

Átomo de Hidrógeno

El átomo de hidrógeno relativista: soluciones con el potencial $V(r) = -Ze^2/r$

Considerando un sistema físico compuesto por dos partes en interacción, ejemplos serían un átomo hidrogenoide, es decir, un núcleo y un electrón orbital, una molécula diatómica, etc. Este es el problema de dos cuerpos o de dos partículas en mecánica cuántica.

Considerando el Hamiltoniano para dos partículas y el potencial de interacción depende sólo de la posición de las partículas, escribimos

$$\hat{H}(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{H}_1(\vec{p}_1, \vec{r}_1) + \hat{H}_2(\vec{p}_2, \vec{r}_2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1)$$

Los hamiltonianos $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ se pueden escribir como

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{\vec{p}}_i^2}{2m_i} + V_i(\vec{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i) \quad i=1,2 \rightarrow (2)$$

en donde $\hat{\vec{p}}_i$ representa el momento de la i -ésima partícula. La ecuación de Schrödinger es entonces (en este caso sólo analizaremos el caso estacionario):

$$E\Psi = \hat{H}\Psi = \left[\frac{\hat{\vec{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\vec{p}}_2^2}{2m_2} + V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \Psi \rightarrow (3)$$

$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sim$ función de seis variables,

La función de onda resultará una función de $3N$ variables, donde N es el número de partículas.

Limitándonos al caso de un sistema aislado, en que los potenciales V_1 y V_2 producidos por campos externos son nulos y sólo existe el potencial de interacción entre las partículas. En estas condiciones la ecuación (3) toma la forma

$$E\bar{\Psi} = \left[\frac{\hat{\vec{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\vec{p}}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \bar{\Psi} \rightarrow (4)$$

Considerando que el potencial de interacción entre las partículas sólo depende de su posición relativa, es decir,

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \rightarrow (5)$$

Para este potencial, la ecuación de Schrödinger es,

$$E\bar{\Psi} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right] \bar{\Psi} \rightarrow (6)$$

Pasando de las variables $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2$ a las variables
relativas y del centro de masa, $\rightarrow (7)$

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M}$$

$$\text{con } M = m_1 + m_2 \rightarrow (8)$$

De las ecuaciones (7) y (8) se sigue de inmediato que

$$\vec{v}_1 = \vec{v}_r + \frac{m_1}{M} \vec{v}_R$$

$$\vec{v}_2 = -\vec{v}_r + \frac{m_2}{M} \vec{v}_R$$

tomando el cuadrado de
estos operadores encontramos
que,

$$\frac{v_1^2}{m_1} + \frac{v_2^2}{m_2} = \frac{v_r^2}{m} + \frac{v_R^2}{M} \rightarrow (9)$$

donde m es la masa reducida del sistema,

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = m_1 \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2}} \rightarrow (10)$$

Sustituyendo estos resultados en la ec. (6),

$$E\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi \rightarrow (11)$$

Esta ecuación se resuelve con separación de variables,

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \chi(\vec{r}) \rightarrow (12)$$

y la energía se descompone en dos partes,

$$E = E_R + E_r \rightarrow (13)$$

Obtenemos, $(E_R + E_r) \Phi \chi = -\frac{\hbar^2}{2m} \chi \nabla_R^2 \Phi + \Phi \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \chi,$

$\rightarrow (14)$

expresión que puede separarse en la pareja de ecuaciones,

$$E_R \Phi(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 \Phi(\vec{R}) \rightarrow (15)$$

$$E_r \chi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \chi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \chi(\vec{r}) \rightarrow (16)$$

De las ecuaciones de movimiento de Heisenberg aplicadas a las variables $\vec{m}\vec{r}$ y $M\vec{R}$ se sigue que,

$$\vec{p} = m \left(\frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2} \right) \rightarrow (17a)$$

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \rightarrow (17b)$$

Así mismo se puede mostrar que,

$$\vec{L}_1 + \vec{L}_2 = \vec{L} + \vec{L} \rightarrow (18a)$$

$$\vec{L}_{1,2} = \vec{r}_{1,2} \times \vec{p}_{1,2}, \quad \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad \vec{L} = \vec{R} \times \vec{P} \rightarrow (18b)$$

en donde

$\vec{p}$
 $\vec{P}$
 $\vec{L}$
 $\vec{L}_1$
 $\vec{L}_2$

: momento relativo

: momento del centro de masa

: momento orbital del movimiento relativo

: momento orbital del centro de masa
y $\vec{L}_2$: momento de las partículas 1 y 2

Estas variables cumplen con las leyes (cuánticas) de partículas independientes.

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} ; [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} ; [\hat{r}_i, \hat{p}_j] = [\hat{r}_i, \hat{p}_j] = 0 \rightarrow (19)$$

En el caso de potenciales centrales, la ec. (16) se resuelve.

$$\{ \text{ec. (16)} : E_r \psi(\vec{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \}$$

Con $\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}^m(\theta, \phi)$, en donde Y_{lm}^m es un armónico esférico, la ecuación radial para $R(r)$ está dada por la ecuación,

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r) \rightarrow (20)$$

en donde hemos omitido el índice "r" del eigenvalor de la energía, $E = E_r$. El operador

$$\hat{p}_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \rightarrow (21)$$

es el momento canónico conjugado a r y $\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \rightarrow (22)$

Introduciendo la variable $u = rR(r) \rightarrow (23)$, en la cual la ec. (22) se transforma en,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r) \rightarrow (24)$$

que es precisamente una ecuación de Schrödinger unidimensional. De esta manera, el problema central de dos cuerpos se ha reducido formalmente al problema unidimensional de una partícula asociada al movimiento radial relativo, actuando por el potencial efectivo $V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ en la región $r \geq 0$.

Ahora estudiaremos al átomo hidrogenoide. Este problema es simple, pues se trata de estudiar el movimiento relativo de un electrón único alrededor de un núcleo de carga positiva arbitraria Ze (Z es el número atómico o número de protones del núcleo.)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r) \rightarrow (24)$$

Se analiza el comportamiento asintótico de la función radial $u(r)$ cuando $r \rightarrow 0$ y cuando $r \rightarrow \infty$ para potenciales $V(r)$ que cumplen las condiciones:

a) $\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$

b) $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$

Analizamos el caso (a), con $u(r)$ en el origen, la ec. (24)

Se resuelve a,

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u(r) = 0$$

la solución es trivial de la forma r^s , se tiene

$$s(s-1)r^{s-2} - l(l+1)r^{s-2} = 0$$

$$s(s-1) - l(l+1) = 0$$

$$s = \frac{1}{2} \pm \left(l + \frac{1}{2} \right) = l+1, -l$$

$$u(r) = r^s$$

$$\frac{du(r)}{dr} = s r^{s-1}$$

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} = s(s-1) r^{s-2}$$

la solución con S , negativo es no aceptable dado que no cumple la condición $u(\phi) = 0$. Con $u(r)$ cerca del origen, se tiene

$$u(r) \sim r^{l+1}$$

En el límite de r grandes el potencial efectivo se anula por la propiedad (b), y la ec. (24) se reduce a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = E u(r),$$

cuya solución es (omitiedo el factor de normalización),

$$u(r) = e^{\beta r}$$

$$\text{con } \beta = \frac{-2mE}{\hbar^2}$$

Existen soluciones (dos) con E positiva y E negativa. Si E es negativa se obtiene

$$u(r) \sim e^{-\beta r}$$

$$\text{y } \beta = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$$

($r \rightarrow \infty$)

Si E es positiva, β toma valores imaginarios y la función de onda es oscilatoria en el infinito

la solución con s negativa es no aceptable dado que no cumple la condición $u(\phi) = \phi$. Con u cerca del origen se tiene

$$u \sim r^{l+1}$$

En el límite de r grandes el potencial efectivo se anula por la propiedad b), y la ec. (24) se reduce a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} = E u,$$

cuya solución es (omitiedo el factor de normalización):

$$u = e^{\beta r} \quad \text{con} \quad \beta = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

Existen dos soluciones con E positiva y negativa. Si E es ~~positiva~~ negativa se obtiene

$$u \sim e^{-\beta r}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad (r \rightarrow \infty)$$

Si E es positiva β toma valores imaginarios y la función de onda es oscilatoria en el infinito.

28/Abril/2025

* Ahora particularizaremos el estudio al caso del átomo hidrogenoide. Si el núcleo posee Z cargas positivas el potencial está dado por la expresión

$$V = -\frac{Ze^2}{r}$$

y la ec. (24) toma la

forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) u = E u$$

introduciendo la variable ρ definida como $\rho = 2\beta r$, se obtiene ($u' = du/d\rho$):

$$\text{donde} \quad \beta = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$$

$$u'' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{Z/\rho a_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0$$

$$\text{donde} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Para garantizar el correcto comportamiento asintótico de u escribimos la función radial en la forma

$u = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} Q(\rho)$, donde $Q(\rho)$ se obtiene al resolver la ecuación radial, es decir,

$$Q'' + \left(\frac{2(l+1)}{\rho} - 1 \right) Q' + \frac{(Z/\rho a_0) - l - 1}{\rho} Q = 0$$

En el origen, u toma la forma $u \approx \rho^{l+1} Q(0)$ y $u \sim \rho^{l+1}$ se sustituye con $Q(0) = \text{constante}$. Cuando $\rho \rightarrow \infty$ pueden darse dos casos: (a) si Q crece menos rápido que $e^{\rho/2}$, tendremos que $e^{-\rho/2} Q \rightarrow 0$ y ψ corresponderá a un estado ligado; (b) si Q crece más rápido que $e^{\rho/2}$, entonces el producto $e^{-\rho/2} Q$ diverge en el infinito, y la función de onda será físicamente inaceptable. Concluimos que si Q se expresa como una serie de potencias de ρ , esta serie deberá reducirse a un polinomio para ser físicamente aceptable. Un estudio de la ecuación diferencial muestra que tales soluciones existen, si y sólo si el coeficiente numérico del último término es un entero no negativo, es decir, si

$$\frac{Z}{\rho a_0} - l - 1 = k, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

en este caso las soluciones de Q son los polinomios asociados de Laguerre,

$$Q \equiv Q_k^{2l+1}(\rho) = \frac{1}{k!} e^{\rho} \rho^{-(2l+1)} \frac{d^k}{d\rho^k} e^{-\rho} \rho^{k+2l+1}$$

conviene escribir la cuantización de la energía

$$\frac{Z}{\rho a_0} = k + l + 1 \equiv n,$$

se puede tomar los valores $n = 1, 2, 3, \dots$ y el momento angular

la condición $l = n - 1 - k$ se restringe a los números enteros que cumplen $l \leq n - 1$.

al substituir el valor de β dado por $\beta = \frac{z}{na_0}$ y usando $\beta^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \rightarrow \frac{z^2}{n^2 a_0^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \rightarrow E = -\frac{z^2 \hbar^2}{2m n^2 a_0^2}$

$$E = -\frac{z^2 e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{z^2 m e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$E_n = -\frac{z^2 e^2}{2a_0 n^2}$$

La longitud de onda asociada a una transición atómica con n y Δn del orden de la unidad es del orden de $2\pi \hbar c / E \sim a_0 / \alpha \approx 137 a_0$ ($\alpha = e^2 / \hbar c \approx 1/137$) es la constante de estructura fina y se puso $z=1$).

Las funciones radiales del átomo hidrogenoide se obtienen al introducir las ecuaciones derivadas y recordando $R = u/r$.

Queda:

$$R_{nl}(r) = C_{nl} r^l e^{-r/2} Q_{n-l-1}^{2l+1}(r)$$

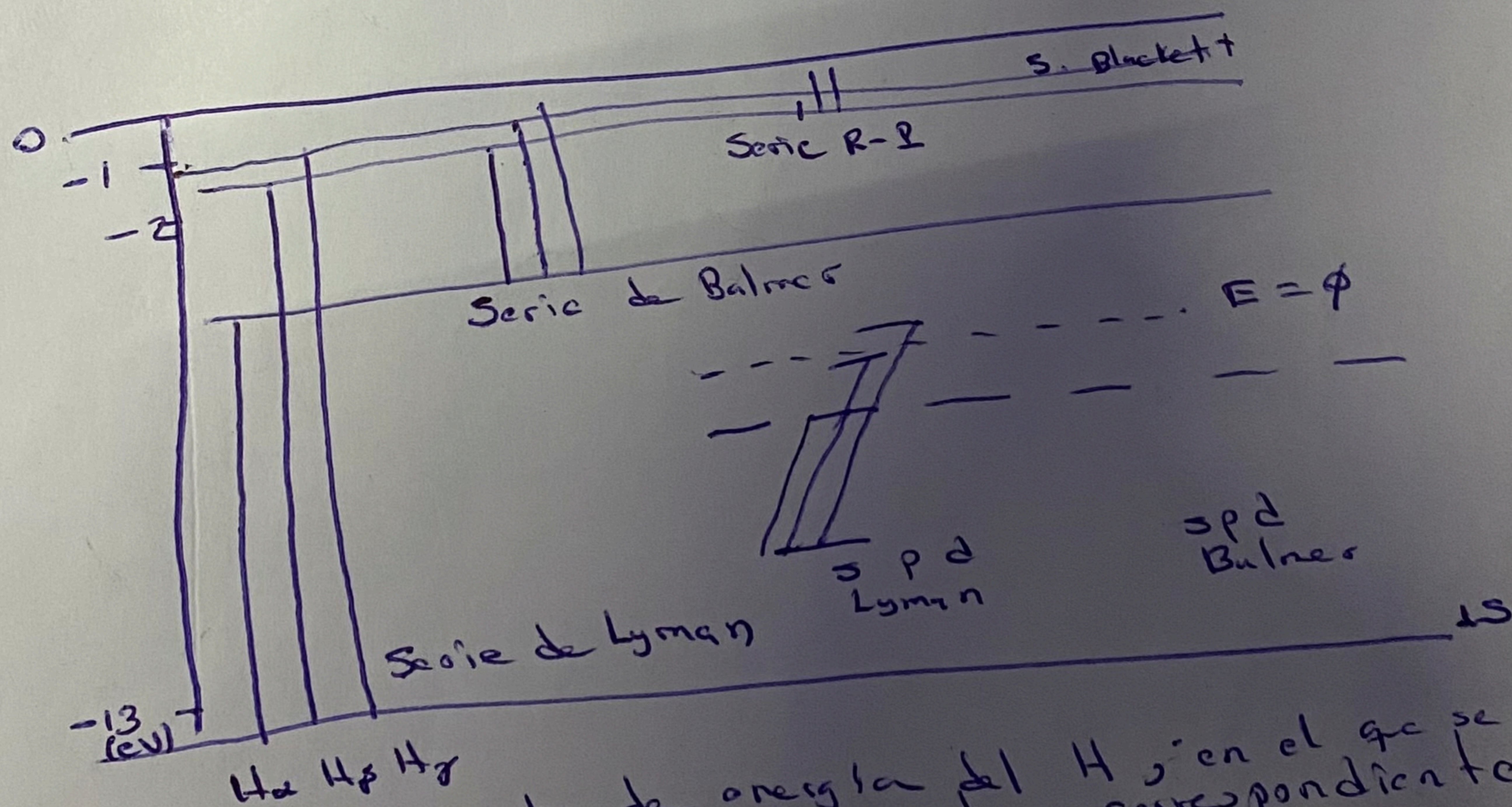
El coeficiente C_{nl} se obtiene de la condición

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^2(r) dr = 1 \quad \text{y resulta}$$

$$C_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{z^3}{a_0^3} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}$$

El estado base, que corresponde a $n=1, l=0$, tiene la energía

$$E_1 = -\frac{z^2 e^2}{2a_0} \approx -13.6 z^2 \text{ eV}$$



Esquema de niveles de energía del H, en el que se muestran las transiciones permitidas y el espectro correspondiente.