

Física Teórica 2 - Guía 7: Atomo de Hidrógeno

Vladimir Daniel Rodríguez Chariarse

27 de mayo de 2024

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 :

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

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 los alumnos verificar que:

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

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

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

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 Gaussianas, 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

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

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:

$$H_\ell |E, \ell\rangle = E |E, \ell\rangle \quad \text{donde} \quad H_\ell = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

$$= \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \left(\frac{p_r^2 a_0^2}{2\hbar^2} + \frac{\ell(\ell + 1)a_0^2}{2r^2} - \frac{Za_0}{r} \right)$$

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

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

donde:

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

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

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

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

$$\left. + \frac{\alpha_\ell^2}{r^2} - \frac{\alpha_\ell \beta_\ell}{r} + i \beta_\ell \frac{p_r}{\hbar} - \frac{\alpha_\ell \beta_\ell}{r} + \beta_\ell^2 \right)$$

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

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):

$$\alpha_\ell = \ell + 1 \quad \beta_\ell = \frac{Z}{a_0(\ell + 1)} \quad c_\ell = -a_0^2\beta_\ell^2 = -\frac{Z^2}{2(\ell + 1)^2}$$

Por lo que:

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

Para calcular $A_\ell A_\ell^\dagger$ sólo se necesita cambiar el signo del conmutador $[p_r, \frac{1}{r}]$, por lo que la parte que va como $1/r^2$ pasa a ser $\frac{\alpha_\ell(\alpha_\ell+1)}{r^2} = \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{r^2}$ lo que equivale a hacer $H_\ell \rightarrow H_{\ell+1}$ (la definición de α_ℓ y β_ℓ se mantiene), con lo cual:

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

Multiplicando a H_ℓ por A_ℓ por izquierda y a $H_{\ell+1}$ por A_ℓ por derecha obtenemos la igualdad:

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

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

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

Por consiguiente $A |E, \ell\rangle$ es autoestado de $H_{\ell+1}$ con el mismo autovalor E (la energía no cambia) y con momento angular $\ell + 1$. 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 circular (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:

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

por lo que la energía es

$$E = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2ma_0^2 n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{me^4 Z^2}{2n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} Ry$$

donde se introdujo el número cuántico principal n

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

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

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

1.2. Funciones de Onda

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

$$\begin{aligned} A_{n-1} |n, n-1\rangle &= 0 \\ \frac{a_0}{\sqrt{2}} \left[-i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) + i \frac{n}{r} - i \frac{Z}{a_0 n} \right] \mathcal{R}_{n,n-1}(r) &= 0 \end{aligned}$$

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 constante de normalización se calculó pidiendo la normalización del estado. La función de onda completa en representación de posición es:

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

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 $|E, \ell + 1\rangle$

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

de donde concluimos que $A_\ell^\dagger |E, \ell + 1\rangle = C_{n,\ell} |E, \ell\rangle$ es autoestado de H_ℓ . La constante de normalización, se obtiene si consideraremos normalizados $|E, \ell + 1\rangle$ y $|E, \ell\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle E, \ell + 1 | A_\ell A_\ell^\dagger |E, \ell + 1\rangle &= C_{n,\ell}^2 \langle E, \ell | E, \ell\rangle \\ \frac{m a_0^2}{\hbar^2} E + \frac{Z^2}{2(\ell + 1)^2} &= C_{n,\ell}^2 \\ -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{Z^2}{2(\ell + 1)^2} &= C_{n,\ell}^2 \end{aligned}$$

Por lo que en la representación de posición:

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

donde se sacó una fase común i , para que las funciones radiales sean reales. 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.

Un buen ejercicio sería usar esta expresión para hallar por ejemplo el estado radial $2s$, $\mathcal{R}_{2,0}(r)$. Recordemos que los momentos angulares $\ell = 0$ son denominados en espectroscopía como estados s (*sharp*); $\ell = 1$ estados p (*principal*); $\ell = 2$, estados d (*diffuse*); $\ell = 3$, estados f (*fundamental*) y continua el abecedario a partir de aquí.