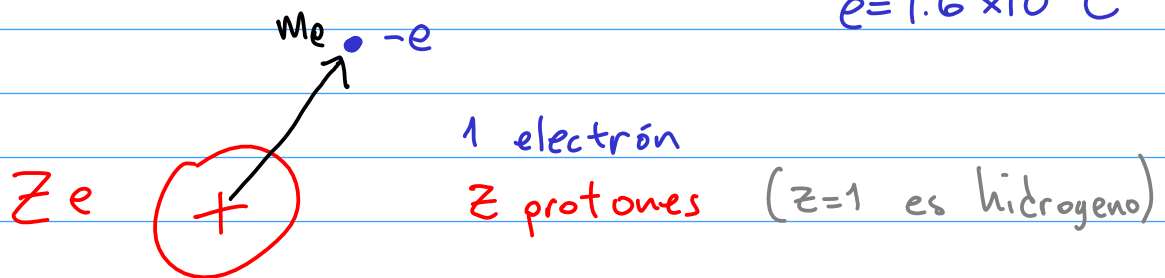


Átomo hidrogenoide

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



$M_N \leftarrow$ incluye protones y neutrones

$$M_{\text{protón}} = 1.7 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$m_e = 0.91 \times 10^{-30} \text{ Kg}$$

Con el átomo hidrogenoide describimos

$H, He^+, Li^{++}, \dots$

potencial de Coulomb

$$H = \frac{p_N^2}{2M_N} + \frac{p_e^2}{2m_e} + V(\vec{r}_N - \vec{r}_e)$$

Para esto, la función de onda tiene la forma $\Psi(\vec{r}_N, \vec{r}_e)$

Si quisiéramos obtener la distribución de

probabilidad de la posición del electrón independientemente del núcleo

$$g(\vec{r}_e) = \int |\Psi(\vec{r}_N, \vec{r}_e)|^2 d^3r_N$$

Si definimos coordenadas relativas

$$\vec{r} = \vec{r}_N - \vec{r}_e, \quad \vec{R}_{cm} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_N \vec{r}_N}{m_e + m_N}$$

masa reducida $\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$

masa total $M = m_e + m_N$

$$H = \frac{P_{cm}^2}{2M} + \frac{P^2}{2\mu} + V(r)$$

• El potencial ya sólo depende de la coordenada relativa.

$$\Psi(\vec{R}_{cm}, \vec{r}) = \psi_{cm}(\vec{R}_{cm}) \psi_{rel}(\vec{r})$$

$$\langle \vec{R}_{cm}, \vec{r} | H | \Psi \rangle = E \langle \vec{R}_{cm}, \vec{r} | \Psi \rangle$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{cm}^2 \psi_{cm}(\vec{R}_{cm}) \right] \psi_{rel}(\vec{r}) +$$

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

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

Como $\vec{r}$ y $\vec{R}_{cm}$ son variables independientes

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

↪

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{cm}^2 \psi_{cm}(\vec{R}_{cm}) = E_{cm} \psi_{cm}(\vec{R}_{cm})$$

- Potenciales centrales y átomo hidrogenoide

$$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|}$$

$q_1 = -e, q_2 = Ze$

$$V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

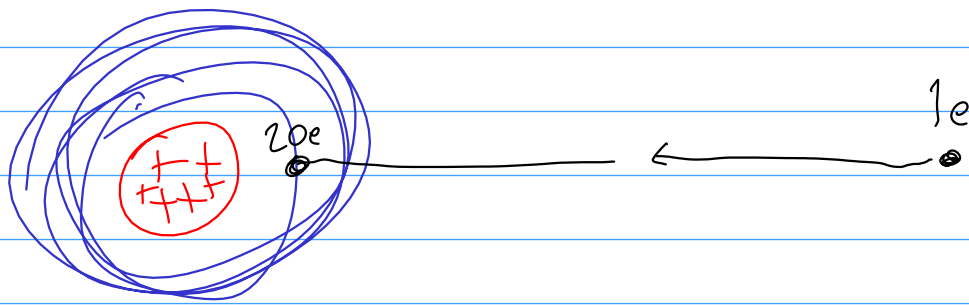
potencial de Coulomb.

Este potencial

es central.

sólo depende de la distancia al origen

Para algunos átomos más complicados igual podemos aproximar el potencial como central.



Resultados clásicos

- Considerando una partícula de masa μ sometida a un potencial central $V(r)$

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

↑ Por ser central

$\therefore \vec{F}$ apunta hacia el origen

$$\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F} \sim \vec{r} \times \vec{r} = 0$$

Por lo tanto $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad \frac{d\vec{L}}{dt} = 0$

$\therefore \vec{L}$ es una constante de mov.

En mecánica cuántica, en la representación $\{|\vec{r}\rangle\}$

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

Como V sólo depende de r , hay simetría esférica y conviene usar coordenadas esféricas

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

recordando

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

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

Hamiltoniano para potencial central

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

- La dependencia angular en θ y φ está contenida en L^2 .

- Así, si calculamos $[H, L_i] = \frac{1}{2\mu r^2} [L^2, L_i]$

$$= 0$$

$\therefore \vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$ es constante de movimiento.

- Análogamente $[H, L^2] = \frac{1}{2\mu r^2} [L^2, L^2] = 0$

$\therefore L^2$ es constante de mov.

Para resolver un problema de potencial central buscamos resolver estas ecs. de eigenvalores

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

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

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

} Ya conocemos la solución de estas.

Haciendo separación de variables

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

$$H(R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)) = E(R(r)Y_l^m(\theta, \varphi))$$

$$L^2 \cancel{R(r)} Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) \cancel{R(r)} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$L_z \cancel{R(r)} Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m \cancel{R(r)} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Podemos cancelar $R(r)$ pues L_z y L^2 son operadores que sólo afectan θ y φ .

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

a $R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ obtenemos la ecuación de eigenvalores

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

Nos queda una ecuación radial

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

Ya sólo depende de la variable r y el parámetro l .

Para cada l , busquemos un conjunto de e-funciones y e-valores.

Podemos simplificar esto haciendo el cambio de variable $R(r) = \frac{1}{r} u(r)$, $u(0) = 0$

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

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