Capítulo 7. Algunos problemas tridimensionales

7. Algunos problemas tridimensionales

7.1. La generalización de algunos problemas unidimensionales

7.1.1. La partícula encerrada

Para el confinamiento en un paralelepípedo con un vértice en el origen, el potencial se puede escribir como

$$V(\mathbf{r})=\begin{cases}0 & , \ \text{dentro del recipiente}\left(0\le x\le L_x,\quad 0\le y\le L_y,\quad 0\le z\le L_z\right)\\ \infty & , \ \text{fuera del recipiente}\end{cases}. \tag{7.1}$$

En este caso, la función de onda debe ser cero en las paredes y fuera del recipiente. Dentro del paralelepípedo, el hamiltoniano es separable,

$$\hat{H}=\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=\hat{h}_x+\hat{h}_y+\hat{h}_z\,, \tag{7.2}$$

entonces las funciones propias tienen la forma

$$u(\mathbf{r})=U_{n_x}(x)U_{n_y}(y)U_{n_z}(z)\,,\qquad E=\varepsilon_{n_x}+\varepsilon_{n_y}+\varepsilon_{n_z}\,, \tag{7.3}$$

en donde las funciones de una variable U_i son solución de un problema de valores propios unidimensional:

$$\hat{h}_i U_{n_i}=\varepsilon_{n_i}U_{n_i}\,,\qquad \hat{h}_i\equiv-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr_i^2}\,,$$

$$U_{n_i}=\sqrt{\frac{1}{L_i}}\sin\left(n_i\frac{\pi r_i}{L_i}\right),\qquad \varepsilon_{n_i}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu L_i^2}n_i^2\,,\qquad n_i=1,2,\ldots \tag{7.4}$$

$$u_{n_x,n_y,n_z}(\mathbf{r})=\left|n_x n_y n_z\right\rangle=\left|\mathbf{n}\right\rangle,\qquad E_{\mathbf{n}}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu}\left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2+\left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2+\left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2\right].$$

7.1.2. El oscilador armónico

De igual forma, para el oscilador armónico isotrópico tridimensional,

$$V(\mathbf{r}) = \tfrac{1}{2}kr^2 = \tfrac{1}{2}k\left(x^2 + y^2 + z^2\right). \tag{7.5}$$

Este hamiltoniano también es separable, por lo tanto, sus soluciones se pueden escribir en términos de las soluciónes del problema unidimensional:

$$\hat{H} = \hat{h}_x + \hat{h}_y + \hat{h}_z, \qquad \hat{h}_i \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{2}kr_i^2,$$

$$u(\mathbf{r}) = U_{n_x}(x)U_{n_y}(y)U_{n_z}(z), \qquad E = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z},$$

$$\hat{h}_i U_{n_i} = \varepsilon_{n_i} U_{n_i}, \qquad \varepsilon_{n_i} = \hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right), \qquad n_i = 0,1,2,\ldots \tag{7.6}$$

$$u_{n_i} = N_{n_i} e^{\frac{1}{2}(\alpha r_i)^2} H_{n_i}(\alpha r_i), \qquad \alpha^2 = m\omega/\hbar$$

Usando coordenadas polares, el potencial es central, $V(\mathbf{r}) = \tfrac{1}{2}kr^2$; por lo tanto, la degeneración debe estar relacionada con el momento angular,

$$E_{000} = \frac{3}{2}\hbar\omega, \quad l = 0, \qquad E_{100} = E_{010} = E_{001} = \frac{5}{2}\hbar\omega, \qquad l = 1,$$

$$E_{200} = E_{020} = E_{002} = E_{110} = E_{101} = E_{011} = \frac{7}{2}\hbar\omega, \qquad l = 0,2, \qquad \ldots \tag{7.7}$$

7.2. Los potenciales centrales

Cuando el potencial sólo depende de la variable radial, la función de onda es separable (Sección 6.6),

$$u_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{7.8}$$

en donde la función radial satisface la ecuación diferencial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{nl}}{dr}\right) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}R_{nl} + V(r)R_{nl} = E_{nl}R_{nl}. \tag{7.9}$$

Adicionalmente, el hamiltoniano conmuta con los operadores de momento angular, por lo que las funciones propias del hamiltoniano, u_{nlm}, también pueden ser funciones propias de los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_3$. La ecuación diferencial (7.9) se puede transformar en una equivalente mediante el cambio de variable, $R_{nl} = r^A f$, así,

$$R'_{nl} = Ar^{A-1} f + r^A f' , \qquad r^2 R'_{nl} = Ar^{A+1} f + r^{A+2} f' ,$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 R'_{nl}\right) = r^{A+2} f'' + \left(2A+2\right) r^{A+1} f' + A\left(A+1\right) r^A f ,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{ f'' + 2\frac{A+1}{r} f' + A\frac{A+1}{r^2} f \right\} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l\left(l+1\right)}{r^2} f + V\left(r\right) f = E_{nl} f . \qquad (7.10)$$

(a) Para $A = -1$ **,**

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} f'' + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l\left(l+1\right)}{r^2} f + V\left(r\right) f = E_{nl} f , \qquad R_{nl} = \frac{f}{r} , \qquad (7.11)$$

y esta ecuación es equivalente a la de un problema unidimensional con un potencial efectivo $V_{eff} = V\left(r\right) + \frac{\hbar^2 l\left(l+1\right)}{2\mu r^2}$, en donde el últimos término es el potencial centrífugo. En este caso, para cada valor de l hay un conjunto de funciones propias que son ortogonales en la semirrecta real, $\left[0,\infty\right)$.

(b) Si $A = l$ **,**

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(f'' + 2\frac{\left(l+1\right)}{r} f' \right) + V\left(r\right) f = E_{nl} f , \qquad R_{nl} = r^l f . \qquad (7.12)$$

En este caso, desaparece el término con r^{-2} de la ecuación diferencial.

(c) Cuando $A = -\frac{1}{2}$ **,**

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(f'' + \frac{1}{r} f' - \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2} f \right) + V\left(r\right) f = E_{nl} f , \qquad R_{nl} = \frac{f}{\sqrt{r}} . \qquad (7.13)$$

Para esta transformación, el término dependiente de l aparece como un cuadrado perfecto.

7.3. El átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno está formado por dos partículas de masa muy diferente, un protón y un electrón. En general, los átomos hidrogenoides son átomos o iones con un electrón. En este tipo de sistemas, la masa del núcleo es muy grande, comparada con la del electrón, $m_{nucl} \geq m_p \approx 2000 m_e$. Así, al hacer la reducción del problema de dos cuerpos (Sección 6.3), la masa reducida resulta muy parecida a la masa del electrón,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{nucl}} \leq \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}, \qquad \frac{m_e}{\mu} - 1 = \frac{m_e}{m_{nucl}} \leq \frac{m_e}{m_p} \approx 0.0005, \qquad \mu \approx m_e. \tag{7.14}$$

Dado que el potencial es central,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{Zq^2}{r}, \qquad q^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \tag{7.15}$$

el problema es separable,

$$u_{\lambda lm}(\mathbf{r}) = R_{\lambda l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{7.16}$$

y la ecuación radial toma la forma

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR_{\lambda l}}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{\lambda l} + \frac{2\mu Z q^2}{\hbar^2 r} R_{\lambda l} = -\frac{2\mu E_{\lambda l}}{\hbar^2} R_{\lambda l}. \tag{7.17}$$

En este texto, sólo se considera en caso con $E < 0$. Para eliminar constantes se usa el cambio de escala $\rho \equiv \alpha r$, entonces

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2 \mathbf{R}'\right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\mathbf{R} + \frac{2\mu Z q^2}{\alpha \hbar^2}\frac{\mathbf{R}}{\rho} = -\frac{2\mu E_{\lambda l}}{\alpha^2 \hbar^2}\mathbf{R}, \tag{7.18}$$

y el valor de α se elige de tal forma que

$$\frac{1}{4} \equiv \frac{2\mu}{\hbar^2 \alpha^2}\left(-E_{\lambda l}\right). \tag{7.19}$$

Así, la ecuación radial queda como

$$\mathbf{R}'' + \frac{2}{\rho}\mathbf{R}' - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\mathbf{R} + \frac{\lambda}{\rho}\mathbf{R} - \frac{1}{4}\mathbf{R} = 0, \tag{7.20}$$

en donde

$$\lambda \equiv \frac{2\mu Z q^2}{\alpha \hbar^2} = \frac{Z q^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{-2E_{\lambda l}}} \,. \tag{7.21}$$

Al desarrollar en series se obtiene una relación recursiva de tres términos. Para transformarla, se analiza primero el comportamiento asintótico. Cuando $\rho \to \infty$,

$$\mathbf{R}'' - \frac{1}{4}\mathbf{R} \sim 0 \,, \qquad\qquad \mathbf{R} \sim e^{-\rho/2} \,. \tag{7.22}$$

Así, se propone el cambio de variable $\mathbf{R}(\rho) = e^{-\rho/2} P(\rho)$, en donde la función P satisface una ecuación diferencial que produce una relación de recurrencia de dos términos,

$$\rho^2 P'' + 2\rho P' - l(l+1)P - \rho^2 P' + \rho(\lambda - 1)P = 0 \,. \tag{7.23}$$

Al resolver en series, usando el método de Frobenius, $P = \rho^s \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$, se tiene que

$s = l, -(l+1)$ y

$$R(r) = \mathbf{R}(\alpha r) = e^{-\alpha r/2} P(\alpha r) = e^{-\alpha r/2} (\alpha r)^s \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n \,. \tag{7.24}$$

Dado que $l = 0,1,2,\ldots$, la función R es finita en el origen sólo cuando $s = l$, mientras que para $s = -(l+1)$, R diverge en el origen. Por lo tanto, sólo se considera la solución con $s = l$. Así, la relación de recurrencia de la función P, queda en la forma

$$a_{k+1} = a_k \frac{l - \lambda + k + 1}{(k+1)(k+2l+2)} \,, \tag{7.25}$$

por lo tanto, $R \equiv e^{-\rho/2} \rho^l \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$.

Para analizar su comportamiento lejos del origen, $\rho \to \infty$, se analiza la relación de recurrencia de una función exponencial, $e^{\beta\rho} = \sum_{m=0}^{\infty} D_m \rho^m$, con $D_m = \frac{\beta^m}{m!}$, entonces

$$\frac{D_{m+1}}{D_m} = \frac{\beta}{m+1} \sim \frac{\beta}{m}. \tag{7.26}$$

Comparando con la relación de recurrencia de P, ecuación (7.25),

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \sim \frac{k}{k^2} = \frac{1}{k}, \tag{7.27}$$

se observa que $\beta = 1$; entonces $\sum_k a_k \rho^k \sim e^{\rho}$, y $R \sim e^{\rho/2}\rho^l \to \infty$. Para que R sea integrable, la suma debe ser finita. Por lo tanto, debe existir una $M \geq 0$ tal que $a_M \neq 0$, pero con $a_{M+1} = 0$. Así,

$$a_{M+1} = a_M \frac{l - \lambda + M + 1}{(M+1)(M+2l+2)} = 0, \tag{7.28}$$

o bien, $\lambda = M + l + 1$ es un entero. Sea $n \equiv \lambda \geq l + 1 \geq 1$, entonces $n = 1, 2, \ldots$. Además,

$$M = \lambda - l - 1 = n - l - 1, \tag{7.29}$$

entonces, $P(\rho)$ es un polinomio de grado $n - l - 1 + l = n - 1$. Adicionalmente, la energía sólo depende de n,

$$E_{nl} = -\frac{Z^2 q^4}{\hbar^2}\frac{\mu}{2n^2} = E_n, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{7.30}$$

como $n \geq l + 1$, entonces l debe cumplir la condición $0 \leq l \leq n - 1$. Finalmente,

$$\alpha_n = \frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu \frac{Z^2 q^4}{\hbar^2}\frac{\mu}{2n^2}} = \frac{2q^2 \mu Z}{\hbar^2 n} = \frac{2Z}{n a_0'}, \qquad a_0' \equiv \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\hbar^2}{\mu q^2},$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}\frac{\hbar^4}{\mu^2 a_0'^2}\frac{\mu}{\hbar^2} = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2\mu a_0'^2 n^2} = -\frac{Z^2 q^2}{2 a_0' n^2}, \tag{7.31}$$

$$R_{nl}(r) = e^{-\alpha_n r/2}(\alpha_n r)^l \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k (\alpha_n r)^k.$$

Para obtener las propiedades de los polinomios, considere el cambio de variable $P=\rho^l L(\rho)$, en donde los polinomios L deben satisfacer la ecuación diferencial

$$\rho L''+\left(2(l+1)-\rho\right)L'+\left(n-l-1\right)L=0. \tag{7.32}$$

Estas funciones están relacionadas con los polinomios de Laguerre que provienen de la función generadora

$$u(\rho,x)\equiv\frac{1}{1-x}\exp\left(-\frac{\rho x}{1-x}\right)\equiv\sum_{k=0}^{\infty}\mathbf{L}_k(\rho)\frac{x^k}{k!}, \tag{7.33}$$

cumplen con las relaciones de recurrencia

$$\mathbf{L}_0=1 \qquad \mathbf{L}_1=(1-\rho)\mathbf{L}_0, \qquad \mathbf{L}_2=(3-\rho)\mathbf{L}_1-\mathbf{L}_0,$$

$$\mathbf{L}_{l+1}=(2l+1-\rho)\mathbf{L}_l-l^2\mathbf{L}_{l-1}; \quad \mathbf{L}_0'=0, \qquad \mathbf{L}_l'=l\mathbf{L}_{l-1}'-l\mathbf{L}_{l-1}, \tag{7.34}$$

y la ecuación diferencial

$$\rho\mathbf{L}_l''+(1-\rho)\mathbf{L}_l'-l\,\mathbf{L}_l=0. \tag{7.35}$$

Ambas ecuaciones son similares, aunque no son iguales. De hecho, los polinomios L son derivadas de los polinomios de Laguerre,

$$\mathbf{L}_k^p(\rho)\equiv\left(\frac{d}{d\rho}\right)^p\mathbf{L}_k(\rho). \tag{7.36}$$

A estas funciones se le denomina polinomios asociados de Laguerre y son solución de la ecuación diferencial

$$\rho{\mathbf{L}_k^p}''+(p+1-\rho){\mathbf{L}_k^p}'+(k-p)\mathbf{L}_k^p=0. \tag{7.37}$$

Adicionalmente, los polinomios asociados de Laguerre provienen de la función generadora

$$u_p(\rho,x)\equiv\left(\frac{\partial}{\partial\rho}\right)^p u(\rho,x)=\sum_{k=p}^{\infty}\mathbf{L}_k^p(\rho)\frac{x^k}{k!}=x^p\sum_{j=0}^{\infty}\mathbf{L}_{j+p}^p(\rho)\frac{x^j}{(j+p)!}. \tag{7.38}$$

Comparando con la ecuación diferencial de L, ecuación (7.32), se tienen que cumplir las condiciones $2l+2=p+1$ y $n-l-1=k-p$. Por lo que $p=2l+1$, $k=n+l$ y

$$L(\rho)=\mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho), \tag{7.39}$$

es decir, L es un polinomio de grado $n-l-1$. Finalmente

$$R_{nl}(r)=N_{nl}e^{-\alpha_n r/2}(\alpha_n r)^l \mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}(\alpha_n r), \tag{7.40}$$

en donde

$$\mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\sum_{k=0}^{n-l-1}\frac{(-1)^{k+1}\rho^k (n+l)!^2}{(k+2l+1)!(n-l-1-k)!k!}. \tag{7.41}$$

7.3.1. La normalización y los valores esperados

Considere la integral

$$\langle nlm|r^R|nlm\rangle=\int_0^\infty |R_{nl}|^2 r^R r^2\,dr=N_{nl}^2\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l}\left(L_{n+l}^{2l+1}\right)^2\rho^{2+R}\,d\rho\frac{1}{\alpha_n^{3+R}}. \tag{7.42}$$

Esta integral está relacionada con la siguiente,

$$\begin{aligned}
I_R&=\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l+2+R}u_{2l+1}(\rho,x)u_{2l+1}(\rho,y)\,d\rho\\
&=\frac{(xy)^{2l+1}}{(1-x)^{2l+2}(1-y)^{2l+2}}\int_0^\infty \rho^{2l+2+R}e^{-\rho-\frac{\rho x}{1-x}-\rho\frac{y}{1-y}}d\rho\\
&=\frac{(xy)^{2l+1}(1-x)^{2l+3+R}(1-y)^{2l+3+R}}{(1-x)^{2l+2}(1-y)^{2l+2}(1-xy)^{2l+3+R}}\int_0^\infty z^{2l+2+R}e^{-z}\,dz\\
&=\frac{(xy)^{2l+1}(1-x)^{R+1}(1-y)^{R+1}}{(1-xy)^{2l+3+R}}(2l+2+R)!\\
&=(xy)^{2l+1}(1-x-y+xy)^{R+1}(2l+2+R)!\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(2l+2+R+k)!(xy)^k}{k!(2l+2+R)!}\\
&=(xy)^{2l+1}\sum_{j,k=0}^{\infty}\frac{x^j y^k}{(j+2l+1)!(k+2l+1)!}\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l+2+R}\mathbf{L}_{j+2l+1}^{2l+1}\mathbf{L}_{k+2l+1}^{2l+1}d\rho
\end{aligned}, \tag{7.43}$$

en donde se toma $z=\rho\left(1+\frac{x}{1-x}+\frac{y}{1-y}\right)=\rho\frac{1+xy}{(1-x)(1-y)}$. Así

$$\begin{aligned}&\left[1-x-y+xy\right]^{R+1}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(2l+2+R+k)!(xy)^k}{k!}=\\&=\sum_{j,k=0}^{\infty}\frac{x^j y^k}{(j+2l+1)!(k+2l+1)!}\int_0^{\infty}e^{-\rho}\rho^{2l+2+R}\mathbf{L}_{j+2l+1}^{2l+1}\mathbf{L}_{k+2l+1}^{2l+1}\,d\rho\end{aligned}. \tag{7.44}$$

Considere el caso con $R=0$,

$$\begin{aligned}&\sum_{j,k=0}^{\infty}\frac{x^j y^k}{(j+2l+1)!(k+2l+1)!}\int_0^{\infty}e^{-\rho}\rho^{2l+2}\mathbf{L}_{j+2l+1}^{2l+1}\mathbf{L}_{k+2l+1}^{2l+1}\,d\rho=\\&=\left[1+xy-x-y\right]\sum_{j=0}^{\infty}\frac{(2l+2+k)!(xy)^k}{k!}\\&=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(2l+2+k)!(xy)^k}{k!}+\sum_{j=1}^{\infty}\frac{(2l+1+j)!(xy)^j}{(j-1)!}-\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(2l+2+k)!(xy)^k}{k!}(x+y)\end{aligned}. \tag{7.45}$$

Igualando los coeficientes de los polinomios, se tiene que

$$k=0\,,\quad \int_o^{\infty}e^{-\rho}\rho^{2l+2}\left(\mathbf{L}_{2l+1}^{2l+1}\right)^2 d\rho=(2l+1)!^2(2l+2)!\,, \tag{7.46}$$

$$k>1\,,\quad \int_0^{\infty}e^{-\rho}\rho^{2l+2}\left(\mathbf{L}_{k+2l+1}^{2l+1}\right)^2 d\rho=\frac{(2l+1+k)!^3}{k!}(k+2l+2+k)=(2l+1+k)!^3\frac{2(l+1+k)}{k!}.$$

Para el caso hidrogenoide, $n+l=k+2l+1$, entonces

$$\int_0^{\infty}e^{-\rho}\rho^{2l+2}\left(\mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}\right)^2 d\rho=(n+l)!^3\frac{2n}{(n-l-1)!}. \tag{7.47}$$

Así,

$$1=\langle nlm|nlm\rangle=N_{nl}^2\left[\frac{(n+l)!}{\alpha_n}\right]^3\frac{2n}{(n-l-1)!},$$

y la constante de normalización tiene la forma

$$N_{nl}=\left[\frac{\alpha_n}{(n+l)!}\right]^{3/2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n}}=\sqrt{\left(\frac{2Z}{a_0'n(n+l)!}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n}}=\frac{2}{n^2}\left(\frac{Z}{a_0'}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3}}. \quad (7.48)$$

Para $R=-1$,

$$\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l+1}\left(\mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}\right)^2 d\rho=\frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!}, \quad (7.49)$$

por tanto,

$$\left\langle nlm\middle|r^{-1}\middle|nlm\right\rangle=\frac{N_{nl}^2}{\alpha_n^2}\frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!}=\frac{2Z}{a_0'n}\cdot\frac{1}{2n}=\frac{Z}{a_0'n^2}, \quad (7.50)$$

y

$$\left\langle V\right\rangle_{nlm}=-Zq^2\left\langle r^{-1}\right\rangle_{nlm}=-\frac{Z^2q^2}{a_0'n^2}=2\left\langle E\right\rangle_{nlm},\left\langle T\right\rangle=\left\langle E\right\rangle-\left\langle V\right\rangle=-\left\langle E\right\rangle=-\frac{1}{2}\left\langle V\right\rangle. \quad (7.51)$$

Este es el teorema virial para un átomo hidrogenoide.

Cuando $R=1$, se obtiene la distancia promedio con respecto al núcleo,

$$\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l+3}\left(\mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}\right)^2 d\rho=2\frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!}\left[3n^2-l(l+1)\right],$$

$$\left\langle nlm\middle|r\middle|nlm\right\rangle=\frac{N_{nl}}{\alpha_n^4}\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l+3}\left(\mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}\right)^2 d\rho=\frac{a_0'}{2Z}\left[3n^2-l(l+1)\right]. \quad (7.52)$$

7.3.2. La degeneración

Dado que los valores propios de la energía son independientes de l y m,

$$\left\langle H\right\rangle_{nlm}=E_n, \quad (7.53)$$

la degeneración crece rápidamente. Dado un valor de n, el número cuántico l toma los valores

$$l=0,1,\ldots,n-1. \quad (7.54)$$

Para cada valor de l, existen $2l+1$ valores de m. Por tanto, el número de estados con energía igual a E_n, $Q(E_n)$, está dado por

$$Q(E_n)=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=2\sum_{l=1}^{n-1}l+n=2\cdot\frac{(n-1)n}{2}+n=n^2, \tag{7.55}$$

mientras que el número de estados con energía menor o igual que E_n, $P(E_n)$, es

$$P(E_n)=\sum_{k=1}^{n}k^2=\frac{2n+1}{6}n(n+1). \tag{7.56}$$

7.3.3. Los orbitales reales

En general, las partes angulares son funciones complejas. Para analizarlas y graficarlas, es muy común combinar los orbitales hidrogenoides para obtener funciones reales. Por ejemplo, para los orbitales 2p,

$$|21m\rangle=R_{21}(r)Y_{1m}(\theta,\varphi), \tag{7.57}$$

con $-1\leq m\leq 1$ y el polinomio de la parte radial es una constante, $L_3^3=-6$. Así, cada orbital tiene la forma

$$|210\rangle=R_{21}(r)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \qquad |211\rangle=R_{21}(r)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$|21-1\rangle=R_{21}(r)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}. \tag{7.58}$$

Por lo tanto, las combinaciones siguientes son funciones reales,

$$|2p_x\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\{|211\rangle+|2-11\rangle\}=R_{21}(r)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi,$$

$$|2p_y\rangle=\frac{i}{\sqrt{2}}\{|2-11\rangle-|211\rangle\}=R_{21}(r)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi, \tag{7.59}$$

$$|2p_z\rangle=|210\rangle.$$

Es importante comentar que estas funciones ya no son funciones propias de los tres operadores que conmutan.

7.3.4. La simetría de los orbitales hidrogenoides

Dado que el potencial es simétrico, las funciones hidrogenoides deben tener paridad. En este sistema tridimensional, la paridad está asociada con el reemplazo del vector $\mathbf{r}=\left(x,y,z\right)$ por $-\mathbf{r}=\left(-x,-y,-z\right)$. Las coordenadas esféricas se transforman de $\left(r,\theta,\phi\right)$ a $\left(r,\pi-\theta,\phi+\pi\right)$.

Con esta transformación, la parte radial no se modifica, pero la parte angular sí. Estos cambios quedan en términos de

$$e^{im\phi}\rightarrow\left(-1\right)^{m}e^{im\phi},\quad \sin\theta\rightarrow\sin\theta,\quad \cos\theta\rightarrow-\cos\theta, \tag{7.60}$$

Por tanto, esta transformación modifica a la parte angular en la forma $\left(-1\right)^{l}Y_{lm}\left(\theta,\phi\right)$. Es decir, la paridad de la parte angular es igual a la paridad de l, por lo que los orbitales s, d, ... son pares, mientras que los p, f, ... son impares.

7.4. Problemas

1. Verifique que la ecuación diferencial de la función radial R_{nl}, ecuación (7.9), se transforma en la ecuación (7.10) con el cambio de variable que se indica en el texto.

2. Demuestre que la ecuación diferencial de la parte radial de un átomo hidrogenoide, ecuación (7.17), se convierte en la ecuación (7.20) con el cambio de variable indicado en el texto. Obtenga las dimensiones de los parámetros α y λ, definidos en las ecuaciones (7.19) y (7.20).

3. Demuestre que (a) la ecuación diferencial (7.20) se transforma en la ecuación (7.23) con el cambio de variable especificado en el texto. (b) La relación de recurrencia de la ecuación (7.25) proviene de la ecuación diferencial (7.23).

4. Verifique que la ecuación (7.32) proviene de la ecuación diferencial (7.23) con el cambio de variable que se indica en el texto.

5. Utilice la función generadora de los polinomios de Laguerre para demostrar:

(a) $L_{k+1}(\rho)-[\rho-2k-1]L_k(\rho)+k^2L_{k-1}(\rho)=0$. (Derive la función generadora con respecto a x.)

(b) $L'_k(\rho)-kL'_{k-1}(\rho)+kL_{k-1}(\rho)=0$. (Derive la función generadora con respecto a ρ.)

(c) $\rho L''_n(\rho)+[1-\rho]L'_n(\rho)+nL_n(\rho)=0$. (Utilice (b) con $k=n+1$, derive (a) con $k=n$, reste las expresiones resultantes y use (b) para eliminar L'_{k-1}, derive nuevamente y elimine L'_{k-1}, con la expresión previa.)

6. Para un electrón en el estado $|321\rangle$, obtenga su energía, encuentre la menor energía que puede absorber (y la longitud de onda correspondiente), calcule la mayor energía que puede emitir (y la longitud de onda asociada).

7. Si un átomo conservara el orden de orbitales hidrogenoide y tiene llenas las capas $n=1,2,\ldots,M$. Calcule el número de estados ocupados.