

Estructura de la materia 3

TEMA 1. REPASO

ATOMOS CON UN ELECTRON. HIDROGENO

J. E. Miraglia

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.*

(Dated: February 25, 2018)

Abstract

UNIDADES ATOMICAS. ESTADOS LIGADOS. Espacio de coordenadas. Espacio de los momento. **ATOMO HIDROGENOIDE.** Propiedades de la función de onda Culombiana. Espacio de coordenadas. Verificación de dos teoremas. Espacio de los momentos. **MODELO DE ELECTRON INDEPENDIENTE : POTENCIALES**

MATERIAL ADICIONAL. Potenciales no centrales

APENDICE 1. Repaso. Propiedades del momento angular. **APENDICE 2.** Repaso. Armonicos esféricos, cúbicos y reales. Propiedades. **APENDICE 3.** La funcion hipergeométrica. Limite asintótico de la. hipergeométrica confluyente o degenerada. Kummer transformation. **APENDICE 4.** Algunas integrales de interés

Falta: incluir figuras. Corregir español, acentos, incluir referencias. Incluir Dirac, o no? Incluir como ejemplos, potencial axial para nanotubos y planar para graphenos o jellium. No repasé los apéndices!!.

PACS numbers:

I. UNIDADES ATOMICAS

Nuestro objetivo en este capitulo es resolver el hamiltoniano correspondiente a un electron el potencial $V(\vec{r})$

$$H\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi = E\Psi \quad (1)$$

Se supone que el sistema esta refernciado respecto al centro de masa.

En este capítulo vamos a trabajar con unidades atómicas, en la que hacemos

$$\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1, \quad \text{donde} \quad (2)$$

$$\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34} \text{ J seg} = \text{constante de Plank}$$

$$e = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C} = \text{carga del electrón} \quad (3)$$

$$m_e = 9.10953 \times 10^{-31} \text{ Kg} = \text{masa del electron}$$

En muchos libros (americanos) se usa generalmente el sistema gaussiano, donde ya se pone $4\pi\epsilon_0 \equiv 1$, (aquí ϵ_0 es la permitividad eléctrica) entonces se resume a:

$$\hbar = e = m_e = 1. \quad (4)$$

Las unidades derivadas resultan

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \text{unidad de longitud} = \text{radio de Bohr} = 5.29177 \times 10^{-11} \text{m},$$

$$v_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = \alpha c = \text{unidad de velocidad} = 2.1877 \times 10^6 \text{ m/seg}, \quad (5)$$

$$t_0 = \frac{a_0}{v_0} = \text{unidad de tiempo} = 2.4189 \times 10^{-17} \text{ seg} = 24.189 \text{ attosec.}$$

$$\epsilon_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \alpha^2 m c^2 = \text{unidad de energía} = 4.35981 \times 10^{-18} \text{ Joule}$$

$$= 27.21 \text{ eV}, \quad \text{eV} = \text{electrón Volts}$$

$$v_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = \alpha c = \text{unidad de velocidad} = 2.1877 \times 10^6 \text{ m/seg}, \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{v_0}{c} = \frac{1}{137.037} = \text{cte de estructura fina} \quad (7)$$

$$c = \text{velocidad de la luz} = 299\,792\,458 \text{ m/seg} = 137.037 v_0,$$

$$a_0^2 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \right)^2 = \text{unidad de superficie} = 2.8002 \times 10^{-21} \text{m}^2$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi t_0} = \text{unidad de frecuencia} = 4.1341 \times 10^{+16} \text{ seg}^{-1},$$

$$k_B = \text{constante de Boltzman} = 3.1668 \times 10^{-6} / \text{Kelvin} = 8.6173 \times 10^{-5} \text{eV/Kelvin},$$

$$E_0 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = \text{unidad de campo electrico} = 5.142 \times 10^{11} \text{ Volts/m.}$$

$$B_0 = \frac{\hbar}{e a_0^2} = \text{unidad de campo magnético} = 2.35052 \times 10^5 \text{ Tesla}. \quad (8)$$

Recordemos que la energía cinética de los gases se relaciona con la temperatura, que en unidades atómicas se escribe: $E_{cin} = k_B T$, con lo que k_B queda en unidades atómicas

$$k_B = 3.1668 \times 10^{-6} / ^\circ K = \text{constante de Boltzman} \quad (9)$$

A la temperatura ambiente ($T=300^\circ K$) entonces $E_{cin} \simeq 3.1668 \times 10^{-6} \times 300 \simeq 10^{-3} \text{a.u.} \simeq 0.03 \text{ eV}$.

Otras unidades de interés en Astrofísica y Física molecular es dar la energía en cm^{-1} , llamemosle a esa cantidad σ , entonces

$$E(\text{a.u.}) = 4.556 \times 10^{-6} \sigma (\text{cm}^{-1}), \quad \text{ó} \quad (10)$$

$$E(\text{eV}) = 1.2398 \times 10^{-4} \sigma (\text{cm}^{-1}), \quad (11)$$

que sale de escribir: $E = h\nu = hc/\lambda = 2\pi\hbar c/\lambda$ con lo que se relaciona E con λ . Otra unidad muy utilizada en física atómica es el del momento dipolar

que resulta muy usada para determinar el momento dipolar es el Debye

$$p_0 = ea_0 = 8.478 \times 10^{-30} \text{mC} = 2.52 \text{ Debye} \quad (12)$$

$$1 \text{ D} = 3,36 \times 10^{-30} \text{ mC} \quad (\text{metro} \times \text{Coulomb})$$

Las unidades que se usan generalmete están basadas en las leyes fundamentales de la Física. La ley de **gravitación** Universal introduce la constante G , la **electricidad** y el **magnetismo** a ε_0 y μ_0 que se pueden relacionar a la carga del electrón e y la velocidad de la luz $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$, la mecánica **cuántica** introduce \hbar y la mecánica **estadística** la contante de Boltzman k_B . De todas estas constante, la constante G está muy mal medida: hay problemas técnicos difíciles de superar. Los experimentos difieren en la cuarta cifra! (Al pasar habría que decir que el sistema internacional de unidades se basan en propiedades muy particulares para definir las magnitudes patrones).

Como el electrón es la partícula mas relevante en Física Atómica entonces la unidades son las mencionadas $\hbar = e = 4\pi\varepsilon_0 = m_e = 1$. Hay otras unidades que se usan en partículas donde se hace

$$\hbar = e = 4\pi\varepsilon_0 = c = 1, \quad (13)$$

con lo que la masa se puede escribir en unidades de energía! $E = mc^2$ ($c = 1$) = m (la masa del electrón= $5.10998 \times 10^5 \text{eV}$). Cuando se trabaja con gravitación se puede hacer $G = 1$. En este caso la longitud de Plank es $a = \sqrt{\hbar G/c^3} = 1$ ($\hbar = c = G = 1$) $a = 1,6162 \times 10^{-35} \text{m}$ y la masa es una unidad derivada (masa de Plank= $1.22 \times 10^{28} \text{eV}/c^2$, un número enorme).

II. ESTADOS LIGADOS

En este capítulo nos centraremos en estados ligados ($E < 0$), en el proximo veremos el estado continuo y su relación con el scattering ($E > 0$).

A. Espacio de coordenadas

La ecuación de Schrödinger para un sistema con **un** electrón (hidrógeno es un caso particular) en el sistema centro de masa es

$$H\Psi = E\Psi, \quad (14)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}). \quad (15)$$

En unidades atómicas. $\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = m_e = 1$. Recordemos que μ es la masa reducida $\mu = m_e M/(m_e + M)$, donde m_e es la masa del electrón, y M es la masa del núcleo. Como en la gran mayoría de los casos (no todos!, hay otros casos como: antihidrógeno, átomos muónicos, postronio, llamados en general átomos exóticos), $M \gg m_e$, ($M_{proton}=1836.12 m_e$) con lo que podemos poner $\mu = 1 + \mathcal{O}(10^{-3})$. En muchos libros, para evitar este punto se usa directamente la unidad de longitud $a_\mu = \hbar/\mu e^2$. El hamiltoniano en coordenadas esféricas se reduce a ($\mu = 1$)

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}). \quad (16)$$

Tenemos que notar que la relación $U = qV$, (donde U es la energía potencial y V es el potencial) U y V se confunden cuando se usan unidades atómicas, ya que la energía para un electrón es $U = eV$ en unidades atómicas ($e = 1$) $U = V$.

B. Espacio de los momentos

En algunas circunstancias es conveniente usar directamente la ecuación de Schrödinger en el espacio de los momentos que resulta

$$\left[E_{nl} - \frac{k^2}{2} \right] \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{u}), \quad (17)$$

donde, en general, definimos la transformada de Fourier

$$\tilde{f}_{nlm}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_{nlm}(\vec{r}), \quad (18)$$

$$f_{nlm}(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{r}) \tilde{f}_{nlm}(\vec{k}). \quad (19)$$

Para demostrar (17) se hace uso del teorema de convolución

$$V(\vec{r})\Psi_{nlm}(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \underbrace{\int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{u})}_{(17)} \quad (20)$$

Notese que es una ecuación integral (no diferencial como en el espacio de las coordenadas).

III. ATOMO HIDROGENOIDE

A. Espacio de coordenada

Reescribamos el hamiltoniano de partida

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \right) + V(\vec{r}) \quad (21)$$

Para el caso de tener un potencial central, este depende sólo del módulo de la distancia: $V(\vec{r}) = V(r)$. Como es estándar, separamos en armónicos esféricos $Y_l^m(\hat{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)$ y funciones radiales $R_{nl}(r)$;

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\hat{r}), \quad (22)$$

de modo tal que

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (23)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = mY_l^m(\theta, \varphi). \quad (24)$$

En los apendices 1 y 2 repasamos las propiedades del momento angular y la definición de los armónicos esféricos. Haciendo

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r}, \quad \text{con } n-1 \geq l \geq 0, \quad \text{encontramos} \quad (25)$$

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_{nl}(r), \quad (26)$$

que se vió en el curso elemental de mecánica cuántica. Desde luego las funciones son ortogonales y verifican:

$$\int d\vec{r} \Psi_{nlm}^*(\vec{r}) \Psi_{n'l'm'}(\vec{r}) = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \quad \text{usando,} \quad (27)$$

$$\int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \quad \text{resulta,} \quad (28)$$

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l}(r) = \delta_{n,n'}, \quad \text{y por lo tanto,} \quad (29)$$

$$\int_0^\infty dr u_{nl}(r) u_{n'l}(r) = \delta_{n,n'}. \quad (30)$$

Para el potencial coulombiano tenemos

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Big|_{a.u.} = -\frac{Z}{r}, \quad (31)$$

donde hemos tomado el potencial atractivo: o sea si $Z > 0$ el potencial es atractivo ($Z = +1$ para hidrógeno). Para este caso los autovalores de la energía son

$$E_{nl} = E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad (32)$$

y la solución es

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \exp(-\rho/2) \rho^l {}_1F_1(-n+l+1; 2l+2; \rho) \quad (33)$$

$$N_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n+l)!}{(2l+1)!^2 2n (n-l-1)!}} \quad y \quad (34)$$

$$\rho = 2Zr/n. \quad (35)$$

Para los estados ligados la suma que representa la función hipergeométrica ${}_1F_1$ tiene un número finito de términos. Específicamente se reduce a los polinomios de Laguerre generalizados. En el Apéndice 3 damos la definición y propiedades de las funciones hipergeométricas.

Es útil aca introducir los **orbitales de Slater**

$$S_N(\xi|r) = \frac{(2\xi)^{N+1/2}}{\sqrt{(2N)!}} r^{N-1} \exp(-\xi r). \quad (36)$$

A S_1 se lo llama del tipo 1s, a S_2 se lo llama del tipo 2s ó 2p, a S_3 se lo llama del tipo 3s ó 3p, etc. [En la literatura a veces se separa n y l en lugar de $N = n + l$, y se lo denota como $S_{n,l}(\xi|r)$. Es lo mismo]. Los primeros orbitales son

$$S_1(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^3}{2!}} \exp(-\xi r), \quad (37)$$

$$S_2(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^5}{4!}} r^1 \exp(-\xi r), \quad (38)$$

$$S_3(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^7}{6!}} r^2 \exp(-\xi r), \quad (39)$$

Los $S_N(\xi|r)$ satisfacen las siguientes propiedades

$$\int_0^\infty dr r^2 S_N(\xi|r) S_N(\xi|r) = 1, \quad \text{pero tener cuidado que} \quad (40)$$

$$\int_0^\infty dr r^2 S_N(\xi|r) S_{N'}(\xi|r) \neq \delta_{N,N'} \quad \text{!!!!!!} \quad (41)$$

Las autofunciones del átomo de Hidrógeno $R_{nl}(r)$ pueden ponerse también en términos de $S_N(\xi|r)$ así

$$R_{10}(r) = R_{1s}(r) = S_1(Z|r), \quad (42)$$

$$R_{20}(r) = R_{2s}(r) = S_1(Z/2|r) - \sqrt{3} S_2(Z/2|r), \quad (43)$$

$$R_{21}(r) = R_{2p}(r) = S_2(Z/2|r), \quad (44)$$

$$R_{30}(r) = R_{3s}(r) = S_1(Z/3|r) - \sqrt{12} S_2(Z/3|r) + \sqrt{10} S_3(Z/3|r) \quad (45)$$

$$R_{31}(r) = R_{3p}(r) = \sqrt{8/3} S_2(Z/3|r) - \sqrt{5} S_3(Z/3|r), \quad (46)$$

$$R_{32}(r) = R_{3d}(r) = S_3(Z/3|r) , \quad (47)$$

y en general

$$R_{nl}(r) = \sum_{N=1+l}^n a_N S_N(Z/n|r), \quad \text{con} \quad (48)$$

$$a_N = (-1)^{N-l-1} \sqrt{\frac{(n-l-1)!(n+l)!(2N)!}{2n}} \frac{1}{(N-l-1)!(n-N)!(N+l)!}. \quad (49)$$

Notese que los coeficientes a_N son números independientes de Z !. En la figura se muestra la forma de los primeros R_{nl}

Algunos valores medios de interés, que usaremos a lo largo del curso, son (Rao)

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^3} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z^3}{n^3} \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)}, \quad l \neq 0, \quad (50)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^2} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z^2}{n^3} \frac{1}{l+1/2}, \quad (51)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z}{n^2}, \quad (52)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^0 | \Psi_{nlm} \rangle = 1, \quad (53)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^2}{2Z} \left[3 - \frac{1}{n^2} l(l+1) \right], \quad (54)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^2 | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^4}{2Z^2} \left[5 + \frac{1}{n^2} - \frac{3}{n^2} l(l+1) \right], \quad (55)$$

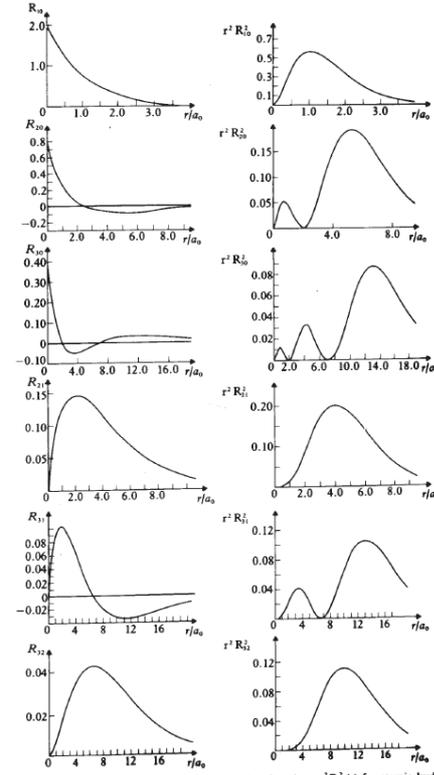
$$\langle \Psi_{nlm} | r^3 | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^6}{8Z^3} \left[35 - \frac{35}{n^2} - \frac{30}{n^2} (l+2)(l-1) + \frac{3}{n^4} (l+2)(l+1)l(l-1) \right], \quad \text{y} \quad (56)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^k | \Psi_{nlm} \rangle \propto Z^{-k} \quad \text{por simple scaling.} \quad (57)$$

que se usan en diferentes situaciones. Obviamente

$$\langle \Psi_{nlm} | \vec{r} | \Psi_{nlm} \rangle = \langle \Psi_{nlm} | \vec{\nabla} | \Psi_{nlm} \rangle = 0. \quad (58)$$

Otras potencias, reglas de suma y selección pueden encontrarse en el Bethe Salpeter.



3.3 Radial functions $R_n(r)$ and radial distribution functions $r^2 R_n^2(r)$ for atomic hydrogen.

Verano 2018

B. Propiedades de la función de onda Coulombiana

Cinco propiedades son aquí importantes de destacar.

1- La **condición de Kato**. Nos dice que para una interacción Coulombiana en el origen vale la siguiente propiedad de la función de onda

$$\frac{\langle \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{ns}(\vec{r}) \rangle_{r=0}}{\Psi_{ns}(\vec{r}=0)} = -Z. \quad (59)$$

Solo para estados ns , que son estados que tienen valores **no nulos** en el origen. Por ejemplo para el 1s

$$\frac{\langle \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{1s}(\vec{r}) \rangle_{r=0}}{\Psi_{1s}(\vec{r}=0)} = \frac{\langle \frac{\partial}{\partial r} S_1(Z|r) \rangle_{r=0}}{S_1(Z|r)} = \frac{-Z \sqrt{\frac{(2Z)^3}{2!}}}{\sqrt{\frac{(2Z)^3}{2!}}} = -Z. \quad (60)$$

Y similarmente para cualquier $\Psi_{ns}(\vec{r})$. Lo mismo para los estados continuos para cualquier energía con $l=0$, como veremos luego. Oviamente la densidad también satisface la condición de Kato. Definiendo $\rho_{ns}(r) = |\Psi_{ns}(r)|^2$, entonces

$$\left. \frac{\langle \frac{\partial}{\partial r} \rho_{ns}(r) \rangle}{\rho_{ns}(r)} \right|_{r=0} = -2Z. \quad (61)$$

2- Para estados que tienen valores **nulo** al origen la función de onda sale con r^l como resulta obvio de la ecuación (33). Este comportamiento es también válido para funciones del continuo.

3- Otra propiedad es la **regla de Oppenheimer**, que dice que

$$\begin{aligned} [\Psi_{ns}(r=0)]^2 &= \left[\sqrt{\frac{(2\xi)^3}{2!4\pi}} \right]^2 = \frac{(2\xi)^3}{2!4\pi}, \\ &= \frac{\xi^3}{\pi} = \frac{Z^3}{\pi n^3} \propto n^{-3}. \end{aligned} \quad (62)$$

4- Solo para el caso Coulombiano, la energía está **degenerada** en l y m para un mismo n , de acuerdo a

$$\text{Degeneración} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (63)$$

Así por ejemplo, para $n=3$ tenemos $3^2=9$ estados con la misma energía ($-Z^2/(2 \cdot 3^2)$), a saber: $3s$, $3p_{0,\pm 1}$ y $3d_{0,\pm 1,\pm 2}$.

5- El **número de nodos** de $R_{nl}(r)$ es una propiedad muy importante de la función de onda. Para determinarlo es muy sencillo. Sigamos el siguiente análisis. De acuerdo a (33) la hipergeométrica ${}_1F_1(-n+l+1; 2l+1; \rho)$, equivale a un polinomio de grado $n-l-1$, con lo que posee $n-l-1$ raíces.

$$\text{Número de nodos} = n - l - 1. \quad (64)$$

A estas habría que sumarles la raíz en el origen ($r=0$) en el caso de que $l \neq 0$, que no se cuenta. Así entonces tenemos:

Para los estados $1s, 2s, 3s, \dots$ tenemos $0, 1, 2, \dots$ nodos.

Para los estados $2p, 3p, 4p, \dots$ tenemos $0, 1, 2, \dots$ nodos.

Para los estados $3d, 4d, 5d, \dots$ tenemos $0, 1, 2, \dots$ nodos.

Para los estados $4f, 5f, 6f, \dots$ tenemos $0, 1, 2, \dots$ nodos.

Tengamos en cuenta que la función $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ se comporta como r^{l+1} en el origen.

Antes de continuar, recordemos que cualquier átomo hidrogenoide

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (65)$$

puede reducirse al caso de hidrógeno ($Z = 1$), haciendo el siguiente scaling:

$$r' = Zr; \quad \Rightarrow \quad \nabla_{\vec{r}'}^2 = \frac{1}{Z^2} \nabla_{\vec{r}}^2 \quad (66)$$

Reemplazando

$$\left(-\frac{Z^2}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z^2}{r'} \right) \Psi(r') = E \Psi(r') = Z^2 \frac{E}{Z^2} \Psi(r'), \quad \text{simplificando } Z^2 \quad (67)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}'}^2 - \frac{1}{r'} \right) \Psi(r') = E' \Psi(r') \quad \text{con } E' = \frac{E}{Z^2} \quad (68)$$

En este caso se trabaja en unidades Coulombianas, que son iguales a las atómicas pero scaleadas con Z .

C. Teorema del Virial

La ecuación de Schrodinger para el caso Culombiano es

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(r) = E \Psi(r), \quad \text{en valor medio} \quad (69)$$

$$\langle \Psi | E | \Psi \rangle = E = -\frac{Z^2}{2n^2} = \langle \Psi | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{Z}{r} | \Psi \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad (70)$$

$$\langle V \rangle = -\frac{Z^2}{n^2}, \quad \text{por (52), entonces} \quad (71)$$

$$\langle T \rangle = \langle E \rangle - \langle V \rangle = -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{Z^2}{n^2} = +\frac{Z^2}{2n^2}, \quad \text{podemos escribir} \quad (72)$$

$$2 = -\frac{\langle V \rangle}{\langle T \rangle}, \quad (73)$$

y este es un caso muy particular del **teorema del Virial** que veremos ahora.

La demostración clásica es algo rebuscada (esta bien en el libro de AF y así se da en Física 1). Cuánticamente sale mas limpia. y se demuestra así. Sabemos de la dinámica cuántica (o ecuación de movimiento de Heisenberg). Para cualquier operador A vale

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} A \right\rangle = |_{A \neq A(t)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle \quad (74)$$

consideremos

$$A = \vec{r} \cdot \widehat{\vec{p}} = \vec{r} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{r}} \quad (75)$$

Por tener un estado estacionario vale

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{d}{dt} \int d\vec{r} (\Psi e^{-iEt/\hbar})^* A (\Psi e^{+iEt/\hbar}) = \frac{d}{dt} \int d\vec{r} \Psi^* A \Psi = 0, \quad (76)$$

entonces

$$[\vec{r} \cdot \hat{p}, H] = 0 \quad (77)$$

Escribiendo

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(r) \Rightarrow \langle H \rangle = \langle K \rangle + \langle U \rangle = E \quad (78)$$

llamamos K = energía cinética. Usando las reglas de los conmutadores con cuidado

$$0 = [\vec{r} \cdot \hat{p}, H] = \vec{r} \cdot [\hat{p}, H] + [\vec{r}, H] \cdot \hat{p} = \vec{r} \cdot [\hat{p}, U] + \left[\vec{r}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] \cdot \hat{p} \quad (79)$$

$$[\hat{p}, U] = \frac{\hbar}{i} \nabla U - U \frac{\hbar}{i} \nabla = \left(\frac{\hbar}{i} \nabla U \right) + U \frac{\hbar}{i} \nabla - U \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} \nabla U$$

$$\left[\vec{r}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] \cdot \hat{p} = \frac{1}{2m} \underbrace{[\vec{r} \cdot \hat{p}] \hat{p}}_{i\hbar \hat{p}} \cdot \hat{p} + \frac{1}{2m} \hat{p} \cdot \underbrace{[\vec{r} \cdot \hat{p}] \hat{p}}_{i\hbar \hat{p}} = \frac{2i\hbar}{2m} \hat{p}^2 = 2i\hbar \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)$$

$$0 = [\vec{r} \cdot \hat{p}, H] = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \cdot \nabla U + 2i\hbar \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)$$

$$\langle \vec{r} \cdot \nabla U \rangle = 2 \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle = 2 \langle K \rangle, \quad / \quad K = \text{Kinetics energy} \quad (80)$$

Para el caso de

$$U(r) = U_0 r^n \Rightarrow \langle \vec{r} \cdot \nabla U \rangle = n \langle U \rangle \quad (81)$$

El teorema del Virial queda entonces

$$n \langle U \rangle = 2 \langle K \rangle; \quad (82)$$

- Coulomb: $n = -1 \Rightarrow -\langle U \rangle = 2 \langle K \rangle$
- Oscilador: $n = +2 \Rightarrow \langle U \rangle = \langle K \rangle$

Y este Teorema vale para cualquier sistema que involucre partículas interactuando en forma Coulombiana. Volveremos al respecto.

D. El Teorema de Hellmann-Feynman

Consideremos el átomo de hidrógeno y consideremos a la carga nuclear Z como variable o sea: $\Psi = \Psi(Z)$, verifiquemos la siguiente igualdad

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \langle \Psi | \left(\frac{\partial}{\partial Z} H \right) | \Psi \rangle \quad (83)$$

$$\text{LHS} : \frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(-\frac{Z^2}{2n^2} \right) = -\frac{Z}{n^2}, \quad (84)$$

$$\text{RHS} : \langle \Psi | \underbrace{\frac{\partial}{\partial Z} \left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{Z}{r} \right)}_H | \Psi \rangle = \langle \Psi | -\frac{1}{r} | \Psi \rangle = -\frac{Z}{n^2}, \quad (85)$$

donde nuevamente hemos usado la identidad (52). La identidad de partida es un caso particular del **Teorema de Hellmann-Feynman** y en general vale para cualquier otro parámetro que dependa el hamiltoniano, no solamente Z .

La demostración es sencilla. Sea un Hamiltoniano H que dependa de un parámetro - digamos λ - cuyas autofunciones Ψ dependen también de λ , tal que:

$$H(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda) \quad (86)$$

y satisfaga la normalización: $\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 1$, entonces vale la forma diferencial

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (87)$$

Su demostración es muy simple

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \left\langle \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} | \underbrace{H(\lambda)}_{\leftarrow} | \Psi(\lambda) \right\rangle + \langle \Psi(\lambda) | \underbrace{H(\lambda)}_{\leftarrow} | \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle + \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle, \\ &= E(\lambda) \left[\left\langle \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi(\lambda) | \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle \right] + \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle, \\ &= E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \underbrace{\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle}_1 + \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle = \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle. \end{aligned} \quad (88)$$

Y este teorema vale también para un sistema de partículas-

Hay otras formas llamadas integradas e integrales, a saber

$$E(\lambda_2) - E(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (89)$$

Entonces para calcular un valor estacionario $dE(\lambda)/d\lambda = 0$, no necesito calcular $\Psi(\lambda)$, sino derivar simplemente el Hamiltoniano. Permite, por ejemplo, trabajar con moléculas y determinar la fuerzas sobre cada una de ellas

Si $\lambda_1 = 0$ y $\lambda_2 = 1$ la Eq. (89) se la conoce como la *adiabatic connection formula* muy utilizada ultimamente en DFT en conexión con el potencial van der Waal. En la practica vamos a calcular $\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^2} | \Psi_{nlm} \rangle$ usando Hellmann-Feynman.

Table 1: Dirac angular momentum quantum numbers.

ℓ	0	1	1	2	2	3	3
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
κ	-1	+1	-2	+2	-3	+3	-4

E. Atomo de hidrógeno semirelativista

Como se vió en Cuántica la apropiada ecuación para describir en átomo de hidrogeno es la de Dirac. En la práctica haremos una desarrollo computacional al respecto. A tal efecto vamos a necesitar los números cuánticos relativistas κ que definimos en la Tabla.

Recordemos que en el límite **semirelativista** se llega a un Hamiltoniano aproximado H_{sr}

$$H_{sr} = H_{nr} - \frac{\hat{P}^2}{8c^2} + \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \hat{L} \cdot \hat{S} + \frac{\pi Z}{2c^2} \frac{1}{r} \delta(r) \quad (90)$$

$$H_{nr} = \frac{\hat{P}^2}{2} + U(r) = \text{Hamiltoniano no relativista} \quad (91)$$

$$\hat{P} = \frac{1}{i} \vec{\nabla}_r = \text{operador energía cinética} \quad (92)$$

$$\frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \hat{L} \cdot \hat{S} = \text{spin-orbita} \quad (93)$$

$$-\frac{\hat{P}^2}{8c^2} = \text{variac de la masa del e con la velocidad} \quad (94)$$

$$\frac{\pi Z}{2c^2} \frac{1}{r} \delta(r) = \text{término de Darwin} \quad (95)$$

En la práctica computacional calcularemos los resultados exactos, sin necesidad de hacer aproximaciones.

F. Espacio de los momentos

Recordemos la ecuación de Schrödinger en el espacio de los momentos.

$$\left[E_{nl} - \frac{k^2}{2} \right] \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{u}), \quad (96)$$

Siguiendo el mismo esquema, para un caso mas general (cualquier potencial central), se expande

$$\tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{u}) = F_{nl}(k) Y_l^m(\hat{u}), \quad (97)$$

y se desarrollan las ondas planas

$$\tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) = \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(+i\vec{u} \cdot \vec{r}) V(r) \quad (98)$$

$$= \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} V(r) \left(\sum_{l'm'} R_{kl'}^{(0)}(r) Y_{l'}^{m'}(\hat{r}) Y_{l'}^{m'}{}^*(\hat{k}) \right)^* \quad (99)$$

$$\left(\sum_{lm} R_{ul}^{(0)}(r) Y_l^m(\hat{r}) Y_l^m{}^*(\hat{u}) \right) \quad (100)$$

con

$$R_{kl}^{(0)}(r) = i^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_l(kr) \quad (101)$$

Integrando en las variable angulares y haciendo uso de la ortogonalidad de los Armónicos Esféricos

$$\tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) = \sum_{lm} Y_l^m{}^*(\hat{u}) V_{l,l}(u, k) Y_l^m(\hat{k}), \text{ con} \quad (102)$$

$$V_{l,l}(u, k) = \int \frac{dr r^2}{(2\pi)^{3/2}} R_{kl}^{(0)*}(r) V(r) R_{ul}^{(0)}(r) \quad (103)$$

Reemplazando en (104), resulta factorizando $Y_l^m(\hat{k})$ resulta

$$\left[E_{nl} - \frac{k^2}{2} \right] F_{nl}(k) = \int \frac{du u^2}{(2\pi)^{3/2}} V_{l,l}(k, u) F_{nl}(u). \quad (104)$$

Y tal como en el caso radial, se resuelve esta ecuación -ahora integral!. Trabajar en el espacio de los momentos es totalmente equivalente y a veces conveniente.

Para el caso **Culombiano** debemos calcular la transformada de Fourier del potencial

$$\tilde{V}(k) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \overbrace{\left(\frac{-Z}{r} \exp(-\epsilon r) \right)}^{V(\vec{r})}, \quad (105)$$

$$= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{k^2 + \epsilon^2} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{k^2}, \quad (106)$$

donde hemos incluido ϵ para poder resolver la integral de acuerdo a la estrategia de Bethe. De ser necesario debe retenerse ϵ hasta el final del cálculo, y por último tomar el límite. Las expresiones de $F_{nl}(u)$. para el caso Culombiano se relacionan a los polinomios de Gegenbauer.

Para los primeros estados resultan directamente

$$\tilde{\Psi}_{100}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{1s}(\vec{k}) = \frac{2^{3/2}}{\pi} \frac{Z^{5/2}}{(k^2 + Z^2)^2}, \quad (107)$$

$$\tilde{\Psi}_{200}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2s}(\vec{k}) = \frac{2^{5/2}}{\pi} \frac{\xi^{5/2}(k^2 - \xi^2)}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad \xi = Z/2, \quad (108)$$

$$\tilde{\Psi}_{210}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2p0}(\vec{k}) = -i \frac{2^{7/2}}{\pi} \frac{\xi^{7/2} \vec{k} \cdot \hat{e}_z}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad (109)$$

$$\tilde{\Psi}_{21\pm 1}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2p\pm 1}(\vec{k}) = -i \frac{8}{\pi} \frac{\xi^{7/2} (\vec{k} \cdot \hat{e}_x \pm \vec{k} \cdot \hat{e}_y)}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad (110)$$

Para un dado valor de nlm se puede ver que las funciones cuando son muy picudas en el espacio de coordenadas, son muy extensas en el espacio de los momentos, y viceversa, tal que el producto de los anchos son del orden de \hbar , tal cual lo prevee el ppio. de incerteza. Recordemos de cuántica hacíamos

$$\Delta_{\vec{r}} \Delta_{\vec{k}} \simeq \sqrt{(\langle r^2 \rangle - \langle \vec{r} \rangle^2) (\langle k^2 \rangle - \langle \vec{k} \rangle^2)} = \sqrt{\langle r^2 \rangle \langle k^2 \rangle}, \quad (111)$$

ya que $\langle \vec{r} \rangle = \langle \vec{k} \rangle = 0$. En general para el átomo de hidrógeno obtenemos

$$\langle r^2 \rangle = \int d\vec{r} \Psi_{nlm}^*(r) r^2 \Psi_{nlm}(r), \quad (112)$$

$$= \frac{n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \quad y \quad (113)$$

$$\langle k^2 \rangle = \int d\vec{r} \tilde{\Psi}_{nlm}^*(k) k^2 \tilde{\Psi}_{nlm}(k), \quad (114)$$

$$= \frac{Z^2}{n^2} \quad (115)$$

entonces

$$\Delta_{\vec{r}} \Delta_{\vec{k}} \simeq \sqrt{\frac{1}{2} (5n^2 + 1 - 3l(l+1))} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{5}{2}} n = 1.58 n \quad (116)$$

donde verificamos que

$$\Delta_{\vec{r}} \Delta_{\vec{k}} \gtrsim \frac{3}{2}. \quad (117)$$

IV. MODELO DE ELECTRON INDEPENDIENTE: POTENCIALES

Trabajar con muchos electrones es un problema. Es muy conveniente encontrar un potencial central efectivo que tenga en cuenta los otros electrones y reducir así el problema al

tratamiento de un electrón activo. Este modelo se llama **modelo de electrón independiente**, y podemos usar todo lo que vimos en este capítulo. Hay varios niveles de complejidad. Al no ser Coulombianos se pierde la degeneración en el número cuántico l .

1- A veces se toma un **sólo potencial central universal** -digamos $V_u(r)$ - para todos los estados $u_{nl}(r)$. La ecuación de Schrödinger es entonces

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \underbrace{V_u(r)}_{\uparrow} \right] u_{nl}(r). \quad (118)$$

Hay muchos métodos para determinar este potencial. Es muy usado el Optimized Effective Atomic Central Potential de Talman, a veces llamado OPM. Su código numérico es muy viejo (1989) y es muy fácil utilizarlo (lo veremos cuando veamos DFT ya que incluye exchange). Ultimamente resurgió en la literatura de la mano del potencial universal de *exchange* de Becke Johnson. El potencial sale en forma numérica en una grilla. Lo veremos en la práctica computacional. Si resolvemos el caso del Argón por ejemplo obtenemos las siguientes energías de ligadura en comparación con el mejor Hartree Fock que tenemos a mano (en unidades atómicas)

	OPM's Talman	HF's Bunge	
$Ar(1s)$	-114.44	-118.61	
$Ar(2s)$	-11.143	-12.322	
$Ar(2p)$	-8.7229	-9.5714	
$Ar(3s)$	-1.0949	-1.2773	
$Ar(3p)$	-0.58717	-0.591016	(119)

2- A veces es más conveniente tener una descripción más precisa, tomando un **potencial estado a estado** $-V_{nl}$ - de acuerdo a un cierto criterio. Entonces escribimos

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \underbrace{V_{nl}(r)}_{\uparrow} \right] u_{nl}(r). \quad (120)$$

Para el caso del al $Ar(3s)$, digamos, tenemos el siguiente potencial, por ejemplo,

$$V_{3s} = \frac{1}{r} [-0.54340 \exp(-0.19364 r)(1 - 0.0098664 r) - 2.2608 \exp(-0.65595 r)(1 + 0.12243 r) - 10.761 \exp(-2.3013 r)(1 - 0.18697 r) - 3.4352 \exp(-9.8971 r) - 1] . \quad (121)$$

Se puede probar que V_{3s} tiene los correctos límites

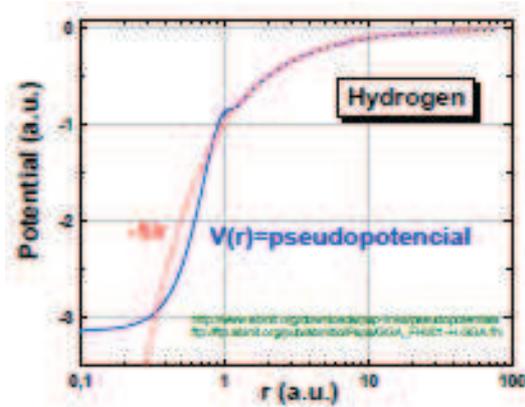
$$V_{3s} \rightarrow \begin{cases} -18/r & r \rightarrow 0 \\ -1/r & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (122)$$

Veamos algunos números de este potencial; V_{3s} produce $E_{3s} = -1.277423$ (el calculo exacto es en Hartree Fock (Fisher) -1.277353 . Falta correlación!). Y el mismo tenor en otros parametros $\langle r \rangle$, $\langle 1/r \rangle$. La función de onda que resulta de usar V_{3s} puede ser muy bien aproximada por Hartree Fock en terminos de los orbitales de Slater (Bunge)

$$\begin{aligned} R_{3s}(r) = & 0.03551 S_1(25.571|r) - 0.181267 S_1(15.626|r) + 0.0265 S_2(22.40|r) \\ & + 0.00628 S_2(10.53|r) + 0.11184 S_2(7.0534|r) + 0.3856 S_2(5.412|r) + \\ & 0.00007 S_3(46.7052|r) - 0.376901 S_3(3.798|r) - 0.59356 S_3(2.549|r) \\ & - 0.22997 S_3(1.796|r), \end{aligned} \quad (123)$$

con lo cual cerramos el ciclo. En general en casi todos los campos de Física y Química, se utilizan potenciales efectivos cuando es posible. Es una técnica muy común.

3- Pseudopotenciales. Finalmente vamos a comentar sobre los pseudopotenciales que se usan en la actualidad en Química Cuántica para evitar el problema del *core*. Lo vamos a fundamentar cuando veamos Hartree Fock ya que se usa para átomos y moléculas con muchos electrones. Aquí adelantaremos sólo el caso hidrogénico. En los dos items anteriores vimos potenciales *realistas*. Por *realista* queremos indicar que el electron ve el núcleo Culombiano y que la función de onda es (o pretende ser) una copia de la "exacta", con todos los nodos y las propiedades de *cusp*. Justamente estas propiedades hacen muy abrupta la función de onda, con lo cual no son del agrado de la Química Molecular que pretende describir solo los electrones externos con potenciales suaves -los que reaccionan químicamente. El interior es esencialmente inerte. Cuando mas "suaves" sean los potenciales mas suaves serán sus autofunciones, por lo que las ondas planas serán un buen punto de partida. En la figura se muestra el pseudo potencial del hidrogeno (en la figura adjunto el site de donde lo saque, hay muchos!!) Para hacerla corta, el **real** potencial culombiano $-1/r$ en linea a rayas (rojo) es aproximado por el pseudopotencial en linea llena (azul). De esta manera se evita la zona interna (la divergencia Culombiana al origen). Es notable ver que el pseudopotencial describe correctamente las energias del átomo de hidrógeno. Vamos a hacerlo en la práctica computacional. La suavidad de los potenciales son un valor muy deseado (los ultrasoft de Vanderbilt por ejemplo, están de moda) para que valga la descomposición en ondas planas.



V. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

A. Potenciales no centrales

1. Potencial aproximadamente central

En el caso mas general, $V = V(\vec{r})$ o sea $V \neq V(|\vec{r}|)$, la ecuacion de Schrödinger igualmente es

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

Se puede expandir en armónicos esféricos (no siempre es posible o aconsejable, dependerá del caso en cuestión)

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_l^m(\hat{r}). \quad (124)$$

La ecuación de Schrödinger se resuelve proponiendo una solución del tipo

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{lm} R_{nl}(r) Y_l^m(\hat{r}). \quad (125)$$

La energía cinética (el laplaciano) no presenta problemas, ya que es separable

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2\Psi(\vec{r}) &= \left[-\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2r^2}\widehat{L}^2\right]\sum_{lm}R_{nl}(r)Y_l^m(\widehat{r}) \\ &= \sum_{lm}\left[-\frac{1}{2r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{2r^2}R_{nl}(r)\right]Y_l^m(\widehat{r}) \end{aligned}$$

El problema surge cuando tenemos el producto

$$V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = \left(\sum_{l'm'}V_{l'm'}(r)\underbrace{Y_{l'}^{m'}(\widehat{r})}_{Y_{l'}^{m'}(\widehat{r})}\right)\left(\sum_{nlm}R_{nl}(r)\underbrace{Y_l^m(\widehat{r})}_{Y_l^m(\widehat{r})}\right), \text{ que resulta,} \quad (126)$$

$$= \sum_{lm}\sum_{LM}\sum_{l'm'}\underbrace{V_{l'm'}(r)C(l,l',L,m,m',M)}_{V_{lm,LM}}\underbrace{Y_L^M(\widehat{r})}_{Y_L^M(\widehat{r})}R_{nl}(r) \quad (127)$$

$$= \sum_{lm}\sum_{LM}V_{lm,LM}Y_L^M(\widehat{r})R_{nl}(r) \quad (128)$$

donde $C(l, l', L, m, m', M)$ son los coeficientes de Clebsch Gordan. Haciendo $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ queda

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - E\right]u_{nl}(r) = -\sum_{l'm'}V_{l'm',lm}u_{nl'}(r) \quad (129)$$

De esta manera se relacionan todos los u_{nl} obteniéndose un sistema de ecuaciones diferenciales acoplada. Se complica. En el caso de tener un potencial central $V = V(|\vec{r}|)$, vale el hecho que

$$\sum_{l'm'}V_{l'm',lm} = V(r)\delta_{l'l} \quad (130)$$

y así se reduce a la ecuación (26).

2. Simetría Cilíndrica

Cuando el potencial tiene simetría cilíndrica infinita (modelo para nanotubos, hilos metálicos, por ejemplo) $V(\vec{r}) = V(\rho)$, por lo que conviene expresar el laplaciano en coordenadas cilíndricas con lo que la ecuación de Schrödinger se reduce

$$\left[-\frac{1}{2}\overbrace{\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)}^{\nabla^2} + V(\rho)\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (131)$$

Haciendo la sustitución

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_m \underbrace{\frac{\psi_m(\rho) e^{im\varphi}}{\sqrt{\rho}}}_{\Psi_m(\rho)} \frac{1}{2\pi}. \quad (132)$$

llegamos a la simple ecuación

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\rho^2} + V(\rho) + \frac{m^2 - \frac{1}{4}}{2\rho^2} \right] \psi_m(\rho) = E_m \psi_m(\rho) \quad (133)$$

que se resuelve en forma ordinaria. Por ejemplo el potencial imagen que ve un electrón en un nanotubo de radio r_0 se puede aproximar para grandes valores de m como

$$V(\rho) \simeq \frac{2}{\pi r_0} \sum_{j=0}^{\infty} li [(r_0/\rho)^{2j+1}] \quad (134)$$

3. Base cartesiana

Cuando se trata un electrón en potenciales complicados (moléculas o cristales por ejemplo) se usan generalmente (no siempre) las coordenadas cartesianas $V(\vec{r}) = V(x, y, z)$, la ecuación de Schrödinger adquiere su forma más simple

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(x, y, z) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (135)$$

En algunos casos es conveniente aproximar $\Psi(\vec{r})$ como productos de gaussianas en cartesianas: $\Psi(\vec{r}) = G(x)G(y)G(z)$ con grandes ventajas cuando se integran sobre muchos centros. El caso más sencillo es el modelo de jellium visto en física moderna.

VI. APENDICE 1. REPASO. PROPIEDADES DEL MOMENTO ANGULAR

Recordemos que el operador \widehat{L} se define

$$\widehat{L} = \vec{r} \times \widehat{P} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \widehat{e}_x & \widehat{e}_y & \widehat{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \widehat{L}_x \widehat{e}_x + \widehat{L}_y \widehat{e}_y + \widehat{L}_z \widehat{e}_z \quad (136)$$

$$\widehat{L} \cdot \widehat{L} = \widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2 \quad (137)$$

$$\widehat{L} \times \widehat{L} = i\hbar \widehat{L} \quad (138)$$

Además, $\hat{L}_x = \hat{L}_x^\dagger$, $\hat{L}_y = \hat{L}_y^\dagger$, $\hat{L}_z = \hat{L}_z^\dagger$, $\hat{L}^2 = \hat{L}^{2\dagger}$. Los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z conmutan con el Hamiltoniano

$$[\hat{L}^2, H] = [\hat{L}_z, H] = 0, y [\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad \Rightarrow [\hat{L}^2, \hat{L}] = 0 \quad (139)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y, \quad (140)$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, x] &= i\hbar y, & [\hat{L}_z, y] &= -i\hbar x & [\hat{L}_z, z] &= 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{P}_x] &= i\hbar\hat{P}_y, & [\hat{L}_z, \hat{P}_y] &= -i\hbar\hat{P}_x & [\hat{L}_z, \hat{P}_z] &= 0 \end{aligned} \quad (141)$$

y sus relaciones cíclicas. Las relaciones cuadráticas son

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, x^2] &= 2i\hbar xy, & [\hat{L}_z, y^2] &= -2i\hbar xy & [\hat{L}_z, z^2] &= 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{P}_x^2] &= i\hbar\hat{P}_x\hat{P}_y, & [\hat{L}_z, \hat{P}_y^2] &= -i\hbar\hat{P}_y\hat{P}_x & [\hat{L}_z, \hat{P}_z^2] &= 0 \end{aligned} \quad (142)$$

y sus relaciones cíclicas, con lo que $[\hat{L}_{z/x/y}, r^2] = [\hat{L}_{z/x/y}, \hat{P}^2] = 0$.

Las autofunciones de \hat{L}^2 y \hat{L}_z son los Armónicos Esféricos $Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (143)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (144)$$

l es un número entero y $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. cuyas expresiones son

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^{|m|}(\theta, \varphi) \quad (145)$$

$P_l^{|m|}(\theta, \varphi)$ son los polinomios asociados de legendre. Ojo notar el $(-1)^m!$ cambia de libro a

libro (usamos el Edmonds p. 24). El primer término es simplemente la autofunción de \hat{L}_z

$$\hat{L}_z \left(\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \right) = m\hbar \left(\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \right) \quad (146)$$

Los primeros armónicos esféricos son

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (147)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (148)$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \quad (149)$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta), \quad (150)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \quad (151)$$

$$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}, \quad (152)$$

Ya que estamos, recordemos los *ladder operators*

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y, \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_x = \frac{\hat{L}_+ + \hat{L}_-}{2}, \quad \hat{L}_z = \frac{\hat{L}_+ - \hat{L}_-}{2i} \quad (153)$$

que operan sobre $Y_l^m(\hat{r})$ así

$$\hat{L}_+ Y_l^m(\hat{r}) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_l^{m+1}(\hat{r}), \quad (154)$$

$$\hat{L}_- Y_l^m(\hat{r}) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_l^{m-1}(\hat{r}), \quad (155)$$

y satisfacen

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \mp i\hbar \hat{L}_{\mp}, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] = 0, \quad [\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_z. \quad (156)$$

A. Propiedades

$$Y_l^m(-\hat{r}) = (-1)^l Y_l^m(\hat{r})$$

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$Y_l^{m*}(\hat{r}) = (-1)^m Y_l^{-m}(\hat{r})$$

$$Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}) = \sum_{lm} D_{l_1 \ l_2 \ m}^{m_1 \ m_2 \ m} Y_l^m(\hat{r}) \quad (157)$$

$$D_{l_1 \ l_2 \ m}^{m_1 \ m_2 \ m} = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (158)$$

$$\int d\hat{r} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}) Y_{l_3}^{m_3}(\hat{r}) = D_{l_1 \ l_2 \ l_3}^{m_1 \ m_2 \ m_3} \quad (159)$$

Los coeficientes de Clebsch Gordan son

$$C_{m_1 m_2 m}^{l_1 l_2 l} = \frac{(-1)^{l_1 - l_2 - m}}{\sqrt{2l + 1}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \quad (160)$$

Las ppales leyes de adiciones son

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\hat{r}) Y_l^m(\hat{r}) = \frac{2l + 1}{4\pi}, \quad (161)$$

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) = \frac{2l + 1}{4\pi} P_l(\cos \omega) \quad (162)$$

$$\cos \omega = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (163)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} Y_l^{m*}(\hat{r}) Y_l^m(\hat{r}) = \frac{\delta(\cos \theta_1 - \cos \theta_2)}{2\pi} e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (164)$$

VII. APENDICE 2. REPASO. ARMÓNICOS CÚBICOS Y REALES.

Para potenciales **centrales** se usan los conocidos **armónicos esféricos** $Y_l^m(\hat{r})$ tal que

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l + 1) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (165)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (166)$$

Recordemos que los primeros $Y_l^m(\hat{r})$ son

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \frac{\sqrt{3/2}}{\sqrt{4\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \dots \quad (167)$$

(hay que tener cuidado en el signo. Algunos libros lo definen distinto!. Se sigue aquí la definición estandar del Edmons).

Cuando los átomos están en estructuras cartesianas o sea cuando el potencial no es mas central, se usan los **cubic harmonics**.

Para $l = 1$, tenemos

$$Y_1^x = c_1 x, \quad Y_1^y = c_1 y, \quad Y_1^z = c_1 z, \quad \text{con } c_1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} \quad (168)$$

que están relacionados a los esféricos con una rotación (no unitaria debido al jacobiano de la transformación)

$$\begin{pmatrix} Y_1^x \\ Y_1^y \\ Y_1^z \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_1^{-1} \\ Y_1^0 \\ Y_1^1 \end{pmatrix} \quad \text{ó} \quad (169)$$

$$\begin{pmatrix} Y_1^x \\ Y_1^y \\ Y_1^z \end{pmatrix} = c_1^{-1} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_1^x \\ Y_1^y \\ Y_1^z \end{pmatrix}, \quad (170)$$

Para $l = 2$ los armónicos cúbicos son algo más complicado

$$Y_2^{xy} = c_2 xy, \quad Y_2^{yz} = c_2 yz, \quad Y_2^{zx} = c_2 zx, \quad (171)$$

$$Y_2^{x^2-y^2} = c_2 \frac{x^2-y^2}{2}, \quad Y_2^0 = c_2 \frac{2z^2+x^2-y^2}{2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \quad (172)$$

$$c_2 = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} \quad (173)$$

Rara vez se usan armónicos cúbicos para $l \geq 3$.

Algunos químicos usan todavía los **armónicos esféricos reales** y lo definen así

$$S_{l,0} = Y_l^0 = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta), \quad (174)$$

$$S_{l,m} = \sqrt{\frac{m}{2|m|}} \left(Y_l^{-|m|} + (-1)^m \frac{m}{|m|} Y_l^{|m|} \right) \quad m \neq 0 \quad (175)$$

$$\begin{aligned} S_{l,+1} &= \frac{Y_l^{-1} - Y_l^1}{\sqrt{2}} = Y_l^{\bar{1}}, & S_{l,-1} &= i \frac{Y_l^{-1} + Y_l^1}{\sqrt{2}}, \\ S_{l,+2} &= \frac{Y_l^{-2} + Y_l^2}{\sqrt{2}} = Y_l^{\bar{2}}, & S_{l,-2} &= i \frac{Y_l^{-1} - Y_l^1}{\sqrt{2}}, \dots \end{aligned} \quad (176)$$

y así sucesivamente. De esta manera queda

$$S_{l,m>0} = N(l, m) P_{l,m}(\cos \theta) \cos(m\varphi) \quad (177)$$

$$S_{l,m<0} = N(l, m) P_{l,|m|}(\cos \theta) \sin(|m|\varphi) \quad (178)$$

VIII. APENDICE 3. LA FUNCIÓN HIPEGEOMÉTRICA

En general se define

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; \underset{\uparrow}{b_1} \dots \underset{\uparrow}{b_q}; z) = 1 + \frac{a_1 \dots a_p}{b_1 \dots b_q} z \quad (179)$$

$$+ \frac{a_1(a_1+1) \dots a_p(a_p+1)}{b_1(b_1+1) \dots b_q(b_q+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots \quad (180)$$

Notemos que si alguno de los coeficientes a_1, \dots, a_p es entero negativo, digamos $-n$, entonces la serie es finita: se reduce a un polinomio de grado n .

La función hipergeométrica degenerada $p = q = 1$; es simplemente

$${}_1F_1(a, b; z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (181)$$

La de Gauss es tal vez la mas conocida y resulta ser

$${}_2F_1(a, b; c; z) = 1 + \frac{a}{c}z + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)b(b+1)(b+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (182)$$

Para las del tipo ${}_pF_p$, sus series son convergentes para cualquier valor de z . Las del tipo ${}_{p+1}F_p$ sus series son convergentes sólo para $|z| < 1$ y necesita de continuidades analíticas para $|z| > 1$. Una gran cantidad de funciones especiales se pueden poner como hipergeometricas.

Todas la hipergeometricas tienen una representación integral, en particular

$${}_1F_1(a, b; z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)\Gamma(a)} \int_0^1 dt t^{a-1} (1-t)^{b-a-1} \exp(zt) \quad (183)$$

$${}_2F_1(a, b; c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-a)} \int_0^1 dt t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-zt)^{-a} \quad (184)$$

En términos de la ${}_1F_1$ se pueden poner las de Bessel esféricas, Laguerre, gamma incompleta, exponenciales, trigonométricas, hyperbólicas, Hermite, error integrals, etc.

En términos de la ${}_2F_1$ se pueden poner las de Chebyshev, Gegenbauer, Jacobi, logaritmicas, inversas trigonométricas, etc. Todas tienen representaciones integrales y una batería de propiedades de recurrencias. Las hay también de muchas variables y de varias formas (del tipo Φ_1, Φ_2, Φ_3 , etc). Las hipergeométricas son a su vez generalizaciones de las de Meijer (G) y McDonald (E).

A. Límite asintótico de la hipergeométrica confluyente o degenerada

La función hipergeométrica degenerada

$${}_1F_1(a, b, z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)}\frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)}\frac{z^3}{3!} + \dots \quad (185)$$

tiende cuando $|z| \rightarrow \infty$, al siguiente límite

$${}_1F_1(a, b, z) \rightarrow \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} \exp\{-a \ln(-z)\} [1 + O(1/z)] + \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \exp\{z + (a-b) \ln(z)\} [1 + O(1/z)] \quad (186)$$

En particular para el continuo Coulombiano para $x = ikr \pm i \vec{k} \cdot \vec{r}$, $\vec{r} \in \text{Re}^+$, resulta

$$\exp\{-ia \ln(-ix)\} = -ia(\ln x - i\pi/2) = -ia \ln x - a\pi/2 \quad (187)$$

$$(ia - 1) \ln(ix) = (ia - 1)(\ln x + i\pi/2) = \quad (188)$$

$$= (ia - 1) \ln x - a\pi/2 - i\pi/2 \quad (189)$$

$${}_1F_1(ia, 1, ix) \rightarrow \frac{\exp(-a\pi/2)}{\Gamma(1-ia)} \exp\{-ia \ln x\} + \frac{a \exp(-a\pi/2)}{\Gamma(1+ia)} \frac{\exp(ix)}{x} \exp\{ia \ln x\} \quad (190)$$

Introduciendo la constante de normalización tenemos

$$\exp(a\pi/2)\Gamma(1-ia){}_1F_1(ia, 1, ix) \rightarrow \exp\{-ia \ln x\} + a \exp(2i\sigma_0) \frac{\exp(ix)}{x} \exp\{ia \ln x\} \quad (191)$$

with $\sigma_0 = \arg\{\Gamma(1+ia)\}$. donde hemos usado: $\exp(-i\pi/2) = -i$. Multiplicandolo con la onda plana nos queda

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) &= \frac{\overbrace{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})}^{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})}}{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})} \exp(a\pi/2)\Gamma(1-ia){}_1F_1(ia, 1, ikr \pm i \vec{k} \cdot \vec{r}) \\ &\rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp\{-ia \ln x\} + a \frac{\exp(2i\sigma_0)}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\exp(ikr)}{kr} \frac{\exp\{ia \ln x\}}{(1 - \cos(\hat{k} \cdot \hat{r}))} \end{aligned} \quad (192)$$

De aquí sale la dispersión de Rutherford.

B. Kummer transformation

The following identity holds

$${}_1F_1(a, b, z) = e^z {}_1F_1(b - a, b, -z) \quad (193)$$

IX. APENDICE 4. ALGUNAS INTEGRALES DE INTERES

Es facil calcular

$$L_0 = \int d\vec{r} \frac{1}{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \frac{4\pi}{z^2 + q^2} \quad (194)$$

A partir de aqui salen otras segun la derivación paramétrica

$$L_n = \int d\vec{r} \frac{r^n}{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \left(-\frac{\partial}{\partial z}\right)^n L_0 \quad (195)$$

$$L_{0j} = \int d\vec{r} \frac{1}{r} x^j \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial q_x}\right)^j L_0, \text{ etc.} \quad (196)$$

Otra integral es

$$L_2 = \int d\vec{u} \frac{\exp(i\vec{u} \cdot \vec{x})}{u^2 - (k \pm i\epsilon)^2} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 2\pi^2 \frac{\exp(\pm ikx)}{x} \quad (197)$$

que se resuelve con la técnica de residuos.