

Hamiltoniano del átomo de hidrógeno.

Se puede comprobar fácilmente que el operador hamiltoniano total del átomo de hidrógeno en función de los nuevos operadores (centro de masas y movimiento relativo) se puede escribir de la forma:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{cm} + \hat{H} = \frac{\hat{p}_{cm}^2}{2(m_p + m_e)} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hat{r}}$$

Ahora sí que podemos buscar autofunciones del hamiltoniano de la forma:

$$\psi_T(\mathbf{r}_{cm}, \mathbf{r}) = \psi_{cm}(\mathbf{r}_{cm}) \psi(\mathbf{r})$$

ya que no existe ningún término en el hamiltoniano que actúe a la vez sobre las coordenadas \mathbf{r}_{cm} y \mathbf{r} . Por tanto, tenemos que resolver los dos siguientes problemas de autovalores:

$$\begin{aligned} \frac{\hat{p}_{cm}^2}{2(m_p + m_e)} \psi_{cm}(\mathbf{r}_{cm}) &= E_{cm} \psi_{cm}(\mathbf{r}_{cm}) \\ \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hat{r}} \right) \psi(\mathbf{r}) &= E \psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

La energía total del conjunto de las dos partículas (correspondiente a la función de onda $\psi_T(\mathbf{r}_{cm}, \mathbf{r})$) será $E_T = E_{cm} + E$. La ecuación de autovalores para la función de ondas del centro de masas $\psi_{cm}(\mathbf{r}_{cm})$ es trivial, ya que corresponde a una partícula libre. Por tanto, las autofunciones son de la forma:

$$\psi_{cm}(\mathbf{r}_{cm}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}_{cm} \cdot \mathbf{r}_{cm}}$$

y el autovalor $E_{cm} = p_{cm}^2 / 2(m_p + m_e)$.

Por tanto, el único problema no trivial que nos queda por resolver es la ecuación de autovalores para el movimiento relativo de las dos partículas, es decir, la ecuación:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hat{r}} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

o bien:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

donde como siempre $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$. La ecuación anterior es igual a la de una partícula de masa μ que se mueve en el potencial central de Coulomb. Vamos a estudiar única y exclusivamente los estados estacionarios ligados (los no-ligados los estudiaremos en la asignatura de Mecánica Cuántica), de modo que consideraremos valores de E negativos. Para resolver esta ecuación conviene utilizar las coordenadas esféricas, de modo que escribiremos el laplaciano en dichas coordenadas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Si nos fijamos en esta ecuación, el segundo término contiene la expresión del operador \hat{L}^2 en coordenadas esféricas, de modo que podemos escribir el operador hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

como r y \hat{L}^2 conmutan da igual el orden con el que actúen en el segundo término. Vamos a ver cómo podemos simplificar el problema de autovalores de \hat{H} . Podemos ver que el hamiltoniano sólo depende de las variables angulares a través del módulo al cuadrado del momento angular, ya que el resto sólo depende de la variable radial. Por tanto, el hamiltoniano conmuta con las tres componentes del momento angular y con su módulo al cuadrado, es decir:

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = [\hat{H}, \hat{L}_y] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$

Por tanto, las autofunciones del momento angular son también autofunciones del hamiltoniano y podemos encontrar una base de autofunciones comunes al hamiltoniano, al módulo al cuadrado del momento angular y a una componente del momento angular. Si escogemos como la componente del momento angular el operador \hat{L}_z , la dependencia angular de la base que buscamos vendrá dada por los armónicos esféricos, es decir, que podemos encontrar autofunciones del hamiltoniano de la forma:

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

donde la función $R(r)$, dependerá de l y m . Para que esta función sea una autofunción del hamiltoniano tiene que verificar la siguiente ecuación:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2 r R(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R(r) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} R(r) = ER(r)$$

Podemos ver la primera propiedad del espectro del hamiltoniano y es que es degenerado. En la ecuación anterior no aparece el número cuántico m , de modo que la función $R(r)$ sólo depende del número l . Por tanto, las autofunciones del hamiltoniano con un mismo valor de l y distinto valor de m tienen todas el mismo valor de la energía (autovalor) y por tanto, existen varias autofunciones con el mismo autovalor. Esta degeneración se debe a la simetría esférica del hamiltoniano al tratarse de un potencial central.

Como los armónicos esféricos ya están normalizados respecto de las variables angulares, para que las funciones de onda estén normalizadas sólo habrá que imponer la condición de normalización a la función radial $R(r)$ de la forma:

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1$$