

Estructura de la materia 3

NOTAS DE CLASE 1. ATOMOS CON UN ELECTRON.

HIDROGENO

J. Miraglia

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

(Dated: August 16, 2013)

Abstract

UNIDADES ATOMICAS.

ESTADOS LIGADOS. Espacio de coordenadas. Espacio de los momento. Potencial central. Atomo hidrogenoide. Espacio de coordenadas. Verificacion de dos teoremas. Espacio de los momentos. La funcion hipergeometrica. Propiedades de la funcion de onda Culombiana. Pseudo potenciales centrales y modelo de electron independiente. Potencial no central.

ESTADOS DEL CONTINUO. Espacio de coordenadas. Onda Plana. Estado de continuo para el potencial Culombiano.

MATERIAL ADICIONAL . RELACION CON LA TEORIA DE SCATTERING.

Condiciones asintoticas del estado Culombiano y la amplitud de scattering. Condiciones entrantes y salientes Ecuacion de Lippman Schwinger en el espacio de los momentos. El estado continuo y su relacion con la teoria de scattering y la seccion eficaz. Seccion eficaz diferencial de Rutherford.

APENDICE 1. Repaso. Propiedades del momento angular. APENDICE 2. Repaso. Armonicos esfericos. Propiedades. APENDICE 3. La funcion hipergeometrica. Limite asintotico de la hipergeometrica confluyente o degenerada. Kummer transformation. APENDICE 4. Nordsieck integrals. APENDICE 5. Feynman integrals. APENDICE 6. Algunas integrales de interes

COMPUTACION . Programa de Salvat_Varea: estados ligados y del continuos

Falta: incluir figuras. Corregir espanol, acentos, incluir referencias y desarrollar mejor $V_{l_1, l_2}(k, u)$. Incluir Dirac?

PACS numbers:

I. UNIDADES ATOMICAS

En este capitulo vamos a trabajar con unidades atomicas por lo que hacemos

$$\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = m_e = 1, \quad (1)$$

(constante de Plank= $\hbar = 1.05459 \times 10^{-34}$ J seg, carga del electron= $e = 1.60219 \times 10^{-19}$ Coulombios, masa del electron $m_e = 9.10953 \times 10^{-31}$ Kg). En terminos de estas, las unidades derivadas resultan

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{\hbar}{m_e e^2} = \text{unidad de longitud} = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}, \\ t_0 &= \frac{m_e a_0^2}{\hbar} = \text{unidad de tiempo} = 2.4189 \times 10^{-17} \text{ seg} . \\ \epsilon_0 &= \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \text{unidad de energia} = 4.35981 \times 10^{-18} \text{ Joule} \\ &= 27.21 \text{ eV}, \quad \text{eV} = \text{electron Volts} \end{aligned} \quad (2)$$

$$v_0 = \frac{\hbar}{m_e a_0} = \text{unidad de velocidad} = 2.1877 \times 10^6 \text{ m/seg}, \quad (3)$$

$$c = \text{velocidad de la luz} = 137.037 v_0 ,$$

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

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

$$\mu_0 = 4\pi/(\mu_0 e c)^2; \quad (= \text{permitividad magnetica}),$$

$$k = \text{constante de Boltzman} = 3.1668 \times 10^{-6} \text{ Kelvin}^{-1},$$

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

Recordemos que la energia cinetica de los gases se relaciona a la temperatura $E_{cin} = kT = 3.1668 \times 10^{-6} T(^{\circ}K)$. A la temperatura ambiente $E_{cin} \simeq 3.1668 \times 10^{-6} \times 300 \simeq 10^{-3}$ a.u. $\simeq 0.03$ eV. 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 electrica) entonces en el sistema atómico gaussiano se resume a: $\hbar = e = m_e = 1$.

Otras unidades de interes en astrofisica y fisica molecular es dar la energia en cm^{-1} , llamemosle σ , entonces

$$E(a.u.) = 4.556 \times 10^{-6} \sigma(cm^{-1}), \quad (4)$$

$$E(eV) = 1.2398 \times 10^{-4} \sigma(cm^{-1}), \quad (5)$$

que sale de $E = h\nu = hc/\lambda = 2\pi\hbar c/\lambda$. Otra unidad que resulta muy usada para determinar el momento dipolar es el Debye

$$1 \text{ D} = 3,36 \times 10^{-30} \text{ mC} \quad (\text{metro} \times \text{Coulomb}) \quad (6)$$

$$ea_0 = 8.478 \times 10^{-30} \text{ mC} = 2.52 \text{ D}, \quad \text{en a.u.} \quad (7)$$

Las unidades que se usan estan generalmete estan basadas en las leyes fundamentales de la fisica. La electricidad y magnetismo incluyen ϵ_0 y μ_0 que se pueden relacionar a la carga del electron e y la velocidad de la luz $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$. La mecanica cuantica introduce \hbar y la mecanica estadistica la contante de Boltzman k Como el electron es la particula mas relevante en fisica atomica entonces la unidades son $\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = m_e = 1$. Hay otras unidades que se usan en particulas donde se hace $\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = c = 1$, con lo que la masa se puede escribir en unidades de energia $E = mc^2$ ($c = 1$) = m (la masa del electron= $5.10998 \times 10^5 eV/c^2$). Cuando se trabaja con gravitacion se puede hacer G =Constante de gravitacion universal=1. En este caso la longitud de Plank es $a = \sqrt{\hbar G/c^3} = 1$ ($\hbar = c = G = 1$) $a = 1,6162 \times 10^{-35} m$ y la masa es una unidad derivada (masa de Plank= $1.22 \times 10^{28} eV/c^2$)

II. ESTADOS LIGADOS

A. Espacio de coordenadas

La ecuacion de Schroedinger para un sistema con **un** electron (hidrogeno es un caso particular) en el sistema centro de masa es

$$H\Psi = E\Psi, \quad (8)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}). \quad (9)$$

En unidades atomicas. $\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = m_e = 1$. Recordemos que μ es la masa reducida $\mu = m_e M/(m_e + M)$, donde m_e es la masa del electron, y M es la masa del nucleo. Como en la gran mayoria de los casos (no todos, antihidrogeno, atomos muonicos, postronio, llamados en general atomos 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 se usa directamente la unidad de longitud $a_\mu = \hbar/\mu e^2$]. El hamiltoniano en coordenadas esfericas se reduce a ($\mu = 1$)

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}). \quad (10)$$

Tenemos que notar que la relacion $U = qV$, (donde U es la energia potencial y V es el potencial) U y V se confunden cuando se usan unidades atomicas, ya que la energia para un electron es $U = eV$ en unidades atomicas $U = V$.

B. Espacio de los momentos

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

$$\left[E_{nl} - \frac{k^2}{2} \right] \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{u}), \quad (11)$$

donde, en general, definimos la transformada de Fourier así

$$\tilde{f}_{nlm}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_{nlm}(\vec{r}), \quad (12)$$

$$f_{nlm}(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{r}) \tilde{f}_{nlm}(\vec{k}). \quad (13)$$

Para demostrar (11) se hace uso del teorema de convolucion

$$V(\vec{r})\Psi_{nlm}(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \underbrace{\int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{u})}_{\tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{k})} \quad (14)$$

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

C. Potencial central. Atomo hidrogenoide

1. Espacio de coordenadas

El potencial central depende solo del modulo de la distancia, o sea $V(r) = V(\vec{r})$. Como es estandar, separamos en armonicos esfericos $Y_l^m(\hat{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)$ y funciones radiales $R_{nl}(r)$;

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\hat{r}), \quad (15)$$

de modo tal que

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (16)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = mY_l^m(\theta, \varphi). \quad (17)$$

En los apendices 1 y 2 repasamos las propiedades del momento angular y la definicion de los armonicos esfericos. Haciendo

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r}, \quad \text{con } n-1 \geq l \geq 0, \quad \text{encontramos} \quad (18)$$

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_{nl}(r), \quad (19)$$

Desde luego las funciones son ortogonales y verifican

$$\int d\vec{r} \Psi_{nlm}^*(\vec{r}) \Psi_{n'l'm'}(\vec{r}) = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \quad \text{usando ,} \quad (20)$$

$$\int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \quad \text{resulta,} \quad (21)$$

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l}(r) = \delta_{n,n'}, \quad \text{y por lo tanto,} \quad (22)$$

$$\int_0^\infty dr u_{nl}(r) u_{n'l}(r) = \delta_{n,n'}, \quad \text{de alli la importancia de } u_{nl}(r). \quad (23)$$

Para el potencial culombiano tenemos

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Big|_{a.u.} = -\frac{Z}{r}, \quad (24)$$

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

$$E_{nl} = E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad (25)$$

y la solucion es

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \exp(-\rho/2) \rho^l {}_1F_1(-n+l+1; 2l+1; \rho) \quad (26)$$

$$N_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n+l)!}{(2l+1)!^2 2n (n-l-1)!}}, \quad y \quad (27)$$

$$\rho = 2Zr/n. \quad (28)$$

Para estados ligados la suma de la funcion hypergeometric ${}_1F_1$ tiene un numero finito de terminos. En el Apendice 3 damos la definicion y propiedades de las funciones hipergeometricas.

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

$$S_N(\xi|r) = \frac{(2\xi)^{N+1/2}}{\sqrt{(2N)!}} r^{N-1} \exp(-\xi r). \quad (29)$$

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

$$S_1(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^3}{2!}} \exp(-\xi r), \quad (30)$$

$$S_2(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^5}{4!}} r \exp(-\xi r), \quad (31)$$

$$S_3(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^7}{6!}} r^{3-1} \exp(-\xi r), \quad (32)$$

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

$$\int_0^\infty dr r^2 S_N(\xi|r) S_N(\xi|r) = 1, \quad \text{pero tener cuidado que} \quad (33)$$

$$\int_0^\infty dr r^2 S_N(\xi|r) S_{N'}(\xi|r) \neq \delta_{N,N'} \quad !! \quad (34)$$

Las autofunciones del atomo de hydrogeno $R_{nl}(r)$ pueden ponerse tambie en terminos de $S_N(\xi|r)$ asi

$$R_{10}(r) = R_{1s}(r) = S_1(Z|r), \quad (35)$$

$$R_{20}(r) = R_{2s}(r) = S_1(Z/2|r) - \sqrt{3} S_2(Z/2|r), \quad (36)$$

$$R_{21}(r) = R_{2p}(r) = S_2(Z/2|r), \quad (37)$$

$$R_{30}(r) = R_{3s}(r) = S_1(Z/3|r) - \sqrt{12} S_2(Z/3|r) + \sqrt{10} S_3(Z/3|r) \quad (38)$$

$$R_{31}(r) = R_{3p}(r) = \sqrt{8/3} S_2(Z/3|r) - \sqrt{5} S_3(Z/3|r), \quad (39)$$

$$R_{32}(r) = R_{3d}(r) = S_3(Z/3|r) , \quad (40)$$

y en general

$$R_{nl}(r) = \sum_{N=1+l}^n a_N S_N(Z/n|r), \quad (41)$$

$$a_N = (-1)^{N-l-1} \sqrt{\frac{(n-l-1)!(n+l)!(2N)!}{2n}} \frac{1}{(N-l-1)!(n-N)!(N+l)!}. \quad (42)$$

Notese que los coeficientes a_N son numeros independientes de Z .

Algunos valores medio de interes son (Rao)

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^3} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z^3}{n^3} \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)}, \quad l \neq 0, \quad (43)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^2} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z^2}{n^3} \frac{1}{l+1/2}, \quad (44)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z}{n^2}, \quad (45)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^0 | \Psi_{nlm} \rangle = 1, \quad (46)$$

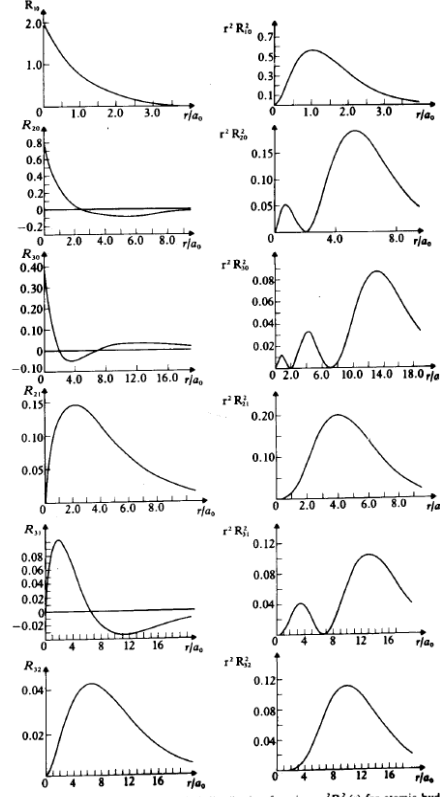
$$\langle \Psi_{nlm} | r | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^2}{2Z} \left[3 - \frac{1}{n^2} l(l+1) \right], \quad (47)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^2 | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^4}{2Z^2} \left[5 + \frac{1}{n^2} - \frac{3}{n^2} l(l+1) \right], \quad (48)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^3 | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^6}{8Z^3} \left[35 - \frac{35}{n^2} - \frac{30}{n^2} (l+2)(l-1) + \frac{3}{n^4} (l+2)(l+1)l(l-1) \right], \quad (49)$$

que se usan en fiferentes situaciones. Obviamente $\langle \Psi_{nlm} | \vec{r} | \Psi_{nlm} \rangle = \langle \Psi_{nlm} | \vec{\nabla} | \Psi_{nlm} \rangle = 0$

Otras potencias pueden encontrarse en Bethe.



3.3 Radial functions $R_{nl}(r)$ and radial distribution functions $r^2 R_{nl}^2(r)$ for atomic hydrogen. 143

2. Verificación de dos teoremas

Antes de continuar, hagamos un par de chequeos muy sencillos. La ecuación de Schrödinger para el caso Coulombiano es

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(r) = E \Psi(r), \quad \text{en valor medio} \quad (50)$$

$$\langle \Psi | E | \Psi \rangle = E = -\frac{Z^2}{2n^2} = \langle \Psi | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{Z}{r} | \Psi \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad (51)$$

$$\langle V \rangle = -\frac{Z^2}{n^2}, \quad \text{por (45), entonces} \quad (52)$$

$$\langle T \rangle = \langle E \rangle - \langle V \rangle = -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{Z^2}{n^2} = +\frac{Z^2}{2n^2}, \quad \text{podemos escribir} \quad (53)$$

$$2 = -\frac{\langle V \rangle}{\langle T \rangle} \quad (54)$$

y este es un caso muy particular del **teorema del Virial** que veremos más adelante. A pesar que $\Psi = \Psi(Z)$, verifiquemos la siguiente igualdad

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \langle \Psi | \left(\frac{\partial}{\partial Z} H \right) | \Psi \rangle \quad (55)$$

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(-\frac{Z^2}{2n^2} \right) = -\frac{Z}{n^2}, \quad \text{LHS} \quad (56)$$

$$\langle \Psi | \frac{\partial}{\partial Z} \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right) | \Psi \rangle = \langle \Psi | -\frac{1}{r} | \Psi \rangle = -\frac{Z}{n^2}, \quad \text{RHS} \quad (57)$$

donde nuevamente hemos usado la identidad (45). A la identidad de partida se la conoce como el **Teorema de Hellmann-Feynman** y la variacion se puede hacer sobre cualquier otro parametro, no solamente Z

3. Espacio de los momentos

Veamos ahora la solucion de la ecuacion de Schroedinger en el espicio de los momentos. Siguiendo el mismo esquema, para un caso mas general (cualquier potencial central), se expande

$$\tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{k}) = F_{nl}(k) Y_l^m(\hat{k}), \quad (58)$$

$$\tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) = \sum_{l_1 m_1} \sum_{l_2 m_2} V_{l_1, l_2}(k, u) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{u}), \quad (59)$$

$$\left[E_{nl} - \frac{k^2}{2} \right] F_{nl}(k) = \int \frac{du u^2}{(2\pi)^{3/2}} V_{l,l}(k, u) F_{nl}(u). \quad (60)$$

Y tal como en el caso radial se resuelve esta ecuacion -ahora integral. Trabajar en el espacio de los momentos es totalmente equivalente y a veces conveniente Para el caso Culombiano calculamos la transformada de Fourier así

$$\tilde{V}(k) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}) \overbrace{\left(\frac{-Z}{r} \exp(-\epsilon r) \right)}^{V(\vec{r})}, \quad (61)$$

$$= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{k^2 + \epsilon^2} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{k^2}, \quad (62)$$

donde hemos incluido ϵ para poder resolver la integral. De ser necesario debe retenerse ϵ hasta el final del calculo, y por ultimo tomar el limite. Las expresiones de $F_{nl}(u)$. para el

caso Culombiano se relacionan a los polinomios de Gegenbauer. Para los primeros estados resultan directamente

$$\tilde{\Psi}_{100}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{1s}(\vec{k}) = \frac{2^{3/2}}{\pi} \frac{Z^{5/2}}{(k^2 + Z^2)^2}, \quad (63)$$

$$\tilde{\Psi}_{200}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2s}(\vec{k}) = \frac{2^{5/2}}{\pi} \frac{\xi^{5/2}(k^2 - \xi^2)}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad \xi = Z/2, \quad (64)$$

$$\tilde{\Psi}_{210}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2p0}(\vec{k}) = -i \frac{2^{7/2}}{\pi} \frac{\xi^{7/2} \vec{k} \cdot \hat{e}_z}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad (65)$$

$$\tilde{\Psi}_{21\pm 1}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2p\pm 1}(\vec{k}) = -i \frac{8}{\pi} \frac{\xi^{7/2} (\vec{k} \cdot \hat{e}_x \pm \vec{k} \cdot \hat{e}_y)}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad (66)$$

D. Propiedades de la funcion de onda Culombiana

Cinco propiedades son aqui importantes de destacar:

1- La **condicion de Kato**. Nos dice que para una interaccion Culombiana en el origen vale la siguiente propiedad de la funcion de onda

$$\frac{\langle \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{ns}(\vec{r}) \rangle_{r=0}}{\Psi_{ns}(\vec{r}=0)} = -Z. \quad (67)$$

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

$$\frac{\langle \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{1s}(\vec{r}) \rangle_{r=0}}{\Psi_{1s}(\vec{r}=0)} = \frac{\langle \frac{\partial}{\partial r} S_1(Z|r) \rangle_{r=0}}{S_1(Z|r)} = \frac{-Z \sqrt{\frac{(2Z)^3}{2!}}}{\sqrt{\frac{(2Z)^3}{2!}}} = -Z. \quad (68)$$

$$= -\xi |_{1s} = -Z, \quad \text{y asi suces. para otros ns} \quad (69)$$

Y similarmente para cualquier $\Psi_{ns}(\vec{r})$. Lo mismo para los estados continuos para cualquier energia con $l = 0$

2- Para estados que tienen valores **nulo** al origen la funcion de onda sale con r^l como resulta obvio de la ecuacion 26. Este comportamiento es tambien valido para funciones del continuo.

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

$$\begin{aligned}
[\Psi_{ns}(\vec{r} = 0)]^2 &= \left[\sqrt{\frac{(2\xi)^3}{2!4\pi}} \right]^2 = \frac{(2\xi)^3}{2!4\pi}, \\
&= \frac{\xi^3}{\pi} = \frac{Z^3}{\pi n^3} \propto n^{-3}.
\end{aligned} \tag{70}$$

4- Solo para el caso Culombiano, la energia esta **degenerada** en l y m para un mismo n , de acuerdo a

$$\text{Degeneracion} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \tag{71}$$

Asi por ejemplo, para $n=3$ tenemos 9 estados con la misma energia ($-Z^2/(23^2)$), a saber: $3s$, $3p_{0,\pm 1}$ y $3d_{0\pm 1\pm 2}$

5- El **numero de nodos** de $R_{nl}(r)$ es una propiedad muy importante de la funcion de onda. Para determinarlo es muy sencillo. Sigamos el siguiente analisis. De acuerdo a (??) la hipergeometrica ${}_1F_1(-n+l+1; 2l+1; \rho)$, equivale a un polinomio de grado $n-l-1$, con lo que posee $n-l-1$ raices. A estas habria que sumarles la raiz en el origen (r^l) en el caso de que $l \neq 0$ que no se cuenta . Entonces

$$\text{Numero de nodos} = n - l - 1. \tag{72}$$

Asi 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 funcion $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ se comporta como r^{l+1} en el origen.

E. Pseudo potenciales centrales y modelo de electron independiente

Trabajar con muchos electrones es un problema. hay una forma de trabajar con un electron en un potencial central. Es muy conveniente encontrar un potencial central efectivo que tenga en cuenta los otros electrones pasivos Hay varios niveles de complejidad. Al no ser Culombianos se pierde la degeneracion en el numero cuantico l

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

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_u(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_{nl}(r). \quad (73)$$

Hay muchos metodos para determinar aproximar potencial. Es muy usado el Optimized Effective Atomic Central Potential de Talman, a veces llamado OPM. Su codigo numerico es viejo (1989) y es muy facil utilizarlo (lo veremos cuando veamos DFT ya que incluye exchange y correlation). El potencial sale en forma numerica en una grilla. Si resolvemos el caso del Argon por ejemplo obtenemos las siguientes energias de ligadura en comparacion con el mejor Hartree Fock que tenemos a mano (en unidades atomicas)

	OPM's Talman	HF's Bunge	
Ar(1s)	-114.44	-118.61	
Ar(2s)	-11.143	-12.322	
Ar(2p)	-8.7229	-9.5714	(74)
Ar(3s)	-1.0949	-1.2773	
Ar(3p)	-0.58717	-0.591016	

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

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{nl}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_{nl}(r). \quad (75)$$

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

$$V_{3s} = \frac{1}{r} [-0.54340 \exp(-0.19364 r)(1 - 0.0098664 r) - 2.2608 \exp(-0.65595 r)(1 + 0.12243 r) - 10.761 \exp(-2.3013 r)(1 - 0.18697 r) - 3.4352 \exp(-9.8971 r) - 1] , \quad (76)$$

uno puede probar que V_{3s} tiene los correctos limites

$$V_{3s} \rightarrow \begin{cases} -18/r & r \rightarrow 0 \\ -1/r & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (77)$$

Veamos algunos numeros de este potencial. La energia dada por el potencial universal (Talman por ejemplo) da en a.u. $E(3s)=-1.0949$, el potencial dado por el potencial de

Bunge es $E(3s)=1.277423$ mientras que el mejor programa de Hartree Fock (Fisher) da $E(3s)=-1.277353$. Y el mismo tenor en otros parametros $\langle r \rangle$, $\langle 1/r \rangle$. La funcion de onda puede ser muy bien aproximada por (Bunge)

$$\begin{aligned}
R_{3s}(r) = & R0.03551 S_1(25.571|r) - 0.181267 S_1(15.626|r) + 0.0265 S_2(22.40|r) \\
& +0.00628 S_2(10.53|r) + 0.11184 S_2(7.0534|r) + 0.3856 S_2(5.412|r) + \\
& 0.00007 S_3(46.7052|r) - 0.376901 S_3(3.798|r) + 0.00007 S_3(46.705|r) \\
& -0.376901 S_3(3.798|r) - 0.59356 S_3(2.549|r) - 0.22997 S_3(1.796|r) \quad (78)
\end{aligned}$$

En realidad esta funcion con Hartree Fock que veremos luego.En general en casi todos los campos de Fisica y Quimica, se utiliza pseudo potenciales. cuando es posible. Es una tecnica muy comun.

F. Potencial no central

En el caso mas general, se puede expandir en armonicos esfericos (no siempre es posible o aconsejable)

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_l^m(\hat{r}). \quad (79)$$

La ecuacion de Schrodinger se soluciona proponiendo una solucion del tipo

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{lm} R_{nl}(r)Y_l^m(\hat{r}). \quad (80)$$

La energia cinetica (el laplaciano) no presenta problemas, ya que es separable

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

El problema surge cuando tenemos el producto

$$V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = \sum_{l'm'} V_{l'm'}(r)Y_{l'}^{m'}(\hat{r}) \sum_{nlm} R_{nl}(r)Y_l^m(\hat{r}), \quad \text{que resulta,} \quad (81)$$

$$= \sum_{LM} \left[\sum_{lm} \sum_{l'm'} V_{l'm'}(r)R_{nl}(r) C(l, l', L, m, m', M) \right] Y_L^M(\hat{r}), \quad (82)$$

donde $C(l, l', L, m, m', M)$ son los coeficientes de Clebsch Gordan. De esta manera se acoplan todos los R_{nl} obteniendose un sistema de ecuaciones diferenciales acoplada. Se complica.

Cuando el potencial tiene simetria cilindrica (modelo para nanotubos, hilos metalicos, por ejemplo) $V(\vec{r}) = V(\rho)$, se reduce la expansion a

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_m \Psi_m(r)e^{im\varphi}. \quad (83)$$

Cuando se trata de moleculas complejas se usan generalmente las coordenadas cartesianas $V(\vec{r}) = V(v, y, z)$ y la solucion se aproxima como productos de gaussianas en cartesianas: $\Psi(\vec{r}) = G(x)G(y)G(z)$ con grandes ventajas cuando se integran sobre muchos centros.

III. ESTADOS DEL CONTINUO

A. Espacio de coordenadas

Hasta aqui hemos tratado estados ligados que son bien conocidos en los cursos elementales de cuantica. Ahora estudiaremos los estados del continuo que resultan fundamental para tratar el movimiento. Los estados ligados son a la Quimica Cuantica como el continuo es a la Fisica. Recordemos que cuando expresamos la unidad en terminos de estados hidrogenicos, escribimos

$$1 = \sum_{nlm} |\Psi_{nlm}\rangle \langle \Psi_{nlm}| + \int d\vec{k} |\Psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle \langle \Psi_{\vec{k}}^{\pm}|. \quad (84)$$

El continuo no esta discretizado. No presenta el problema de los estados ligados, en el sentido que la energia aqui se conoce y es positiva y resulta ser $E_k = k^2/2\mu$ que corresponde al autovalor de la funcion $\Psi_{\vec{k}}^{\pm}$. Luego veremos lo que significa el signo \pm . Debemos recordar que el continuo se normaliza a la delta de Dirac **y no** a la de Kronecker, o sea

$$\langle \Psi_{\vec{k}}^{\pm} | \Psi_{\vec{k}'}^{\pm} \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (85)$$

La forma de encontrar los estados del continuo siguen la misma estructura que la de los ligados. O sea se propone

$$\Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = \sum_{lm} R_{kl}^{\pm}(r) Y_l^m(\hat{r}) Y_l^{m*}(\hat{k}), \quad (86)$$

y la condicion (86) impone la normalizacion

$$\int_0^{\infty} dr r^2 R_{kl}^{\pm}(r) R_{k'l}^{\pm}(r) = \delta(k - k') \quad (87)$$

Haciendo, como siempre,

$$R_{kl}^{\pm}(r) = i^{\mp l} \frac{u_{kl}(r)}{r}, \quad \text{con} \quad k \in [0, \infty] \quad (88)$$

$u_{kl}(r)$ satisfice

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{k^2}{2} \right] u_{kl}(r) = 0. \quad (89)$$

Una analisis matematico nos permit probar que en el limite asintotico vale

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{k} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) \quad (90)$$

a la cantidad $\delta_l = \delta_l(k)$ se lo llama desfase y tiene en cuenta la influencia de $V(r)$. Estas ecuaciones son validas si $V(r)$ en el infinito tiende mas rapidamente a cero que el potencial Culombiano!

B. Onda Plana

En el caso de no tener potencial, $V(r) = 0$, no hay estados ligados y la unidad se escribe

$$1 = \int d\vec{k} |\psi_{\vec{k}}\rangle \langle \psi_{\vec{k}}|. \quad (91)$$

La solucion de

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{k^2}{2} \right] u_{kl}^0(r) = 0. \quad (92)$$

es la onda plana. Usando i^l , tenemos

$$R_{kl}^0(r) = i^l \frac{u_{kl}^0(r)}{r} = i^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_l(kr) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} i^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (93)$$

que no introduce ningun desfase. Sumando nos da la conocida onda plana

$$\sum_{lm} R_{kl}^0(r) Y_l^m(\hat{r}) Y_l^{m*}(\hat{k}) = \sum_{lm} \overbrace{\sqrt{\frac{2}{\pi}} i^l j_l(kr) Y_l^m(\hat{r}) Y_l^{m*}(\hat{k})}^{R_{kl}^0(r)} \quad (94)$$

$$= \frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (95)$$

De haber usado i^{-l} habriamos llegado a $\psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) = \psi_{-\vec{k}}(\vec{r})$ que es tambien solucion. Las ondas planas son una base que nos permite representar el continuo y los estados ligados. $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ es una razonable aproximacion al continuo $\Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r})$ (no siempre) cuando $k \rightarrow \infty$.

C. Estado de continuo para el potencial Culombiano

Aca haremos un atajo que nos ayudara mucho. Si comparamos las energias de los estados ligados del electron ($\mu = \text{masa reducida} = 1$) con la del continuo, resulta

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \equiv \frac{k^2}{2} \quad \implies \quad n \equiv \pm i \frac{Z}{k} \quad (96)$$

Tomemos el signo positivo por las razones que expondremos posteriormente. Generalizemos al campo complejo las ecuaciones obtenidas para los estados ligados segun la regla dada por la Eq.(96)

$$n \rightarrow i \frac{Z}{k} = ia \quad \text{con} \quad a = Z/k \quad \text{parametro de Sommerfeld} \quad (97)$$

$$\rho = \frac{2Z}{n} r \rightarrow \frac{2Z}{iZ/k} r = -2ikr \quad (98)$$

$$\exp(-\rho/2) \rightarrow \exp(+ikr) \quad (99)$$

$$\rho^l \rightarrow (-2ikr)^l = (-i)^l (2kr)^l \quad (100)$$

Entonces las funciones del continuo tienen la misma estructura del estado ligado, o sea

$$R_{kl}(r) = N_{al} (2kr)^l \exp(ikr) {}_1F_1(-ia + l + 1; 2l + 1; -2ikr) \quad (101)$$

donde ponemos en $N_{al} = N(a, l)$ todos los otros magnitudes que no dependen de r y lo interpretamos como una constante de normalizacion que se puede calcular via la normalizados a la delta de Dirac. N_{al} se calcula con la ayuda de las integrales de Nordsieck en una dimension (ver Apendice). Escribimos el resultado directamente

$$R_{kl}^{\pm}(r) = i^{\mp l} \exp(\pm i\sigma_l) R_{kl}^n(r), \quad (102)$$

$$\sigma_l = \arg\{\Gamma(1 + l - ia)\}, \quad (103)$$

$R_{kl}^n(r)$ es real y vale,

$$R_{kl}^n(r) = k \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(a\pi/2) |\Gamma(1 + l - ia)| \frac{1}{(2l + 1)!} \\ \times (2kr)^l \exp(ikr) {}_1F_1(-ia + l + 1; 2l + 1; -2ikr). \quad (104)$$

El signo \pm se entendera cuando se vea funciones entrantes y salientes. Aunque luce complejo, el termino $\exp(ikr) {}_1F_1(-ia + l + 1; 2l + 1; -2ikr)$, es real. Se prueba usando la regla de Kummer (ver Apendice), que nos dice

$$\exp(ikr) {}_1F_1(-ia + l + 1; 2l + 1; -2ikr) \\ = \exp(-ikr) {}_1F_1(+ia + l + 1; 2l + 1; +2ikr). \quad (105)$$

Si un numero es igual a su conjugado, es real. Ademas el termino de la izquierda es el que hubiesemos obtenido si hubiesemos elegido $n \equiv -iZ/k$ en lugar de $n \equiv iZ/k$. Es facil ver que la funcion radial $R_{kl}^{\pm}(r)(r)$ satisface la condicion de Kato. La funcion ${}_1F_1(-ia + l + 1; 2l + 1; -2ikr)$ ya no es mas un polinomio finito como en los estados ligados, sino que es una serie infinita.

Aqui es necesario mostrar que si $Z = 0$, no tenemos potencial y por lo tanto deberiamos obtener el estado libre, o sea la la onda plana. Veamos, si $Z = 0$, entonces $a = 0$, $\sigma_l = 0$, $\Gamma(1 + l) = l!$,

$$R_{kl}^{\pm}(r)|_{Z=0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{i^{\mp l} l!}{(2l + 1)!} (2kr)^l \underbrace{[\exp(ikr) {}_1F_1(l + 1; 2l + 1; -2ikr)]}, \quad (106)$$

el termino en [...] esta relacionado con la Bessel esferica

$$R_{kl}^{\pm}(r)|_{Z=0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{l! i^{\mp l}}{(2l+1)!} (2kr)^l \left[\frac{(2l+1)!!}{(kr)^l} j_l(kr) \right], \quad (107)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \underbrace{\left[\frac{l! 2^l (2l+1)!!}{(2l+1)!} \right]}_{\frac{l! 2^l}{(2l)!} = 1} i^{\mp l} j_l(kr), \quad (108)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{\mp l} j_l(kr), \quad (109)$$

donde hemos usado el hecho que $[..] = 1$. La ecuacion (109) es la solucion de la onda plana, que era obvio pero nos sirvio para demostrar que el coeficiente de normalizacion es el correcto.

De la misma manera podriamos sumar la serie \sum_{lm} para el caso del potencial culombiano segun (86) [es una pedanteria, no se puede. Se llega por otros caminos (digamos la solucion de Schroedinger en coordenadas parabolicas) y obtendriamos

$$\Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = \sum_{lm} R_{kl}^{\pm}(r) Y_l^m(\hat{r}) Y_l^{m*}(\hat{k}) \quad (110)$$

$$\stackrel{!}{=} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) D^{\pm}(a, \vec{k} | \vec{r}), \quad (111)$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (112)$$

$$D^{\pm}(a, \vec{k} | \vec{r}) = \exp(a\pi/2) \Gamma(1 \mp ia) {}_1F_1(\pm ia; 1; \pm ikr - i \vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (113)$$

Y esta es la funcion del continuo, tal vez la mas importante en la dinamica de los electrones en el continuo. Aqui es mas evidente que si $Z = 0$, entonces $a = 0$, $D^{\pm}(0, \vec{k}, \vec{r}) = 1$, con lo cual recuperamos la onda plana, que era lo esperado. Una propiedad muy importante es que

$$\Psi_{\vec{k}}^{-}(\vec{r}) = \left[\Psi_{-\vec{k}}^{+}(\vec{r}) \right]^* \quad (114)$$

que tiene que ver con la reversibilidad temporal, y obviamente es una propiedad de cualquier potencial. Nos falta dar la explicacion del porque \pm , que lo veremos en la proximo item.

Sin entrar en detalle, vamos a ver un mapping que nos indica la relacion: $E = k^2/2$. Veamoslo en el campo complejo. Tenemos $k = |k| \exp(i\phi_k)$, en $E = k^2/2 = |E| \exp(i\phi_E)$, tal que $|E| = |k|^2/2$ y $\phi_E = 2\phi_k$. Cuando $\phi_k \in [0, \pi]$ se llama **hoja fisica** y cubre todo el

plano de la energía, ya que $\phi_E \in [0, 2\pi]$. El otro semiplano $\phi_k \in [\pi, 2\pi]$ no resulta necesario y se llama la **hoja no física**.

La línea $k = |k| + i\epsilon$, nos da las soluciones. Con $k > 0$, tenemos la Ψ_k^+ , con $k < 0$, tenemos la Ψ_k^- , con $\phi_k = i\pi$ tenemos los estados ligados ($\phi_k = -i\pi$ los antiligantes?). En general para cualquier potencial los polos cerca del eje real dan las resonancias.

=====

IV. FINAL DE ESTRUCTURA 3. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

V. RELACION CON LA TEORIA DE SCATTERING Y APENDICES

=====

A. Condiciones asintóticas del continuo Culombiano y la amplitud de scattering

Calculemos ahora el comportamiento a grandes distancias de Ψ_k^+ . Según el apéndice tenemos

$$\Psi_k^+ \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \left[\exp\{-ia \ln x\} + a \exp(2i\sigma_0) \frac{\exp(ix)}{x} \exp\{ia \ln x\} \right], \quad (115)$$

$$x = |x| = kr - \vec{k} \cdot \vec{r} = rk(1 - \cos \theta) = 2kr \sin^2 \theta / 2 > 0, \quad (116)$$

y recordemos que $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ es la onda plana y $\sigma_0 = \arg \{\Gamma(1 - ia)\}$. Reemplazando resulta

$$\begin{aligned} \Psi_k^+ \xrightarrow{x \rightarrow \infty} & \frac{\overbrace{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}^{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})}}{(2\pi)^{3/2}} \exp\{-ia \ln x\} \\ & + \frac{\underbrace{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}_{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})}}{(2\pi)^{3/2}} \frac{a \exp(2i\sigma_0)}{2k \sin^2 \theta / 2} \frac{\exp\left[\overbrace{i(kr - \vec{k} \cdot \vec{r})}^x\right]}{r} \exp\left\{ia \ln \underbrace{(kr - \vec{k} \cdot \vec{r})}_x\right\} \end{aligned} \quad (117)$$

Definiendo la amplitud culombiana $f_c(\theta)$ tal que podamos escribir

$$\Psi_{\vec{k}}^+ \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \exp\{-ia \ln x\} + f_c(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r} \exp\{ia \ln(2kr)\} \right], \quad \text{con} \quad (118)$$

$$f_c(\theta) = \frac{a \exp(2i\sigma_0)}{2k \sin \theta^2/2} \exp\{ia \ln(\sin \theta^2/2)\} \quad (119)$$

B. Condiciones entrantes y salientes

De la expresion (118) podemos separar la onda en dos terminos

$$\Psi_{\vec{k}}^+ \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}}^+{}^{in} + \Psi_{\vec{k}}^+{}^{out} \quad (120)$$

$$\Psi_{\vec{k}}^+{}^{in} = \frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \exp\{-ia \ln x\} \quad (121)$$

$$\Psi_{\vec{k}}^+{}^{out} = f_c(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r} \exp\{ia \ln(2kr)\} \quad (122)$$

Como se ve $\Psi_{\vec{k}}^+{}^{in}$ es una **onda plana entrante** (asociada a tiempos negativos) y $\Psi_{\vec{k}}^+{}^{out}$ es una **onda esferica saliente** (asociada a tiempos positivos), por esa razon se la llama entrante (ingoing). Usando la propiedad de reversibilidad temporal $\Psi_{\vec{k}}^-(\vec{r}) = \left[\Psi_{-\vec{k}}^+(\vec{r}) \right]^*$, $x = (kr - \vec{k} \cdot \vec{r}) \rightarrow (kr + \vec{k} \cdot \vec{r})$, y resulta que

$$\Psi_{\vec{k}}^- \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}}^-{}^{out} + \Psi_{\vec{k}}^-{}^{in} \quad (123)$$

$$\Psi_{\vec{k}}^-{}^{out} = \frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \exp\{+ia \ln(kr + \vec{k} \cdot \vec{r})\} \quad (124)$$

$$\Psi_{\vec{k}}^-{}^{in} = f_c^*(\theta) \frac{\exp(-ikr)}{r} \exp\{-ia \ln(2kr)\} \quad (125)$$

Cuya interpretacion es exactamente lo contrario. $\Psi_{\vec{k}}^-{}^{in}$ es una **onda esferica entrante** (asociada a tiempos negativos) y $\Psi_{\vec{k}}^-{}^{out}$ es una **onda plana saliente** (asociada a tiempos positivos), por esa razon se la llama saliente (outcoming). En ningun potencial, excepto el culombiano, aparece $\exp\{-ia \ln(kr \pm \vec{k} \cdot \vec{r})\}$ ni $\exp\{ia \ln(2kr)\}$. Esto es debido al largo rango del potencial. El concepto matematico y fisico de entrante y saliente se ve haciendo

un desarrollo temporal de la funcion de onda con **paquetes de onda**, que aqui evitaremos por razones de tiempo

C. Ecuacion de Lippman Schwinger en el espacio de los momentos

Vamos a probar que la expresion (118) es general para **cualquier potencial de corto alcance**, salvo las fases que corresponden solo al potencial Culombiano. Recordemos que en el espacio de los momentos (espacio Fourier) para estados ligados esta dado por la Eq(11).

Ahora hacemos $\tilde{\Psi}_{nlm} \rightarrow \tilde{\Psi}_{\vec{K}}$ y $E_{nl} = E_{\vec{K}}$

$$\left[E_{\vec{K}} - \frac{k^2}{2} \right] \tilde{\Psi}_{\vec{K}}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{\vec{K}}(\vec{u}), \quad \text{con} \quad (126)$$

$$\tilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{q}) = \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \Psi_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{r}), \quad \text{y} \quad (127)$$

$$E_{\vec{K}} = \frac{K^2}{2}. \quad (128)$$

y $V(r)$ puede ser cualquier potencial de corto alcance. Vamos a usar a un atajo similar a la Eq.(96) en la que recurrimos al campo complejo. Ya que $E_{\vec{K}} > 0$ habra un valor de k ($k = K$) en el que el denominador se anula. Escapemos al campo complejo haciendo

$$E_{\vec{K}} = \frac{K^2}{2} \rightarrow \frac{K^2}{2} \pm i\epsilon, \quad (129)$$

queda entonces

$$\tilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{k}) = \delta(\vec{K} - \vec{k}) + \frac{1}{[E_{\vec{K}} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon]} \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{u}). \quad (130)$$

Este valor de $\pm i\epsilon$ nos situa en las hojas de Rieman fisicas y no fisicas, anteriormente vistas y nos evita el polo en el denominador. A la ecuacion (130) le sumamos la onda plana $\delta(\vec{K} - \vec{k})$ que es la solucion de la ecuacion homogenia. La ecuacion (130) nos permite obtener una serie perturbativa en el potencial, de modo tal que podemos escribir

$$\tilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(0)}(\vec{q}) + \tilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(1)}(\vec{q}) + \tilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(2)}(\vec{q}) + \dots, \quad (131)$$

donde el termino n-esimo $\tilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(n)}$ es proporcional a \tilde{V}^n . El primer orden es obviamente la onda plana

$$\Psi_{\vec{K}}^{(0)}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}}, \text{ en el espacio Fourier,} \quad (132)$$

$$\widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(0)}(\vec{q}) = \delta(\vec{K} - \vec{k}). \quad (133)$$

Iterando la Eq.(130) tenemos (Bethe)

$$\widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(n)}(\vec{k}) = \widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(0)}(\vec{q}) + \frac{1}{[E_{\vec{K}} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon]} \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \widetilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(n-1)}(\vec{u}), \quad (134)$$

$$\widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(1)}(\vec{k}) = \frac{1}{[E_{\vec{K}} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon]} \frac{\widetilde{V}(\vec{k} - \vec{K})}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (135)$$

$$\widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(2)}(\vec{k}) = \frac{1}{[E_{\vec{K}} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon]} \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \widetilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \frac{1}{[E_{\vec{K}} - \frac{u^2}{2} \pm i\epsilon]} \frac{\widetilde{V}(\vec{u} - \vec{K})}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (136)$$

Y así sucesivamente. Lo que es importante es que el primer orden $\widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm(1)}(\vec{k})$ es analítico, con lo cual es de muchísima ayuda en procesos que involucran altas energías, por ejemplo: scattering elásticos e inelásticos, Bremsstrahlung, Compton, efectos radiativos etc. Y lo vamos a usar seguido. Integrales del tipo (136) se resuelven con la técnica de Feynman (ver Apéndice). El tercer orden ya se complica.

Vamos a calcular el comportamiento a grandes distancias de la ecuación (130). Haciendo la antitransformada resulta que

$$\overbrace{\int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{k}) = \overbrace{\int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \left[\delta(\vec{K} - \vec{k}) \right. \\ \left. + \frac{1}{[E_{\vec{K}} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon]} \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \widetilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \widetilde{\Psi}_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{u}) \right] \\ \left. \int \frac{d\vec{r}'}{(2\pi)^{3/2}} \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}'] V(\vec{r}') \Psi_{nlm}(\vec{r}') \right]$$

donde hemos usado el teorema de convolución (14). Luego

$$\Psi_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{r}) = \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} + \int \frac{d\vec{r}'}{(2\pi)^{3/2}} I(\vec{r} - \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{r}'). \quad (137)$$

$$I(\vec{r} - \vec{r}') = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] }{[E_{\vec{K}} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon]}, \quad (138)$$

$$= -2 \frac{2\pi^2}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\exp(\pm iK |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (139)$$

$I(\vec{r} - \vec{r}')$ se resolvió en forma analítica (ver apéndice), quedando

$$\Psi_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) - \frac{1}{2\pi} \int d\vec{r}' \frac{\exp(\pm iK |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} V(r') \Psi_{\vec{K}}^{\pm}(\vec{r}'). \quad (140)$$

Y esta ecuación es exacta. Ahora hagamos el límite para $|r| \rightarrow \infty$

$$\frac{\exp(\pm iK |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \xrightarrow{|r| \rightarrow \infty} \frac{\exp(\pm iKr \mp (K \hat{r}) \cdot \vec{r}')}{r}. \quad (141)$$

Llamando $\vec{K}' = K \hat{r}$ momento de salida

$$\frac{\exp(\pm iKr \mp (K \hat{r}) \cdot \vec{r}')}{r} = \frac{\exp(\pm iKr)}{r} \exp(\mp i\vec{K}' \cdot \vec{r}') = (2\pi)^{3/2} \frac{\exp(\pm iKr)}{r} \psi_{\mp \vec{K}'}(\vec{r}'). \quad (142)$$

Sigamos con el signo +

$$\Psi_{\vec{K}}^{+}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) - \frac{1}{2\pi} (2\pi)^{3/2} \frac{\exp(\pm iKr)}{r} \int d\vec{r}' \psi_{-\vec{K}'}(\vec{r}') V(r') \Psi_{\vec{K}}^{+}(\vec{r}'), \quad (143)$$

$$= \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) - \frac{f(\theta)}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\exp(\pm iKr)}{r}, \quad (144)$$

$$\xrightarrow{x \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{K}}^{+ \text{ in}} + \Psi_{\vec{K}}^{+ \text{ out}} \quad (145)$$

$$f(\theta) = (2\pi)^2 \langle \psi_{\vec{k}'} | V | \Psi_{\vec{k}}^{+} \rangle. \quad (146)$$

con $\cos(\theta) = \hat{K} \cdot \hat{K}'$. Notese la similitud con la ecuación (118). Al término $\langle \psi_{\vec{k}'} | V | \Psi_{\vec{k}}^{+} \rangle$ se lo llama matriz de transición. Con el signo - hubiésemos llegado al elemento de matriz de transición $\langle \Psi_{\vec{k}}^{-} | V | \psi_{\vec{k}'} \rangle$.

D. El estado continuo y su relacion con la teoria de scattering

Para chequear que todo anda mas o menos bien, calculemos $f_c(\theta)$ en primer orden perturbativo para el potencial Culombiano. Esto es haciendo $\Psi_{\vec{k}}^{\pm} = \psi_{\vec{k}}$, entonces

$$\begin{aligned}
 f_c^B(\theta) &= (2\pi)^2 \langle \psi_{\vec{k}'} | V | \psi_{\vec{k}} \rangle = (2\pi)^2 \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}'} \underbrace{\left(-\frac{Z}{r} \right)}_{V(r)} \psi_{\vec{k}} = \\
 &= (2\pi)^2 \int d\vec{r} \frac{\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \left(-\frac{Z}{r} \right) \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} = -\frac{Z}{(2\pi)} \frac{4\pi}{(\vec{k} - \vec{k}')^2} \\
 &= -\frac{2Z}{(\vec{k} - \vec{k}')^2} = -\frac{2Z}{k^2 + k'^2 - 2kk' \underbrace{\widehat{k} \cdot \widehat{k}'}_{\cos \theta}} \Bigg|_{k=k'} = -\frac{Z}{k^2} \frac{1}{1 - \cos \theta} \\
 &= \frac{Z}{k^2} \frac{1}{2 \sin^2 \theta / 2} = -\underbrace{\frac{Z}{k}}_a \frac{1}{k} \frac{1}{2 \sin^2 \theta / 2} = -\frac{a}{k} \frac{1}{2 \sin^2 \theta / 2}
 \end{aligned} \tag{147}$$

que coincide con (119) en modulo!. Recordar que el caso Culombiano incluia aparte fases logaritmicas, que lo tendran que dar los altos ordenes perturbativos.

E. El estado continuo y su relacion con la seccion eficaz

Dada la Eq.(??) podemos calcular la seccion eficaz diferencial. La definimos asi: corriente saliente dividido por corriente entrante

$$d\sigma = \frac{di_{out}}{di_{in}}. \tag{148}$$

Recordemos que (como en electricidad)

$$i = \int \vec{J} \cdot d\vec{a} = \int \vec{J} \cdot \hat{n} da, \tag{149}$$

donde \vec{J} es el flujo. Expresando el flujo de particulas salientes a un determinado angulo por unidas de area normalizado al flujo entrante por unidad de area. Debemos hacer

$$d\sigma = \frac{\overrightarrow{J}_{out} \cdot \overbrace{\hat{n}_{out}}^{\vec{k}'} \overbrace{r^2 d\Omega}^{da}}{\overrightarrow{J}_{in} \cdot \underbrace{\hat{n}_{in}}_{\vec{k}} \underbrace{1}_{da}}. \quad (150)$$

Aqui es importante notar que el detector no acepta ninguna componente del flujo entrante (esto esta asociado con el concepto de paquetes de onda y su relacion con el teorema optico). En el caso Culombiano las fases logaritmicas ($\exp\{-ia \ln(kr - \vec{k} \cdot \vec{r})\}$ ni $\exp\{ia \ln(2kr)\}$) no introducen flujo a grandes distancias. El flujo incidente es, por definicion (mecanica cuantica).

$$\overrightarrow{J}^+ = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi_{\vec{k}}^{+*} \overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}} \psi_{\vec{k}}^+ - \psi_{\vec{k}}^+ \overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}} \psi_{\vec{k}}^{+*} \right), \quad (151)$$

se supone que en el pasado remoto,

$$\Psi_{\vec{k}}^+ \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \Psi_{\vec{k}}^{+in} = \psi_{\vec{k}}^+ = \frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \quad (152)$$

$$\overrightarrow{J}_{in} = \frac{\hbar}{2mi} \psi_{\vec{k}}^{+*} \overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}} \psi_{\vec{k}}^+ - \psi_{\vec{k}}^+ \overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}} \psi_{\vec{k}}^{+*} = \frac{\hbar \vec{k}}{(2\pi)^3 m}. \quad (153)$$

El flujo saliente es

$$\overrightarrow{J}_{out} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\phi_{\vec{k}'}^{+*} \overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}} \phi_{\vec{k}'}^+ - \phi_{\vec{k}'}^+ \overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}} \phi_{\vec{k}'}^{+*} \right), \quad (154)$$

se supone que en el futuro lejano tomo,

$$\Psi_{\vec{k}}^+ \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}}^{+out} = \phi_{\vec{k}'}^+ = \frac{f(\theta) \exp(+ikr)}{(2\pi)^{3/2} r} \quad \text{sabiendo que,} \quad (155)$$

$$\overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}} \frac{\exp(+ikr)}{r} = ik\hat{r} \frac{\exp(+ikr)}{r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right), \quad (156)$$

y llamando $\vec{k}' = k\hat{r}$ ($t \rightarrow \infty$), luego $k' = k$ (ojo $\hat{k}' \neq \hat{k}$), entonces

$$\overrightarrow{J}_{out} = \frac{|f(\theta)|^2 \hbar \vec{k}'}{(2\pi)^3 m r^2}. \quad (157)$$

resulta que

$$d\sigma = \frac{\overbrace{\frac{|f(\theta)|^2 \hbar \vec{k}'}{(2\pi)^3 m r^2} \cdot \vec{k}'}^{\vec{J}_{in}}}{\underbrace{\frac{\hbar \vec{k}}{(2\pi)^3 m} \cdot \vec{k}}_{\vec{J}_{out}}} r^2 d\Omega \quad (158)$$

$$= |f(\theta)|^2 \frac{k'^2}{k^2} d\Omega \quad \text{sabiendo que } k = k' \text{ (caso elastico)} \quad (159)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2, \quad (160)$$

que es lo que usamos siempre.

F. Seccion eficaz diferencial de Rutherford

Para hacer un link con la mecanica clasica, en esta seccion, volvamos a las unidades de MKS. Ya que a es adimensional entonces $[f_c(\theta)] = [1/k] = \text{metro}$, con lo que $[|f_c(\theta)|^2] = \text{metro}^2$, o sea seccion eficaz. En MKS, $a = Ze^2\mu/k\hbar^2$, entonces

$$f_c(\theta) = \frac{Ze^2\mu}{\hbar^2 2k^2 \sin^2 \theta/2} \exp\{2i\sigma_0 + ia \ln(\sin^2 \theta/2)\} \quad (161)$$

que es la expresion mas famosa que se encuentra en todos los libros.

Si quisieramos hacer una serie perturbativa tenemos que desarrollar simplemente $f_c(\theta) \equiv f_c(Z, \theta)$

$$f_c(\theta) = \sum_{j=1} \frac{\partial^j}{\partial Z^j} f_c(Z, \theta) \Big|_{Z=0} \frac{Z^j}{j!}. \quad (162)$$

El primer orden en Z es la primera aproximacion de Born que resulta ser

$$f_c^B(\theta) = \frac{Ze^2\mu}{(\hbar k)^2 2 \sin^2 \theta/2}. \quad (163)$$

Con lo que podemos reconstruir $f_c(\theta)$

$$f_c(\theta) = f_c^B(\theta) \exp\{2i\sigma_0 + ia \ln(\sin^2 \theta/2)\}. \quad (164)$$

La seccion eficaz es simplemente

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_c(\theta)|^2 = |f_c^B(\theta)|^2 = \frac{d\sigma^B}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4 \mu^2}{(\hbar k)^4 4 \sin^4 \theta/2}. \quad (165)$$

Haciendo $p = \hbar k = \sqrt{2\mu E}$, donde E es la energia incidente, tenemos

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma^B}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{16E^2 \sin^4 \theta/2}, \quad (166)$$

que es la ecuacion de Rutherford (lo mismo que la mecanica clasica!). Como siempre la seccion eficaz exacta o en primera aproximacion de Born es insensible al signo de la carga Culombiana. Lo que resulta extraordinario es que el resultado exacto coincide con el primer orden perturbativo (o sea Born). Otro hecho llamativo es que el segundo orden (ec.(136)) diverge!, pero la suma infinta converge! Estos son problemas inherentes al potencial culombiano que es el mas importante (por no decir el unico) a nivel atomico.

VI. APENDICE 1 REPASO.PROPIEDADES DEL MOMENTO ANGULAR

Recordemos que el operador \widehat{L} se define

$$\widehat{L} = \vec{r} \times \widehat{P} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \widehat{e}_x & \widehat{e}_y & \widehat{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \widehat{L}_x \widehat{e}_x + \widehat{L}_y \widehat{e}_y + \widehat{L}_z \widehat{e}_z \quad (167)$$

$$\widehat{L} \cdot \widehat{L} = \widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2 \quad (168)$$

$$\widehat{L} \times \widehat{L} = i\hbar \widehat{L} \quad (169)$$

Ademas, $\widehat{L}_x = \widehat{L}_x^\dagger$, $\widehat{L}_y = \widehat{L}_y^\dagger$, $\widehat{L}_z = \widehat{L}_z^\dagger$, $\widehat{L}^2 = \widehat{L}^{2\dagger}$, \widehat{L}^2 y \widehat{L}_z conmutan con el Hamiltoniano $[\widehat{L}^2, H] = [\widehat{L}_z, H] = 0$, y

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_x] = [\widehat{L}^2, \widehat{L}_y] = [\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0. \quad \Rightarrow [\widehat{L}^2, \widehat{L}] = 0 \quad (170)$$

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar \widehat{L}_z, \quad [\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar \widehat{L}_x, \quad [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar \widehat{L}_y, \quad (171)$$

$$\begin{aligned} [\widehat{L}_z, x] &= i\hbar y, & [\widehat{L}_z, y] &= -i\hbar x & [\widehat{L}_z, z] &= 0 \\ [\widehat{L}_z, \widehat{P}_x] &= i\hbar \widehat{P}_y, & [\widehat{L}_z, \widehat{P}_y] &= -i\hbar \widehat{P}_x & [\widehat{L}_z, \widehat{P}_z] &= 0 \end{aligned} \quad (172)$$

y sus relaciones ciclicas. Las relaciones cuadraticas

$$\begin{aligned} [\widehat{L}_z, x^2] &= 2i\hbar xy, & [\widehat{L}_z, y^2] &= -2i\hbar yx & [\widehat{L}_z, z^2] &= 0 \\ [\widehat{L}_z, \widehat{P}_x^2] &= i\hbar \widehat{P}_x \widehat{P}_y, & [\widehat{L}_z, \widehat{P}_y^2] &= -i\hbar \widehat{P}_y \widehat{P}_x & [\widehat{L}_z, \widehat{P}_z^2] &= 0 \end{aligned} \quad (173)$$

y sus relaciones ciclicas, con lo que $[\widehat{L}_{z/x/y}, r^2] = [\widehat{L}_{z/x/y}, \widehat{P}^2] = 0$. Ya que estamos recordemos los ladder operators

$$\widehat{L}_\pm = \widehat{L}_x \pm i\widehat{L}_y, \quad \Rightarrow \quad \widehat{L}_x = \frac{\widehat{L}_+ + \widehat{L}_-}{2}, \quad \widehat{L}_z = \frac{\widehat{L}_+ - \widehat{L}_-}{2i} \quad (174)$$

y operan sobre $Y_l^m(\widehat{r})$ asi

$$\widehat{L}_+ Y_l^m(\widehat{r}) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_l^{m+1}(\widehat{r}), \quad (175)$$

$$\widehat{L}_- Y_l^m(\widehat{r}) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_l^{m-1}(\widehat{r}), \quad (176)$$

y satisfacen

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_\pm] = \mp i\hbar \widehat{L}_\mp, \quad [\widehat{L}^2, \widehat{L}_\pm] = 0, \quad [\widehat{L}_+, \widehat{L}_-] = 2\hbar \widehat{L}_z \quad (177)$$

VII. APENDICE 2. REPASO. ARMONICOS ESFERICOS

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

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \frac{\sqrt{3/2}}{\sqrt{4\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (178)$$

(hay que tener cuidado que en un signo. algunos libros lo definen distinto!. Se sigue aqui la definicion estandar del Edmons). Cuando los atomos estan en estructuras cartesianas se usan **cubic harmonics**

$$Y_1^x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \quad Y_1^y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}, \quad Y_1^z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \quad (179)$$

Algunos quimicos usan todavia el **real** esferico armonico y lo definen asi

$$S_{l,0} = Y_l^0 = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta), \quad (180)$$

$$S_{l,m} = \sqrt{\frac{m}{2|m|}} \left(Y_l^{-|m|} + (-1)^m \frac{m}{|m|} Y_l^{|m|} \right) \quad m \neq 0 \quad (181)$$

$$\begin{aligned} S_{l,+1} &= \frac{Y_l^{-1} - Y_l^1}{\sqrt{2}} = Y_l^{\bar{1}}, & S_{l,-1} &= i \frac{Y_l^{-1} + Y_l^1}{\sqrt{2}}, \\ S_{l,+2} &= \frac{Y_l^{-2} + Y_l^2}{\sqrt{2}} = Y_l^{\bar{2}}, & S_{l,-2} &= i \frac{Y_l^{-1} - Y_l^1}{\sqrt{2}}, \dots \end{aligned} \quad (182)$$

y así sucesivamente. De esta manera queda

$$S_{l,m>0} = N(l,m) P_{l,m}(\cos \theta) \cos(m\varphi) \quad (183)$$

$$S_{l,m<0} = N(l,m) P_{l,|m|}(\cos \theta \sin(|m|\varphi)) \quad (184)$$

A. Propiedades

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

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

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

$$Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}) = \sum_{lm} D_{l_1 \ l_2 \ m}^{m_1 \ m_2 \ m} Y_l^{m*}(\hat{r}) \quad (185)$$

$$D_{l_1 \ l_2 \ m}^{m_1 \ m_2 \ m} = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (186)$$

$$\int d\hat{r} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}) Y_{l_3}^{m_3} = D_{l_1 \ l_2 \ l_3}^{m_1 \ m_2 \ m_3} \quad (187)$$

Los coeficientes de Clebsch Gordan son

$$C_{m_1 \ m_2 \ -m}^{l_1 \ l_2 \ l} = \frac{(-1)^{l_1-l_2-m}}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \quad (188)$$

Las ppales leyes de adiciones son

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\hat{r})Y_l^m(\hat{r}) = \frac{2l+1}{4\pi}, \quad (189)$$

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1)Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) = \frac{2l+1}{4\pi}P_l(\cos \omega) \quad (190)$$

$$\cos \omega = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (191)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} Y_l^{m*}(\hat{r})Y_l^m(\hat{r}) = \frac{\delta(\cos \theta_1 - \cos \theta_2)}{2\pi} e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (192)$$

VIII. APENDICE 3. LA FUNCION HIPEGEOMETRICA

En general se define

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1 \dots b_q; z) = 1 + \frac{a_1 \dots a_p}{b_1 \dots b_q} z \quad (193)$$

$$+ \frac{a_1(a_1+1) \dots a_p(a_p+1)}{b_1(b_1+1) \dots b_q(b_q+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots \quad (194)$$

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

La funcion hipergeometrica degenerada $p = q = 1$; es simplemente

$${}_1F_1(a, b; z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (195)$$

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

$${}_2F_1(a, b; c; z) = 1 + \frac{a}{c}z + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)b(b+1)(b+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (196)$$

Las del tipo ${}_pF_p$ sus series convergentes para cualquier valor de z . Las del tipo ${}_{p+1}F_p$ sus series son convergentes para $|z| < 1$ y necesita de continuidades analiticas para $|z| > 1$. Una gran cantidad de funciones especiales se pueden poner como hipergeometricas. En terminos de la ${}_1F_1$ se pueden poner las de Bessel esfericas, Laguerre, gamma incompleta, exponenciales, trigonometricas, hyperbolicas, Hermite, error integrals, etc. En terminos de la ${}_2F_1$ se

pueden poner las de Chebyshev, Gegenbauer, Jacobi, logaritmicas, inversas trigonometricas, etc. Todas tienen representaciones integrales y una bateria de propiedades de recurrencias. Las hay tambien de muchas variables y de varias formas (del tipo Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 , etc). Las hipergeometricas son generalizaciones de las de Meijer (G) y McDonald (E).

A. Limite asintotico de la hipergeometrica confluyente o degenerada

It is define as

$${}_1F_1(a, b, z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)}\frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)}\frac{z^3}{3!} + \dots \quad (197)$$

As $|z| \rightarrow \infty$, the asymptotic limit is

$$\begin{aligned} {}_1F_1(a, b, z) \rightarrow & \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} \exp\{-a \ln(-z)\}[1 + O(1/z)] + \\ & \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \exp\{z + (a-b) \ln(z)\}[1 + O(1/z)] \end{aligned} \quad (198)$$

In particular for the Coulomb continuum state, it is obtained with $x \in \text{Re}+$,

$$\exp\{-ia \ln(-ix)\} = -ia(\ln x - i\pi/2) = -ia \ln x - a\pi/2 \quad (199)$$

$$(ia - 1) \ln(ix) = (ia - 1)(\ln x + i\pi/2) = \quad (200)$$

$$= (ia - 1) \ln x - a\pi/2 - i\pi/2 \quad (201)$$

$$\begin{aligned} {}_1F_1(ia, 1, ix) \rightarrow & \frac{\exp(-a\pi/2)}{\Gamma(1-ia)} \exp\{-ia \ln x\} \\ & + \frac{a \exp(-a\pi/2)}{\Gamma(1+ia)} \frac{\exp(ix)}{x} \exp\{ia \ln x\} \end{aligned} \quad (202)$$

Introducing the continuum normalization, we have

$$\begin{aligned} \exp(a\pi/2)\Gamma(1-ia){}_1F_1(ia, 1, ix) \rightarrow & \exp\{-ia \ln x\} \\ & + a \exp(2i\sigma_0) \frac{\exp(ix)}{x} \exp\{ia \ln x\} \end{aligned} \quad (203)$$

with $\sigma_0 = \arg\{\Gamma(1+ia)\}$.and where we have used: $\exp(-i\pi/2) = -i$

B. Kummer transformation

The following identity holds

$${}_1F_1(a, b, z) = e_1^z F_1(b - a, b, -z) \quad (204)$$

IX. APENDICE 4. NORDSIECK INTEGRALS

A. Integrals containing two continua

The basic integral to calculate the bremsstrahlung amplitude is

$$I_1 = \int dr \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) F_1 \frac{1}{r} F_2 \quad (205)$$

with

$$F_1 = {}_1F_1(ia_1, 1, ik_1 r + k_1 r), \quad (206)$$

$$F_2 = {}_1F_1(ia_2, 1, ik_2 r + k_2 r) \quad (207)$$

The solution is

$$I_1 = \frac{4\pi}{D} A_1^{-ia_1} A_2^{-ia_2} F(x_0) \quad (208)$$

where

$$S_j = \vec{k}_j \cdot \vec{q} - izk_j, \quad j = 1, 2, \quad S_3 = k_1 k_2 - \vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 \quad (209)$$

$$U_j = 2S_j/D, \quad A_j = 1 + U_j, \quad j = 1, 2, 3 \quad (210)$$

$$B_j = 2(ik_j + zU_j), \quad j = 1, 2, \quad B_3 = 2zU_3, \quad (211)$$

$$D = z^2 + q^2, \quad x_0 = 1 - \frac{A_1 + A_2 - A_3}{A_1 A_2}, \quad (212)$$

$$F(x) = {}_2F_1(ia_1, ia_2, 1, x), \quad (213)$$

$$F^+(x) = {}_2F_1(1 + ia_1, 1 + ia_2, 2, x), \quad (214)$$

Others related integrals are

B.

$$I_2 = \int d\vec{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) F_2 \vec{\nabla}_r F_1 = k_1 \vec{\nabla}_{p_1} I_1 \quad (215)$$

$$I_n = \int d\vec{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) F_1 r^{n-1} F_2 = (-1)^n \frac{\partial}{\partial z^n} I_1 \quad (216)$$

Integrals containing only one continuum

To calculate the Coulomb scattering amplitude, we need to calculate

$$K_1 = \int d\vec{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) F_1 \frac{1}{r} = \frac{4\pi}{D} A_1^{-ia_1} \quad (217)$$

where we simply do $K_1 = I_1(a_2 = 0)$. In similar fashion, by using parametric derivation we have

$$K_2 = \int d\vec{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) \vec{\nabla}_r F_1 = k_1 \vec{\nabla}_{p_1} K_1 \quad (218)$$

$$K_n = \int d\vec{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) F_1 r^{n-1} = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial z^n} K_1, \quad (219)$$

$$\vec{K}_v = \int d\vec{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) F_1 x^n = \frac{1}{i} \frac{\partial^n}{\partial z^n} K_1 \quad (220)$$

$$K_x = \int d\vec{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) F_1 \vec{r} = (-i)^n \nabla_{\vec{q}} K_1 \quad (221)$$

C. Integrales de Nordsieck en una dimension

La integral del tipo

$$M = \int_0^\infty dx x^n \exp(-zx) {}_1F_1(\alpha_1, \gamma_1, k_1 x) {}_1F_1(\alpha_2, \gamma_2, k_2 x) \quad (222)$$

se pueden ver en el ultimo Apendice del Landau.

X. APENDICE 5. FEYNMAN INTEGRALS

Consideremos la siguiente integral

$$I_{i,j,k} = \int \frac{d\vec{x}}{(x^2 + \delta^2)^i} \frac{1}{[(\vec{x} - \vec{A})^2 + \alpha^2]^j} \frac{1}{[(\vec{x} - \vec{B})^2 + \beta^2]^k} \quad (223)$$

El primer valor es

$$I_{1,1,1} = \frac{\pi^2}{Q} \ln \frac{S+Q}{S-Q} \quad (224)$$

$$S = \delta \left[(\vec{A} - \vec{B})^2 + (\alpha + \beta)^2 \right] + \alpha(\delta^2 + \beta^2 + B^2) + \beta(\delta^2 + \alpha^2 + A^2) \quad (225)$$

$$Q = \sqrt{S^2 - q} \quad (226)$$

$$q = \left[(\vec{A} - \vec{B})^2 + (\alpha + \beta)^2 \right] [A^2 + (\alpha + \delta)^2] [B^2 + (\beta + \delta)^2] \quad (227)$$

con la condicion que $\text{Re}(\alpha, \beta) > 0$. En general todas se puede poner en terminos de $I_{1,1,1}$ a partir de derivacion parametrica, a saber

$$I_{i,j+1,k} = \left(\frac{1}{2\alpha} \right)^i \frac{\partial^i}{\partial^i \alpha} I_{i,j,k} \quad (228)$$

y similarmente en relacion a los otros parametros

XI. APENDICE 6. ALGUNAS INTEGRALES DE INTERES

Es facil calcular

$$L_0 = \int d\vec{r} \frac{1}{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \frac{4\pi}{z^2 + q^2} \quad (229)$$

A partir de aqui salen otras segun la derivacion parametrica

$$L_n = \int d\vec{r} \frac{r^n}{r} \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \left(-\frac{\partial}{\partial z} \right)^n L_0 \quad (230)$$

$$L_{0j} = \int d\vec{r} \frac{1}{r} x^j \exp(-zr + i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial q_x} \right)^j L_0, \text{ etc.} \quad (231)$$

Otra integral es

$$L_2 = \int d\vec{u} \frac{\exp(i\vec{u} \cdot \vec{x})}{u^2 - (k \pm i\epsilon)^2} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 2\pi^2 \frac{\exp(\pm ikx)}{x} \quad (232)$$

que se resuelve con la tecnica de residuos.

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

XII. COMPUTACION . PROGRAMA DE SALVAT_VAREA: ESTADOS LIGADOS

caso hidrogeno

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS^*EXP(-A^*R)$

$Z=-1.000000E+00$, $ZS= 0.000000E+00$, $A= 0.000000E+00$

Bound state: $N= 1$, $L= 0$ (EPS= 1.0E-15)

Binding energy=-4.999999999999997E-01

**** Dirac equation. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS^*EXP(-A^*R)$

$Z=-1.000000E+00$, $ZS= 0.000000E+00$, $A= 0.000000E+00$

Bound state: $N= 1$, $K= -1$ (EPS= 1.0E-15)

Binding energy=-5.000066565964870E-01

(fijarse la parte debil)

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS^*EXP(-A^*R)$

$Z=-1.000000E+00$, $ZS= 0.000000E+00$, $A= 0.000000E+00$

Bound state: $N= 2$, $L= 0$ (EPS= 1.0E-15)

Binding energy=-1.2500000000000001E-01

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS^*EXP(-A^*R)$

$Z=-1.000000E+00$, $ZS= 0.000000E+00$, $A= 0.000000E+00$

Bound state: $N= 2$, $L= 1$ (EPS= 1.0E-15)

Binding energy=-1.2500000000000001E-01

**** Dirac equation. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS^*EXP(-A^*R)$

$Z=-1.000000E+00$, $ZS= 0.000000E+00$, $A= 0.000000E+00$

Bound state: $N= 2$, $K= 1$ (EPS= 1.0E-15)

Binding energy=-1.250020801891716E-01

**** Dirac equation. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

$Z=-1.000000E+00$, $ZS= 0.000000E+00$, $A= 0.000000E+00$

Bound state: $N= 2$, $K= -2$ (EPS= $1.0E-15$)

Binding energy= $-1.250004160289724E-01$

(fijarse la parte debil)

Resetear pata el Xenon $Z=54$ 1s

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

$Z=-5.400000E+01$, $ZS= 0.000000E+00$, $A= 0.000000E+00$

Bound state: $N= 1$, $L= 0$ (EPS= $1.0E-15$)

Binding energy= $-1.457999999999997E+03$

**** Dirac equation. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

$Z=-5.400000E+01$, $ZS= 0.000000E+00$, $A= 0.000000E+00$

Bound state: $N= 1$, $K= -1$ (EPS= $1.0E-15$)

Binding energy= $-1.519473342802748E+03$

resetear para Yukawa $A= 1.000000E+00$

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

$Z= 0.000000E+00$, $ZS=-1.000000E+00$, $A= 1.000000E+00$

Bound state: $N= 1$, $L= 0$ (EPS= $1.0E-15$)

Binding energy= $-1.028578972816524E-02$

***** 2s no existe

resetear para Yukawa $A= 2.500000E-01$

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

$Z= 0.000000E+00$, $ZS=-1.000000E+00$, $A= 2.500000E-01$

Bound state: $N= 1$, $L= 0$ (EPS= $1.0E-15$)

Binding energy= $-2.909195875151210E-01$

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

$Z= 0.000000E+00$, $ZS=-1.000000E+00$, $A= 2.500000E-01$

Bound state: $N= 2$, $L= 0$ (EPS= $1.0E-15$)

Binding energy= $-3.395926510754485E-03$

***** 2p no existe

resetear para Yukawa $A= A= 1.500000E-01$

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 1.500000E-01

Bound state: N= 1, L= 0 (EPS= 1.0E-15)

Binding energy=-3.654607999208242E-01

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 1.500000E-01

Bound state: N= 2, L= 0 (EPS= 1.0E-15)

Binding energy=-2.722219078899113E-02

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 1.500000E-01

Bound state: N= 2, L= 1 (EPS= 1.0E-15)

Binding energy=-2.110488906857747E-02

***** 3s no existe

caso de iones en solidos explicar dinamic screening $V=-Ze^{-(w_p/v) r}/r$

XIII. COMPUTACION. PROGRAMA DE SALVAT_VAREA: ESTADOS DEL CONTINUO

caso culombiano

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

Z=-1.000000E+00, ZS= 0.000000E+00, A= 0.000000E+00

Free state: E= 1.000000E+00, L= 0 (EPS= 1.0E-15)

Inner phase shift= 0.0000000000000000E+00

Coulomb phase shift= 2.939225352424817E-01 (ETA=-7.071068E-01)

(ver wave.dat oscilaciones, y valor no nulo en el origen cuando *r)

**** Dirac equation. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

Z=-1.000000E+00, ZS= 0.000000E+00, A= 0.000000E+00

Free state: E= 1.000000E+00, K= -1 (EPS= 1.0E-15)

Inner phase shift= 2.664535259100376E-15

Coulomb phase shift= 2.939737935158782E-01 (ETA=-7.071350E-01)

(comparar con no relativista)

caso Yukawa

**** Schrodinger eq. Potential function: $R^*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$

Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 1.000000E+00
Free state: E= 1.000000E+00, L= 0 (EPS= 1.0E-15)
Inner phase shift= 9.334314555793140E-01
Coulomb phase shift= 0.0000000000000000E+00 (ETA= 0.000000E+00)
**** Schrodinger eq. Potential function: $R*V(R)=Z+ZS*EXP(-A*R)$
Z= 0.000000E+00, ZS=-1.000000E+00, A= 1.000000E+00
Free state: E= 1.000000E+00, L= 5 (EPS= 1.0E-15)
Inner phase shift= 9.384566308148221E-03
Coulomb phase shift= 0.0000000000000000E+00 (ETA= 0.000000E+00)
(ver wave.dat oscilaciones, y valor nulo en el origen cuando *r)