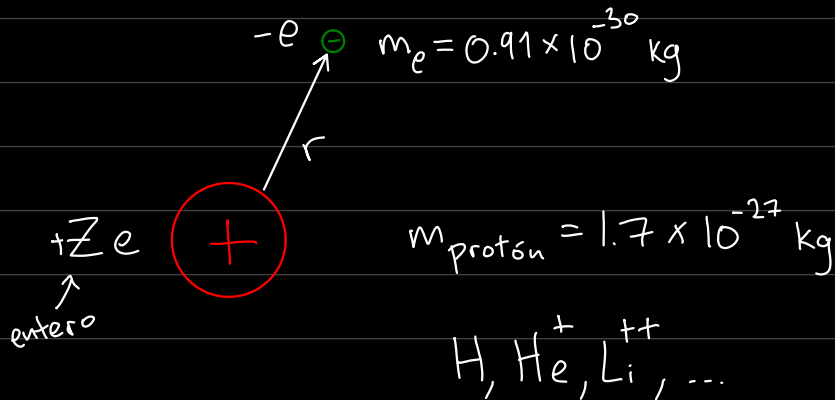


Átomo hidrogenoide

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e} \approx m_e$$



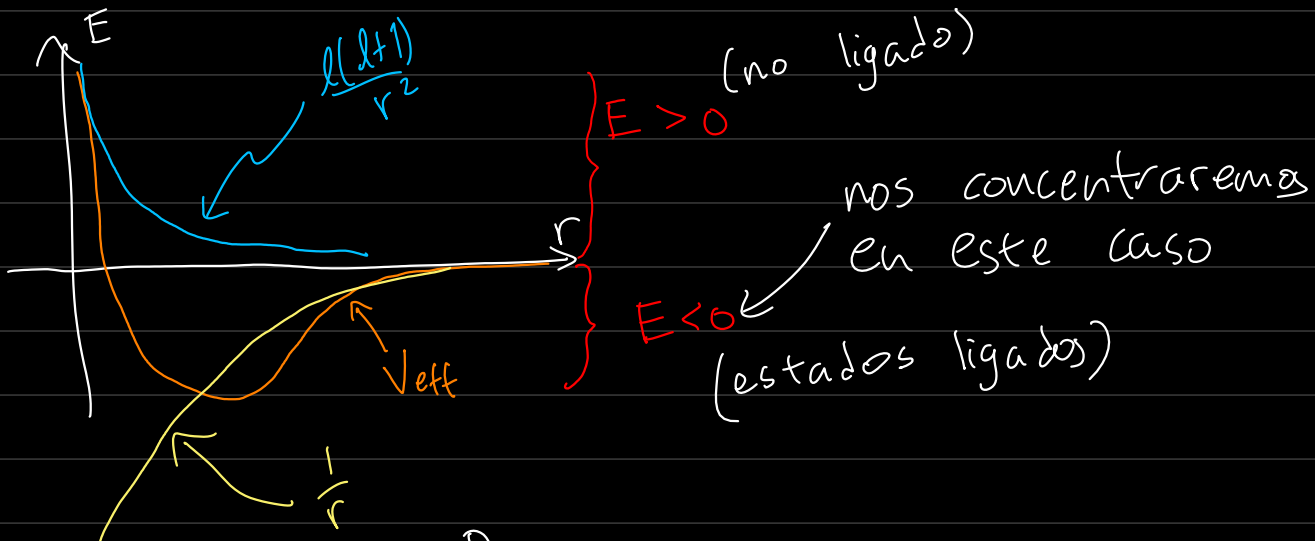
armónicos esféricos

Potencial central $\Rightarrow \Psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u(r) Y_l^m(\theta, \phi)$

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



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u(r) = E u(r)$$



- Para $E > 0$ cualquier energía es una eigen-energía.
- Para $E < 0$ hay valores discretos de E permitidos.

Nos fijaremos en el caso $E < 0$

- Adimensionalizamos la ecuación

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

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad \text{radio de Bohr}$$

$$a_0 \approx 0.5 \text{ \AA} = 0.5 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{longitud})$$

$$E_0 = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \quad (\text{energía})$$

$$\rho = \frac{r}{a_0} \quad \lambda = \sqrt{-\frac{E}{E_0}}$$

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

Encontrar las soluciones a esta ecuación diferencial nos dará los eigenestados del Hamiltoniano hidrogenoide.

a) Comportamiento asintótico

Cuando $\rho \gg 1$

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

La solución con + no es física

$$\text{Hacemos } u(\rho) = e^{-\lambda \rho} y(\rho)$$



Sustituyendo $u(\rho) = e^{-\lambda \rho} y(\rho)$ en

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

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

$$y(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q \quad \text{Con la condición } C_0 \neq 0$$

$$= \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s}$$

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

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

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

Si nos fijamos en el coeficiente de ρ^{s-2} :

$$[s(s-1) - l(l+1)] C_0 = 0 \quad \begin{matrix} C_0 \neq 0 \\ \downarrow \end{matrix} \Rightarrow s(s-1) - l(l+1) = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} s = l+1 \\ s = -l \end{cases} \leftarrow y(\rho) \text{ explota en el origen} \\ \text{(no es física)}$$

Como los coeficientes de ρ^{q+s-2} deben ser cero para que se dé esta igualdad

$$(q+l+1)(q+l) C_q - 2\lambda (q-1+l+1) C_{q-1} + 2Z C_{q-1} - l(l+1) C_q = 0$$

$$(q^2 + ql + lq + \cancel{l^2} + q + \cancel{l} - \cancel{l^2} - \cancel{l}) C_q + (-2\lambda(q+l) + 2Z) C_{q-1} = 0$$

$$q(q+2l+1) C_q - 2[\lambda(q+l) - Z] C_{q-1} = 0$$

$$C_q = \frac{2[\lambda(q+l) - Z] C_{q-1}}{q(q+2l+1)}$$

$$\frac{C_q}{C_{q-1}} = \frac{2[\lambda(q+1) - Z]}{q(q+2\ell+1)} \approx_{q \gg 1} \frac{2\lambda}{q} \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 0$$

$\therefore$ La serie $\psi(\rho)$ converge

Por otro lado

$$e^{2\rho\lambda} = \sum_{q=0}^{\infty} \underbrace{\frac{(2\lambda)^q}{q!}}_{d_q} \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} d_q \rho^q ; \quad \frac{d_q}{d_{q-1}} = \frac{(2\lambda)^q}{q!} \frac{(q-1)!}{(2\lambda)^{q-1}} = \frac{2\lambda}{q}$$

$\therefore \psi(\rho)$ se comporta como $e^{2\rho\lambda}$
 $\therefore u(\rho)$ se comporta como $e^{\rho\lambda}$
 $\therefore R(\rho)$ se comporta como $\frac{1}{\rho} e^{\rho\lambda}$



NO ES UNA SOLUCIÓN ACEPTABLE
 a menos que la serie sea finita y así
 no llegue a $e^{2\rho\lambda}$.

Polinomio.

Tendríamos entonces $u(\rho) = P(\rho) e^{-\lambda\rho}$

Si hay un k ^{entero} tal que $C_k = 0$ y $C_q = 0$ para $q > k$.

Como $C_q = \frac{2[\lambda(q+1) - Z] C_{q-1}}{q(q+2\ell+1)}$

$$E_0 = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \quad 0 = C_k = \frac{2[\lambda(k+1) - Z] C_{k-1}}{k(k+2\ell+1)}$$

$$\downarrow$$

$$\lambda(k+1) - Z = 0 \Rightarrow \lambda = \frac{Z}{k+1}$$

$$\lambda = \sqrt{-\frac{E}{E_0}}$$

$$E_{k,\ell} = - \frac{Z^2 E_0}{(k+1)^2}$$

$$c_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l} \right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q! (q+2l+1)!} c_0$$

Ojo, esto es del libro y usan $Z=1$.

El C_0 se obtiene por medio de normalización y eligiendo la fase para que sea real.

Como E depende de $k+l$ y no de k y l por separado, definimos $n = k+l$ ← número principal cuántico.

Como $k > 1 \Rightarrow n-l > 1 \Rightarrow l < n-1$

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