Evaluación de $\left\langle r^k \right\rangle$ para átomos hidrogenoides mediante el método de brackets (MoB)

Daniel Salinas & Iván González
Departamento de Física y Astronomía, Universidad de Valparaíso, Chile
salinas.a.daniel@gmail.com, ivan.gonzalez@uv.cl

Resumen

En este trabajo calculamos el valor de expectación $\left\langle r^k \right\rangle_{nl}$ ($k \in \mathbb{Z}$) en átomos hidrogenoides y para un estado arbitrario de energía. Para ello hemos utilizado una nueva técnica de integración, la cual se denomina Método de Brackets (MoB). La aplicación de dicha técnica nos permite obtener como resultado final nuevas soluciones generales para la integral $\left\langle r^k \right\rangle_{nl}$, las cuales son dadas en términos de una suma finita de funciones hipergeométricas de la forma ${}_2F_1$ o de manera mas compacta como una funcion hipergeométrica del tipo ${}_3F_2$. Describiremos las reglas procedurales de MoB y demostraremos la eficiencia que este método tiene a la hora de evaluar integrales respecto a otras técnicas de integración.

I. Introducción

El problema del cálculo del valor de expectación $\langle r^k \rangle$ del electrón en átomos hidrogenoides tiene larga data en mecánica cuántica, [1], esta solución se resume en la siguiente expresión:

$$\left\langle r^{k-1} \right\rangle_{nl} = \frac{(-1)^k}{2n}\left(\frac{na_0}{2Z}\right)^{k-1}\frac{\Gamma(-2l-1)}{\Gamma(-2l-1-k)} \times {}_3F_2\left(\left.\begin{matrix}-k,\ k+1,\ -n+l+1\\ 1,\ 2+2l\end{matrix}\right| 1\right)$$

el cual es definido para ($k = 0, 1, 2, \ldots$). Aquí $a_0 = \hbar^2/me^2$ es el radio de Bohr.

II. El método de brackets (MoB)

El objetivo de esta técnica es evaluar integrales multivariables definidas en el intervalo $(0, \infty)$. El método de brackets tiene su origen en técnicas desarrolladas para evaluar diagramas de Feynman. Se ha presentado una optimización de esta técnica y una formulación general en la siguientes referencias [2, 3]. En esta sección haremos la descripción breve de las reglas operacionales para la aplicación de MoB. Este procedimiento transforma la integral a través de expansiones sucesivas en una serie múltiple muy peculiar denominada : serie de brackets: $\langle\cdot\rangle$. A partir de esta serie y a través de la resolución de un sistema de ecuaciones lineales, generado por el mismo procedimiento de integración es posible hallar la solución de la integral.

Regla 0 : El bracket

A la pregunta ¿a qué corresponde o qué es un bracket?, podemos por ahora indicar que es un ente o estructura matemática que representa a una integral divergente. Por definición, dicha equivalencia es la siguiente:

$$\int_0^\infty x^{a_1+a_2+\ldots+a_n-1}dx = \langle a_1 + a_2 + \ldots + a_n\rangle\,,$$

siendo $\{a_i\}$ $(i = 1, \ldots n)$ índices arbitrarios. Desde el punto de vista de la operación matemática el comportamiento del bracket es similar a la de una delta de Kronecker. A continuación presentamos la secuencia de pasos necesarios para transformar una integral arbitraria en su equivalente serie de brackets y a partir de esta hallar su solución.

Regla i : Expansión de una función arbitraria

Para aplicar esta técnica de integración debemos reemplazar cada parte del integrando por su respectiva serie de potencias, si esta existe. En términos generales deseamos representar una función arbitraria $f(x)$ de la siguiente forma:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty}\phi_n\, C(n)\ x^n$$

siendo $C(n)$ un coeficiente y ϕ_n un factor convencional y que es necesario generar por cada expansión realizada en el integrando. Dicho factor está definido de la siguiente forma $\phi_n = \frac{(-1)^n}{\Gamma(n+1)}$.

Regla ii : Expansión de polinomios

Para estructuras polinómicas de la forma $(A_1 + \ldots + A_r)^{\pm\mu}$, utilizamos la siguiente representación en términos de series de brackets:

$$(A_1 + \ldots + A_r)^{\pm\mu} = \sum_{n_1}\ldots\sum_{n_r}\phi_{n_1}\ldots\phi_{n_r}\ (A_1)^{n_1}\ldots(A_r)^{n_r} \times \frac{\langle\mp\mu+n_1+\ldots+n_r\rangle}{\Gamma(\mp\mu)}$$

la derivación de esta regla está demostrada en [2].

Regla iii : Eliminando signos de integración

Una vez aplicada las reglas I y II, solo nos basta reemplazar los signos integrales utilizando para ello la definición del bracket (Regla 0).

Regla iv : Encontrando la solución

Una vez aplicada las reglas anteriores, el resultado es la representación en términos de una serie de brackets de la integral a evaluar. Llamemos $\mathbf{J}$ a dicha representación en serie de brackets. Para el caso donde el número de sumas es igual a la cantidad de brackets, esto es:

$$\mathbf{J} = \sum_{n_1}\ldots\sum_{n_r}\phi_{n_1}\ldots\phi_{n_r}C(n_1,\ldots,n_r)\,\langle a_{11}n_1 + \ldots + a_{1r}n_r + c_1\rangle\ldots \times\ldots\langle a_{r1}n_1 + \ldots + a_{rr}n_r + c_r\rangle\,, \tag{1}$$

siendo el coeficiente $C(n_1, \ldots, n_r)$ una cantidad dependiente de parámetros arbitrarios de la integral y de los índices de suma $\{n\}$ $(i = 1, \ldots, r)$. La solución a esta suma múltiple viene dada mediante la siguiente fórmula general:

$$\mathbf{J} = \frac{1}{|\det(\mathbf{A})|}\Gamma\left(-n_1^*\right)\ldots\Gamma\left(-n_r^*\right)C\left(n_1^*, \ldots, n_r^*\right)$$

donde $\det(\mathbf{A})$ es evaluado a partir de la expresión:

$$\det(\mathbf{A}) = \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1r}\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ a_{r1} & \cdots & a_{rr}\end{vmatrix}$$

y los valores para las variables $\{n_i^*\}$ $(i = 1, \ldots, r)$ corresponden a la solución del sistema lineal obtenido por anulación de los brackets en Ec. (1):

$$\begin{cases} a_{11}n_1 + \ldots + a_{1r}n_r = -c_1\\ \qquad\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots\\ a_{r1}n_1 + \ldots + a_{rr}n_r = -c_r.\end{cases}$$

Si la matriz $\mathbf{A}$ no es invertible, entonces el valor para $\mathbf{J}$ no está definido (no es posible obtener resultado alguno). Para aquellos casos donde el número de sumas es mayor que el número de brackets, el tratamiento está indicado en [2, 3]. A partir de estas simples reglas podemos hallar la solución a una amplia variedad de integrales de manera muy simple.

III. El problema cuántico

La parte radial de la función onda de un electrón en un átomo hidrogenoide de carga nuclear Z, es caracterizado solo por dos números cuánticos, n, el número cuántico principal y l, el número cuántico orbital. La correspondiente función radial normalizada es:

$$R_{nl}(r) = A_{nl}(2\mu r)^l\, e^{(-\mu r)}L_{n-l-1}^{2l+1}(2\mu r)$$

siendo $\mu = \frac{Z}{a_0 n}$ y $A_{nl} = \sqrt{\frac{(2\mu)^3}{2n}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}$ la constante de normalización, esta es válida para los números cuánticos $n = 0, 1, 2, \ldots\infty$ y $l = 0, 1, 2, \ldots, (n-1)$. La expresión conocida para hallar el valor medio para alguna potencia k de la coordenada radial del electrón es la siguiente integral:

$$\left\langle r^k \right\rangle_{nl} = (2\mu)^{2l}A_{nl}^2\int_0^\infty dr\ r^{2+2l+k}e^{(-2\mu r)}\left[L_{n-l-1}^{2l+1}(2\mu r)\right]^2 \tag{2}$$

Donde $L_{n-l-1}^{2l+1}(2\mu r)$ corresponde a una función asociada de Laguerre.

IV. El cálculo

Para evaluar la integral en Ec. (2) utilizaremos la siguiente fórmula para representar el producto de polinomios de Laguerre:

$$[L_m^\alpha(x)]^2 = \frac{\Gamma(\alpha+m+1)}{4^m\Gamma(m+1)}\sum_{s=0}^{m}\binom{2m-2s}{m-s}\frac{\Gamma(2s+1)}{\Gamma(\alpha+s+1)\Gamma(s+1)}L_{2s}^{2\alpha}(2x)$$

con lo que la Ec. (2) queda descrita como sigue (Note que el integrando por sencillez se deja términos de representaciones hipergeométricas),

$$\left\langle r^k \right\rangle_{nl} = \frac{1}{2}\frac{(2\mu)^{2l+3}}{n4^{n-l-1}}\sum_{s=0}^{n-l-1}\binom{2n-2l-2-2s}{n-l-s-1}\frac{\Gamma(2s+1)}{\Gamma(2l+2+s)\Gamma(s+1)} \tag{3}$$

$$\times\frac{\Gamma(4l+3+2s)}{\Gamma(2s+1)\Gamma(4l+3)}\int_0^\infty dr\ r^{2+2l+k} \times\ {}_0F_0\left(\left.\begin{matrix}-\\-\end{matrix}\right| -2\mu r\right)\ {}_1F_1\left(\left.\begin{matrix}-2s\\4l+3\end{matrix}\right| -d\mu r\right)$$

Hemos definido $d = -4$.
Nuestra preocupación es ahora evaluar la integral en Ec. (3), para ello de acuerdo a las reglas descritas en la sección II, esta se puede reescribir como la siguiente serie de brackets:

$$\left\langle r^k \right\rangle_{nl} = \frac{1}{2}\frac{(2\mu)^{2l+3}}{n4^{n-l-1}}\sum_{s=0}^{n-l-1}\binom{2n-2l-2-2s}{n-l-s-1}\frac{\Gamma(2s+1)}{\Gamma(2l+2+s)\Gamma(s+1)} \times\frac{\Gamma(4l+3+2s)}{\Gamma(2s+1)\Gamma(-2s)}\sum_{n_1}\sum_{n_2}\phi_{n_1,n_2}(2\mu)^{n_1}(d\mu)^{n_2} \times\frac{\Gamma(-2s+n_2)}{\Gamma(4l+3+n_2)}\langle 3 + 2l + k + n_1 + n_2\rangle$$

A partir de esta expresión podemos obtener la solución o soluciones de la integral. De acuerdo al procedimiento planteado por MoB, las soluciones obtenidas son las siguientes:
Si eliminamos la suma en n_1 usando el bracket el resultado que obtenemos es una serie que podemos escribir de manera compacta tal como sigue:

$$\boxed{\mathbf{T_I} = \frac{1}{2^{k+1}}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^k\frac{n^{k-1}}{4^{n-l-1}}\frac{\Gamma(2l+3+k)}{\Gamma(4l+3)}\sum_{s=0}^{n-l-1}\binom{2n-2l-2-2s}{n-l-1-s} \times\frac{\Gamma(4l+3+2s)}{\Gamma(2l+2+s)\Gamma(s+1)}\ {}_2F_1\left(\left.\begin{matrix}-2s,\ 2l+3+k\\4l+3\end{matrix}\right| 2\right)}$$

De manera análoga, si eliminamos la suma en n_2 con el bracket, obtenemos otra solución (equivalente) para la integral:

$$\boxed{\mathbf{T_{II}} = (-1)^{3+k}\frac{n^{k-1}}{4^{n+k+1}}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^k\frac{\Gamma(2l+3+k)}{\Gamma(2l-k)} \times\sum_{s=0}^{n-l-1}\binom{2n-2l-2-2s}{n-l-s-1}\frac{\Gamma(4l+3+2s)}{\Gamma(2l+2+s)} \times\frac{\Gamma(-2s-2l-3-k)}{\Gamma(s+1)\Gamma(-2s)}\ {}_2F_1\left(\left.\begin{matrix}k+1-2l,\ 2l+3+k\\2l+2s+4+k\end{matrix}\right| \frac{1}{2}\right)}$$

En este caso la solución que nos interesa es $\mathbf{T_I}$ ó $\mathbf{T_{II}}$ pero no ambas (sumadas), esto debido a que corresponden a expansiones de la solución entorno a diferentes argumentos : 2 y $\frac{1}{2}$. Luego la solucion de la Ec. (3) es la siguiente:

$$\left\langle r^k \right\rangle_{nl} = \begin{cases}\mathbf{T_I}\\ \text{ó}\\ \mathbf{T_{II}}\end{cases}$$

Como ejemplo damos algunas expresiones explícitas de la solucion $\mathbf{T_I}$. Tomemos el caso $l = n-1$ para el cual se obtiene el siguiente resultado dado un k arbitrario:

$$\left\langle r^k \right\rangle = \frac{n^{k-1}}{2^{k+1}}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^k\frac{\Gamma(k+2n+1)}{\Gamma(2n)}$$

válida para $(2l + 3 + k) > 0$. Algunos casos ya hallados en la literatura[1]:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$\langle r \rangle = \frac{a_0 n}{2Z}(2n+1)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3}\frac{1}{(2n-1)}$$

V. Conclusiones

El método de brackets (MoB) es un procedimiento muy simple para evaluar ciertas familias de integrales. En este trabajo aplicamos MoB a la evaluación de $\left\langle r^k \right\rangle$ y mostramos diferentes soluciones para este valor, todas ellas equivalentes entre sí. Sin embargo lo fundamental aquí fué hallar una solución general para $\left\langle r^k \right\rangle$ más simple que la hallada en la literatura hasta ahora.
Es fácil darse cuenta que es posible aplicar MoB a situaciones más allá del cálculo de valores de expectación aquí tratados, por ejemplo la evaluación de elementos matriciales y/o también extendiendo los cálculos a átomos hidrogenoides relativistas,[1].

Referencias

- S. K. Suslov, *Expectation values in relativistic Coulomb problems*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 42, 185003 (2009). (arXiv: 0906.3338v9).
- I. Gonzalez and V. Moll, *Definite integrals by method of brackets. Part 1*, Advances in Applied Mathematics, Vol. 45, Issue 1, 50-73 (2010). (arXiv:0812.3356).
- I. Gonzalez, V. Moll and A. Straub, *The method of brackets. Part 2: examples and applications*, Contemporary Mathematics, Gems in Experimental Mathematics, Volume 517, 2010, Pages 157-171. (arXiv:1004.2062).