

EL OPERADOR GENERALIZADO DE HAMILTON-MORSE, SUS FUNCIONES PROPIAS Y LA FUNCION DE GREEN

HERNAN ESTRADA

DEPARTAMENTO DE FISICA

UNIVERSIDAD NACIONAL

SANTAFE DE BOGOTA, COLOMBIA

RESUMEN

Para el potencial generalizado de Morse es posible calcular en forma exacta las funciones de onda para los estados acotados y del continuo así como la función de Green asociada con el operador Hamiltoniano.

ABSTRACT

For the generalized Morse potential it is possible to calculate the exact wave functions for the bound and continuum states as well as the Green function associated with the Hamiltonian.

INTRODUCCION

El potencial de Morse es muy conocido debido a que representa un modelo real para la interacción nuclear en moléculas diatómicas. Con este potencial, es además posible solucionar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en forma exacta tanto para los

estados acotados como los del espectro continuo. Recientemente se ha despertado un interés muy particular en este potencial debido a las múltiples aplicaciones no sólo en moléculas diatómicas sino que se ha extendido al análisis de los niveles vibracionales altamente excitados de moléculas poliatómicas en donde se presentan enlaces del tipo X-H [1,2]. Los resultados experimentales del espectro están de acuerdo con los calculados utilizando estos potenciales que consideran los valores correctos de masa para los átomos X y H.

En este artículo se presenta el cálculo de los estados acotados y del espectro continuo así como la función de Green para una generalización del potencial de Morse en donde se introduce un parámetro adicional t . Este parámetro permite que el potencial sea más flexible ya que se puede emplear tanto en la representación de las curvas de energía potencial del estado electrónico base así como para los estados electrónicamente excitados donde se puede tener o no un espectro acotado.

DEFINICION DEL POTENCIAL

Una generalización del potencial de Morse [1] se hace con la introducción del parámetro t :

$$V(R) = D [e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2t e^{-\alpha(R-R_0)}] \quad (1)$$

donde D representa la energía de disociación, R_0 la distancia de equilibrio internuclear y α es la constante de anarmonicidad. Para valores positivos de t se tiene el potencial convencional de Morse:

$$V(R) = t^2 D [e^{-2\alpha(R-\hat{R}_0)} - 2 e^{-\alpha(R-\hat{R}_0)}] \quad (2)$$

siendo:

$$\hat{R}_0 = R_0 - \frac{1}{\alpha} \ln(t)$$

la posición de equilibrio donde el potencial es mínimo. Para valores negativos de t , el potencial es estrictamente repulsivo.

FUNCIONES DE ONDA Y FUNCION DE GREEN

El hamiltoniano para la parte radial en unidades atómicas es

$$H = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \quad (3)$$

que con el cambio de variable

$$z = \frac{2}{\alpha} \sqrt{2\mu D} e^{-\alpha(R-R_0)}$$

se transforma en

$$H = -\frac{\alpha^2}{2\mu} \left(z \frac{d}{dz} \right)^2 + \frac{\alpha^2}{8\mu} z^2 - \frac{t}{\beta} z \quad (4)$$

donde

$$\beta = \frac{\sqrt{2\mu D}}{\alpha}$$

La ecuación radial de Schrödinger

$$(E - H)\psi = 0 \quad (5)$$

es posible resolverla mediante la sustitución

$$\psi(z) = \frac{W(z)}{\sqrt{z}} \quad , \quad \zeta = \frac{\sqrt{-2\mu E_k}}{\alpha}$$

Es conocido que con estos cambios de variable el problema se reduce a una ecuación diferencial de Whittaker [3]:

$$W'' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{t\beta}{z} + \frac{(1-\zeta^2)}{z^2} \right] W = 0 \quad (6)$$

Las dos soluciones linealmente independientes son las funciones de Whittaker: $M_{t\beta, \zeta}(z)$, que es regular para $z \rightarrow 0$ y $W_{t\beta, \zeta}(z)$, que es regular para $z \rightarrow \infty$ [4, form 9.220.4].

Las funciones de Whittaker están definidas como [4, form 9.220.2, 9.220.3]:

$$M_{t\beta, \zeta}(z) = e^{-z/2} z^{\zeta - 1/2} {}_1F_1\left(\frac{1}{2} - t\beta + \zeta, 2\zeta + 1, z\right)$$

y

$$W_{t\beta, \zeta}(z) = \frac{\Gamma(-2\zeta)}{\Gamma(\frac{1}{2} - \zeta - t\beta)} M_{t\beta, \zeta}(z) + \frac{\Gamma(2\zeta)}{\Gamma(\frac{1}{2} + \zeta - t\beta)} M_{t\beta, -\zeta}(z)$$

(${}_1F_1$ es la función hipergeométrica confluyente).

Si en el potencial generalizado de Morse t es positivo, la función radial que satisface las condiciones de frontera para estados acotados (finita en el origen y de cuadrado integrable) está dada por las funciones de Whittaker $M_{t\beta, \zeta}(z)$ y los valores propios correspondientes que se interpretan como las energías de los niveles vibracionales de los núcleos son:

$$E_\nu = -D t^2 \left(1 - \frac{\nu + \frac{1}{2}}{t\beta}\right)^2 < 0 \quad (7)$$

Esta ecuación se obtiene al igualar el primer argumento de la función hipergeométrica confluente a un entero negativo ($\frac{1}{2} - t\beta + \zeta = -\nu$), lo cual significa que la función ${}_1F_1$ ese reduce a un polinomio. A partir de (7) se determina el número máximo de estados acotados que soporta el potencial:

$$N = |t\beta - \frac{1}{2}|$$

donde $|c|$ es la función mayor entero contenido en c . La función $M_{t\beta, \zeta - \nu - 1/2}(z)$ para el caso de los estados acotados se reduce a los polinomios generalizados de Laguerre [4, form 8.972.1], así las funciones propias normalizadas se escriben como:

$$\psi_\nu(R) = \sqrt{\frac{\alpha\nu!(2t\beta - 2\nu - 1)}{\Gamma(2t\beta - \nu)}} e^{-z/2} z^{t\beta - \nu - 1/2} L_{\nu}^{2t\beta - 2\nu - 1}(z) \quad (8)$$

Vale la pena recordar que las condiciones de frontera están definidas para los puntos singulares del potencial (1) que corresponden a $R = \pm\infty$. La aproximación de considerar que una de las fronteras en $R = 0$ y la otra en infinito no da lugar a ningún error sustancial pues la contribución de la región no-física $-\infty < R < 0$ a la integral de normalización es el orden de 10^{-106} para el estado base de una molécula diatómica típica.

Las funciones de onda del continuo ($E > 0$) tanto para el potencial repulsivo ($t < 0$) como para el potencial atractivo ($t > 0$) están dadas

por la función de Whittaker $W_{t\beta,\zeta}(z)$. Cuando se normalizan en el espacio de energía, se escriben oomo:

$$(R|K) = \left(\frac{\mu}{2\pi K}\right)^{\frac{1}{2}} (2\beta)^{-\zeta} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} - \zeta - t\beta)}{\Gamma(-2\zeta)} \frac{1}{\sqrt{z}} W_{t\beta,\zeta}(z), \quad (9)$$

con

$$K = i\alpha\zeta$$

(K es el número de onda de la partícula que se dispersa). La función de onda (9) es regular en el origen de coordenadas y a partir de su comportamiento asintótico se determina el corrimiento de fase para la dispersión por este potencial [5].

La función de Green para el operador hamiltoniano con el potencial generalizado de Morse que satisface la ecuación no-homogenea

$$(E - H) g(R, R'; E) = \delta(R - R') \quad (10)$$

y las condiciones de contorno se puede determinar a partir del wronskiano formado por las soluciones linealmente independientes halladas anteriormente [7]. su forma explicita luego de algo de álgebra es:

$$g(R, R'; E) = -\frac{2\mu}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{zz'}} \frac{\Gamma(\zeta - t\beta + \frac{1}{2})}{\Gamma(2\zeta + 1)} M_{t\beta,\zeta}(z<) W_{t\beta,\zeta}(z>) \quad (11)$$

donde $z>$ ($z<$) es el mayor (menor) de las dos variables z y z' .

Para algunos problemas como los que se presentan en los procesos de la captura disociativa de electrones por moléculas diatómicas [8] es conveniente tener para la función de Green una representación

integral que sea simétrica en z y z' y válida para valores arbitrarios de E . Esto se hace mediante la representación integral para el producto de las funciones de Whittaker (ver [6] ec 5-c pag 86).

$$g(R, R'; E) = -\frac{2\mu}{\alpha} \int_0^1 ds s^{-t\beta - 1/2} e^{(-\frac{1}{2}(z+z')\frac{1+s}{1-s})} I_{2\zeta} \left(\frac{2\sqrt{szz'}}{1-s} \right) \quad (12)$$

Para finalizar, presentamos otra forma de la función de Green cuando utilizamos el desarrollo en serie doble de la función modificada de Bessel en términos de los polinomios generalizados de Laguerre [4, form 8.976.1]. Luego de realizar las integrales respectivas y de utilizar las relaciones de ortogonalidad de los polinomios generalizados de Laguerre se llega a:

$$g(R, R'; E) = -\frac{2\mu}{\alpha} e^{-\frac{1}{2}(z+z')} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n!(zz')^\zeta}{\Gamma(2\zeta + n + 1)} \frac{L_n^{2\zeta}(z)L_n^{2\zeta}(z')}{(\zeta - t\beta + \frac{1}{2} + n)} \quad (13)$$

REFERENCIAS

- [1] R. Wallace, Chem. Phys. 11 189 (1975)
- [2] R.L. Swofford, M. E. Long, A. C. Albrecht. J. Chem. Phys. 65 179 (1976)
- [3] S. Flugge Practical Quantum Mechanics. Springer Verlag (1974)
- [4] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik Tables of Integrals, Series and Products. London Academic (1970)
- [5] C. J. Joachain. Quantum Collision Theory. North Holland (1975)

- [6] H. Buchholz. The Confluent Hypergeometric Function. Springer Verlag (1969)
- [7] E. Butkov. Mathematical Physics. Addison-Wesley (1973)
- [8] W. Domcke, C. Mundel Phys. Rev. 45, 1278 (1987)

Confluent hypergeometric functions are a class of special functions that are solutions to the confluent hypergeometric differential equation. They are also known as Kummer functions or Tricomi functions. The confluent hypergeometric function is a generalization of the hypergeometric function, which is a solution to the second-order linear differential equation $(zD_z - a)w'' + (b - z)w' - cw = 0$, where a , b , and c are constants. The confluent hypergeometric function is a solution to this equation when $a = 0$. It is denoted by ${}_1F_1(a; b; z)$ and is defined by the integral representation

$${}_1F_1(a; b; z) = \frac{1}{\Gamma(b)} \int_0^\infty e^{zt} t^{b-1} (1-t)^{a-b} dt.$$

The confluent hypergeometric function has several properties, including the following:

- Series expansion:** For small values of $|z|$, the confluent hypergeometric function can be approximated by the series expansion
$${}_1F_1(a; b; z) \approx \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} z^{a-b} + \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a+1)} z^a + \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a+2)} z^{a+1} + \dots$$

The confluent hypergeometric function is used in many applications, including quantum mechanics, statistical mechanics, and mathematical physics. It is also used in the study of special functions and their properties.