2)} \rangle_M - \langle \psi^{(1)}, S\psi_n^{(2)} \rangle_M| \leq |\langle \delta\psi_n^{(1)}, S\psi_n^{(2)} \rangle_M| + |\langle S\psi^{(1)}, \delta\psi_n^{(2)} \rangle_M|, \quad (A1)$$

dado que el segundo término del lado derecho tiende a cero

$$|\langle S\psi^{(1)}, \delta\psi_n^{(2)} \rangle_M| \leq \|S\psi^{(1)}\|_M \|\delta\psi_n^{(2)}\|_M \rightarrow 0, \quad (A2)$$

queda por mostrar que el segundo también lo hace. Considere la forma

$$p(f, g) = h(f, g) + (1 - E_0)\langle f, g \rangle_M. \quad (A3)$$

La acotación relativa implica que

$$|\langle Sf, f \rangle_M| \leq Kp(f, f) \quad (A4)$$

para $K = \max\{c_1 + c_2|1 - E_0|, c_2\}$ y de aquí concluimos que la forma

$$q(f, g) = \langle Sf, g \rangle_M + (1 + K)p(f, g) \quad (A5)$$

es positiva y simétrica de manera que la desigualdad de Schwarz tiene lugar,

$$|q(f, g)| \leq q(f, f)^{1/2} q(g, g)^{1/2}, \quad (A6)$$

y usando (A4) uno tiene que

$$q(f, f)^{1/2} \leq [|\langle Sf, f \rangle_M| + (1 + K)p(f, f)]^{1/2} \leq [(2K + 1)p(f, f)]^{1/2}. \quad (A7)$$

De las ecuaciones (A5)-(A7) obtenemos

$$|\langle Sf, g \rangle_M| \leq (3K + 2)p(f, f)^{1/2} p(g, g)^{1/2},$$

donde usamos $|p(f, g)| \leq p(f, f)^{1/2} p(g, g)^{1/2}$. Esto conduce a

$$|\langle \delta\psi_n^{(1)}, S\psi_n^{(2)} \rangle_M| \leq (3K + 2)p(\delta\psi_n^{(1)}, \delta\psi_n^{(1)})^{1/2} p(\psi_n^{(2)}, \psi_n^{(2)})^{1/2}. \quad (A8)$$

Dado que $\psi^{(1)}$ es una eigenfunción de H tenemos que

$$p(\delta\psi_n^{(1)}, \delta\psi_n^{(1)}) = E(\psi_n^{(1)}) - E(\psi^{(1)}) + [1 - E_0 + E(\psi^{(1)})] \|\delta\psi_n^{(1)}\|^2$$

y $p(\psi_n^{(2)}, \psi_n^{(2)}) = E(\psi_n^{(2)}) + 1 - E_0$. Estas ecuaciones junto con (1.7) y (A8) conducen a la afirmación del Teorema 1.3.

Apéndice B. Los operadores H , H_Ω y compacidad de $(H_\Omega - z)^{-1}$

La demostración de las propiedades de H y H_Ω así como de aquellas de sus correspondientes formas sesquilineales, sigue un argumento similar al dado en [1], por lo que sólo daremos las ideas principales.

Las propiedades de los términos de la forma diferencial L (2.1) garantizan la existencia de un operador autoadjunto único H asociado a L en $L_2(R^{3N})$ el cual está dado por $Hf = Lf$ para $f \in D(H)$, tiene el core $C_0^\infty(R^{3N})$ y está acotado por bajo [2, Teorema 10.32]. La forma h asociada a H está dada por

$$h(f, g) = \sum_{j=1}^N \langle (p_j - b_j)f, (p_j - b_j)g \rangle + \langle (V_1 + V_2)f, g \rangle, \quad (B1)$$

para $f, g \in D(h)$ y tiene el core $C_0^\infty(R^{3N})$ como se deduce del teorema de extensión de Friedrichs [3, p. 322].

Como se sabe, el potencial de interacción Coulombiana entre N partículas satisface la desigualdad

$$\|V_1 f\| \leq C_\epsilon \|f\| + \epsilon \|\Delta f\| \quad (B2)$$

para $f \in C_0^\infty(R^{3N})$, siendo Δ el Laplaciano $3N$ -dimensional, de manera que para una $\epsilon > 0$ y una Ω existe una constante $C_{\Omega\epsilon}$ tal que

$$|\langle V_1 f, f \rangle| \leq C_{\Omega\epsilon} \|f\|^2 + \epsilon \sum_{j=1}^N \langle (p_j - b_j)f, (p_j - b_j)f \rangle \quad \text{para } f \in C_0^\infty(\Omega), \quad (B3)$$

[1, Proposición 3.5(ii)]. Usando esta desigualdad y la acotación de V_2 sobre Ω es fácil ver que la forma h_Ω dada por

$$h_\Omega(f, g) = \sum_{j=1}^N \langle (p_j - b_j)f, (p_j - b_j)g \rangle_\Omega + \langle (V_1 + V_2)f, g \rangle_\Omega, \quad (B4)$$

está acotada en la norma $\|\cdot\|_{1,\Omega}$ y por lo tanto tiene el dominio $D(h_\Omega) = W_{2,1}^0(\Omega)$ [1, Teorema 4.1, Proposición 4.4]. El operador H_Ω se define a partir de h_Ω via el teorema de extensión de Friedrichs [1, Proposición 4.2].

Dado que la forma diferencial $L-(V_1+V_2)$ define un operador fuertemente elíptico [4], existen dos constantes $\Gamma_0 > 0$ y $\lambda \geq 0$ tales que

$$\sum_{j=1}^N \langle (p_j - b_j)f, (p_j - b_j)f \rangle_{\Omega} \geq \Gamma_0 \|f\|_{1,\Omega}^2 - \lambda \|f\|_{\Omega} \quad \text{para } f \in W_{2,1}^0(\Omega), \quad (B5)$$

[1, Proposición 4.6]. Combinando (B3) y (B5) con la positividad del término $\langle V_2 f, f \rangle_{\Omega}$ obtenemos la coercividad de h_{Ω} :

$$h_{\Omega}(f, f) \geq \Gamma \|f\|_{1,\Omega}^2 - \lambda \|f\|_{\Omega} \quad \text{para } f \in W_{2,1}^0(\Omega), \quad (B6)$$

donde $\Gamma > 0$ y $\lambda \geq 0$ son propiamente elegidas [1, Proposición 4.6]. La coercividad y acotación de h_{Ω} en $W_{2,1}^0(\Omega)$ junto con el hecho que la inclusión de $D(h_{\Omega})$ en $L_2(\Omega)$ es *compacta*, implican que el resolvente $R_{\Omega}(z) = (H_{\Omega} - z)^{-1}$ es compacto en $L_2(\Omega)$ y su restricción $R_{1\Omega}(\zeta)$ al espacio $D(h_{\Omega})$ dotado del producto interior (2.5) también es compacto y autoadjunto [1, Teorema 4.5].

Bibliografía

- [1] M. A. Nunez, *Int. J. Quantum Chem.* **50**, 113 (1994).
- [2] J. Weidmann, *Linear Operators In Hilbert Spaces* (Springer, New York, 1980).
- [3] T. Kato, *Perturbation Theory for Linear Operators* (Springer, New York, 1966).
- [4] G. B. Folland, *Introduction to Partial Differential Equations* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1976).

Apéndice C: Demostración de los Teoremas 3.1 y 3.2

La demostración de los Teoremas 3.1 y 3.2 está basada en: (i) La caracterización de los espectros de H y H_Ω dada por el principio minimax y (ii) en resultados sobre perturbaciones analíticas de operadores autoadjuntos. La conexión de estos dos conjuntos de resultados la daremos a través de una sucesión de operadores H_n definidos a partir de los operadores H_Ω .

Formulación variacional. Sea α el extremo inferior del espectro esencial $\sigma_e(H)$ de H , de manera que $\sigma(H) \setminus [\alpha, \infty)$ contiene solamente niveles de energía $E^{(i)}$ aislados con multiplicidad finita. Por otro lado, la compacidad de la resolvente de H_Ω implica que su espectro consiste enteramente de niveles de energía $E_\Omega^{(i)}$ aislados con multiplicidad finita. La caracterización de los niveles de energía discretos de H y H_Ω dada por el principio minimax conduce al siguiente resultado.

Teorema C1. Sean $P(\lambda)$ y $P_\Omega(\lambda)$ las familias espectrales de H y H_Ω , respectivamente. Entonces

- (i) $\mu^{(j)} \leq \mu_\Omega^{(j)}$, donde $\mu^{(j)}$ y $\mu_\Omega^{(j)}$ están dados por el principio minimax [Ecs. (2.6) y (3.3)].
- (ii) $\dim P_\Omega(\lambda) \leq \dim P(\lambda)$ para $\lambda < \alpha$, donde $\dim P(\lambda)$ denota la dimensión del rango de $P(\lambda)$.

La demostración de este teorema está basada en el resultado siguiente.

Lema C2 [1]. Sean A y B operadores autoadjunto no negativos, donde A está definido en un subconjunto denso del espacio de Hilbert \mathcal{H} y B está definido en un subconjunto denso de un *subespacio* de Hilbert $\mathcal{H}_1 \subseteq \mathcal{H}$. Sean h_A y h_B las formas correspondientes a A y B , respectivamente. Si $D(h_A) \supseteq D(h_B)$ y $h_A(f, f) \leq h_B(f, f)$ se cumple para cada $f \in D(h_B)$, entonces

- (i) $\mu^{(j)} \leq \mu_\Omega^{(j)}$, donde $\mu^{(j)}$ y $\mu_\Omega^{(j)}$ son dados por el principio minimax.
- (ii) Las familias espectrales P_A y P_B correspondientes a A y B , respectivamente, satisfacen $\dim P_B(\lambda) \leq \dim P_A(\lambda)$ para $\lambda \geq 0$.

Demostración del Teorema C1. A cada elemento f de $D(h_\Omega)$ lo definimos como cero fuera de Ω . En particular, si $f \in C_0^\infty(\Omega)$ entonces $h_\Omega(f, f) = h(f, f)$ y dado que $C_0^\infty(\Omega)$ es un core de $D(h_\Omega)$, entonces la ecuación anterior es válida para todo f en $D(h_\Omega)$. Esto junto con el Lema C2 conduce al Teorema C1. **QED**

La sucesión H_n . Sea Ω_n una sucesión de regiones acotadas en R^{3N} con frontera suave, para las cuales la bola $B_n = \{x \in R^{3N} : |x| < n\}$ satisface

$$B_n \subset \Omega_n \subset \Omega_{n+1}.$$

Si a cada elemento f de $L_2(\Omega)$ lo definimos como cero fuera de Ω entonces $L_2(\Omega)$ puede ser visto como un subespacio cerrado de $L_2(R^{3N})$ y por tanto este tiene la descomposición

$$L_2(R^{3N}) = L_2(\Omega_n) \oplus L_2(\Omega_n)^\perp .$$

Sea αI_n el operador constante $\alpha I f = f$ en $L_2(\Omega_n)^\perp$ y sea H_{Ω_n} el operador de Schrödinger en $L_2(\Omega_n)$ asociado a un sistema confinado. Sean K_Ω y K_Ω^\perp las proyecciones ortogonales sobre los espacios $L_2(\Omega)$ y $L_2(\Omega)^\perp$, respectivamente.

Definimos al operador H_n en $L_2(R^{3N})$ como la suma ortogonal de los operadores H_{Ω_n} y αI_n ,

$$D(H_n) = \{f \in L_2(R^{3N}) : K_n f \in D(H_{\Omega_n}) \text{ y } K_n^\perp f \in D(\alpha I_n)\}$$

$$H_n f = H_{\Omega_n} K_n f + \alpha I_n K_n^\perp f \quad \text{para } f \in D(H_n) . \quad (6.1)$$

De esta definición se sigue que H_n es *reducido* por $L_2(\Omega_n)$ y por tanto tiene las propiedades siguientes: (i) H_n es autoadjunto en $L_2(R^{3N})$, (ii) $\sigma(H_n) = \sigma(H_{\Omega_n}) \cup \{\alpha\}$, (iii) Cada eigenspacio de H_{Ω_n} es un eigenspacio of H_n . Es claro que H_n y H_{Ω_n} tienen los mismos eigenvalores en $[E_{\Omega_n}^{(1)}, \alpha)$ y por lo tanto, (iv) la familia espectral $P_n(\lambda)$ de H_n es exactamente la familia de H_{Ω_n} para $\lambda < \alpha$ (véase [3, Teorema 6.17, p. 178] o [2, Cap. 7, pp. 207,208]).

Perturbaciones asintóticas. Un concepto clave para nuestros propósitos, es el de *convergencia fuerte en el sentido generalizado* para una sucesión de operadores autoadjuntos $\{T_n\}$, el cual fue introducido por Kato [2, Cap.8] para estudiar perturbaciones asintóticas de operadores autoajuntos. En lo que sigue, los eigenvalores $\mu_{\Omega_n}^{(j)}$ de H_{Ω_n} serán denotados por $\mu_n^{(j)}$. El Lema siguiente es inmediato apartir del Corolario 1.6 de [2, p. 429] y del hecho que $C_0^\infty(R^{3N})$ es un core de H .

Lema C3. La sucesión de operadores $\{H_n\}$ converge a H en el sentido generalizado fuerte.

El Teorema siguiente se obtiene de la convergencia generalizada fuerte y de la formulación variacional de los niveles de energía de H_Ω y H .

Teorema C4. Sean $P_n(\lambda)$ y $P(\lambda)$ las familias espectrales de H_n y H , respectivamente. Entonces para cada $\lambda < \alpha$ tal que $\lambda \neq E^{(i)}$ los enunciados siguientes son verdaderos:

- (i) $\dim P(\lambda) < \infty$
- (ii) $\{P_n(\lambda)\}$ converge a $P(\lambda)$ en la norma de operadores y $\dim P_n(\lambda) = \dim P(\lambda)$ para n bastante grande.

Demostración. (i) Dado que $\sigma(H) \setminus [\alpha, \infty)$ consiste solamente de eigenvalores aislados $E^{(i)} < \alpha$ con multiplicidad finita, tenemos que $\dim P(\lambda) < \infty$ para $\lambda < \alpha$.

(ii) Como $\{H_n\}$ converge a H en el sentido generalizado fuerte, el Teorema 1.15 de [2, p. 432] afirma que $\{P_n(\lambda)\}$ converge fuertemente a $P(\lambda)$ en cada punto de continuidad de $P(\lambda)$ y en particular en cada $\lambda < \alpha$ distinta de $E^{(i)}$. Po otro lado, de la definición de H_n sabemos que $P_n(\lambda)$ es exactamente la medida espectral de H_{Ω_n} para $\lambda < \alpha$. Esto y el Teorema C1(ii) conduce a

$$\dim P_{\Omega_n}(\lambda) = \dim P_n(\lambda) \leq \dim P(\lambda) \quad \text{para } \lambda < \alpha \text{ tal que } \lambda \neq E^{(i)}.$$

Esta desigualdad junto con la convergencia fuerte de $\{P_n(\lambda)\}$ hacia $P(\lambda)$ y $\dim P(\lambda) < \infty$, implica por el Lema 1.21 de [2, p. 438] que para $\lambda < \alpha$ tal

que $\lambda \neq E^{(i)}$, $\{P_n(\lambda)\}$ converge a $P(\lambda)$ en la norma de operadores y además $\dim P_n(\lambda) = \dim P(\lambda)$ para n grande. **QED**

Demostración de los Teoremas 3.1 y 3.2. Sean $P(\lambda)$ y $P_n(\lambda)$ las medidas espectrales de H y H_n , respectivamente.

(1) Supongamos que $E^{(1)}$ tiene multiplicidad m_1 , entonces hay un conjunto $\mu^{(j)}$ tal que $\mu^{(j)} = E^{(1)}$ para $j = 1, \dots, m_1$. Además, hay una $\epsilon > 0$ arbitrariamente pequeña tal que

$$E^{(1)} - \epsilon < E^{(1)} < E^{(1)} + \epsilon < E^{(2)} < \dots < \alpha.$$

De aquí el Teorema C4 con $\lambda = E^{(i)} \pm \epsilon$ garantiza que $P_n(E^{(1)} \pm \epsilon)$ converge a $P(E^{(1)} \pm \epsilon)$ en la norma de operadores y

$$\dim P_n(E^{(1)} + \epsilon) = \dim P(E^{(1)} + \epsilon) = m_1 \quad \text{para } n \text{ grande.}$$

Esto junto con el hecho que $\mu^{(j)} \leq \mu_n^{(j)}$ para $j \geq 1$ [Teorema C1(i)] implica que para n grande hay un conjunto $\mu_n^{(j)}$ con $j = 1, \dots, m_1$ en el intervalo $(E^{(1)} - \epsilon, E^{(1)} + \epsilon)$ [3, p. 204] y obviamente $E^{(1)} \leq \mu_n^{(j)}$. Dado que $\epsilon > 0$ es arbitrariamente pequeña, concluimos que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_n^{(j)} = \mu^{(j)} = E^{(i)} \quad \text{for } j = 1, \dots, m_1.$$

Sean $Q_n^{(1)}$ and $Q^{(1)}$ la proyecciones ortogonales sobre los subespacios asociados al conjunto $\{\mu_n^{(j)}\}$ y a $E^{(1)}$, respectivamente. Entonces

$$Q_n^{(1)} = P_n(E^{(1)} + \epsilon) - P_n(E^{(1)} - \epsilon), \quad Q^{(1)} = P(E^{(1)} + \epsilon) - P(E^{(1)} - \epsilon)$$

para n grande [2, Eq.(5.34), p. 326]. Por lo tanto, el Teorema C4 implica que $\{Q_n^{(1)}\}$ converge a $Q^{(1)}$ en la norma de operadores $\|\cdot\|_O$:

$$\|Q_n^{(1)} - Q^{(1)}\|_O \leq \|P_n(E^{(1)} + \epsilon) - P(E^{(1)} + \epsilon)\|_O + \|P_n(E^{(1)} - \epsilon) - P(E^{(1)} - \epsilon)\|_O$$

tiende a cero cuando $n \rightarrow \infty$.

(2) Si el segundo nivel de energía $E^{(2)}$ tiene multiplicidad m_2 , entonces $\mu^{(j)} = E^{(2)}$ para $j = m_1 + 1, \dots, m_1 + m_2$ y hay una $\epsilon > 0$ tal que

$$E^{(1)} < E^{(2)} - \epsilon < E^{(2)} < E^{(2)} + \epsilon < E^{(3)} < \dots < \alpha.$$

Por Teorema C4 tenemos que

$$\dim P_n(E^{(2)} + \epsilon) = \dim P(E^{(2)} + \epsilon) = m_1 + m_2$$

y

$$\dim P_n(E^{(2)} - \epsilon) = \dim P(E^{(2)} - \epsilon) = m_1,$$

para n grande. Esto junto con el hecho que $\mu^{(j)} \leq \mu_n^{(j)}$ para $j \geq 1$, implica que $E^{(2)} = \mu^{(j)} \leq \mu_n^{(j)}$ y $\mu_n^{(j)}$ pertenece al intervalo $(E^{(1)} - \epsilon, E^{(1)} + \epsilon)$ para n grande y $j = m_1 + 1, \dots, m_1 + m_2$. Dado que $\epsilon > 0$ es arbitrariamente pequeña, concluimos que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_n^{(j)} = \mu^{(j)} = E^{(2)} \quad \text{para } j = m_1 + 1, \dots, m_1 + m_2.$$

Sean $Q_n^{(2)}$ y $Q^{(2)}$ las proyecciones ortogonales sobre los subespacios asociados a $\{\mu_n^{(j)}\}$ y $E^{(2)}$, entonces

$$Q_n^{(2)} = P_n(E^{(2)} + \epsilon) - P_n(E^{(2)} - \epsilon) \text{ y } Q^{(2)} = P(E^{(2)} + \epsilon) - P(E^{(2)} - \epsilon)$$

para n grande. Por lo tanto, el Teorema C4 implica que $\{Q_n^{(2)}\}$ converge a $Q^{(2)}$ en la norma de operadores.

Repitiendo el argumento (2) con cada $E^{(i)}$ obtenemos la afirmaciones de los Teoremas 3.1 y 3.2. **QED**

Bibliografía

- [1] M. Reed and B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics* (Academic Press, New York, 1975), Vol. IV.
- [2] T. Kato, *Perturbation Theory of Linear Operators* (Springer, New York, 1966).
- [3] J. Weidmann, *Linear Operators in Hilbert Spaces* (Springer, New York, 1980).

Apéndice D: Cálculo de valores esperados en una dimensión

En este apéndice daremos una prueba formal de la validez del límite (3.13) para problemas unidimensionales, concretamente para operadores de multiplicación $s(r)$ no relativamente acotados por el Hamiltoniano.

Consideremos la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{d^2}{dr^2}\psi_l^{(i)} + \frac{l(l+1)}{r^2}\psi_l^{(i)} + 2V(r)\psi_l^{(i)} = 2E_l^{(i)}\psi_l^{(i)},$$

$$\psi_l^{(i)}(0) = 0, \quad \text{para } 0 \leq r \leq \infty \quad \text{y} \quad l \geq 0, \quad (D1)$$

con un potencial $V(r)$ dado por

$$V(r) = V_s(r) + V_c(r)$$

donde $V_c(r)$ es continuo y acotado por abajo en $[0, \infty)$ y $V_s(r)$ es relativamente acotado de acuerdo con la siguiente desigualdad

$$\|2V_s f\| \leq C_\epsilon \|f\| + \epsilon \|\dot{f}\| \quad \text{para } f \in C_0^\infty(0, \infty),$$

donde ϵ y C_ϵ son constantes positivas y $\epsilon < 1$. Aquí \dot{f} (\ddot{f}) denota la primera (segunda) derivada con respecto a r y las eigenfunciones se consideran normalizadas.

De acuerdo con los Teoremas 3.1 y 3.2 las soluciones del problema de Dirichlet

$$-\frac{d^2}{dr^2}\psi_{lR}^{(i)} + \frac{l(l+1)}{r^2}\psi_{lR}^{(i)} + 2V(r)\psi_{lR}^{(i)} = 2E_{lR}^{(i)}\psi_{lR}^{(i)},$$

$$\psi_{lR}^{(i)}(0) = \psi_{lR}^{(i)}(R) = 0, \quad 0 \leq r \leq R(< \infty), \quad (D2)$$

convergen a las de (D1) como sigue

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{lR}^{(i)} = E_l^{(i)} \quad \text{donde } E^{(i)} \leq E_R^{(i)} \leq E_{R'}^{(i)} \quad (R' < R) \quad (D3)$$

y

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_{lR}^{(i)} - \psi_l^{(i)}\| = 0 \quad \text{donde } \psi_n^{(i)}(r) = 0 \text{ si } r \geq R, \quad (D4)$$

siendo $\|\cdot\|$ la norma inducida por el producto interior $\langle \cdot, \cdot \rangle$ de $L_2(0, \infty)$.

De acuerdo con los resultados del apéndice B, la forma $h_l(\cdot)$ de la Ec. (D1) es coerciva: para $\epsilon \in (0, 1)$ satisface

$$h_l(f, f) \geq (1 - \epsilon)\|\dot{f}\|^2 - C_\epsilon\|f\|^2 \quad \text{para } f \in D(h_l).$$

Combinando esta desigualdad con (D3)-(D4) obtenemos el resultado siguiente.

Corolario D1. Las funciones del problema de Dirichlet satisfacen

(i) $\lim_{R \rightarrow \infty} \|\dot{\psi}_{lR}^{(i)} - \dot{\psi}_l^{(i)}\| = 0.$

(ii) (Convergencia puntual) $\lim_{R \rightarrow \infty} \psi_{lR}^{(i)}(r_0) = \psi_l^{(i)}(r_0)$ para $r_0 \geq 0.$

La convergencia puntual es una consecuencia de (i) y de la siguiente desigualdad obtenida de $\psi_{lR}^{(i)}(0) = \psi_l^{(i)}(0) = 0$ y la desigualdad de Schwarz,

$$|\psi_{lR}^{(i)}(r_0) - \psi_l^{(i)}(r_0)| \leq \int_0^{r_0} |\dot{\psi}_{lR}^{(i)} - \dot{\psi}_l^{(i)}| dt \leq r_0 \|\dot{\psi}_{lR}^{(i)} - \dot{\psi}_l^{(i)}\|.$$

El resultado básico para garantizar el cálculo de valores esperados de operadores $s(r)$ es el siguiente.

Teorema D2. Supongamos que $g(r)$ es una cota uniforme de $\{\psi_{lR}^{(i)}\}_{R>0}$,

$$|\psi_{lR}^{(i)}(r)| \leq g(r) \quad \text{para } r \in [0, \infty) \quad (R > 0), \quad (D5)$$

$s(r)$ es continua en $[0, \infty)$ y satisface

$$\int_0^\infty |s(r)g(r)|^2 dr < \infty. \quad (D6)$$

Entonces

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \|s(r)\psi_{lR}^{(i)}\| = \|s(r)\psi_l^{(i)}\|. \quad (D7)$$

Además, si $s(r)$ es real y $\psi_l^{(j)} \in D(s(r))$, entonces el límite siguiente es verdadero,

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \langle \psi_{lR}^{(i)}, s(r)\psi_{lR}^{(j)} \rangle = \langle \psi_l^{(i)}, s(r)\psi_l^{(j)} \rangle. \quad (D8)$$

Demostración. Demostraremos el Teorema D2 para una sucesión creciente $\{R_n\}$ que tiende a infinito. El Corolario D1(ii) y (D5) conducen a

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |s(r)\psi_{lR_n}^{(i)}(r)|^2 = |s(r)\psi_l^{(i)}(r)|^2 \quad \text{para } r_0 \in [0, \infty),$$

y

$$|s(r)\psi_{la_n}^{(i)}(r)|^2 \leq |s(r)g(r)|^2 \quad \text{para } r_0 \in [0, \infty) \quad (n \geq 1).$$

Esta relaciones y (D6) implican (D7) por el teorema de convergencia dominada de Lebesgue. En particular tenemos que $\{\|s(r)\psi_{lR_n}^{(i)}\|\}$ es acotada implicando la validez de (D8) por el Teorema 1.2. **QED**

La cota uniforme $g(r)$ está dada básicamente por la forma asintótica de $\psi_l^{(i)}$ y la desigualdad (D6) define la clase de funciones $s(r)$ que satisfacen (D7) y (D8). En efecto, dado que $\psi_l^{(i)}$ y $\psi_{lR}^{(i)}$ son soluciones acotadas de una ecuación diferencial de la forma

$$Lf := -\frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} f + V(r)f = Ef, \quad (D9)$$

y $E_{lR}^{(i)} \rightarrow E_l^{(i)}$ cuando $R \rightarrow \infty$, es intuitivamente obvio que $\psi_{la}^{(i)}$ está dominada por la forma asintótica de $\psi_l^{(i)}$ para r y R grandes.

Ejemplo. Supongamos que $V(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$, $V(r)$ es continuo en $[R_0, \infty)$ para R_0 grande y $E_{lR_0}^{(i)} < 0$. En este caso demostraremos que hay constantes A_0, A_1 tales que la función

$$g(r) = \begin{cases} A_0 & \text{si } r \in [0, R_1] \\ A_1 \exp[-b_0 r] & \text{si } r > R_1, \end{cases} \quad (D10)$$

satisface (D5) con $R_1 (> R_0)$ grande, siendo $b_0 = (-2E_{lR_0}^{(i)})^{1/2} - c$ y $0 < c < (-2E_{lR_0}^{(i)})^{1/2}$.

(i) Como se sabe, para el potencial de arriba la ecuación (D9) con $E < 0$ tiene dos soluciones linealmente independientes $f_k(E, r)$ ($k = 0, 1$) las cuales satisfacen

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{f_0(E, r)}{\exp[-(b_E - c)r]} = 0$$

y

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{f_1(E, r)}{\exp[(b_E - c)r]} = \infty$$

con $b_E = (-2E)^{1/2}$ y $c \in (0, b_E)$. Así para $\epsilon > 0$ pequeño y N grande hay una $r(\epsilon, N)$ tal que las siguientes desigualdades son verdaderas para $r > r(\epsilon, N)$:

$$|f_0(E, r)| < \epsilon \exp[-(b_E - c)r], \quad N \exp[(b_E - c)r] < |f_1(E, r)|$$

(ii) Por unicidad, el problema de valores iniciales $(L - E_i^{(i)})u = 0$ con $u(R_0) = \psi_i^{(i)}(R_0)$ y $\dot{u}(R_0) = \dot{\psi}_i^{(i)}(R_0)$, tiene la solución $u(r) = \psi_i^{(i)}(r) := f_0(E_i^{(i)}, r)$ sobre $[R_0, \infty)$. Ahora, si R_0 es bastante grande el parámetro $\epsilon_{iR} = E_{iR}^{(i)} - E_i^{(i)}$ es pequeño para $R \geq R_0$ y por teoría de perturbaciones analíticas la ecuación $(L - E_{iR}^{(i)})u = 0$ con las condiciones iniciales anteriores tiene una solución única que denotamos por $f_0(E_{iR}^{(i)}, r)$ la cual es continua en $E_{iR}^{(i)}$, y un resultado similar ocurre con $f_1(E_{iR}^{(i)}, r)$. Esto muestra que $f_k(E, r)$ es continua en las variables E y r con $E \in [E_i^{(i)}, E_{R_0}^{(i)}]$ y $r \in [0, \infty)$ y por (D3) obtenemos

$$\lim_{R \rightarrow \infty} f_0(E_{iR}^{(i)}, r) = \psi_i^{(i)}(r), \quad \lim_{R \rightarrow \infty} f_1(E_{iR}^{(i)}, r) = f_1(E_i^{(i)}, r) \quad \text{para } r \geq R_0$$

(iii) Sea $R > R_0$. Por unicidad, la ecuación $(L - E_{iR}^{(i)})u = 0$ con $u(R_0) = \psi_{iR}^{(i)}(R_0)$ y $\dot{u}(R_0) = \dot{\psi}_{iR}^{(i)}(R_0)$, tiene la solución $u(r) = \psi_{iR}^{(i)}(r)$ para $r \in [R_0, R]$ y dado que $f_k(E_{iR}^{(i)}, r)$ es un sistema fundamental de la ecuación $(L - E_{iR}^{(i)})u = 0$ sobre $[R_0, \infty)$, entonces

$$\psi_{iR}^{(i)}(r) = c_{0iR}^{(i)} f_0(E_{iR}^{(i)}, r) + c_{1iR}^{(i)} f_1(E_{iR}^{(i)}, r) \quad \text{para } r \in [R_0, R].$$

(iv) Usando el hecho que $f_0(E, r)$ [$f_1(E, r)$] converge [diverge] cuando $r \rightarrow \infty$, es fácil ver que $c_{1iR}^{(i)} = 0$. Ahora demostraremos que $\psi_{iR}^{(i)}(r)$ es

uniformemente acotada sobre el conjunto $[E_l^{(i)}, E_{lR_0}^{(i)}] \times [R_0, \infty)$ del plano Er : para cada $\epsilon > 0$ hay una R_1 (que solo depende de ϵ) tal que

$$|\psi_{lR}^{(i)}(r)| < \epsilon c_{0l}^{(i)} \exp[-b_0 r] \quad \text{si } r > R_1 \quad (\text{para } R > R_1) \quad (D11)$$

siendo $R_1 (> R_0)$ bastante grande. Por $|c_{0lR}^{(i)}| < c_{0l}^{(i)}$ basta con mostrar esto para $f_0(E, r)$. Sea $z = 1/r$, de (ii) se sigue que

$$h_0(E, z) := f_0(E, 1/z) / \exp(-b_0/z)$$

es continua para $(E, z) \in [E_l^{(i)}, E_{lR_0}^{(i)}] \times (0, 1/R_0]$. Dado que $h_0(E, z) \rightarrow 0$ cuando $z \rightarrow 0^+$, tenemos que la función

$$h(E, z) = \begin{cases} h_0(E, z) & \text{if } (E, z) \in [E_l^{(i)}, E_{lR_0}^{(i)}] \times (0, 1/R_0] \\ 0 & \text{if } z = 0, \end{cases}$$

es continua sobre el conjunto compacto $D_{il} = [E_l^{(i)}, E_{lR_0}^{(i)}] \times [0, 1/R_0]$ de plano Ez el cual dotamos con la norma usual del plano complejo (cualquier otra norma es equivalente). De aqui se sigue que $h(E, z)$ es *uniformemente continua* sobre D_{il} : para cada $\epsilon > 0$ hay una $\delta(\epsilon)$ tal que $|h(E, z) - h(E', z')| < \epsilon$ si $[(E - E')^2 + (z - z')^2]^{1/2} < \delta(\epsilon)$ with $(E, z), (E', z') \in D_{il}$. En particular, si $E' = E_l^{(i)}$, $z' = 0$ y $E = E_{lR}^{(i)}$ obtenemos

$$|f_0(E_{lR}^{(i)}, r)| < \epsilon c_{0l}^{(i)} \exp[-b_0 r] \quad \text{si } r > \delta(\epsilon)^{-1}, |E_{lR}^{(i)} - E_l^{(i)}| < \delta(\epsilon),$$

pero por (D3), dada una $\delta(\epsilon)$ hay una R'_0 tal que $0 \leq E_{lR}^{(i)} - E_l^{(i)} < \delta(\epsilon)$ para toda $R > R'_0$ (es claro que $\delta(\epsilon)^{-1} > R_0$ para ϵ muy pequena). Por lo tanto, si $R_1 = \max\{R'_0, \delta(\epsilon)^{-1}\}$ se sigue que $f_0(E, r)$ esta uniformemente acotada:

$$|f_0(E_{lR}^{(i)}, r)| < \epsilon \exp[-b_0 r] \quad \text{se cumple para } r > D_1 \quad (R > R_1).$$

(v) Del Corolario D1(i) y la desigualdad de Sobolev es inmediato que el conjunto $\{\psi_{lR}^{(i)}\}_R$ converge uniformemente a $\psi_l^{(i)}$ en $[0, R_1]$ y por tanto está

acotado por una constante $A(R_1)$. Esto y (D11) muestran que $g(r)$ dada por (D10) satisface (D5). De esta manera, si $s(r)$ es real y satisface

$$\int_{R_1}^{\infty} |s(r)e^{-b_0 r}|^2 dr < \infty, \quad (D12)$$

el Teorema D2 y (D8) son verdaderos. Claramente esto incluye cualquier potencia positiva de r .

Nota D4. Siguiendo las ideas del ejemplo de arriba podemos encontrar a la función $g(r)$ a partir de la forma asintótica de $\psi_l^{(i)}$. Por ejemplo, si $V(r) = r^2$ entonces $\psi_l^{(i)}(r) \sim \exp(-2r^2)$ de manera que la clase de funciones $s(r)$ que satisfacen (D6) es mayor que la clase de funciones que satisfacen (D12). Por lo tanto, uno puede esperar que la familia de funciones $s(r)$ que satisface (D8) es más grande conforme $V(r)$ tiende a infinito más rápidamente cuando $r \rightarrow \infty$ y obviamente esto incluye a cada potencia positiva de r .

La formulación para problemas en $(-\infty, \infty)$ es similar.

Bibliografía

- [1] C. Eckart, Phys. Rev. **36**, 878 (1930). H. Shull y P. O. Löwdin, Phys. Rev. **110**, 1466 (1958). H. F. Weinberger, J. Res. Bur. Std. **64 B**, 217 (1960).
- [2] P.O. Löwdin, Annu. Rev. Phys. Chem. **11**, 107 (1960).
- [3] N.W. Bazley and D.W. Fox, Rev. Mod. Phys. **35**, 712 (1963); J. Math. Phys. **7**, 413 (1966).
- [4] T. Ando, Rev. Mod. Phys. **35**, 690 (1963). P. Jennings and E.B. Wilson, J. Chem. Phys. **45**, 1847 (1966). F. Weinhold, Advan. Quant. Chem. **6**, 299 (1972); esta referencia contiene una revisión bibliográfica muy completa sobre cotas de error de valores esperados.
- [5] Recientemente, cotas de error para entropías de información atómicas así como para las densidades de carga y de momentos fueron dadas en términos de valores esperados monoeléctricos, los cuales tienen cotas de error del tipo (1.2). Véase, por ejemplo, J. Cioslowski, Phys. Rev. **A 39**, 378 (1989). J.C. Angulo, J.S. Dehesa and F.J. Galvez, Z. Phys. **D 18**, 127 (1991). J.C. Angulo and J.S. Dehesa, J. Chem. Phys. **97**, 6485 (1992); Z. Phys. **D 25**, 287 (1993). J.S. Dehesa, J.C. Angulo and T. Koga, Z. Phys. **D 25**, 3 (1993).
- [6] T. Kato, Comm. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957). E. Steiner, J. Chem. Phys. **39**, 2365 (1961). R.T. Pack and W. Byers-Brown, J. Chem. Phys. **45**, 556 (1966).
- [7] C. Schwartz, Meth. Comp. Phys. **2**, 241 (1963).
- [8] B. Klahn and J.D. Morgan III, J. Chem. Phys. **81**, 410 (1984).
- [9] R.N. Hill, J. Chem. Phys. **83**, 1173 (1985).

- [10] E.A. Hylleraas, *Z. Phys* **54**, 347 (1929). G.L. Caldow and C.A. Coulson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **57**, 341 (1961). M. Roux and I. R. Epstein, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 18 (1973). A. C. Tanner and I. R. Epstein, *J. Chem. Phys.* **61**, 4251 (1974).
- [11] J. H. Bartlett, *Phys. Rev.* **98**, 1067 (1955). F. Javor, G. F. Thomas and S. M. Rothstein, *Int. J. Quantum Chem.* **11**, 59 (1977). F. W. King, M. A. LeGore and M. K. Kelly, *J. Chem. Phys.* **75**, 809 (1981).
- [12] A.J. Thakkar and V.H. Smith, Jr., *Phys. Rev. A* **18**, 841 (1978). T. Koga, K. Ohta and A.J. Thakkar, *Phys. Rev. A* **37**, 1411 (1988).
- [13] A.N. Tripathi, R.P. Sagar, R.O. Esquivel and V.H. Smith, Jr., *Phys. Rev. A* **45**, 4385 (1992); y referencias ahí citadas.
- [14] R. Benesch and V.H. Smith, Jr., *Wave Mechanics: The First Fifty Years*, ed. por W.C. Price, S.S. Chissik and T. Ravensdale (Butterworths, London, 1973). R. Benesch and V.H. Smith, Jr., *Phys. Rev. A* **5**, 114 (1972).
- [15] P. Kaijser and V. H. Smith, Jr., *Adv. Quantum Chem.* **10**, 37 (1997).
- [16] T.M. Apostol, *Mathematical Analysis* 2nd ed (Addison-Wesley, USA, 1971), pp. 199-200.
- [17] J. Weidmann, *Linear Operators in Hilbert Spaces* (Springer, NY, 1976).
- [18] F. Trèves, *Basic Linear Partial Differential Equations* (Academic Press, NY, 1978).
- [19] M. A. Nuñez, *Int. J. Quantum Chem.* **53**, 27 (1995).
- [20] T. Koga, Y. Kasai and A.J. Thakkar, *Int. J. Quant. Chem.* **46**, 689 (1993).
- [21] C.F. Bunge, *Int. J. Quantum. Chem.* **12**, 343 (1977).

- [22] A. V. Bunge and R. O. Esquivel, Phys. Rev. A **33**, 853 (1986), R. O. Esquivel and A. V. Bunge, Int. J. Quantum Chem **32**, 295 (1986).
- [23] C. Zicovich-Wilson, J. H. Planelles and W. Jaskolski, Int. J. Quantum Chem. **50**, 429 (1994); Int. J. Quantum Chem. **54**, 429 (1995), y referencias ahí citadas.
- [24] P. Loubeyre, R. LeToullec and J. P. Pinceaux, Phys. Rev. B **45**, 12844 (1992); Phys. Rev. Lett. **67**, 3271 (1991).
- [25] H. E. Lorenzana, I. F. Silvera and K. A. Goettel, Phys. Rev. Lett. **64**, 1939 (1990).
- [26] P. Loubeyre, R. LeToullec and J. P. Pinceaux, H. K. Mao, J. Hu and R. J. Hamley, Phys. Rev. Lett. **71**, 2272 (1993).
- [27] H. K. Mao and R. J. Hamley, Science **244**, 1462 (1989); **247**, 864 (1990). I. F. Silvera, Science **247**, 863 (1990).
- [28] R. LeSar and D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **85**, 2798 (1981).
- [29] T. Pang, Phys. Rev. A **49**, 1709 (1994).
- [30] E. V. Ludeña, J. Chem. Phys. **66**, 468 (1977).
- [31] K. Rektorys, *Variational Methods in Mathematics, Science and Engineering* (Raidel, Dordrecht, 1980), Chap. 28. D.E. Edmunds and W.D. Evans, *Spectral Theory and Differential Equations* (Oxford University Press, New York, 1989), Chap. 5.
- [32] M. Reed and B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics* (Academic Press, New York, 1978), Vol. **IV**.
- [33] M. A. Krasnosel'skii, G. M. Vainiko, P.P. Zebreico, Y.B. Rititskii and V. Y. Stetsenko, *Approximate Solution of Operators Equations* (Wolters-Noordhoff, Groningen, 1972).

- [34] J. G. Pierce and R. S. Varga, *SIAM J. Num. Anal.* **9**, 137 (1972).
- [35] H.-J. Reinhardt, *Analysis of Approximation for Differential and Integral Equations*, (Springer, New York, 1985).
- [36] O. A. Ladyzhenskaya, *The Boundary Value Problems of Mathematical Physics* (Springer, New York, 1985). B. Lindberg, *J. Chem. Phys.* **88**, 3805 (1988).
- [37] J.P. Aubin, *Approximation of Elliptic Boundary-Value Problems* (Wiley, New York, 1980). P. M. Prenter, *Splines and Variational Methods* (Wiley, New York, 1975).
- [38] Métodos no variacionales distintos de diferencias finitas son dados en: S. Pruess, *SIAM J. Num. Anal.* **10**, 55 (1973). M. Bruschi, R. G. Campos and E. Pace, *Nuovo Cimiento* **105 B**, 131 (1990).
- [39] Para una revisión de este tema ver P. O. Löwdin, *Int. J. Quantum Chem.* **51**, 473 (1994).
- [40] T. Kato, *Perturbation Theory for Linear Operators* (Springer, New York, 1966).
- [41] M. A. Nuñez and G. Izquierdo B., *Int. J. Quantum Chem.* **47**, 405 (1993).
- [42] M. A. Nuñez and G. Izquierdo B., *Int. J. Quantum Chem.* **S28**, 241 (1994).
- [43] M. A. Nuñez, *Int. J. Quantum Chem.* **50**, 113 (1994).
- [44] S. Agmon, *Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second-Order Elliptic Equations. Bounds of Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators* (Princeton University Press, NJ, 1982).
- [45] M. A. Nuñez, *Int. J. Quantum. Chem.* **53**, 15 (1995).

- [46] E. Ley-Koo and S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **73**, 887 (1980); E. Ley-Koo and S. A. Cruz, *J. Chem. Phys.* **74**, 4603 (1981).
- [47] F. M. Fernández, G. A. Arteca, S. A. Maluendes and E. A. Castro, *J. Phys. A* **15**, 2123 (1982).
- [48] M. A. Nuñez, *Phys. Rev. A* **47**, 3620 (1993); *Int. J. Quantum Chem.* **51**, 57 (1994).
- [49] M. A. Nuñez, *Phys. Rev A* **51**, 4381 (1995).
- [50] J. Canosa and R. G. Oliveira, *J. Comput. Phys.* **5**, 188 (1970).
- [51] F.Y. Hajj, H. Kobeisse and N.R. Nassif, *J. Comput. Phys.* **16**, 150 (1974).
- [52] H. W. Crater and G. W. Reddin, *J. Comput. Phys.* **19**, 236 (1975).
- [53] F. S. Levin and J. Shertzer, *Phys. Rev. A.* **32**, 3285 (1985).
- [54] J. Shertzer, *Phys. Rev. A.* **39**, 3833 (1989).
- [55] N. Sato and S. Iwata, *J. Comput. Chem.* **9**, 222 (1988).
- [56] H. Murakami, V. Sonnad and E. Clementi, *Int. J. Quantum Chem.* **42**, 785 (1992).
- [57] H. Taseli, *J. Comput. Phys.* **101**, 252 (1992); *Int. J. Quantum Chem* **46**, 319 (1993). P. Zitnan, *Int. J. Quantum Chem* **52**, 1267 (1994).
- [58] R. K. Pathak and K. Bhattacharyya, *Phys. Rev. A* **48**, 4097 (1993); *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 13 (1995).
- [59] R. N. Chaudhuri and B. Mukherjee, *J. Phys. A* **17**, 277 (1984).
- [60] C. Joslin and S. Goldman. *J. Phys. B* **25**, 1965 (1992).

- [61] E. V. Ludeña and M. Gregori, *J. Chem. Phys.* **71**, 2235 (1979).
- [62] J. Gorecki and W. B. Brow, *J. Chem. Phys.* **89**, 2138 (1988); *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, 403 (1988); **20**, 5953 (1987); **22**, 2659 (1989).
- [63] J. L. Marin and S. A. Cruz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 2899 (1991); **25**, 4365 (1992); J. L. Marin and G. Munoz, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **287**, 281 (1993); S. A. Cruz, E. Ley-Koo, J. L. Marin and A. Taylor Armitage, *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 3 (1995).
- [64] A. Messiah, *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris, 1959), Vol. I-II. E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (J. Wiley, NY, 1961). A. S. Davidov, *Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Mass, 1965). S. Gasiorovics, *Quantum Physics* (J. Wiley, NY, 1974).
- [65] B. Klahn and W. A. Bingel, *Theoret. Chim. Acta* **44**, 9 (1977); *Theoret. Chim. Acta* **44**, 27 (1977).
- [66] M. A. Nuñez, *Int. J. Quantum. Chem.* **57**, 1077 (1996).
- [67] M. Hoffmann-Ostenhof and T. Hofmann-Ostenhof, *Phys. Rev. A* **16**, 1782 (1977). J. Katriel and E. R. Davidson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **77**, 4403 (1980). C. O. Almbladh and U. von Barth, *Phys. Rev. B* **31**, 3231 (1985).
- [68] E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
- [69] R. O. Esquivel, A. V. Bunge and M. A. Nuñez, *Phys. Rev. A* **43**, 3373 (1991).
- [70] F. W. King and P. R. Dressel, *J. Chem. Phys.* **90**, 6449 (1989).
- [71] Criterios de confiabilidad basados en conceptos de la teoría de la información pueden hallarse en: G. Maroulis, M. Sana and G. Leroy, *Int. J.*

- Quantum Chem. **19**, 43 (1981). G. Maroulis, Int. J. Quantum Chem. **34**, 185 (1988). S. R. Grade, S. B. Sears, S. J. Chakravorty and R. D. Bandale, Phy. Rev. A **32**, 2602 (1985).
- [72] E. L. Slaggie and E. H. Wichmann, J. Math. Phys. **3**, 946 (1962). N. C. Handy, M. T. Marron and H. J. Silverstone, Phys. Rev. **180**, 45 (1969). M. M. Morrel, R. G. Parr and M. Levy, J. Chem. Phys. **62**, 549 (1975). B. Simon, Proc. Am. Math. Soc. **42**, 395 (1974). R. Ahlrichs, M. Hoffmann-Ostenhof and T. Hoffmann-Ostenhof, J. Chem. Phys. **68**, 1402 (1978). T. Hoffmann-Ostenhof and M. Hoffmann-Ostenhof, J. Phys. B **11**, 17 (1978). T. Hoffmann-Ostenhof, J. Phys. A **12**, 1181 (1979); Phys. Lett. **77 A**, 140 (1980).
- [73] Los únicos trabajos que, para nuestro conocimiento, consideran el efecto de la cola asintótica para el cálculo de la energía son: W. M. Huo and E. N. Lassetre, J. Chem. Phys., **72**, 2374 (1980). C. L. Davis, H. J. Jensen and H. J. Monkhorst, J. Chem. Phys. **80**, 840 (1984).
- [74] Ver, por ejemplo, P. O. Löwdin, Adv. Quantum Chem. **12**, 263 (1980); *Quantum Chemistry: Basic Aspects, Actual Trends*, Ed. R. Carbó, Proceedings of an International Workshop on Quantum Chemistry, Girona, Spain (1988).
- [75] B. Klahn, Adv. Quantum Chemistry **13**, 155 (1981); J. Chem. Phys. **83**, 5749 (1985); J. Chem. Phys. **83**, 5774 (1985).
- [76] D. C. Moncrief and S. Wilson, Chem. Phys. Lett **209**, 4 (1993), y referencias ahí citadas.