

Elementos de matriz para el potencial de Coulomb

Norberto Aquino A.

*Departamento de Física, División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Apartado postal 55-532, México D.F.*

Raúl Gómez C.

*División de Ingeniería y Ciencias
Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey
Apartado postal 214, 53100 Ciudad Satélite, Estado de México*

J. López B., J. Morales R.*, D. Navarrete G.

*Area de Física, División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Av. San Pablo 180, Apartado postal 16-306, 02200 México, D.F.
(Recibido el 17 de septiembre de 1990; aceptado el 6 de febrero de 1991)*

Resumen. Se sabe que el átomo de hidrógeno puede estudiarse como un oscilador de Morse; aquí mostramos que este hecho conduce a un método simple para obtener elementos de matriz para el potencial de Coulomb.

PACS: 02.90.+p; 03.65.Fd

1. Introducción

La función de onda radial $\frac{1}{r}g_{nl}$ para el átomo de hidrógeno está gobernada por los números cuánticos total (n) y orbital (l), los cuales a su vez determinan los eigenvalores de la energía y del momento angular, respectivamente. Lee [1] ha demostrado que la transformación de Langer [2] permite estudiar un átomo hidrogenoide no relativista como si fuera un oscilador de Morse (OM) [3], encontrándose que n aporta los parámetros (véase [4]) del correspondiente pozo de Morse y que l da el nivel de energía del OM en dicho pozo. Este resultado de Lee se discute en la Sec. 2.

De acuerdo con [1] la función g_{nl} para el potencial de Coulomb es proporcional a la función de onda del correspondiente OM, esto significa que todo elemento de matriz $\langle n_2 l_2 | f(r) | n_1 l_1 \rangle$ para el sistema hidrogenoide no relativista es equivalente a un elemento de matriz $\langle N_2 | h(u) | N_1 \rangle$ (véanse [5-9]) del OM. Así, toda la experiencia que se tiene en el cálculo de elementos de matriz de Morse puede utilizarse para estudiar integrales que involucran funciones de onda radiales de Coulomb. Con este enfoque, en la Sec. 3 determinamos $\langle n_2 l_2 | r^{\tilde{k}} | n_1 l_1 \rangle$, $\tilde{k} = \text{entero} \geq -2$, sin tener que emplear

*Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección de Investigación Aplicada. México, D.F.

el método de factorización [10–12] como sucede en [13], además, nuestro proceso y expresiones resultantes son más simples que lo publicado en esta última referencia. Como casos particulares reproducimos los elementos $\langle n_l | r^{\tilde{k}} | n_l \rangle$, $\tilde{k} = -2, -1, 1, 2$ calculados analíticamente por Landau y Lifshitz [14].

En este trabajo no se hace el intento de obtener $\langle n_2 l_2 | r^{\tilde{k}} | n_1 l_1 \rangle$ con $n_1 \neq n_2$: aquí la dificultad radica en que $g_{n_1 l_1}$ y $g_{n_2 l_2}$ corresponden a distintos pozos de Morse, que a su vez lleva al cálculo de integrales de dos centros para el OM, lo cual es no trivial pero de gran interés al determinar los factores de Franck-Condon [15–16]. Cuando $n_1 = n_2$ la situación no es trivial pero es más simple que para $n_1 \neq n_2$ porque sólo aparecen integrales de un centro (sólo un pozo de Morse).

2. Atomo hidrogenoide no relativista como un oscilador de Morse

Aquí se prueba el resultado de Lee [1], a saber, que el movimiento de un electrón en el campo de un núcleo de carga Ze es equivalente al problema vibracional de un oscilador de Morse (OM).

Si $\frac{1}{r} g_{nl}$ es la parte radial de la función de onda del átomo hidrogenoide no relativista (con número atómico Z), entonces es muy conocido [14] que la correspondiente ecuación de Schrödinger adquiere la forma

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dr^2} g_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} g_{nl} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} g_{nl} = -\frac{Z^2 e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} g_{nl} \quad (1)$$

donde se han usado unidades naturales de manera que \hbar y la masa son iguales a uno, además, recuérdese que $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ con $n = 1, 2, 3, \dots$

Ahora las variables (r, g_{nl}) se cambian por (u, ψ) mediante la transformación de Langer [2]

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} n^2 e^{-u}, \quad g_{nl} = C_{nl} \psi_N(u) e^{-\frac{u}{2}}$$

$$C_{nl} = \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n \left(l + \frac{1}{2}\right)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

que al sustituir en (1) conduce a

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{du^2} \psi_N + D(e^{-2u} - 2e^{-u}) \psi_N = E \psi_N, \quad (3.a)$$

que resulta ser la ecuación de Schrödinger (en unidades naturales) para el potencial

de Morse con parámetros (véase [4])

$$a = 1, \quad D = \frac{n^2}{2}, \quad K = 2n$$

$$N = n - l - 1, \quad E = -\frac{1}{8}(K - 2N - 1)^2 = -\frac{1}{2}\left(l + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (3.b)$$

así, se hacen necesarias las siguientes observaciones:

a) Los valores de n y l determinan el número cuántico N de Morse el cual al tomar los valores $0, 1, 2, \dots$ va generando los diversos eigenestados ψ_N del OM, además, de (3.b) es inmediato que

$$K > 1 \quad \text{y} \quad 0 \leq 2N \leq (K - 1), \quad (4)$$

como debe de ser [3,4].

b) Las características (en este caso D) del pozo de Morse se conocen al dar n , es decir, cada nivel de energía en el potencial de Coulomb origina un potencial de Morse específico. Y para elegir un eigenvalor de la energía en dicho OM es necesario asignar un valor a l porque $E = -\frac{1}{2}\left(l + \frac{1}{2}\right)^2$, y como $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, entonces para cada n se pueden acomodar n eigenestados ψ_N en el correspondiente pozo de Morse.

c) Con (2) y la fórmula explícita para ψ_N (véase [3,4]) es simple verificar la condición de normalización [14]

$$\int_0^\infty (g_{nl})^2 dr = 1 \quad (5)$$

Del cambio de variable (2) es claro que el rango de valores $0 \leq r < \infty$ implica que $-\infty < u < \infty$, lo cual debe tomarse en cuenta al efectuar la integral (5).

d) A todo problema de Coulomb puede asociársele un OM mediante (2, 3.b), sin embargo, a la inversa no siempre será factible: sólo aquellos OM cuyos parámetros tengan la estructura (3.b) podrá asignárseles un átomo hidrogenoide no relativista a través de (2).

e) Aquí mencionamos dos analogías entre diversos potenciales: i) Un problema de Coulomb puede estudiarse como un OM [1]. ii) El potencial de Morse es equivalente a un oscilador armónico bidimensional [8].

3. Elementos de matriz para el potencial de Coulomb

El objetivo principal de este trabajo concierne al cálculo de elementos de matriz para el potencial de Coulomb, definidos por

$$\langle n_2 l_2 | f(r) | n_1 l_1 \rangle = \int_0^\infty g_{n_2 l_2} f(r) g_{n_1 l_1} dr, \quad (6)$$

para alguna función f de la distancia radial. Al menos existen dos maneras de efectuar (6), a saber: a) Método analítico [14], el cual consiste en emplear las fórmulas explícitas para g_{nl} y realizar la integral directamente, y b) Método de factorización [10-13], técnica que se apoya en el uso de operadores de creación y aniquilación para los eigenestados g_{nl} . Aquí se sigue un método diferente sugerido por la transformación de Langer [2], además, sólo se considera el caso $n_1 = n_2 = n$, el cual permite comparar con resultados ya reportados en la literatura [13,14] y que a su vez hace posible utilizar la analogía de Lee [1] expuesta en la sección anterior.

En efecto, si (2) se aplica en (6) resulta que

$$\langle n l_2 | f(r) | n l_1 \rangle = n \left[\left(l_2 + \frac{1}{2} \right) \left(l_1 + \frac{1}{2} \right) \right]^{-1/2} \langle N_2 | e^{-2u} f(r(u)) | N_1 \rangle, \quad (7)$$

donde $N_j = n - l_j - 1$, $j = 1, 2$; esto significa que cualquier elemento de matriz para el potencial de Coulomb (con $n_1 = n_2 = n$) es proporcional a un elemento de matriz para el potencial de Morse. De acuerdo con (3.b), la igualdad mutua de n_1 y n_2 garantiza que los estados $g_{n l_1}$ y $g_{n l_2}$ tienen el mismo pozo de Morse, así en el cálculo de $\langle N_2 | e^{-2u} f(r(u)) | N_1 \rangle$ sólo se involucran "integrales de un centro" [9]. La relación (7) es válida para f arbitraria; ahora se hará una aplicación para la siguiente función

$$f(r) = r^{\bar{k}}, \quad \bar{k} = -2, -1, 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

entonces (7) implica

$$\langle n l_2 | r^{\bar{k}} | n l_1 \rangle = n^{2\bar{k}+1} \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} \right)^{\bar{k}} \left[\left(l_1 + \frac{1}{2} \right) \left(l_2 + \frac{1}{2} \right) \right]^{-1/2} \langle N_2 | e^{-\gamma u} | N_1 \rangle, \quad (9)$$

donde $\gamma \equiv \bar{K} + 2 = 0, 1, 2, 3, \dots$, lo cual es muy atractivo porque los elementos $\langle N_2 | e^{-\gamma u} | N_1 \rangle$ del OM ya se han obtenido en forma exacta [5-9], por ejemplo, la expresión de Rosen [6] y Vasan-Cross [7] (véase [5]) da los valores

$$\begin{aligned} \langle N_2 | e^{-\gamma u} | N_1 \rangle &= \frac{(-1)^{N_1+N_2}}{K^\gamma} \left[\frac{b_1 b_2 N_2! \Gamma(K - N_2)}{N_1! \Gamma(K - N_1)} \right]^{1/2} \\ &\times \sum_{j=0}^{N_2} \frac{(-1)^j \Gamma(N_1 + \gamma - j) \Gamma(K - N_1 - 1 + \gamma - j)}{j! (N_2 - j)! \Gamma(K - N_2 - j) \Gamma(\gamma - j)} \end{aligned} \quad (10)$$

donde, sin pérdida de generalidad, se ha supuesto $N_1 \geq N_2$ (es decir, $l_2 \geq l_1$); además, Γ denota la función gamma, $K = 2n$ debido a (3.b) y $b_c = K - 2N_c - 1$, $c = 1, 2$. Entonces (9, 10) conducen a la fórmula exacta

$$\begin{aligned} \langle n l_2 | r^{\tilde{k}} | n l_1 \rangle &= \frac{(-1)^{l_1+l_2}}{2^{\tilde{k}+1}} \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} \right)^{\tilde{k}} n^{\tilde{K}-1} \left[\frac{(n-l_2-1)!(n+l_2)!}{(n-l_1-1)!(n+l_1)!} \right]^{1/2} \\ &\times \sum_{j=0}^{n-l_2-1} \frac{(-1)^j (n+\tilde{K}-l_1-j)!(n+\tilde{K}+l_1-j+1)!}{j!(n-l_2-1-j)!(n+l_2-j)!(\tilde{K}+1-j)!}, \end{aligned} \quad (11)$$

la cual no se ha localizado en la literatura y que es más simple que la obtenida por Badawi *et al.* [13] mediante la técnica de factorización. Ahora pueden hacerse algunas aplicaciones:

i) $\tilde{K} = -2$.

En este caso $\gamma = 0$ y de (9) se obtiene que

$$\langle n l_2 | r^{-2} | n l_1 \rangle \propto \langle N_2 | N_1 \rangle = \delta_{N_1 N_2}; \quad (12)$$

por lo tanto, sólo cuando $l_1 = l_2$ resultan elementos $\langle r^{-2} \rangle$ diferentes de cero, a esta misma conclusión se llega en [13].

ii) $l_1 = l_2 = l$ y $\tilde{K} = -2, -1, 1, 2$.

En estos casos particulares la expresión general (11) implica (con $Q = 4\pi\epsilon_0/Ze^2$)

$$\begin{aligned} \langle r^{-2} \rangle &= \frac{Q^{-2}}{n^3 (l + \frac{1}{2})}, & \langle r^{-1} \rangle &= \frac{Q^{-1}}{n^2} \\ \langle r \rangle &= \frac{Q}{2} [3n^2 - l(l+1)], & \langle r^2 \rangle &= \frac{Q^2 n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \end{aligned} \quad (13)$$

recuperándose así los valores (36.16) de Landau y Lifshitz [14].

No se intentó calcular elementos $\langle n_2 l_2 | f(r) | n_1 l_1 \rangle$ con $n_1 \neq n_2$ mediante la correspondencia de Lee [1] entre los potenciales de Coulomb y Morse. Esto se debe a que las n_j generan diferentes pozos de Morse, lo cual lleva a "integrales de dos centros" [9, 16] para el OM y es difícil evaluar este tipo de integrales; algunos avances al respecto se reportarán en otro trabajo.

Para el caso relativista nadie ha probado que el átomo de hidrógeno sea equivalente a un oscilador de Morse, así que por ahora nuestro enfoque no es aplicable a dicho caso.

Referencias

1. Lee, Soo Y., *Am. J. Phys.* **53** (1985) 753.
2. Langer, R.E., *Phys. Rev.* **51** (1937) 669.
3. Morse, P., *Phys. Rev.* **34** (1929) 57.
4. Gaftoi N., V., López B., J., Morales R., J., Navarrete G., D., *Rev. Mex. Fís.* **36** (1990) 310.
5. Gaftoi N., V., López B., J., Morales R., J., Navarrete G., D., *Rev. Mex. Fís.* **36** (1990) 649.
6. Rosen N., *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 319.
7. Vasani V.S., Cross R.J., *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 3869.
8. Berrondo M., Palma A., López B., J., *Int. J. Quantum Chem.* **31** (1987) 243.
9. Sandoval L., "Los operadores de aniquilación y creación en el cálculo de elementos de matriz". Tesis Doctoral, Escuela Superior de Física y Matemáticas-IPN, México, D.F. (1990).
10. Infeld L., Hull T.E., *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 21.
11. Huffaker J.N., Dwivedi P.H., *J. Math. Phys.* **16** (1975) 862.
12. Douglas J., Peterson C., *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 587.
13. Badawi M., Bessis N., Bessis G., Hadinger G., *Phys. Rev.* **A8** (1973) 727.
14. Landau L.D., Lifshitz E.M., *Mecánica cuántica no-relativista*, Ed. Reverté (1967).
15. Tugov I.I., *Opt. Spectrosc. (URSS)* **45** (1979) 627.
16. Morales J., Sandoval L., Palma A., López Bonilla J., *Chem. Phys. Lett.* **135** (1987) 149.

Abstract. It is known that the hydrogen atom can be pictured as a Morse oscillator; here we show that this fact leads to a simple method for the calculation of matrix elements for the Coulomb potential.