1. Relaciones matemáticas usadas con frecuencia en la asignatura Fundamentos de Química Cuántica

1.1. Relaciones trigonométricas:

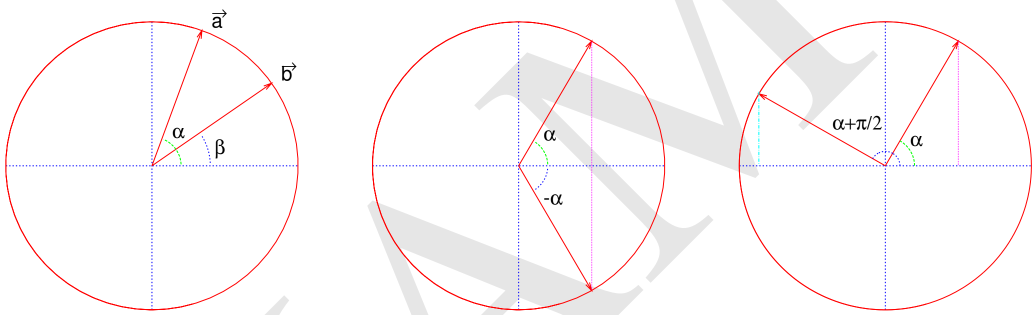
En esta sección veremos algunas de las relaciones trigonométricas más utilizadas. Así, empezaremos con el seno y el coseno de la suma y diferencia. Para ello consideraremos dos vectores inscritos en el circulo unidad, tal y como se muestra en la figura. Así, ambos vectores se pueden expresar en términos de los vectores unitarios

$$\begin{aligned}\vec{a} &= \cos\alpha\,\vec{u}_x + \operatorname{sen}\alpha\,\vec{u}_y \\ \vec{b} &= \cos\beta\,\vec{u}_x + \operatorname{sen}\beta\,\vec{u}_y\end{aligned}$$

Así, el producto escalar de ambos vectores es:

$$\vec{a}\cdot\vec{b} = |\vec{a}|\,|\vec{b}|\cos(\alpha-\beta) = \cos\alpha\cos\beta + \operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\beta \tag{1}$$

y donde los dos últimos términos nos relacionan el coseno de la diferencia con la funciones trigonométricas habituales (teniendo en cuenta que el módulo de los vectores es 1).



Para obtener la relación correspondiente para el coseno de la suma, solamente tenemos que cambiar α por $-\alpha$, y tener en cuenta que, de acuerdo con la figura 2, $\operatorname{sen}(-\alpha) = -\operatorname{sen}\alpha$ y $\cos(-\alpha) = \cos\alpha$. Así

$$\cos(\alpha+\beta) = \cos\alpha\cos\beta - \operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\beta \tag{2}$$

Para el caso del seno, tenemos que sustituir α por $\alpha+\pi/2$. Así, teniendo en cuenta que $\operatorname{sen}(\alpha+\pi/2) = \cos\alpha$ y que $\cos(\alpha+\pi/2) = -\operatorname{sen}\alpha$, obtenemos

$$\operatorname{sen}(\alpha+\beta) = \operatorname{sen}\alpha\cos\beta + \cos\alpha\operatorname{sen}\beta \tag{3}$$

$$\operatorname{sen}(\alpha-\beta) = \operatorname{sen}\alpha\cos\beta - \cos\alpha\operatorname{sen}\beta \tag{4}$$

A partir de estas relaciones podemos obtener las expresiones para el seno y el coseno del ángulo doble. Si consideramos $\alpha=\beta$, tenemos:

$$\operatorname{sen}2\alpha = 2\operatorname{sen}\alpha\cos\alpha \tag{5}$$

$$\cos 2\alpha = \cos^2\alpha - \operatorname{sen}^2\alpha \tag{6}$$

Otra relación interesante se obtiene si hacemos $\alpha=\beta$ en la ecuación 1. Como $\cos 0 = 1$

$$1 = \cos^2\alpha + \operatorname{sen}^2\alpha. \tag{7}$$

1.2. Integrales

Estas relaciones trigonométricas se pueden utilizar para realizar integrales de funciones trigonométricas: Así, a partir de las relaciones anteriores podemos obtener

$$\begin{array}{lrcrcl} & \operatorname{sen}^2\alpha & + & \cos^2\alpha & = & 1 \\ & -\operatorname{sen}^2\alpha & + & \cos^2\alpha & = & \cos 2\alpha \\ \hline \text{Restando} & 2\operatorname{sen}^2\alpha & & & = & 1-\cos 2\alpha \end{array} \tag{8}$$

Expresión que utilizaremos para calcular la siguiente integral:

$$\int \operatorname{sen}^2 x \, dx = \frac{1}{2}\int (1-\cos 2x)\, dx = \frac{1}{2}\left(x - \frac{1}{2}\operatorname{sen} 2x\right) + C \tag{9}$$

Donde C es una constante de integración.

Otra relación trigonométrica que usaremos es:

$$\operatorname{sen} 2x = 2 \operatorname{sen} x \cos x \tag{10}$$

nos permitirá calcular la integral

$$\int \operatorname{sen} x \cos x \, dx = \frac{1}{2}\int \operatorname{sen} 2x \, dx = -\frac{1}{4}\cos 2x + C \tag{11}$$

Ejercicio: Algunas integrales que necesitamos evaluar son del tipo

$$\int_0^a \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{a} \operatorname{sen}\frac{m\pi x}{a}\, dx \qquad \text{con } n \text{ y } m \text{ enteros, } n \neq m \tag{12}$$

Si restamos la ecuación (2) de la (1), tenemos

$$2 \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\beta = \cos(\alpha-\beta) - \cos(\alpha+\beta) \tag{13}$$

Sustituyendo en la integral

$$\begin{aligned}
\int_0^a \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{a}\operatorname{sen}\frac{m\pi x}{a}\, dx &= \frac{1}{2}\int_0^a \left[\cos\frac{(n-m)\pi x}{a} - \cos\frac{(n+m)\pi x}{a}\right] dx \\
&= \frac{1}{2}\left[\frac{a}{(n-m)\pi}\operatorname{sen}\frac{(n-m)\pi x}{a} - \frac{a}{(n+m)\pi}\operatorname{sen}\frac{(n+m)\pi x}{a}\right]_0^a \\
&= \frac{a}{2(n-m)\pi}\left[\operatorname{sen}(n-m)\pi - \operatorname{sen} 0\right] - \frac{a}{2(n+m)\pi}\left[\operatorname{sen}(n+m)\pi - \operatorname{sen} 0\right] \\
&= 0
\end{aligned}$$

1.3. Integración por partes

Para la integración por partes necesitamos obtener la diferencial del producto de dos funciones $d(u\cdot v) = v\,du + u\,dv$. Despejando $u\,dv$ e integrando se obtiene

$$\int u\, dv = u\cdot v - \int v\, du \tag{14}$$

La integración por partes se puede utilizar para integrales de polinomios multiplicados por funciones trigonométricas o por funciones exponenciales. Por ejemplo,

$$\int x \operatorname{sen}^2 x\, dx = \frac{1}{2}\int x\,(1-\cos 2x)\, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{1}{2}\int x\cos 2x\, dx \tag{15}$$

si $u = x \Longrightarrow du = dx$ y $dv = \cos 2x\, dx \Longrightarrow v = \frac{1}{2}\operatorname{sen} 2x$

$$= \frac{x^2}{4} - \frac{1}{4}x\operatorname{sen} 2x + \int \frac{1}{4}\operatorname{sen} 2x\, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{1}{4}x\operatorname{sen} 2x - \frac{1}{8}\cos 2x + C \tag{16}$$

Ejercicio: Calcula la integral definida

$$\int_0^a x \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx \tag{17}$$

También podemos obtener integrales del tipo

$$I_n = \int x^n e^{-\alpha x}\, dx \tag{18}$$

Utilizaremos la integración por partes, con $u = x^n$, $dv = e^{-\alpha x}\,dx$. De aquí se obtiene $du = nx^{n-1}$, $v = -\frac{1}{\alpha}e^{-\alpha x}$

$$\begin{aligned} I_n &= -\frac{x^n}{\alpha}e^{-\alpha x} + \frac{n}{\alpha}\int x^{n-1}e^{-\alpha x}dx \\ &= -\frac{x^n}{\alpha}e^{-\alpha x} + \frac{n}{\alpha}I_{n-1} \end{aligned}$$

Relación de recurrencia que se puede utilizar para obtener I_n a partir de $I_0 = \int e^{-\alpha x}dx = -\frac{1}{\alpha}e^{-\alpha x} + C$

Así, por ejemplo

$$I_1 = -\frac{x^1}{\alpha}e^{-\alpha x} + \frac{1}{\alpha}I_0 = -\frac{x}{\alpha}e^{-\alpha x} - \frac{1}{\alpha^2}e^{-\alpha x} + C \tag{19}$$

$$I_2 = -\frac{x^2}{\alpha}e^{-\alpha x} + \frac{2}{\alpha}I_1 = -\frac{x^2}{\alpha}e^{-\alpha x} - \frac{2x}{\alpha^2}e^{-\alpha x} - \frac{2}{\alpha^3}e^{-\alpha x} + C \tag{20}$$

Ejercicio: Calcular la integral definida

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x}\,dx \tag{21}$$

Solución:

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x}\,dx = \left[-\frac{x^n}{\alpha}e^{-\alpha x}\right]_0^\infty + \frac{n}{\alpha}\int_0^\infty x^{n-1}e^{-\alpha x}\,dx = \frac{n}{\alpha}\int_0^\infty x^{n-1}e^{-\alpha x}\,dx = \frac{n}{\alpha}I_{n-1} \tag{22}$$

Como $I_0 = \int_0^\infty e^{-\alpha x}\,dx = \left[-\frac{1}{\alpha}e^{-\alpha x}\right]_0^\infty = \frac{1}{\alpha}$

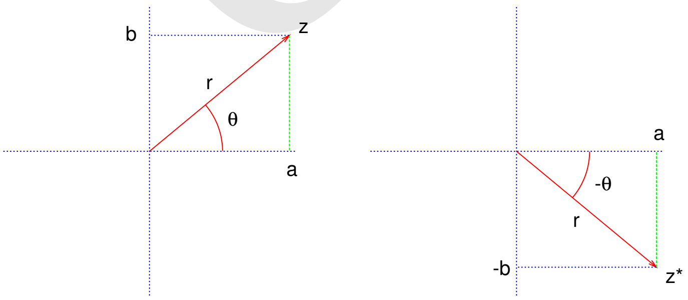
$$I_n = \frac{n}{\alpha}I_{n-1} = \frac{n}{\alpha}\frac{n-1}{\alpha}I_{n-2} = \frac{n}{\alpha}\frac{n-1}{\alpha}\cdots\frac{1}{\alpha}I_0 = \frac{n!}{\alpha^n}I_0 = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \tag{23}$$

es decir,

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x}\,dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \tag{24}$$

1.4. Números Complejos

Sea $z = a + bi$ un número complejo, donde $i = \sqrt{-1}$ y a y b son números reales que representan la parte real, $a = \mathrm{Re}(z)$, e imaginaria, $b = \mathrm{Im}(z)$. En la siguiente figura mostramos la representación vectorial del número complejo (r representa el módulo o valor absoluto $|z|$ y θ el argumento o fase del número complejo, normalmente definido entre 0 y 2π)



que nos permite representarlo en la forma polar:

$$z = r\cos\theta + ir\,\mathrm{sen}\,\theta = re^{i\theta} \tag{25}$$

para la cual se ha utilizado la **relación de Euler**

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\,\mathrm{sen}\,\theta \tag{26}$$

Para obtener el módulo del complejo es interesante introducir el **complejo conjugado** z^*, que se obtiene de z cambiando i por $-i$ (o lo que es lo mismo, θ por $-\theta$ en la forma polar)

$$z^* = a - bi = r\cos\theta - ir\,\mathrm{sen}\,\theta = re^{-i\theta} \tag{27}$$

Así, el módulo de z se puede obtener multiplicando z por su complejo conjugado z^*, teniendo en cuenta que $i^2 = -1$

$$zz^* = (a + bi)(a - bi) = a^2 + abi - abi - b^2 i^2 = a^2 + b^2 \tag{28}$$

o en la forma polar

$$zz^* = (re^{i\theta})\,(re^{-i\theta}) = r^2 e^{i\theta - i\theta} = r^2 \tag{29}$$

de donde $|z| = r = \sqrt{a^2 + b^2}$.

El complejo conjugado se utiliza en muchas de las operaciones entre complejos. Así, por ejemplo, para obtener la inversa de z

$$\frac{1}{z} = \frac{1}{z}\frac{z^*}{z^*} = \frac{z^*}{|z|^2} = \frac{a - bi}{a^2 + b^2} = \frac{e^{-i\theta}}{r} \tag{30}$$

Ejercicio: Obtener las raíces n-esimas de la unidad. Teniendo en cuenta que las potencias de un número complejo $z = re^{i(\theta + 2k\pi)}$ se pueden obtener como $z^n = r^n e^{in(\theta + 2k\pi)}$, entonces las raíces se obtienen como

$$\sqrt[n]{z} = z^{\frac{1}{n}} = r^{\frac{1}{n}} e^{i\frac{\theta + 2k\pi}{n}}, \qquad k = 0, 1, 2, ..., n - 1,$$

donde se utiliza el hecho de que la fase puede variar en múltiplos de 2π. Así, por ejemplo, para el caso de la unidad, $z = 1 = e^{i2k\pi}$, y $\sqrt[n]{1} = e^{i2k\pi/n}$, con $k = 0, 1, 2, ..., n - 1$.

En la siguiente figura representamos las raíces cúbicas de 1, que corresponden con $e^0 = 1$, $e^{i2\pi/3}$ y $e^{i4\pi/3}$.