

Estados estacionarios y niveles de energía del átomo de hidrógeno. Degeneración.

En lugar de utilizar el número entero k se suele definir un nuevo número $n = k + l$, de modo que las posibles energías en función de este nuevo número son:

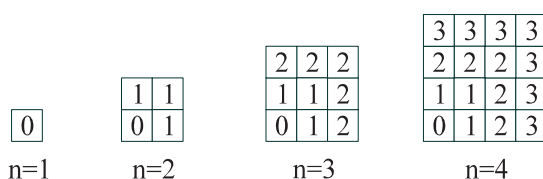
$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Dado un valor de n y l , la función $y(\rho)$ es un polinomio con términos de orden $\rho^{l+1}, \dots, \rho^n$, y dado un valor de n el número l sólo puede tomar los valores $l = 0, 1, \dots, n-1$ (el máximo valor de l se obtiene cuando k toma el mínimo valor, que es $k = 1$). Por tanto, existe una nueva degeneración en los autovalores de la energía, ya que la energía sólo depende del número cuántico n , y para cada valor de n existen varios valores de l que corresponden a la misma energía. Esta degeneración se denomina accidental ya que no proviene de una simetría del operador hamiltoniano.

Vamos a ver cual es la degeneración de cada nivel de energía. Según hemos visto, la energía viene dada por el número entero n . Una vez fijado el valor de n el número l toma los valores $l = 0, 1, \dots, n-1$ y una vez fijado el valor de l el número m toma $2l+1$ valores, que son $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Por tanto, para cada valor de n existen g_n estados donde

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

Podemos realizar esta suma gráficamente tal como se muestra en la siguiente figura. En cada recuadro se ha colocado el valor de l , de modo que hay que colocar $2l+1$ recuadros con dicho número. A partir de la figura está claro que el número total de estados vale $g_n = n^2$ (según veremos cuando introduzcamos el espín el número de estados para cada valor de la energía es el doble, ya que el espín puede tomar dos valores distintos).



Vamos a ver a continuación cómo son las autofunciones. Nos preocuparemos sólo de la función de onda correspondiente al movimiento relativo, ya que la correspondiente al centro de masas es trivial.

Lo primero que tenemos que hacer es reunir toda la información que hemos obtenido en las secciones anteriores. En primer lugar, vimos que se podía separar la dependencia radial de la dependencia angular, de modo que la función de onda para el movimiento relativo se puede escribir como:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

En segundo lugar, expresamos la función $R(r)$ en función de $u(r)$, de modo que:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

A continuación expresamos la función $u(r)$ en función de $y(r)$ de modo que:

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-\beta r} y(r)$$

Y por último, hemos visto que la función $y(r)$ es un polinomio con términos r^{l+1}, \dots, r^n , es decir, que si fijamos valores de n, l, m la función de onda será de la forma:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = r^l e^{-\beta r} Q_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

donde $Q_{n,l}(r)$ es un polinomio de grado $n - l - 1$. Vamos a ver cuanto vale β en función de n :

$$\beta = \sqrt{-2\mu E}/\hbar = \sqrt{2\mu E_0}/n\hbar$$

Si tenemos en cuenta que $2\mu E_0 = \hbar^2/a_0^2$, queda $\beta = 1/na_0$. Por tanto, la función de onda queda de la forma:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = r^l e^{-r/na_0} Q_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Por último, vamos a dar la expresión del polinomio $Q_{n,l}(r)$, para lo cual vamos a definir los polinomios de Laguerre y los polinomios asociados de Laguerre.

Los polinomios de Laguerre se definen como un polinomio de grado p dado por:

$$L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^p)$$

A partir de estos polinomios podemos definir los polinomios asociados de Laguerre como un polinomio de grado p dado por:

$$L_p^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{p+k}(x)$$

En particular $L_p^0(x) = L_p$. Los coeficientes de los polinomios de Laguerre se pueden obtener a partir de las siguientes fórmulas analíticas:

$$L_p^k(x) = \sum_{s=0}^p (-1)^s \frac{[(p+k)!]^2}{(p-s)!(k+s)!s!} x^s$$

En particular $L_0^k(x) = k!$.

La función generatriz de los polinomios asociados de Laguerre viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{e^{xt/(1-t)}}{(1-t)^{k+1}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{t^p}{(p+k)!} L_p^k(x)$$

Por último, los polinomios asociados de Laguerre satisfacen la siguiente condición de ortogonalidad:

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x} x^k L_p^k(x) L_q^k(x) = \frac{[(p+k)!]^3}{p!} \delta_{pq}$$

Pues bien, la función $Q_{n,l}(r)$ es un polinomio asociado de Laguerre. La expresión de los estados estacionarios normalizados del átomo de hidrógeno es la siguiente:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = a_0^{-3/2} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l e^{-r/na_0} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0}\right) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Estos estados estacionarios están en la representación coordenadas y en notación de Dirac los notaremos como $|n, l, m\rangle$ o $|\psi_{nlm}\rangle$. Según hemos visto, el espectro del hamiltoniano es degenerado, de modo que el hamiltoniano no forma un CCOC, del mismo modo los operadores \hat{H} y \hat{L}^2 por sí solos no forman un CCOC. Sin embargo, el conjunto de operadores $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ sí que forma un CCOC. Esto quiere decir que si medimos sucesivamente estas tres magnitudes conoceremos perfectamente el estado del átomo (como veremos más adelante también es necesario medir el espín).

Vamos a dar a continuación las expresiones de los primeros estados estacionarios.

$$\begin{aligned} \psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} & \psi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta \\ \psi_{200} &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} & \psi_{21\pm 1} &= \mp \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \end{aligned}$$

Dada la función normalizada $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ nos podemos preguntar el significado de cada una de las funciones. Si consideramos que la masa del protón es muy grande en comparación con la del electrón, el centro de masas coincide prácticamente con el protón, de modo que la función $\psi(r, \theta, \varphi)$ será aproximadamente la amplitud de probabilidad de encontrar al electrón en un elemento de volumen determinado dentro del átomo de hidrógeno. Con esta consideración, el módulo al cuadrado de la función anterior nos da la densidad de probabilidad de encontrar al electrón, es decir, que

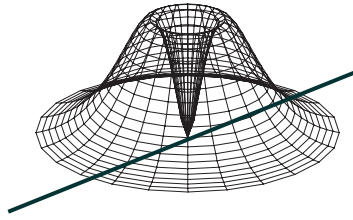
$$|R(r)|^2 |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 dx dy dz$$

es la probabilidad de encontrar al electrón en el elemento de volumen $dx dy dz$ alrededor de la posición dada por r , θ , y φ . El elemento de volumen lo podemos escribir en coordenadas esféricas, de modo que la expresión anterior se puede escribir como:

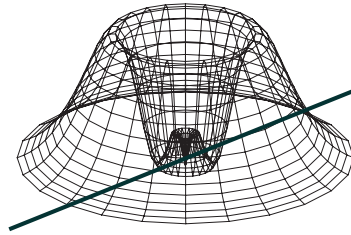
$$|R(r)|^2 |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega$$

donde $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ es el diferencial de ángulo sólido. La expresión anterior se interpreta como sigue. Por un lado la función $|R(r)|^2 r^2 dr$ es la probabilidad de que al medir la distancia del electrón al protón (núcleo) ésta esté comprendida entre r y $r + dr$, de modo que $|R(r)|^2 r^2$ es la densidad de probabilidad de que al medir la distancia r obtengamos un valor determinado. Por otro lado, la función $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$ es la probabilidad de que al medir la posición del electrón ésta esté comprendida en el ángulo sólido $d\Omega$ alrededor de la dirección dada por los valores de θ y φ . Vamos a representar gráficamente la densidad de probabilidad de encontrar al electrón para los primeros estados. En la siguiente figura se ha representado la función $|R_{n,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta, 0)|^2 r^2$ para los primeros estados, o lo que es lo mismo, la función $|\psi_{nlm}(r, \theta, 0)|^2 r^2$. La línea inclinada de las figuras representa el eje z .

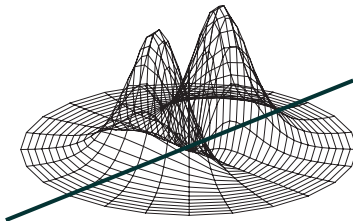
$n=1, l=0, m=0$



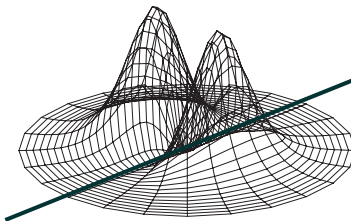
$n=2, l=0, m=0$



$n=2, l=1, m=0$

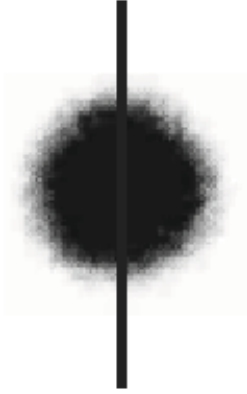


$n=2, l=1, m=\pm 1$

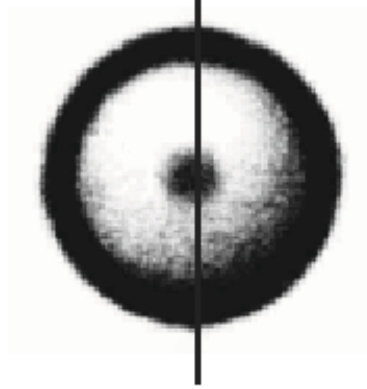


En las siguiente figuras podemos ver una imagen artística de la densidad de probabilidad $|R_{n,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta, 0)|^2 r^2$ de encontrar a la partícula, para los estados anteriores.

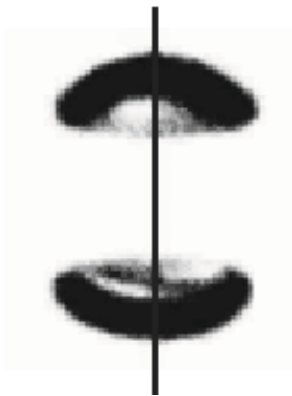
$$n = 1, l = 0, m = 0$$



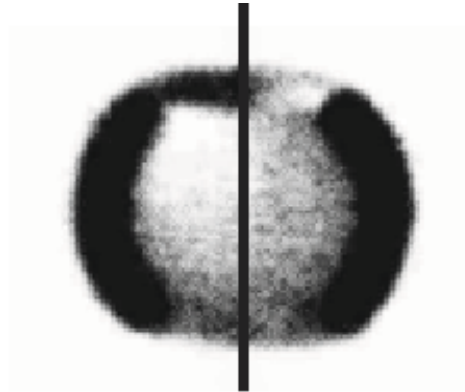
$$n = 2, l = 0, m = 0$$



$$n = 2, l = 1, m = 0$$



$$n = 2, l = 1, m = \pm 1$$



Para terminar este apartado, vamos a ver cómo es la dependencia radial de las funciones $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$. Las primeras funciones radiales $R_{nl}(r)$ se muestran en la siguiente tabla:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \\ R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \\ R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{30}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}a_0^{3/2}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0} \\ R_{31}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \\ R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \end{array} \right.$$

En las siguientes figuras se ha representado la densidad de probabilidad radial, es decir, las funciones $|R_{nl}(r)|^2 r^2$ para los primeros orbitales (estados) del átomo de hidrógeno.

