

Potenciales centrales y el átomo de hidrógeno.

- $V(r)$ potencial central:

sólo depende de la distancia al origen

- Tienen simetría esférica (invariante ante rotaciones)

H conmuta L_x, L_y, L_z, L^2 → ctes. de mov.

- Una interacción entre partículas es "central" si sólo depende de la distancia entre ellas $V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$

↳ En el M.R. del centro de masa se reduce a un problema de 1 partícula.

- Aplicación: átomos $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Repaso de resultados clásicos

→ Consideramos 1 partícula de masa μ
) potencial central $V(r)$.

$$\rightarrow \vec{F} = -\nabla V(r) = -\frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r} = -\frac{dV}{dr} \hat{r}$$

$\therefore \vec{F}$ siempre está en dirección hacia el origen.

$$\rightarrow \vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F} = 0 \quad (\text{torca})$$

$$\rightarrow \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \Rightarrow \frac{d\vec{L}}{dt} = 0 \quad \left(\begin{array}{c} \text{cte de} \\ \text{mov} \end{array} \right)$$

\uparrow
momento angular.

$$\rightarrow E = \frac{1}{2} \mu v^2 + V(r) = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{1}{2} \mu v_\perp^2 + V(r)$$

\uparrow radial \uparrow tangencial

$$|L| = |\vec{r} \times \mu \vec{v}| = \mu r v_\perp$$

$$E = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

Descripción cuántica de potencial central.

- En la representación $\{|\vec{r}\rangle\}$

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

(para $r \neq 0$)

Recordando

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$

Reescribiendo H:

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

análogo al clásico:

$$E = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

→ L_x, L_y, L_z sólo actúan en variables angulares

→ Conmutan con operadores que sólo dependen de r .

→ L_x, L_y, L_z conmutan con H (son constantes de movimiento)

$$[H, \vec{L}] = 0 \quad ; \quad [H, L^2] = 0$$

→ Sin embargo, L_x, L_y, L_z no conmutan entre sí.

→ Podemos buscar eigenfunciones comunes a H, L_z, L^2

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$L^2\psi(\vec{r}) = \hbar^2 l(l+1)\psi(\vec{r})$$

$$L_z\psi(\vec{r}) = \hbar m\psi(\vec{r})$$

} Ya conocemos las eigenfunciones

armónicos esféricos

$$\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R(r)$$

sin importar cómo es $R(r)$, $\psi(\vec{r})$ es solución para las ecs. angulares.

Sólo nos falta determinar $R(r)$

Enchufando $\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R(r)$ en $H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 + V(r) \right] Y_l^m(\theta, \varphi) R(r) = E Y_l^m(\theta, \varphi) R(r)$$

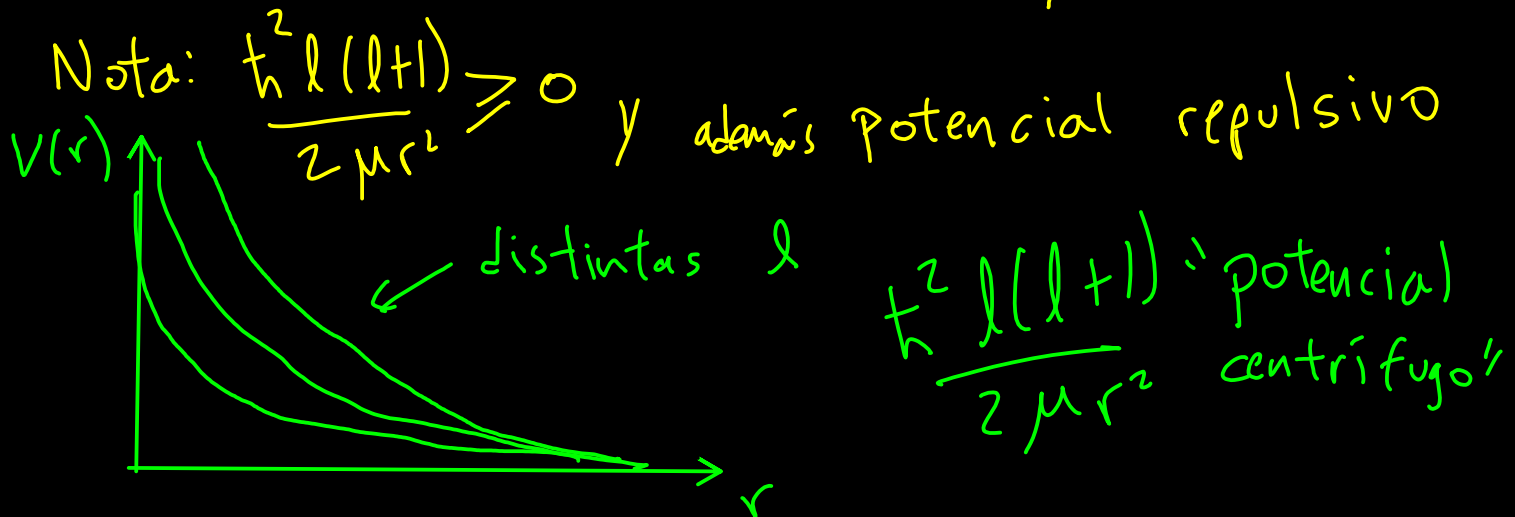
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r)$$

→ Ya sólo depende de una variable r y un parámetro l . (ie. para cada l buscamos una $R(r)$ y una E)

Con $R(r) = \frac{1}{r} u(r)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r)$$

tiene forma de ec de Schrödinger en 1D pero con $V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)$



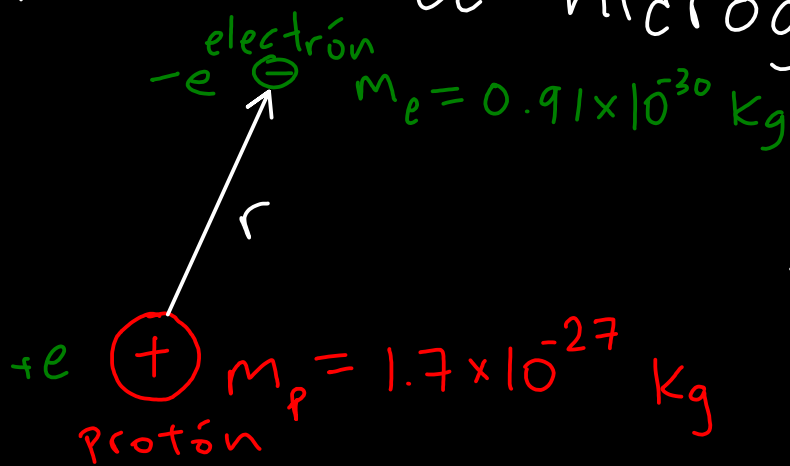
Para cualquier potencial central

i) $[H, \vec{L}] = 0$; $[H, L^2] = 0$

ii) $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

iii) $u(r)$ satisface ec. de Schrödinger en 1D.

El átomo de hidrógeno



$$\frac{m_p}{m_e} = 1868 \approx 2000$$

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

En el Cohen-Tannoudji $\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{e^2}{r}$
 q carga fundamental

Nosotros tomamos e como carga fundamental y $V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ # de protones

- Cambiando la carga nuclear de $e \rightarrow Z e$
 H, He^+, Li^{++} , "átomo $e - \bar{e}$ ", "átomo $\bar{\mu} - e$ "

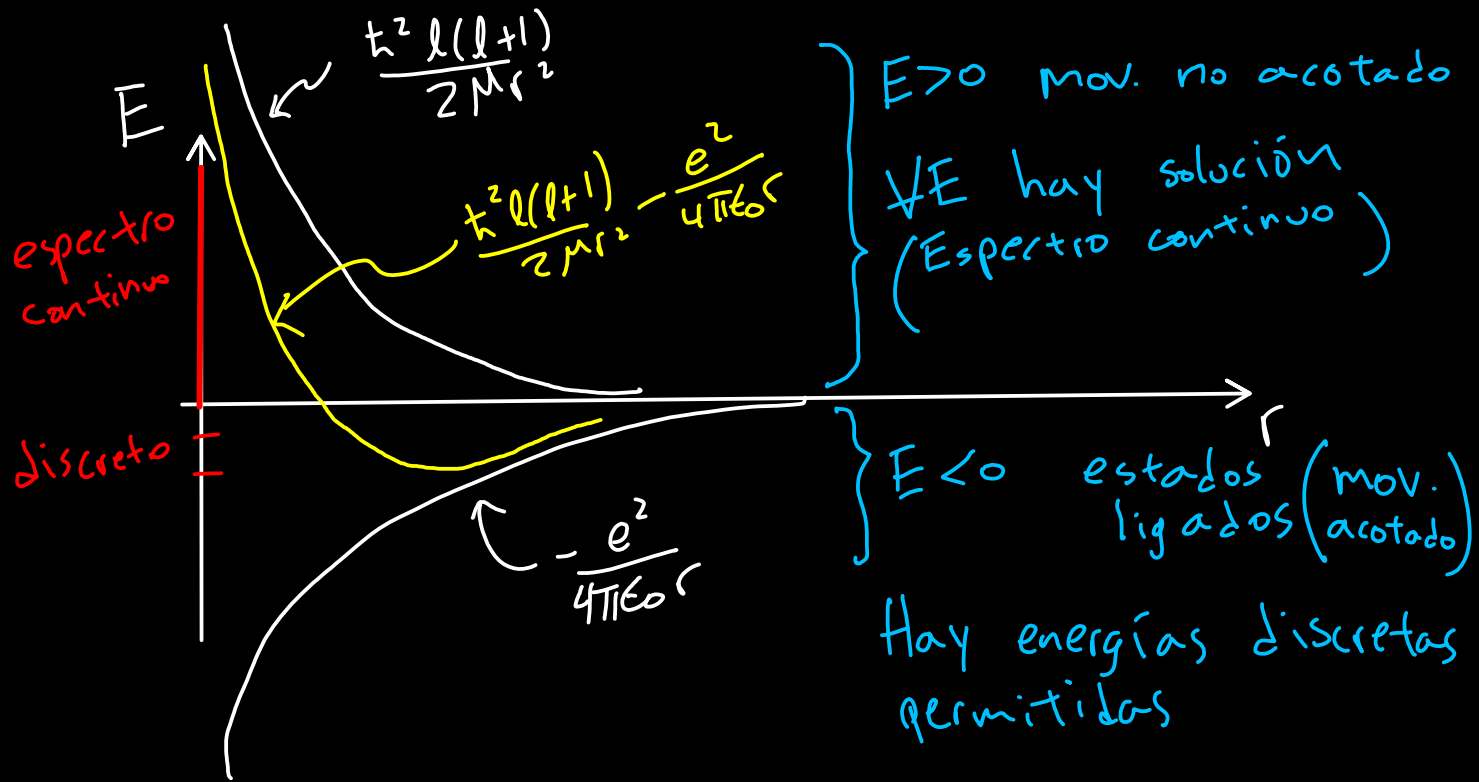
- Partiendo de la ecuación para una partícula en el M.R. del centro de masa clásicamente

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

Cuánticamente

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} ; \quad \psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right] u(r) = E u(r) \quad u(0) = 0$$



Nos enfocaremos en el caso $E < 0$:

Adimensionalización:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \text{ (radio de Bohr)} \quad [a_0] = L$$

$$a_0 \approx 0.5 \text{ \AA} \quad \leftarrow 10^{10} \text{ m}$$

$\rho = \frac{r}{a_0}$ variable radial adimensional.

$$E_0 = \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar} = 13.6 \text{ eV} \quad \lambda = \sqrt{-E/E_0} > 0$$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda^2 \right] u(\rho) = 0$$

Comportamiento asintótico ($\rho \rightarrow \infty$)

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda^2 \right] u(\rho) = 0 \Rightarrow u(\rho) = e^{\pm \lambda \rho}$$

↑
La sol. con +
no es física.

Esto nos motiva a sugerir:

$$u(\rho) = e^{-\lambda \rho} y(\rho) \quad y(0) = 0$$

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda \frac{d}{d\rho} + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} y(\rho) = 0$$

Solución con serie de potencias:

$$y(\rho) = \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s}; \quad C_0 \neq 0$$

$$\frac{dy}{d\rho} = \sum_{q=0}^{\infty} C_q (q+s) \rho^{q+s-1}$$

$$\frac{d^2 y}{d\rho^2} = \sum_{q=0}^{\infty} C_q (q+s)(q+s-1) \rho^{q+s-2}$$

$$\sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1) C_q \rho^{q+s-2} - 2\lambda (q+s) C_q \rho^{q+s-1} + 2C_q \rho^{q+s-1} - l(l+1) C_q \rho^{q+s-2} = 0$$

Para que la ec. se cumpla $\forall \rho$, sus coeff.

deben ser cero.

Para $q=0$: ρ^{s-2}

$$\left[s(s-1) - l(l+1) \right] C_0 = 0$$

$$C_0 \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} s = l+1 \leftarrow \text{sólo esto es física} \\ s = -l \leftarrow \text{explota en } \rho=0 \end{cases}$$

Para q arbitraria:

Los coef de p^{q+l-1} ($s=l+1$)

$$(q+l+1)(q+l)c_q - 2\lambda(q+l)c_{q-1} + 2c_{q-1} - l(l+1)c_q = 0$$

$(q^2 + 2q\lambda + \cancel{l^2} + q + \cancel{l} - \cancel{l^2} - \cancel{l})$

$$c_q q(q+2l+1) = 2(\lambda(q+l)-1)c_{q-1}$$

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2(\lambda(q+l)-1)}{q(q+2l+1)} \approx \frac{2\lambda q}{q^2} = \frac{2\lambda}{q} \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 0$$

\therefore La serie converge

Por otro lado: $e^{z p^\lambda} = \sum_{q=0}^{\infty} d_q p^q$ $d_q = \frac{(2\lambda)^q}{q!}$

$$\frac{d_q}{d_{q-1}} = \frac{(2\lambda)^q (q-1)!}{q! (2\lambda)^{q-1}} = \frac{2\lambda}{q}$$

Si $y(p) \sim e^{z p^\lambda} \Rightarrow w(p) \sim e^{-p^\lambda} e^{z p^\lambda} \sim e^{p^\lambda}$

No es una solución aceptable

a menos que la serie sea finita.



∴ La serie de $Y(\rho)$ debe ser finita (un polinomio).

Si $y(\rho)$ es polinomio

$$u(\rho) = P(\rho) e^{-\lambda \rho} \quad (\text{bien portada})$$

Entonces queremos que para una k ←
 $C_k = 0$ (esto implica que $C_q = 0$ para $q > k$)

⇒

$$C_q \underset{q \rightarrow k}{q(q+2l+1)} = 2(\lambda(q+l)-1)C_{q-1}$$

grado del polinomio $k-1$

$$0 = \cancel{C_k} (\dots) = 2(\lambda(k+l)-1) \underbrace{C_{k-1}}_{\neq 0}$$

$$\lambda(k+l)-1=0$$

$$\lambda = \frac{1}{k+l}$$

$$\left(\lambda = \sqrt{-E/E_0} \right)$$

$$E_{k,l} = -\frac{E_0}{(k+l)^2} \quad k=1, 2, \dots$$

$$C_q = \frac{2(k-q)}{q(q+2l+1)(k+l)} C_{q-1}$$

$$C_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l}\right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)! q!} \frac{(2l+1)!}{(q+2l+1)!} C_0$$

Obtenemos todos los C_q a partir de C_0 .

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

$$n = k + l$$

(1) con k y l determinar el e.v. y e.v.

Las funciones de onda

(2) con n y l determinar el e.v. y e.v.

$$u_{n,l}(r) = e^{-\beta r/n} y_{l,n}(r)$$

↓
R

$$k \geq 1 \Rightarrow k = n - l \geq 1$$

$$l \leq n - 1$$

$$\uparrow$$

$$l = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow n = 1, 2, \dots$$

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

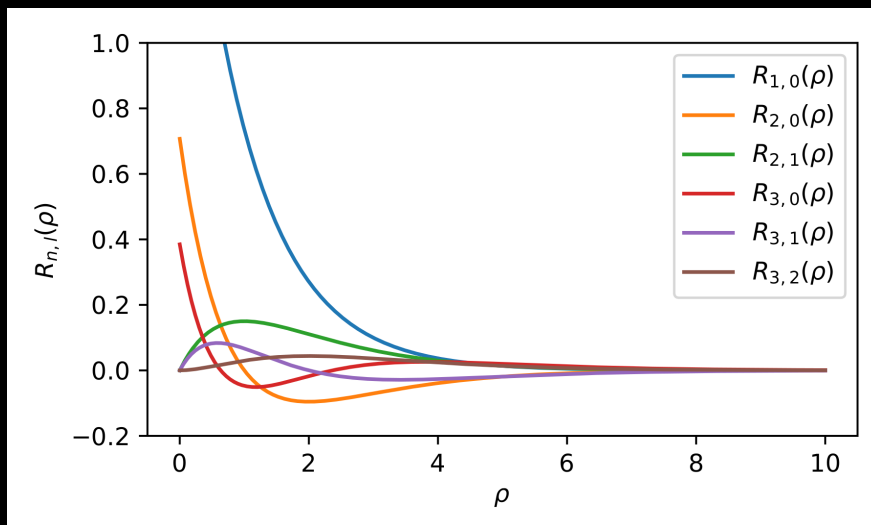
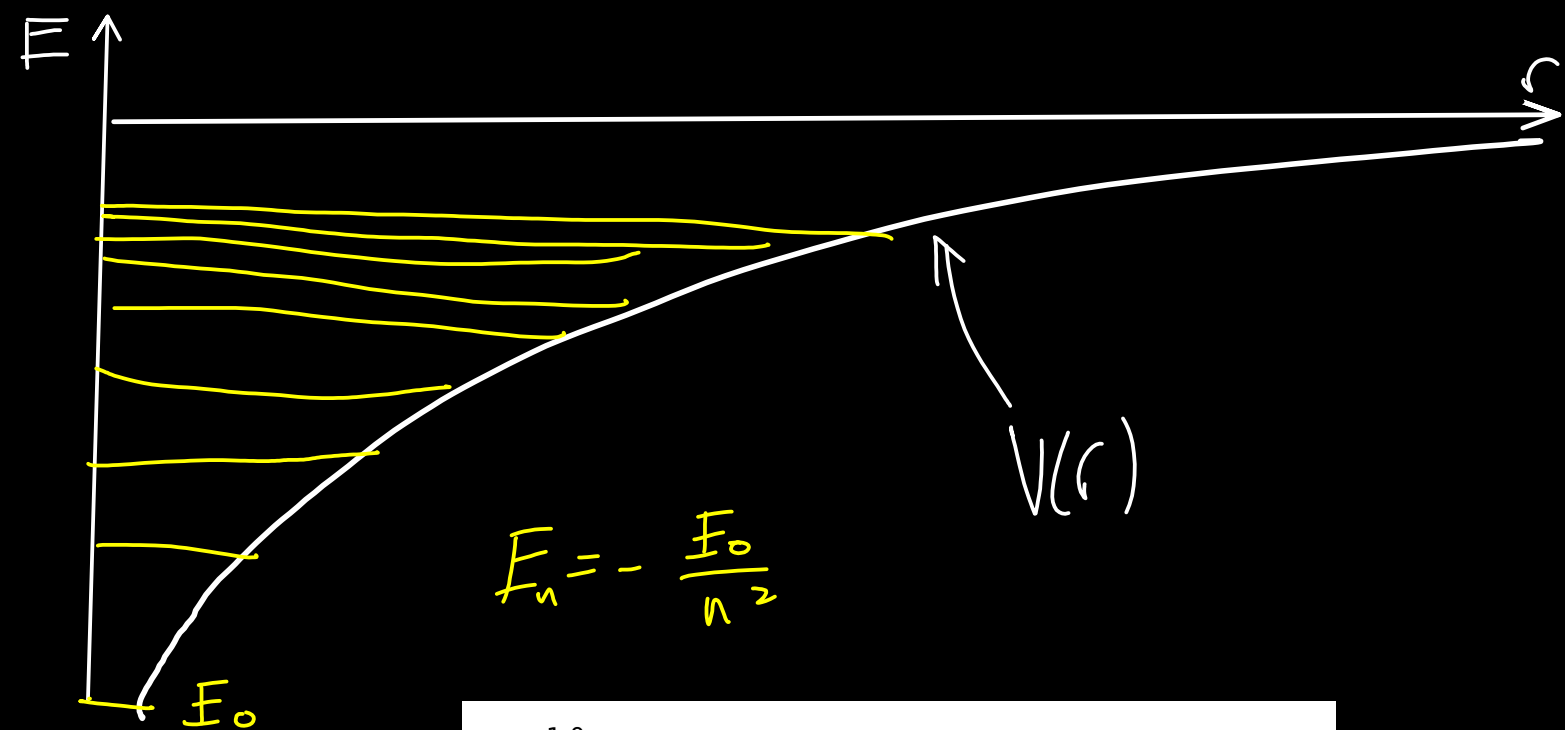
La forma general de la función de onda hidrogenoide normalizada es

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-Zr/na_0} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) Y_l^m(\theta, \varphi),$$

donde $L_\alpha^\beta(x)$ son los polinomios generalizados de Laguerre.

Z es el # de protones

Como $E_n = -\frac{E_0}{n^2}$ independiente de l



se le llama

↓ Sharp

$l=0$

$l=1$ Principal

$l=2$ diffuse

$l=3$ f

$l=4$ g

h

s ($l=0$)

p ($l=1$)

d ($l=2$)

$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$
↑
fijo

$n=1$ ($l=0$)

$n=2$ ($l=0, 1$)

$n=3$ ($l=0, 1, 2$)

