

Átomo hidrogenoide II

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V(|\vec{r}_e - \vec{r}_N|) \right] \Psi(\vec{r}_N, \vec{r}_e) = E \Psi(\vec{r}_N, \vec{r}_e)$$

↓ coordenada del centro de masa (cm) $\vec{R}_{cm}$
 y coordenada relativa $\vec{r}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{cm}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{rel}^2 + V(r) \right] \Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{r}) = E \Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{r})$$

↓ separación de variables
 $\Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{r}) = \Psi_{rel}(\vec{r}) \Psi_{cm}(\vec{R}_{cm})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{cm}^2 \right] \Psi_{cm}(\vec{R}_{cm}) = E_{cm} \Psi_{cm}(\vec{R}_{cm})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{rel}^2 + V(r) \right] \Psi_{rel}(\vec{r}) = E_{rel} \Psi_{rel}(\vec{r})$$

coordenadas esféricas
 para $\vec{r}$.

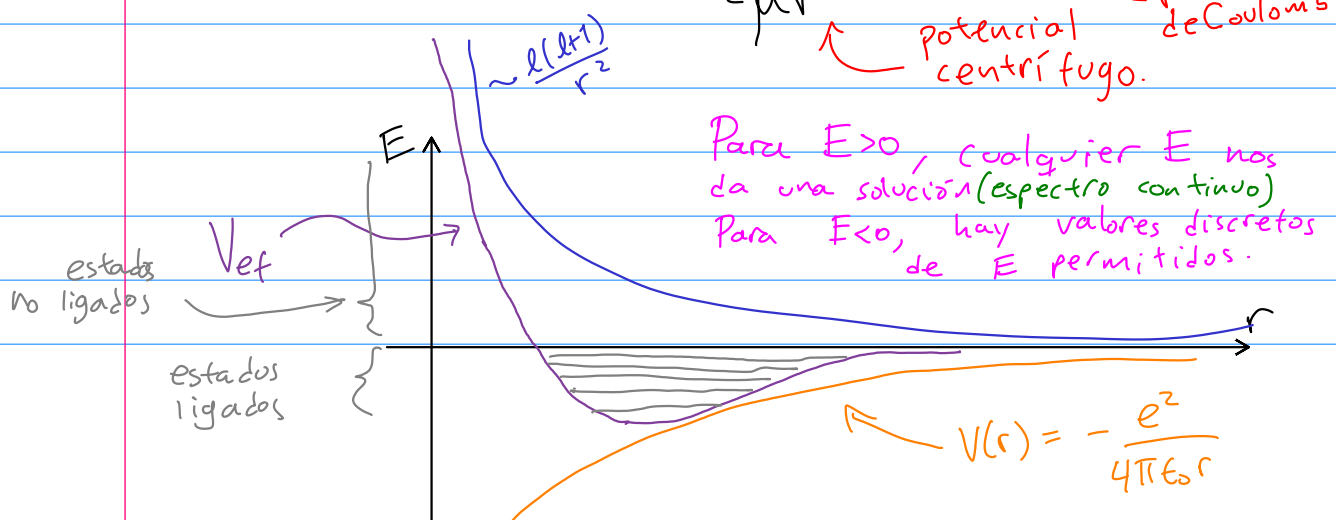
$$\Psi_{rel}(\vec{r}) = \underline{R(r)} Y_l^m(\theta, \phi)$$

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

$$\downarrow R(r) = \frac{1}{r} u(r), u(0) = 0$$

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

Ecuación de Schrödinger en 1D con potencial efectivo $V_{ef}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)$



Buscaremos soluciones para $E < 0$.

Usando

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

Adimensionalización

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = 0.5 \text{ \AA} \quad \overset{10^{-10} \text{ m}}{\text{radio de Bohr}}$$

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2 \hbar^2}$$

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

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

Vamos a resolver esta ecuación a la mala.

Comportamiento asintótico

Cuando ρ es grande

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

descartamos la opción
de $e^{+\lambda \rho}$ pues no es
una solución física.

$\therefore$ El comportamiento para
 ρ grande es $u(\rho) = e^{-\lambda \rho}$

Hacemos el cambio de variable $u(\rho) = e^{-\lambda \rho} f(\rho)$
con $f(0) = 0$ (pues $u(0) = 0$).

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

Buscaremos una solución con una propuesta
de serie de potencias.

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

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

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

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

Para que sea $=0$ para cualquier valor de ρ , es necesario que los coeficientes para todas las potencias de ρ sean cero.

Los coeficientes de $q=0$ (i.e. ρ^{s-2}) son

$$s(s-1) C_0 - l(l+1) C_0 = 0 \quad \text{y como } C_0 \neq 0$$

$$s(s-1) - l(l+1) = 0 \Rightarrow \begin{cases} s = l+1 \leftarrow \text{usamos esta} \\ s = -l \leftarrow \text{no es v\u00e1lido porque tiene singularidad en } \rho=0 \end{cases}$$

El coeficiente para ρ^{q+s-2} es

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

Ya sabemos que $s = l+1$

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

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

Con esto podemos encontrar C_q a partir de C_{q-1} .

Cómo se porta esta serie

$$\frac{C_q}{C_{q-1}} = \frac{2(\lambda(q+1) - z)}{q(q+2\lambda+1)} \approx \frac{2\lambda q}{q^2} = \frac{2\lambda}{q} \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 0$$

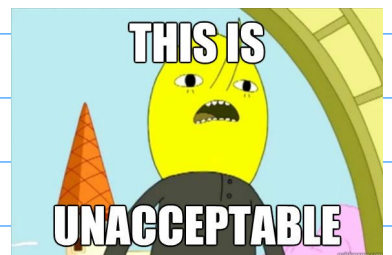
Como converge, esta serie ya nos da una solución pero falta ver que cumpla las condiciones de frontera (falta ver que sea eigenfunción).

Consideremos $e^{2\lambda y} = \sum_{q=0}^{\infty} d_q y^q$; $d_q = \frac{(2\lambda)^q}{q!}$

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

$\therefore f(y)$ se comporta $\sim e^{2\lambda y}$

$$u(y) = e^{-\lambda y} f(y) \sim e^{\lambda y}$$



Esta solución no es aceptable pues no es acotada. La única opción es que la suma tenga un número finito de términos.

$$\text{Así, } u(y) = P(y) e^{-\lambda y}$$

↑ polinomio

Como $C_q = A C_{q-1}$, Si $C_k = 0$ para algún k

entonces $C_q = 0$ para $q > k$.

$k-1$ es el grado máximo de la suma $\left(\int^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q r^q \right)$

Además, si $C_k = 0$,

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

$$2(\chi(k+l)-Z)C_{k-1} = 0$$

energía
adimensionalizada

Como $C_{k-1} \neq 0 \Rightarrow \chi = \frac{Z}{k+l}$

esto cuantiza la energía.

Regresándolo a la forma dimensional

$$E_{k,l} = - \frac{Z^2 E_0}{(k+l)^2} = - \frac{Z^2 E_0}{n^2} \quad \chi = \sqrt{\frac{-E}{E_0}}$$

Definimos $n = k+l$

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

El C_0 se obtiene por normalización

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m \rangle = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi).$$

La forma general de la función de onda hidrogenoide normalizada es

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

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