

## Guía 1: Átomos Hidrogénicos

Esta guía está orientada al estudio del átomo de hidrógeno, y por extensión a hidrogénicos (iones con un electrón, H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>). También es una aproximación de primer orden para átomos con N electrones, utilizando una carga efectiva que represente al núcleo apantallado por N-1 electrones y 1 electrón "activo". Describiremos los casos de electrones en estados ligados y también de electrones en el continuo.

En los siguientes anexos [http://users.df.uba.ar/mclaudia/e3/Anexos\\_Guia1.pdf](http://users.df.uba.ar/mclaudia/e3/Anexos_Guia1.pdf) encontrarán información para la resolución de esta guía: En el **Anexo 1** incluimos algunas integrales de utilidad. En el **Anexo 2** están las expresiones de las funciones hidrogénicas, radiales y angulares (armónicos esféricos).

### A. Estados ligados hidrogénicos

**Recordemos:** El Hamiltoniano de 2 cuerpos en un potencial central puede analizarse desde el sistema centro de masa y separar así la dependencia radial y angular

$$H = -\frac{1}{2\mu} \nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

Donde  $\hat{L}$  es el operador momento angular y  $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Para un átomo hidrogénico el potencial es el de Coulomb entre el núcleo y el electrón. Los autovalores son  $E_n = -Z^2/2n^2$  y las autofunciones de los estados ligados son:  $\phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ , con

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_l^m(\theta, \varphi) \text{ armónicos esféricos (autofunciones de } L^2 \text{ y de } L_z) \\ R_{nl}(r) = \sum_{N=l+1}^n a_N S_N(\xi, r) \end{array} \right.$$

$$\xi = Z/n; \quad a_N = (-1)^{N-l-1} \sqrt{\frac{(n-l-1)! (n+l)! (2N)!}{2n}} \frac{1}{(N-l-1)! (n-N)! (N+l)!}$$

Y los orbitales de Slater son  $S_N(\xi, r) = \frac{(2\xi)^{N+1/2}}{\sqrt{(2N)!}} r^{N-1} e^{-\xi r}$ .

Otra alternativa es escribir las funciones radiales  $R_{nl}(r)$  utilizando la función hipergeométrica:

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

donde  $\rho = 2Zr/n$ ;  $N_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n+l)!}{[(2l+1)!]^2 2n(n-l-1)!}}$  y

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

Note que la hipergeométrica es un polinomio y el grado dependerá de coeficiente  $a$ . Si es entero y negativo los  $a(a+1)(a+2)\dots$  se anulan a partir de cierto valor.

Se demuestra que para cualquier estado  $ns$  las funciones de onda verifican la condición de Kato, es decir

$$\partial \varphi_{ns} / \partial r \Big|_{r=0} = -Z \varphi_{ns}(r=0)$$

**1.** Escriba las funciones de onda  $\phi_{nlm}$  con  $n=2$ . Use expansión en Slaters o hipergeométrica.

**a)** Grafique las funciones, revise el número de nodos, y el valor en  $r=0$  y el comportamiento asintótico. Compare con el Anexo 2.

**b)** Chequee que las funciones son ortonormales

**c)** Verifique la condición de Kato cuando corresponda.

**2.** Muestre que los orbitales de Slater satisfacen

$$\int_0^\infty r^2 dr S_N(\xi, r) S_N(\xi, r) = 1, \text{ pero } \int_0^\infty r^2 dr S_N(\xi, r) S_{N'}(\xi, r) \neq \delta_{NN'}$$

**3.** Escriba la función de onda  $\phi_{3s}(\vec{r})$  del átomo de hidrógeno en términos de la función hipergeométrica  ${}_1F_1(a, b, r)$ . Desarrolle la expresión polinómica de  $\phi_{3s}(\vec{r})$  y relacione con el número de nodos del estado 3s. Chequee el resultado con el Anexo 2. Verifique la condición de Kato.

**4.** A partir de las expresiones generales de las  $\varphi_{nlm}(\vec{r})$ , muestre que los únicos estados no nulos en  $r=0$  son los  $ns$ , y que  $|\varphi_{ns}(r=0)|^2 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{n}\right)^3$ .

**5.** Sea  $\langle \hat{A} \rangle = \langle \phi_{nlm} | \hat{A} | \phi_{nlm} \rangle$  el valor medio del operador  $\hat{A}$  en el estado ligado  $nlm$ ,

**a)** Halle  $\langle r \rangle_{nlm}$  y  $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm}$  para iones hidrogénicos con carga nuclear  $Z$  en los estados con  $n=1$  y  $2$

**b)** Dado  $H=T+V$ , considere un átomo de hidrógeno en el estado  $2p \pm 1$  y verifique que se cumple el Teorema del Virial  $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ .

**c)** Compare  $\langle r \rangle_{2p}$  del  $C^{+5}$  con el valor obtenido por el método Hartree-Fock<sup>1</sup> para C neutro 1.714495.

Halle una carga efectiva  $Z_{\text{ef}}$  correspondiente. Interprete el resultado en término del apantallamiento del núcleo con  $Z=6$  por los otros 5 electrones. Y si se compara la energía con la del C neutro  $E_{2p} = -0.43$  a.u.?

**6.** Considere el átomo de Tritio  ${}^3\text{H}$  compuesto por un núcleo con un proton y dos neutrones y con un electrón ligado. El núcleo de  ${}^3\text{H}$  es inestable y por emisión beta decae al de  ${}^3\text{He}$  (dos protones y un neutrón). El decaimiento es muy rápido comparado con los tiempos atómicos característicos. El resultado

<sup>1</sup> Bunge et al, Atomic Data and Nuclear Data Tables 53, 113-162(1993)

es que se duplica "instantáneamente" el potencial coulombiano entre el electrón ligado y el núcleo. Halle la probabilidad de que si el  $^3\text{H}$  estaba en 1s, el  $^3\text{He}^+$  esté en: i) el estado 1s, ii) en el 2s, iii) en un estado con  $l \neq 0$ .

7. Dada la transformada de Fourier de una función  $f(\vec{r})$  definida como  $\tilde{f}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} f(\vec{r})$

a) Demuestre que la transformada de Fourier de la onda plana  $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})}{(2\pi)^{3/2}}$  es la delta de Dirac

b) Dado el potencial Coulombiano  $V(r) = -Z/r$  muestre que la transformada de Fourier es  $\tilde{V}(k) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{k^2}$ . Ayuda (solución de Bethe): escriba  $V(r) = -\frac{Z}{r} \exp(-\varepsilon r)$ , calcule  $\tilde{V}(k)$  y luego haga el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

c) (Optativo) Verifique que la ecuación de Schrödinger en el espacio de los momentos es

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

8. Halle la autofunción del estado fundamental del hidrógeno en el espacio de los momentos  $\tilde{\psi}_{1s}(\vec{k})$ . Chequee la normalización y muestre que  $\langle T \rangle = \langle k^2 \rangle / 2 = Z^2 / 2$ . Relacionelo con la energía del 1s y verifique el teorema del Virial.

9. Calcule las expresiones de la función del onda en el espacio de los momentos,  $\tilde{\psi}_{nlm}(\vec{k})$ , para los estados  $2p_0, 2p_{\pm 1}$ . Revise los resultados obtenidos con las expresiones dadas en la clase teórica.

**Corrección Relativista, estructura fina:** Dada la ecuación de Dirac (relativista), el Hamiltoniano se escribe como  $H = H_0 + H_{\text{relat}}$ , donde  $H_0$  es el hamiltoniano no relativista y  $H_{\text{relat}}$  es

$$H_{\text{rel}} = \underbrace{-\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{H_1 = H_{\text{cinet}}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}}_{H_2 = H_{\text{S.O}}} + \underbrace{\frac{\pi \hbar^2}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(r)}_{H_3 = H_{\text{Darwin}}}$$

donde se han dejado los términos a primer orden en  $(v/c)^2$ .

Las autofunciones de  $H_0$  lo son también de  $H_1$  y  $H_3$ , pero no de  $H_{\text{S.O}}$  que no conmuta con  $L_z$  ni con  $S_z$ . Esto se resuelve introduciendo el momento angular total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  y escribiendo  $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$ . De esta manera puede tenerse una base de autofunciones  $|nljm_j\rangle$  comunes a  $J^2, L^2, S^2, H_0$  y  $J_z$  con autovalores  $j(j+1)\hbar^2, l(l+1)\hbar^2, s(s+1)\hbar^2, E_n$  y  $m_j\hbar$ . A orden cero los  $|nljm_j\rangle$  pueden construirse como combinación lineal de las autofunciones de  $H_0$   $|nlm_j m_s\rangle$  utilizando los coeficientes de Clebsch-Gordan. La corrección spin-órbita (término **L.S** en el Hamiltoniano relativista) rompe la degeneración en spin.

Se demuestra que  $E_{nlj} = E_n + \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$ , y los corrimientos son

$$\begin{cases} \Delta E_1 = -\frac{1}{2c^2} \left[ E_n^2 + 2E_n Z \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} + Z^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm} \right], \\ \Delta E_2 = \frac{1}{2} \langle \zeta(r) \rangle \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right], \\ \Delta E_3 = \frac{2n}{c^2} E_n^2 \delta_{l,0}, \end{cases}$$

con  $E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$  la energía no relativista,  $\zeta(r) = \frac{Z}{2c^2 r^3}$ ,  $\delta_{l,0}$  la delta de Kronecker,  $c=137$  es la velocidad de la luz en unidades atómicas

**10.** Halle la expresión para la corrección  $\Delta E_1$  en términos de  $nlm$ , muestre que  $\Delta E_1 < 0$ . Haga un esquema de los corrimientos en energía para 2s - 2p. Revise la importancia de esta corrección con la carga Z

**11.** Demuestre que la corrección spin-órbita (término **L.S** en el Hamiltoniano relativista) rompe la degeneración en spin, y es

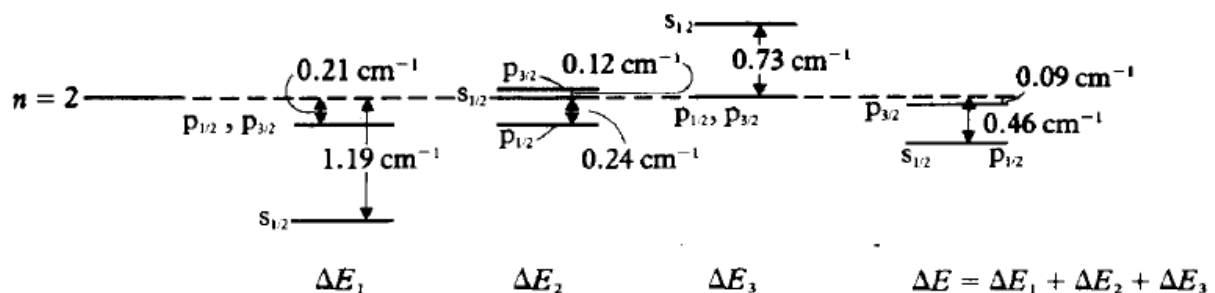
$$\Delta E_2 = \Delta E_{S.O} = \frac{nE_n^2}{c^2(l+1/2)} \cdot \begin{cases} (l+1)^{-1} & \text{si } j = l + 1/2 \\ (-l)^{-1} & \text{si } j = l - 1/2 \end{cases}$$

Halle las expresiones de energías  $E_{2s_{1/2}}$ ,  $E_{2p_{1/2}}$ ,  $E_{2p_{3/2}}$  tomando en cuenta  $\Delta E_1$

**12.** Muestre que las energías hidrogénicas relativistas (estructura fina) son

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_1 + \Delta E_{S.O} + \Delta E_3 = E_n \left[ 1 + \frac{(Z/c)^2}{n^2} \left( \frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right].$$

Note que no depende de  $l$ . Para algún ion hidrogénico resuelva la separación de estructura fina del nivel  $n=2$ . Elija Z para que la corrección relativista a la energía sea mayor 1%. Haga un esquema del tipo



**5.2** The contributions  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ,  $\Delta E_3$  to the splitting of the  $n = 2$  level of hydrogen.

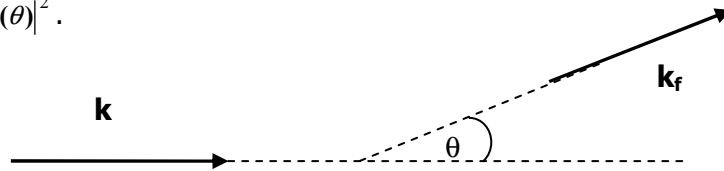
En este esquema las energías están dadas en  $\text{cm}^{-1}$ . Recuerde que  $E = h\nu = hc/\lambda$ .

## B. Electrones en el continuo, scattering

Para una partícula libre con energía cinética  $E = k^2 / 2m$  la solución para la función de onda es la onda plana. El continuo del potencial Coulombiano es más complejo (ver teórica). En la realidad siempre hay algún apantallamiento al coulombiano puro. En el límite  $k \rightarrow \infty$  la onda plana es una aproximación razonable. Para potenciales menos potentes que el coulombiano, en el límite asintótico  $r \rightarrow \infty$ , las funciones del continuo pueden escribirse como

$$\Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) \rightarrow \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \frac{f(\theta)}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\exp(\pm ikr)}{r},$$

donde  $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$  es la onda plana<sup>2</sup> y  $f(\theta)$  es la amplitud de scattering,  $f(\theta) = -(2\pi)^2 T$ , con  $T = \langle \varphi_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}} \rangle$  la matriz de transición entre el momento inicial y final (desviado) del electrón. En la aproximación de Born  $T^{Born}(\theta) = \langle \varphi_{\vec{k}_f} | V | \varphi_{\vec{k}} \rangle$ . La sección eficaz de scattering (diferencial en el ángulo de desviación) es  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$ .



**13.** Una posibilidad para describir la interacción de un electrón con un átomo neutro de carga nuclear  $Z$  es mediante el potencial apantallado de Moliere  $V(r) = -\frac{Z}{r} \phi^M(r)$ , con

$$\phi^M(r) = 0.35 \exp(-0.3r) + 0.55 \exp(-1.2r) + 0.1 \exp(-6.0r).$$

**a)** Encuentre la sección eficaz  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  (scattering elástico) en la aproximación de Born, discuta su valor en términos de la carga nuclear.

**b)** Demuestre que para altas energías  $E$  la sección eficaz tiende a  $\frac{d\sigma}{d\Omega} \rightarrow \frac{Z^2}{16 E^2 \text{sen}^4(\theta/2)}$  que es la ecuación de Rutherford clásica.

**14.** La interacción de un electrón con el  $\text{He}^+$  puede representarse en primera aproximación por un potencial coulombiano apantallado  $V(r) = -\frac{1}{r} (1 + e^{-r/a_{TF}})$ , donde  $a_{TF} = 0.8853 Z^{-1/3}$  es el radio de

---

<sup>2</sup>  $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} = \sum_{l,m} \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^l j_l(kr) Y_l^m(\hat{r}) Y_l^{m*}(\hat{k})$

Thomas Fermi. Encuentre la sección eficaz  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  en la aproximación de Born. Analice su dependencia con  $E \text{sen}^2(\theta/2)$ , e interprete los límites asintóticos,  $\frac{1}{2a_{TF}^2} \ll E \text{sen}^2 \theta/2$  y  $\frac{1}{2a_{TF}^2} \gg E \text{sen}^2 \theta/2$ .

**15. Scattering:** La amplitud de scattering puede desarrollarse en serie de ondas parciales como

$$f(\theta) = \sum_l f_l (2l+1) P_l(\cos \theta),$$

donde  $P_l(\cos \theta)$  es el polinomio de Legendre:  $P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_l^{m*}(\hat{r}_1) Y_l^m(\hat{r}_2)$ ,  $\theta$  es el ángulo entre

$\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$ ,  $f_l = f_l(k) = \frac{\exp(2i\delta_l) - 1}{2ik}$  y  $\delta_l(k)$  son los desfases que contienen la información sobre el potencial (por ejemplo, si  $V=0$ ,  $\delta_l = 0$  y reobtengo la onda plana).

**a)** Demuestre que la sección eficaz total  $\sigma = \int |f(\theta)|^2 d\Omega$  puede expresarse en serie como

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l.$$

Analice los límites  $\delta_l \rightarrow 0$  y cuando  $\delta_l \rightarrow \pi/2$ .

**b)** A partir de estos resultados demuestre el Teorema óptico:  $\text{Im}[f(\theta=0)] = \frac{k}{4\pi} \sigma$ ,

**c)** Demuestre que a bajas energías (límite  $k \rightarrow 0$ ) la sección eficaz total de scattering tiende a

$$\sigma = \int |f(\theta)|^2 d\Omega \rightarrow 4\pi a^2, \text{ donde } a \delta_{l,0} = -\lim_{k \rightarrow 0} \text{tg}(\delta_l) / k.$$