Química cuántica I: Ortogonalización de Schmidt

Prof. Jesús Hernández Trujillo FQ–UNAM

- A partir de un conjunto linealmente independiente no ortogonal:

$$\{\phi_n\} \equiv \{\phi|n = 0, 1, 2, \ldots\}$$

  es posible construir otro $\{g_n\}$ que sí sea ortogonal.

Sea un espacio vectorial de funciones reales con la definición de producto interno:

$$\langle g_0, g_1\rangle = \int_a^b w(x)g_0(x)g_1(x)dx \,.$$

$\hookrightarrow$ $w(x)$ función de peso

$\hookrightarrow$ a y b constantes

Caso: $w(x) = 1$

Sean $g_0 = \phi_0$ y $g_1 = \phi_1 + c\phi_0$

Hay que encontrar c tal que $\int_a^b g_0 g_1 dx = 0$

Sustituir g_0 y g_1:

$$\int_a^b \phi_0 \left(\phi_1 + c\phi_0\right) dx = 0\,; \qquad \int_a^b \phi_0 \phi_1 dx + c\int_a^b \phi_0 \phi_0 dx = 0$$

Por lo tanto:

$$c = -\frac{\int_a^b \phi_0 \phi_1 dx}{\int_a^b \phi_0 \phi_0 dx} = -\frac{\int_a^b g_0 \phi_1 dx}{\int_a^b g_0 g_0 dx}$$

$\hookrightarrow$ c es la componente de ϕ_1 sobre $g_0 = \phi_0$

El resultado es:

$$
\begin{aligned}
g_0 &= \phi_0 && (1)\\
g_1 &= \phi_1 - g_0 \frac{\int_a^b g_0 \phi_1 dx}{\int_a^b g_0 g_0 dx} && (2)
\end{aligned}
$$

Ahora, restar a ϕ_2 sus componentes sobre g_0 y g_1:

$$
g_2 = \phi_2 - g_0 \frac{\int_a^b g_0 \phi_2 dx}{\int_a^b g_0 g_0 dx} - g_1 \frac{\int_a^b g_1 \phi_2 dx}{\int_a^b g_1 g_1 dx}
$$

Nótese que g_2 es ortogonal a g_0 y g_1 pues:

$$
\begin{aligned}
\int_a^b g_0 g_2 dx &= \int_a^b g_0 \phi_2 dx - \int_a^b g_0 g_0 dx \frac{\int_a^b g_0 \phi_2 dx}{\int_a^b g_0 g_0 dx} - \int_a^b g_0 g_1 dx \frac{\int_a^b g_1 \phi_2 dx}{\int_a^b g_1 g_1 dx}\\
&= \int_a^b g_0 \phi_2 dx - \int_a^b g_0 \phi_2 dx - 0 = 0
\end{aligned}
$$

Asimismo:

$$
\begin{aligned}
\int_a^b g_1 g_2 dx &= \int_a^b g_1 \phi_2 dx - \int_a^b g_1 g_0 dx \, \frac{\int_a^b g_0 \phi_2 dx}{\int_a^b g_0 g_0 dx} \\
&\quad - \int_a^b g_1 g_1 dx \, \frac{\int_a^b g_1 \phi_2 dx}{\int_a^b g_1 g_1 dx} \\
&= \int_a^b g_1 \phi_2 dx - 0 - \int_a^b g_1 \phi_2 dx = 0
\end{aligned}
$$

En general, se obtiene:

$$
g_n = \phi_n - \sum_{i=0}^{n-1} g_i \frac{\int_a^b \phi_n g_i dx}{\int_a^b g_i^2 dx}, \quad i = 0, 1, \ldots \tag{3}
$$

Cuando las funciones $g_1, g_2, \ldots$ están normalizadas, se utiliza

$$g_n = \phi_n - \sum_{i=0}^{n-1} g_i \int_a^b \phi_n g_i dx, \quad i = 0, 1, \ldots \tag{4}$$

para obtener un conjunto ortonormal, con $g_0 = \phi_0$ y las funciones $\phi_1, \ldots, \phi_k$ normalizadas.

Ejemplo:

A partir de:

$$\{\phi_n(x) = x^n | n = 0, 1, \ldots ; x \in [-1, 1]\}$$

con $w(x) = 1$, obtén las cuatro primeras funciones del conjunto ortonormal:

$$\{g_n(x) | n = 0, 1, \ldots ; x \in [-1, 1]\}.$$

En este caso:

$$g_0(x) = \phi_0(x) = x^0 = 1$$

$n = 1$:

$$\phi_1(x) = x^1 = x$$

$$g_1(x) = \phi_1(x) - g_0(x)\frac{\int_{-1}^{1} x^0 x^1 dx}{\int_{-1}^{1} x^0 x^0 dx} = x - (1)\frac{0}{2/1} = x$$

$n = 2$:

$$\phi_2(x) = x^2$$

$$\begin{aligned} g_2(x) &= \phi_2(x) - g_0(x)\frac{\int_{-1}^{1} x^0 x^2 dx}{\int_{-1}^{1} x^0 x^0 dx} - g_1(x)\frac{\int_{-1}^{1} x^1 x^2 dx}{\int_{-1}^{1} x^1 x^1 dx} \\ &= x^2 - (1)\frac{2/3}{2/1} - (x)\frac{0}{2/3} = x^2 - \frac{1}{3} \end{aligned}$$

$k = 3$:

$$\phi_3(x) = x^3$$

$$\begin{aligned}
g_3(x) &= \phi_3(x) - g_0(x)\frac{\int_{-1}^{1} x^0 x^3 dx}{\int_{-1}^{1} x^0 x^0 dx} - g_1(x)\frac{\int_{-1}^{1} x^1 x^3 dx}{\int_{-1}^{1} x^1 x^1 dx} \\
&\quad - g_2(x)\frac{\int_{-1}^{1} x^2 x^3 dx}{\int_{-1}^{1} [x^2 - \frac{1}{3}]^2 dx} \\
&= x^3 - (1)\frac{0}{2/1} - (x)\frac{2/5}{2/3} - (x^2 - \frac{1}{3})\frac{0}{2/5 - 4/9 + 2/9} \\
&= x^3 - \frac{3}{5}x
\end{aligned}$$

A partir de las funciones ortogonales, se obtiene el conjunto de polinomios de Legendre:

$$\{P_n(x) = N_n\, g_n(x) | n = 0, 1, \ldots\}$$

que satisface la siguiente relación de ortonormalidad:

$$\int_{-1}^{1} P_m(x) P_n(x)\, dx = \frac{2}{2n+1}\delta_{mn}$$

Ejemplos:

$$P_0(x) = 1 \qquad P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \qquad P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

Es posible utilizar otras funciones de peso y otros intervalos de integración con el conjunto $\{\phi_n(x) = x^n | n = 0, 1, \ldots\}$.

Ejemplos:

Intervalo	$w(x)$	Polinomios	Ecuación diferencial
$[-1, 1]$	1	Legendre	$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{dy}{dx}\right] + \lambda y = 0$
$[0, \infty)$	e^{-x}	Laguerre	$x\frac{d^2y}{dx^2} + (1-x)\frac{dy}{dx} + \lambda y = 0$
$[0, \infty)$	$e^{-x^2/2}$	Hermite	$\frac{d^2y}{dx^2} - x\frac{dy}{dx} + \lambda y = 0$

- $w(x)$ es el factor integrante de la ecuación diferencial.

Por las condiciones a la frontera (y debe ser finita en intervalo dado):

- Ec. de Legendre: $\lambda = \ell(\ell + 1)$, ℓ es un entero y y un polinomio
- Ecs. de Laguerre y Hermite: λ es un entero positivo