Física Teórica 2 - Guía 7: Atomo de Hidrógeno

Vladimir Daniel Rodríguez Chariarse

1 de junio de 2022

1. Átomo de Hidrógeno usando operadores de subida y bajada

Partimos de la expresión demostrada al final del apunte de la Teórica para el operador de energía cinética de una partícula de masa m:

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}}{2m} = \frac{1}{2mr^2}\left((\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})^2 - i\hbar\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}\right) + \frac{L^2}{2mr^2}$$

Definimos ahora un operador p_r tal que cumple:

1. p_r es hermítico.
2. $[r, p_r] = i\hbar$
3. $T = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2}$

dejamos a les alumnes verificar que:

$$\boxed{p_r = \frac{1}{r}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p} - i\hbar)}$$

cumple las tres condiciones y que en la representación de posición:

$$\langle\boldsymbol{r}|\, p_r\, |\psi\rangle = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\psi(\boldsymbol{r}) = -i\hbar\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right)\psi(\boldsymbol{r})$$

Consideremos ahora el Hamiltoniano de un átomo Hydrogenoide con carga nuclear Ze (si $Z = 1$ es Hidrógeno),

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

donde se usan las unidades Gausianas, m es la masa del electrón (podría usarse la masa reducida del electrón-núcleo, muy cercana a m) y e es la carga del electrón.

Dado que $\{H, L^2, L_z\}$ forman un CCOC, los autoestados de este Hamiltonianos son

$$|E,\ell,m\rangle = \underbrace{|E,\ell\rangle}_{radial}\underbrace{|\ell,m\rangle}_{\text{angular}}$$

como

$$L^2\,|\ell,m\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)\,|\ell,m\rangle$$

$$H\,|E,\ell,m\rangle = E\,|E,\ell\rangle\,|\ell,m\rangle$$

obtenemos para la parte radial:

$$H_\ell\,|E,\ell\rangle = E\,|E,\ell\rangle \qquad \text{donde} \qquad \begin{aligned} H_\ell &= \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \\ &= \frac{\hbar^2}{ma_0^2}\left(\frac{p_r^2a_0^2}{2\hbar^2} + \frac{\ell(\ell+1)a_0^2}{2r^2} - \frac{Za_0}{r}\right)\end{aligned}$$

y se introdujeron unidades de energía $\frac{\hbar^2}{ma_0^2}$ (del potencial centrífugo) y de longitud tal que $\frac{\hbar^2}{ma_0^2} = \frac{e^2}{a_0^2}$ (igualando unidades del potencial centrífugo y Coulombiano), por lo que $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$, denominado radio de Bohr ($a_0 \sim 0,53\times10^{-10}$m). Para factorizar H_ℓ, proponemos:

$$H_\ell = \frac{\hbar^2}{ma_0^2}\left(A_\ell^\dagger A_\ell + c_\ell\right)$$

donde:

$$\begin{aligned} A_\ell &= \frac{a_0}{\sqrt{2}}\left(\frac{p_r}{\hbar} + i\frac{\alpha_\ell}{r} - i\beta_\ell\right) \\ A_\ell^\dagger &= \frac{a_0}{\sqrt{2}}\left(\frac{p_r}{\hbar} - i\frac{\alpha_\ell}{r} + i\beta_\ell\right)\end{aligned}$$

siendo α_ℓ y β_ℓ y c_ℓ reales a determinar. Calculemos $A_\ell^\dagger A_\ell$:

$$\begin{aligned} A_\ell^\dagger A_\ell &= \frac{a_0^2}{2}(\frac{p_r^2}{\hbar^2} + i\frac{\alpha_\ell p_r}{\hbar}\frac{1}{r} - i\beta_\ell\frac{p_r}{\hbar} - i\frac{\alpha_\ell}{\hbar}\frac{1}{r}p_r + \\ &+ \frac{\alpha_\ell^2}{r^2} - \frac{\alpha_\ell\beta_\ell}{r} + i\beta_\ell\frac{p_r}{\hbar} - \frac{\alpha_\ell\beta_\ell}{r} + \beta_\ell^2) \\ &= \frac{a_0^2}{2}\left(\frac{p_r^2}{\hbar^2} + i\frac{\alpha_\ell}{\hbar}[p_r, \frac{1}{r}] + \frac{\alpha_\ell^2}{r^2} - \frac{2\alpha_\ell\beta_\ell}{r} + \beta_\ell^2\right)\end{aligned}$$

pero $[p_r, \frac{1}{r}] = -\frac{1}{r^2}[p_r, r] = \frac{i\hbar}{r^2}$ por lo que

$$A_\ell^\dagger A_\ell = \frac{a_0^2}{2}\left(\frac{p_r^2}{\hbar^2} + \frac{\alpha_\ell(\alpha_\ell-1)}{r^2} - \frac{2\alpha_\ell\beta_\ell}{r} + \beta_\ell^2\right)$$

comparando ambas expresiones de H_ℓ se debe verificar: $\alpha_\ell(\alpha_\ell - 1) = \ell(\ell+1)$ y $\alpha_\ell\beta_\ell = 1$, obteniendo como solución positiva (la otra solución no aporta nada nuevo):

$$\alpha_\ell = \ell + 1 \qquad\qquad \beta_\ell = \frac{Z}{a_0(\ell+1)}$$

Por lo que:

$$H_\ell = \frac{\hbar^2}{ma_0^2}\left(A_\ell^\dagger A_\ell - \frac{Z^2}{2(\ell+1)^2}\right) \qquad \Longrightarrow \qquad A_\ell^\dagger A_\ell = \frac{m}{\hbar^2}H_\ell + \frac{Z^2}{2(\ell+1)^2}$$

Para calcular $A_\ell A_\ell^\dagger$ sólo se necesita cambiar el signo del conmutador, por lo que se obtiene $\frac{\alpha_\ell(\alpha_\ell+1)}{r^2} = \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{r^2}$ lo que equivale a hacer $H_\ell \to H_{\ell+1}$ (la definición de α_ℓ y β_ℓ se mantiene), con lo cual:

$$H_{\ell+1} = \frac{\hbar^2}{ma_0^2}\left(A_\ell A_\ell^\dagger - \frac{Z^2}{2(\ell+1)^2}\right) \qquad \Longrightarrow \qquad A_\ell A_\ell^\dagger = \frac{m}{\hbar^2}H_{\ell+1} + \frac{Z^2}{2(\ell+1)^2}$$

Multiplicando por A_ℓ por izquierda y por A_ℓ por derecha obtenemos:

$$A_\ell H_\ell = H_{\ell+1}A_\ell$$

Veamos que A_ℓ es un operador escalera. Sea $H_l\,|E,\ell\rangle = E\,|E,\ell\rangle$ ¿qué estado es $A\,|E,\ell\rangle$? Apliquemos la ecuación anterior sobre $|E,\ell\rangle$:

$$\begin{aligned} A_\ell H_\ell\,|E,\ell\rangle &= H_{\ell+1}A_\ell\,|E,\ell\rangle \\ EA_\ell\,|E,\ell\rangle &= H_{\ell+1}A_\ell\,|E,\ell\rangle \end{aligned}$$

Por consiguiente $A\,|E,\ell\rangle$ es autoestado de $H_{\ell+1}$ con el mismo autovalor E (la energía no cambia). Interpretamos que la acción de A_ℓ transfiere energía de rotación en detrimento de la energía radial del electrón. Se puede repetir el proceso aplicando $A_{\ell+1}$ (pues ahora el estado es $|E,\ell+1\rangle$) y así sucesivamente hasta obtener una órbita circula (de máximo momento angular o energía de rotación).

1.1. Niveles de energía

Claramente el proceso anterior no puede continuar indefinidamente pues la energía está fija. Sea $\ell_{max}(E)$ el valor máximo admisible dada una energía E, entonces:

$$A_{\ell_{max}(E)}\,|E,\ell_{max}(E)\rangle = 0$$

pues no hay un $|E,\ell_{max}(E)+1\rangle$.

Tomando el módulo de esta ecuación:

$$\begin{aligned} \langle E,\ell_{max}(E)|\,A^\dagger_{\ell_{max}(E)}A_{\ell_{max}(E)}\,|E,\ell_{max}(E)\rangle &= 0 \\ \frac{ma_0^2}{\hbar^2}E + \frac{Z^2}{2(\ell_{max}(E)+1)^2} &= 0 \end{aligned}$$

por lo que la energía es

$$E = -\frac{Z^2\hbar^2}{2ma_0^2n^2} = -\frac{Z^2e^2}{2a_0n^2} = -\frac{me^4Z^2}{2n^2} = -\frac{Z^2}{n^2}Ry$$

donde se introdujo el número cuántico principal n

$$n = \ell_{max} + 1$$

y la unidad de energía Rydberg ($1Ry \sim 13,6\text{eV}$). Esta fórmula permite explicar las frecuencias de las líneas de emisión del Hidrógeno observadas (transiciones de niveles $n' \to n$),

$$\underbrace{h\nu}_{n'\to n} = E_{n'} - E_n = (\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})Ry$$

1.2. Funciones de Onda

Los autoestados se caracterizan por los tres números cuánticos $|n\ell m\rangle$. Como $\ell = 0, 1, ..n-1$ y $-\ell \leq m \leq \ell$, se puede verificar que la degeneración de estos autoestados (sin contar el spin) es n^2. En representación de posición ($\mathcal{R}_{n,\ell}(r)\,\langle r|n\ell m\rangle$). Calculemos el estado circular $\mathcal{R}_{n,n-1}(r)$ ($\ell = \ell_{max} = n-1$), como es usual partimos de:

$$A_{n-1}\,|n, n-1\rangle = 0$$

$$\frac{a_0}{\sqrt{2}}\left[-i\hbar(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}) + i\frac{n}{r} - i\frac{Z}{a_0 n}\right]\mathcal{R}_{n,n-1}(r) = 0$$

cuya solución es en general:

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{n,n-1}(r) &= C_n e^{\int^r dr'\left(-\frac{n-1}{r}+\frac{Z}{na_0}\right)} \\ &= C_n r^{n-1} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{(2n)!}}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{n-1} e^{-\frac{Zr}{na_0}}\end{aligned}$$

La función de onda completa en representación de posición es:

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = \mathcal{R}_{nl}(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

La constante de normalización se calculó usando la normalización del estado.

1.3. Operador de bajada

Podemos hacer el transpuesto conjugado de la relación $A_\ell H_\ell = H_{\ell+1}A_\ell$ y la aplicamos sobre el estado $|E, \ell+1\rangle$

$$\begin{aligned}H_\ell A_\ell^\dagger\,|E, \ell+1\rangle &= A_\ell^\dagger H_{\ell+1}\,|E, \ell+1\rangle \\ &= EA_\ell^\dagger\,|E, \ell+1\rangle\end{aligned}$$

de donde concluimos que $A_\ell^\dagger |E, \ell+1\rangle$ es autoestado de H_ℓ a menos de una constante de normalización. De este modo podemos ir bajando los valores de momento angular, a partir de la función de onda radial de máximo momento angular, simplemente usando operadores diferenciales en forma sucesiva.