

9 Potenciales Centrales

Hemos analizado en la clase anterior que el momento angular orbital $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ es el generador de rotaciones y que si se cumple $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$, por lo que de

$$\frac{d\hat{\mathbf{L}}}{dt} = \frac{\partial \hat{\mathbf{L}}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0,$$

entonces sus autovalores se conservarán en el tiempo. Por otro lado podremos tener un autoestado a su vez de energía y momento angular.

También hemos visto que si

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{entonces} \quad [\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = [\hat{V}, \hat{\mathbf{L}}] = 0 \implies V(\hat{\mathbf{r}}) = V(r)$$

que en la representación de coordenadas es simplemente multiplicar por una función $V(r)$.

Además claramente

$$-\nabla V(r) = -\frac{dV(r)}{dr} \hat{\mathbf{r}},$$

y **nos da una fuerza central**. Ejemplos de este potencial es el potencial coulombiano $V(r) = -k\frac{q}{r}$ o el de un oscilador tridimensional isotrópico $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$.

Dado que sólo $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0$, busquemos entonces un **conjunto de autofunciones que sean autovalores de $\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z$** , pues ya conocemos su expresión en la representación de coordenadas.

Debemos resolver (usando las expresiones obtenidas en la clase anterior)

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) &= E\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) \\ \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi_{Elm}(r, \theta, \phi) &= E\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) \\ \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1) + V(r) \right] \psi_{Elm}(r, \theta, \phi) &= E\psi_{Elm}(r, \theta, \phi), \end{aligned} \quad (206)$$

donde como \hat{L}_z **no aparece** entonces las autofunciones dependerán de E, l y **serán $2l + 1$ veces degeneradas**. Recordando que

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) &= m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi), \end{aligned}$$

tendremos por lo tanto que nuestras funciones de onda podran escribirse como una separación de variables

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = R_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

y como $\frac{\partial^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ en (206) la parte angular sale como un factor quedándonos una ecuación radial

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) + V(r) \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r), \quad (207)$$

que puede simplificarse presando a la función radial como

$$R_{El}(r) = \frac{u_{El}(r)}{r}, \quad (208)$$

que permite estudiar el comportamiento asintótico de la función radial. Si la introducimos en (207) obtendremos ($u''_{El} \equiv \frac{d^2 u_{El}}{dr^2}$)

$$\begin{aligned} u''_{El}(r) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{1}{r^2} l(l+1) \right) u_{El}(r) &= 0 \\ u''_{El}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_{ef}(r)) u_{El}(r) &= 0, \end{aligned}$$

donde hemos reducido el problema a una partícula en un potencial central efectivo

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1)$$

en $r \in (0, \infty)$ donde el segundo término es repulsivo (>0) y se denomina barrera centrífuga. Es un problema unidimensional.

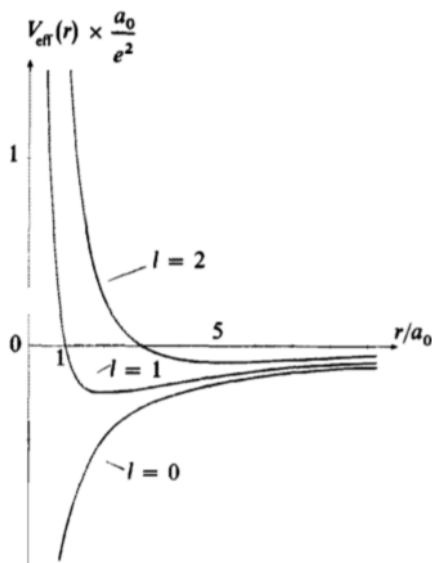
Notemos que si $r \rightarrow \infty$ entonces si $V(r) \rightarrow 0$ y así $V_{ef}(r) \rightarrow 0$ tenemos

$$0 > V_{min} < V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1)$$

y si $E_l < 0$ tendremos estados ligados sin degeneración adicional (a la de m), según el análisis de los problemas en una dimensión que hemos hecho al comienzo del curso.

Por ejemplo para el potencial Coulombiano entre un protón y un electrón

$$\begin{aligned} V(r) &= \frac{-e}{r} \\ \frac{dV_{ef}}{dr} &= \frac{e}{r^2} - \frac{\hbar^2}{mr^3} l(l+1) = 0 \Rightarrow r_0 = \frac{\hbar^2}{me} l(l+1) \\ V_{min} &= V(r_0), l \neq 0 \end{aligned}$$



Como puede verse cuando $r \rightarrow 0$ domina la barrera centrífuga.

Si tuvieramos un potencial $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$ del oscilador tridimensional isotrópico tendríamos

$$\frac{dV_{ef}}{dr} = kr - \frac{\hbar^2}{mr^3}l(l+1) = 0 \Rightarrow r_0 = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{km}l(l+1)}$$

y también domina la centrífuga cuando vamos al origen, si $l \neq 0$.

Por lo tanto podríamos cerca del origen aproximar $V_{ef} \approx \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1)$ y así la ecuación

$$u_{El}''(r) - \frac{1}{r^2}l(l+1)u_{El}(r) = 0,$$

que como puede comprobarse tiene una solución regular en el origen

$$u_{El}(r) = A r^{l+1},$$

que es independiente del tipo de potencial. Ahora para hallar la solución en un potencial particular para cualquier r esta dependerá de su forma.

Lo que si podemos ver que la densidad de probabilidad de encontrar a una partícula entre r y $r + dr$ será

$$P(r) = |R_{El}(r)|^2 r^2 \sim r^{2l+2},$$

lo que nos dice que cuanto mayor sea l mas probabilidad de encontrar a la partícula hay de encontrarla lejos del origen.

Ya sabemos que cuando $E_l < 0$ los estados ligados son discretos y cuando $E_l > 0$ forman un continuo, además el estado fundamental debe corresponder a $l = 0$ ya que no debe contener nodos (según el teorema de los nodos) pues los Y_{lm} presentan nodos si $l > 0$.

9.1 Atomo de Hidrógeno

Hasta el momento hemos resuelto problemas de una partícula. Sin embargo el átomo de Hidrógeno es un sistema de dos partículas, pero podemos reducir el problema al movimiento de una partícula usando las coordenadas relativas y de CM

$$\begin{aligned}\hat{V}(r) &= \frac{-e}{\hat{r}}, \quad r = |\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p| \\ \hat{H} &= \frac{\hat{\mathbf{P}}_{CM}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}, \quad \hat{\mathbf{P}}_{CM} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{CM}}, \quad \mathbf{R}_{CM} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_p \mathbf{r}_p}{m_e + m_p}, \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \\ M &= m_e + m_p \approx m_p, \quad \mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \approx m_e,\end{aligned}$$

donde lo nuevo de este procedimiento es la correspondencia a los operadores cuánticos.

Dado que las coordenadas relativas y de CM corresponden a movimientos distintos las contribuciones al Hamiltoniano **conmutan entre si** y podemos escribir a la función de onda como producto (recordemos lo visto en los productos tensoriales de espacios)

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{CM}) &= \chi(\mathbf{R}_{CM})\psi(\mathbf{r}), \quad \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{CM}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{CM}), \quad E = E_{CM} + E_l \\ \frac{\hat{\mathbf{P}}_{CM}^2}{2M}\chi(\mathbf{R}_{CM}) &= E_{CM}\chi(\mathbf{R}_{CM}) \Rightarrow \chi(\mathbf{R}_{CM}) = Ae^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{P}_{CM}\cdot\mathbf{R}_{CM}} \\ \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) &= E_l\psi(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Si hacemos la aproximación de que $m_p \gg m_e$ y así $\hat{\mathbf{p}} \approx \hat{\mathbf{p}}_e$, $\hat{\mathbf{r}} \approx \hat{\mathbf{r}}_e$, $\hat{\mathbf{P}}_{CM} \approx \hat{\mathbf{p}}_p$, $\hat{\mathbf{R}}_{CM} \approx \hat{\mathbf{r}}_p$, **podemos pensar en un sistema de referencia que acompañe al protón o que el protón esta en reposo y estudiamos solamente la función de onda del movimiento relativo del electrón.**

Así volvemos entonces al problema de una partícula en un potencial central donde ahora la función de onda será

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}u_{El}(r)Y_{lm}(\theta\phi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} l(l+1) - \frac{e^2}{r}\right] u_{El}(r) = E u_{El}(r), \quad (209)$$

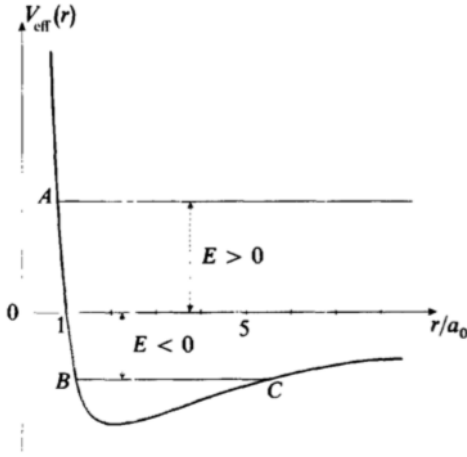
buscaremos **soluciones regulares que cumplan $u_{El}(0) = 0$ porque nunca vamos a tener probabilidad de que el electrón caiga sobre el núcleo** que es el protón y como el potencial efectivo tendrá un mínimo y va a cero en el infinito tendremos estados ligados de energía discreta para $E < 0$ y estados en el continuo que no serán ligados con $E > 0$.

Podemos escribir a (209) en forma adimensional haciendo un cambio de variables $\rho = r/a_0, a_0 = \hbar^2/\mu e^2$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{\rho^2}l(l+1) + 2\frac{e^2}{\rho} \right] u_{El}(\rho) = \lambda^2 u_{El}(\rho), \quad (210)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{-E}{E_i}}, \quad E_i = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_0},$$

donde como veremos E_i es la energía de ionización.



Antes hablamos del comportamiento en el origen, ahora veamos que pasa a grandes distancias que depende en forma particular de cada potencial. Si hacemos $\rho \rightarrow \infty$ la ecuación se reduce a

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} \right] u_{El}(\rho) \approx \lambda^2 u_{El}(\rho),$$

donde si $E < 0 \Rightarrow \lambda > 0, \in \mathbb{R}$ y tenemos una solución asintótica

$$u_{El} \sim e^{-\lambda\rho}$$

y guiados por esto podemos proponer que para cualquier ρ la solución es

$$u_{El}(\rho) = P_{El}(\rho)e^{-\lambda\rho},$$

y si ahora la reemplazamos en la ecuación completa (210) tendremos para P (omitamos El por un momento) la ecuación

$$P'' - 2\lambda P' + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}l(l+1)\right)P = 0,$$

con la condición de que como mencionamos antes $P(0) = 0$. Esta es una ecuación del tipo Laguerre y su solución se busca proponiendo un desarrollo en serie

$$P(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q,$$

si tomamos las derivadas obtendremos

$$P' = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)c_q \rho^{q+s-1}$$

$$P'' = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1)c_q \rho^{q+s-2}$$

que reemplazados en la ecuación para P vemos que de P'' y $-\frac{1}{\rho^2}l(l+1)P$ se obtiene un coeficiente de ρ^{q+s-2} que es

$[(q+s)(q+s-1) - l(l+1)]c_q$ y que no está en $-2\lambda P' + \frac{2}{\rho}P$ que tiene ρ^{q+s-1} , en particular para $q = 0$ tendremos

$$[-l(l+1) + s(s-1)]c_0 = 0$$

donde vamos a pedir que $c_0 \neq 0$. Existen dos soluciones

$$s = l+1, s = -l,$$

pero con la segunda podríamos tener una solución no regular en el origen con los cual adoptamos la primera.

Ahora haciendo el cambio $q' = q - 1$ en $-2\lambda P' + \frac{2}{\rho}P$ y comenzando desde $q = 1$ tenemos un coeficiente general de orden $\rho^{q+(s=l+1)-2}$, que anulándolo por ser cada potencia una función linealmente independiente se obtiene una relación de recurrencia entre un coeficiente y su anterior

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

$$c_q = \frac{2[(q+l)\lambda - 1]}{q(q+2l+1)}c_{q-1}, q \geq 1.$$

Notemos que si $q \gg 1$ $c_q/c_{q-1} \sim 2\frac{\lambda}{q}$ es la relación entre coeficientes del desarrollo en serie de $e^{2\lambda\rho}$ entonces $P(\rho)$ sería divergente en el infinito y no podríamos tener un estado ligado. Para que esto no ocurra la serie se debe cortar. Si queremos que la serie se corte en algún momento para ver si se transforma en un polinomio uno pide que el coeficiente se anule a partir de $q = k$ y para un l

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

esto cuantifica a la energía teniendo

$$\lambda = \frac{1}{k+l} \Rightarrow E_{kl} = -\lambda^2 E_i = \frac{-E_i}{(k+l)^2},$$

si $k+l \rightarrow \infty E_{kl} \rightarrow 0^-$, el valor más negativo que puede tomar E_{kl} es $-E_i$ y por esto $|E_i = -13.6eV| \ll m_e c^2$ (Comprobamos como válida la aproximación no relativista) es la energía que hay que entregar para cruzar el cero de energías y por esto se llama de ligadura.

Finalmente reemplazando el valor de λ en c_q y relacionando con c_0 , reemplazando en $P(\rho)$ y metiendo la parte angular podemos obtener

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \left(\rho^l e^{-\frac{\rho}{k+l}} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \rho^q \right) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ c_q &= (-1)^q \frac{k-1}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} c_0 \\ E_{kl} &= \frac{-E_i}{(k+l)^2}. \end{aligned}$$

Donde para un l fijo hay infinitos niveles de energía para $k = 1, 2, 3, \dots$.

Si bien existe una degeneración $2l+1$ debido a m como ya se mencionó, **podría suceder accidentalmente** (degeneración accidental que se debe a la dependencia $\frac{1}{r}$ del potencial Coulombiano) que $k+l = k'+l'$, si definimos $n = k+l$ la energía se escribe como ($l = n - k, k > 1$)

$$E_n = -\frac{E_i}{n^2}, n = 1, 2, 3, \dots, l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (211)$$

para una dado nivel E_n se puede calcular la degeneración

$$d(E_n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

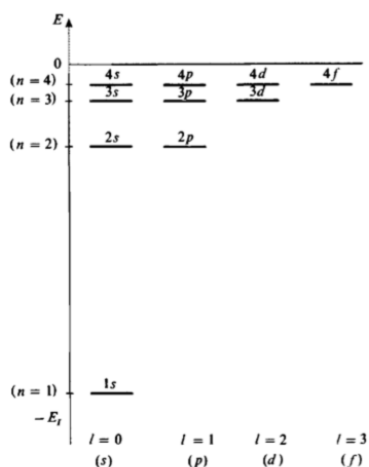
Resumiendo la solución a nuestro problema es

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = r^l e^{-\frac{r}{na_0}} \underbrace{L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)}_{\text{Pol.Laguerre}} \underbrace{P_{lm}(\cos\theta)}_{\text{Pol.Legendre}} e^{im\phi} \quad (212)$$

Es importante notar que se llama superficie nodal a los puntos donde $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = 0$. Existen n superficies nodales provenientes de los ceros de $r^l, l \neq 0$, los $l-m$ valores de θ obtenidos de $P_{lm}(\cos\theta) = 0$, los ceros de

$(Re, Im) e^{im\phi}$ y los $n - l - 1$ ceros de $L_{n-l-1}^{2l+1}(r)$. Solamente el estado fundamental que corresponde a $l = 0$ tendrá valores diferentes de cero de la función de onda cerca del origen.

Veamos ahora un resumen de los resultados obtenidos en gráficos

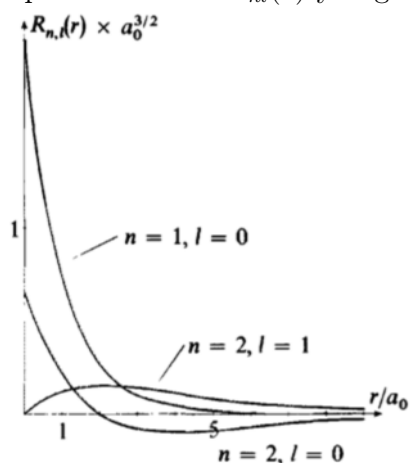


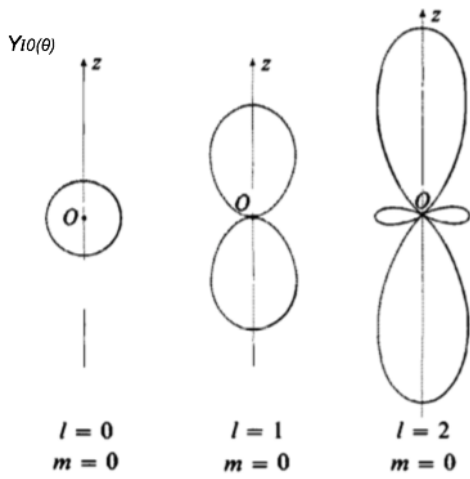
Podemos ver la degeneración accidental y además cada nivel individual tendrá una $2l + 1$.

Algunas funciones de onda

1s	$\psi_{n=1, l=0, m=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
2s	$\psi_{n=2, l=0, m=0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2p	$\psi_{n=2, l=1, m=1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\phi}$
	$\psi_{n=2, l=1, m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
	$\psi_{n=2, l=1, m=-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\phi}$

Algunas partes radiales $R_{nl}(r)$ y angulares $Y_{lm}(\theta, \phi)$





Finalmente notemos que la densidad de probabilidad de encontrar al electrón entre $r, r + dr$ será para el caso $l = n - 1$ que corresponden a órbitas circulares

$$r^2 |R_{nl=n-1}|^2 = \left(\frac{r}{a_0}\right)^{2n} e^{-2r/na_0},$$

cuyo máximo es $r_n = n^2 a_0$ que son los radios de Bohr correspondientes a E_n .