

Capítulo 4

Ecuación Radial y Átomo de Hidrógeno

Introducción

Desde el curso de *Física Moderna* y lo visto en este curso, se ha resuelto la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para varios problemas unidimensionales. En este capítulo, se generalizará el procedimiento para estudiar movimientos de partículas no-relativistas en tres dimensiones con potenciales independientes del tiempo de la forma $V(\vec{r})$, donde \vec{r} es el vector de posición de la partícula. En particular, se estudiarán los casos de los potenciales de la partícula libre y del átomo de hidrógeno. En este último caso se introducirán los conceptos de los números cuánticos.

4.1. Potencial central

En el caso unidimensional, la ecuación de Schrödinger (ver capítulo 1), se puede reescribir como

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (4.1)$$

donde

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(x) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x),$$

y $\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial x$. Para la generalización a tres dimensionales de la ecuación de Schrödinger, se realiza primeramente la generalización del operador del momento \hat{p} , como

$$\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}, \quad (4.2)$$

donde $\vec{\nabla} = \partial/\partial x\hat{i} + \partial/\partial y\hat{j} + \partial/\partial z\hat{k}$, por lo que $\hat{p} = -i\hbar(\partial/\partial x\hat{i} + \partial/\partial y\hat{j} + \partial/\partial z\hat{k})$.

En tres dimensiones, el caso del potencial central tiene la forma $\hat{V} = \hat{V}(\vec{r})$, donde \vec{r} es el vector de posición en tres dimensiones. El término de energía cinética, se expresa como

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = \frac{-\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2\mu}$$

donde se ha usado la ecuación (4.2), y se obtiene la ecuación en tres dimensiones.

Ecuación de Schrödinger estacionaria en tres dimensiones,

$$\hat{H}\psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right) \psi = E\psi, \quad (4.3)$$

En la ecuación (4.3), se ha sustituído la masa m por la letra griega μ para evitar confusiones con el número cuántico m . La ecuación anterior es una ecuación diferencial parcial de segundo orden en contraste al caso unidimensional, la cual es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden.

En particular, la ecuación anterior puede ser resuelta por el *método de separación de variables* para algunos potenciales $\hat{V}(\vec{r})$, lo cual conduce que el problema original de tres dimensiones se reduzca a un problemas más sencillo de baja dimensionalidad.

El tipo de potencial que nos interesa en este curso, son los *potenciales centrales*, los cuales son del tipo $\hat{V} = V(r)$ donde $r = |\vec{r}|$ es una magnitud. Para los potenciales con simetría esférica la ecuación de Schrödinger, la ecuación (4.3) puede ser resuelta usando coordenadas esféricas.

4.2. Ecuación radial

Considerando que el potencial $V(r)$ tiene simetría esférica, es natural usar las coordenadas esféricas definidas en el capítulo 3. El laplaciano en coordenadas esféricas se encuentra dado por

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (4.4)$$

sustituyendo la ecuación anterior, en el hamiltoniano de la ecuación (4.3), se obtiene

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r). \quad (4.5)$$

Del capítulo anterior, se sabe que

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

La ecuación (4.5) se escribe ahora como

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r), \quad (4.6)$$

La ecuación de Schrödinger estacionaria o independiente del tiempo (ecuación (4.5)), toma la forma

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \right\} \psi = E\psi. \quad (4.7)$$

Recuerde que el operador de momento angular \hat{L}^2 tiene como eigenfunciones o funciones propias a los armónicos esféricos $Y_{l,m}$, con eigenvalores iguales a $\hbar^2 l(l+1)$, esto es

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}$$

donde las funciones $Y_{l,m}$ dependen de las variables θ y ϕ . Por lo anterior, se propone como solución de la ecuación (4.7), a una función de la forma

$$\psi_{E,l,m}(\vec{r}) = R_{E,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (4.8)$$

donde $R_{E,l}(r)$ es una *función radial* la cual se va a determinar (hasta ahora es desconocida). Se ha escrito los subíndices E, l porque éstas funciones van a depender de E que es la energía y del valor de l . Recuerde que l y m son los números cuánticos de momento angular orbital y de momento magnético, respectivamente.

Observar que al aplicar el operador de momento angular a las funciones propuestas, se obtiene

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi_{E,l,m}(\vec{r}) &= \hat{L}^2 [R_{E,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)] \\ &= R_{E,l}(r) [\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi)] \\ &= R_{E,l}(r) [\hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi)] \\ &= \hbar^2 l(l+1) [R_{E,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)] \\ &= \hbar^2 l(l+1) \psi_{E,l,m}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Retomando la ecuación (4.7)

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(r) \right\} \psi_{E,l,m}(\vec{r}) &= E\psi_{E,l,m}(\vec{r}) \\ \left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right\} \psi_{E,l,m}(\vec{r}) &= E\psi_{E,l,m}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Al sustituir la ecuación (4.8) en la última ecuación (se han omitido los subíndices),

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right\} R(r)Y(\theta, \phi) = ER(r)Y(\theta, \phi),$$

usando el resultado de la ecuación (4.9),

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right\} R(r)Y(\theta, \phi) = ER(r)Y(\theta, \phi),$$

en el lado izquierdo de la ecuación, se observa que el operador derivada sólo depende de la variable radial r , es por esto, que es posible cancelar de ambos lados de la ecuación a las funciones $Y(\theta, \phi)$, y se obtiene

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right\} R(r) = ER(r), \quad (4.10)$$

en la última ecuación, observar que es posible sustituir las derivadas parciales por derivadas ordinarias, ya que la función R sólo depende de r . Realizando unos pasos de cálculo, es fácil demostrar

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$$

Insertando la última ecuación en (4.10), se obtiene

Ecuación radial de Schrödinger,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r). \quad (4.11)$$

Note que el número cuántico m no aparece en esta ecuación, por lo que la función radial $R_{El}(r)$ es independiente de este número cuántico. Pero, para un valor dado de l existen $(2l+1)$ funciones propias de la forma de (4.8), correspondientes para $(2l+1)$ posibles valores diferentes de m , con el mismo valor de la energía E . Es por esta razón que en potenciales con simetría esférica, los estados dados en (4.8) son estados $(2l+1)$ *degenerados*. En otras palabras, no existe una dirección preferencial en el espacio físico.

Por otro lado, la función (4.8) debe de cumplir la condición de normalización, esto es

$$\int |\psi_{E,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 dv = \int_0^\infty |R_{El}(r)|^2 r^2 dr \int |Y_{lm}^2| d\Omega = 1,$$

recordar que en coordenadas esféricas, el diferencial de volumen se encuentra dado por $dv = r^2 dr d\Omega$, donde $d\Omega$ es el diferencial de ángulo sólido. Como las funciones de los armónicos esféricos ya están normalizadas (ver capítulo anterior), la integral sobre ángulo sólido es igual a uno, entonces las funciones propias radiales cumplen la siguiente condición de normalización

$$\int_0^\infty |R_{El}(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (4.12)$$

4.3. Átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno es el átomo más simple de la naturaleza, ya que tiene sólo un electrón, y es el único que admite una solución analítica exacta desde el punto de vista de la mecánica cuántica.

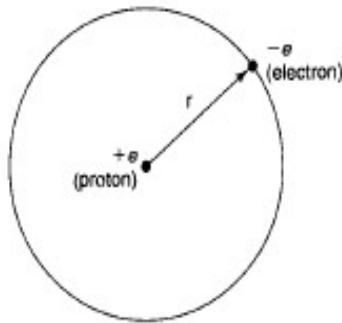


Figura 4.1: Representación simbólica del átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno, es conocido también como átomo monoelectrónico, debido a que está formado por un protón que se encuentra en el núcleo del átomo y un solo electrón (la masa del electrón es unas 1,836 veces menos masivo que el protón) que *orbita* alrededor de dicho núcleo. Esto hace del hidrógeno el más simple de todos los elementos de la tabla periódica de los elementos. Se puede hacer una analogía pedagógica del átomo de hidrógeno con un Sistema Solar, donde el Sol sería el núcleo atómico y en su órbita tuviera un solo planeta (electrón).

Cuando se considera el sistema físico de un átomo conteniendo un núcleo atómico de carga eléctrica Ze^1 y un electrón de carga eléctrica $-e$ interactuando por medio de un potencial de Coulomb, el potencial de interacción se encuentra dado por

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (4.13)$$

donde r es la distancia entre las dos partículas, y es un *problema de dos cuerpos*.

Los problemas de dos cuerpos son representados por hamiltonianos con la siguiente forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \hat{V}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (4.14)$$

donde las etiquetas 1 y 2, son para la primera y segunda partícula respectivamente, el hamiltoniano anterior es intrínsecamente más difícil, pero en este caso se usa un sistema coordenado de centro de masa para resolverlo, esto es

$$\vec{r}_{rel} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad (4.15)$$

$$\vec{R}_{cm} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad (4.16)$$

justo como en el caso de una dimensión, la ecuación de Schrödinger para una partícula ficticia, es

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E\psi, \quad (4.17)$$

¹El caso de $Z = 1$ corresponde al átomo de hidrógeno, si $Z = 2$ es el átomo de helio ionizado He^+ , si $Z = 3$ es el átomo de litio doblemente ionizado Li^{++} .

donde $\vec{r} = \vec{r}_{rel}$ y μ es la masa reducida, dada por

$$\mu = \frac{m_e M}{m + M},$$

donde se ha denotado por m_e la masa del electrón y por M la masa del núcleo.

Entonces el problema que se va a resolver, es la ecuación de Schrödinger para una partícula ficticia de masa reducida μ y con un potencial de Coulomb dado por la ecuación (4.13). Sustituyendo la ecuación (4.13) y en la ecuación (4.11),

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r),$$

multiplicando por $-2\mu/\hbar^2$,

$$\left[\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \left(\frac{-2\mu}{\hbar^2} \right) \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} - E \right) \right] R_{El}(r) = 0$$

reescribiendo

$$\left[\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) \right] R_{El}(r) = 0, \quad (4.18)$$

en este caso, el potencial efectivo se encuentra dado por

$$V_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}. \quad (4.19)$$

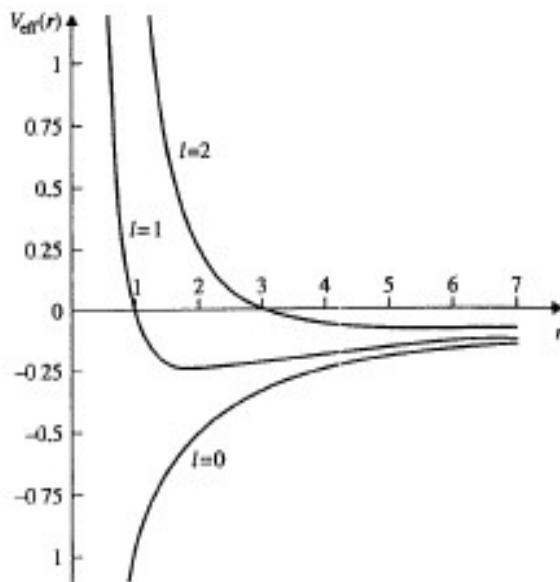


Figura 4.2: Representación del potencial efectivo $V_{eff}(r)$, ecuación (4.19) con $Z = 1$ y los valores $l = 0, 1, 2$.

La figura 4.2, muestra el potencial efectivo para $Z = 1$ y para los valores $l = 0, 1, 2$ del número cuántico de momento angular orbital. Como el potencial efectivo (4.19) tiende a cero cuando r tiende a infinito, entonces las soluciones $R(r)$ de la ecuación (4.18) para valores de la energía $E > 0$ deben ser oscilatorias y decaer para valores de r en el infinito, con el objetivo de que sean físicamente aceptables. Para los valores de la energía $E > 0$, se tiene un espectro de energía continuo, los correspondientes estados no ligados (fenómeno de dispersión) los cuales juegan un papel importante en el estudio de los fenómenos de colisiones entre electrones e iones.

Se pondrá atención a los estados ligados, para los cuales se tiene valores de la energía $E < 0$ (cuando el electrón se encuentra *atrapado* por el potencial). Para esto, se procede a resolver la ecuación (4.18), sujeta a la condición $R(r = 0) = 0$. Para resolver la ecuación mencionada, es conveniente ahora, introducir la siguientes cantidades adimensionales,

$$\rho = \sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}}r, \quad (4.20)$$

y

$$\lambda = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} = Z\alpha \sqrt{-\frac{\mu c^2}{2|E|}} \quad (4.21)$$

donde

$$\alpha \simeq \frac{1}{137}, \quad (4.22)$$

es la *constante de estructura fina*².

Para realizar el cambio de variable dado en la ecuación (4.20) y poder sustituir en la ecuación (4.18), primero se observa el cambio de la derivada, esto es,

$$\frac{dR}{dr} = \frac{dR}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} = \sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}} \frac{dR}{d\rho},$$

donde se ha usado la ecuación (4.20). Derivando nuevamente,

$$\frac{d^2R}{dr^2} = \frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \frac{d^2R}{d\rho^2},$$

sustituyendo las últimas dos ecuaciones en la ecuación (4.18),

$$\left[\frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{r} \sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}} \frac{d}{d\rho} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) \right] R = 0,$$

despejando el valor de r de la ecuación (4.20),

$$r = \sqrt{\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}} \rho$$

²La constante de estructura fina de Sommerfeld (símbolo α) es la constante física fundamental que caracteriza la fuerza de la interacción electromagnética. Es una cantidad sin dimensiones, por lo que su valor numérico es independiente del sistema de unidades usado.

sustituyendo en la última ecuación,

$$\left[\frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{\sqrt{\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}} \rho} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu \frac{\hbar^2}{8\mu|E|} \rho^2} \right) \right] R = 0,$$

$$\left[\frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{\sqrt{\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}} \rho} - \frac{8l(l+1)|E|}{2\rho^2} \right) \right] R = 0,$$

multiplicando por $\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{\hbar^2}{8\mu|E|} \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{\sqrt{\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}} \rho} - \frac{4l(l+1)|E|}{\rho^2} \right) \right] R = 0,$$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{E}{4|E|} + \frac{\hbar^2}{8\mu|E|} \frac{Ze^2}{\sqrt{\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}} \rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0,$$

se obtiene

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] R_{El}(\rho) = 0, \quad (4.23)$$

en la última ecuación se ha usado el hecho que $|E| = -E$ (porque E es menor que cero). A continuación, se va a resolver la ecuación (4.23), para determinar los valores disponibles para la energía E .

4.3.1. Espectro de energía

Para resolver la ecuación (4.23), se examinará primeramente los *límites asintóticos* de las funciones $R(\rho)$. Un límite asintótico es cuando se considera cuando una variable crece demasiado, en nuestro caso, se toma $\rho \rightarrow \infty$. Entonces en la ecuación (4.23), los términos en $1/\rho$ y $1/\rho^2$ se pueden despreciar respecto al término constante de $(-1/4)$, y se reduce a la ecuación asintótica,

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right] R_{El}(\rho) = 0, \quad (4.24)$$

para resolver la ecuación anterior, se supone que la solución es de la forma

$$R(\rho) = e^{k\rho}, \quad (4.25)$$

sustituyendo en la ecuación (4.24),

$$k^2 e^{k\rho} - \frac{1}{4} e^{k\rho} = \left(k^2 - \frac{1}{4} \right) e^{k\rho} = 0$$

entonces

$$k^2 - \frac{1}{4} = 0 \Rightarrow k = \pm 1/2,$$

sustituyendo el valor de k en la ecuación (4.25)

$$R_{El}(\rho) = Ae^{-\rho/2} + Be^{-\rho/2},$$

pero, como se debe de cumplir que $R(\rho)$ tienda a cero cuando $\rho \rightarrow \infty$, entonces se desprecia el término de la exponencial positiva, por lo que se obtiene la solución asintótica

$$R_{El}(\rho) \sim e^{-\rho/2}. \quad (4.26)$$

Este resultado sugiere que la solución a la ecuación radial (4.23), tiene la forma

$$R_{El}(\rho) = e^{-\rho/2} G(\rho) \quad (4.27)$$

donde $G(\rho)$ es una función a determinar. Para determinar dicha función, se sustituye en la ecuación (4.23), realizando los respectivos cambios de las derivadas. Ahora, se obtendrá la primera y segunda derivada de la ecuación (4.27),

$$\begin{aligned} \frac{dR}{d\rho} &= \frac{d}{d\rho} (e^{-\rho/2} G(\rho)) \\ &= e^{-\rho/2} \frac{dG}{d\rho} - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G \\ &= \left(\frac{dG}{d\rho} - \frac{1}{2} G \right) e^{-\rho/2} \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2R}{d\rho^2} &= \frac{d}{d\rho} \left[\left(\frac{dG}{d\rho} - \frac{1}{2} G \right) e^{-\rho/2} \right] \\ &= \left(\frac{dG}{d\rho} - \frac{1}{2} G \right) \left(-\frac{1}{2} e^{-\rho/2} \right) + \left(\frac{d^2G}{d\rho^2} - \frac{1}{2} \frac{dG}{d\rho} \right) e^{-\rho/2} \\ &= \left(-\frac{1}{2} \frac{dG}{d\rho} + \frac{1}{4} G + \frac{d^2G}{d\rho^2} - \frac{1}{2} \frac{dG}{d\rho} \right) e^{-\rho/2} \\ &= \left(\frac{d^2G}{d\rho^2} - \frac{dG}{d\rho} + \frac{1}{4} G \right) e^{-\rho/2} \end{aligned} \quad (4.29)$$

sustituyendo las ecuaciones (4.27), (4.28) y (4.29) en la ecuación (4.23)

$$\begin{aligned} &\left(\frac{d^2G}{d\rho^2} - \frac{dG}{d\rho} + \frac{1}{4} G \right) e^{-\rho/2} + \frac{2}{\rho} \left(\frac{dG}{d\rho} - \frac{1}{2} G \right) e^{-\rho/2} + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) e^{-\rho/2} G = 0, \\ &\Rightarrow \left[\frac{d^2G}{d\rho^2} - \frac{dG}{d\rho} + \frac{1}{4} G + \frac{2}{\rho} \left(\frac{dG}{d\rho} - \frac{1}{2} G \right) + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) G \right] e^{-\rho/2} = 0, \end{aligned}$$

como la función exponencial es diferente de cero, entonces

$$\frac{d^2G}{d\rho^2} - \frac{dG}{d\rho} + \frac{1}{4}G + \frac{2}{\rho}\frac{dG}{d\rho} - \frac{1}{\rho}G + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4}\right)G = 0,$$

finalmente, se obtiene una ecuación diferencial para la función $G(\rho)$,

$$\frac{d^2G}{d\rho^2} - \left(1 - \frac{2}{\rho}\right)\frac{dG}{d\rho} + \left[\frac{\lambda-1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]G = 0. \quad (4.30)$$

Para obtener la solución de la última ecuación, ésta se soluciona con *el método de serie de potencias*, proponiendo que la función $G = G(\rho)$ de la forma siguiente

$$G = \rho^l \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n, \quad (4.31)$$

llamando

$$H = H(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n, \quad (4.32)$$

entonces

$$G = \rho^l H, \quad (4.33)$$

sustituyendo la ecuación (4.33) en la ecuación (4.30) (el proceso algebraico es similar al que se hizo para obtener la ecuación (4.30), esto es, se obtiene la primera y segunda derivada y se sustituye), se obtiene la siguiente ecuación diferencial para la función $H(\rho)$,

$$\frac{d^2H}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right)\frac{dH}{d\rho} + \left(\frac{\lambda-1-l}{\rho}\right)H = 0, \quad (4.34)$$

hay que recordar que la función H se encuentra dada por la ecuación (4.32). Para poder sustituir la función H , se debe de obtener la primera y segunda derivada,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\rho}H &= \frac{d}{d\rho} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{d}{d\rho}(\rho^n) = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \rho^{n-1} \\ \frac{d^2}{d\rho^2}H &= \frac{d}{d\rho} \sum_{n=0}^{\infty} n a_n \rho^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} n a_n \frac{d}{d\rho}(\rho^{n-1}) = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \rho^{n-2} \end{aligned}$$

sustituyendo en la ecuación (4.34)

$$\begin{aligned} \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \rho^{n-2} + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1\right) \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \rho^{n-1} + \left(\frac{\lambda-1-l}{\rho}\right) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n &= 0, \\ \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \rho^{n-2} + (2l+2) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n a_n \rho^{n-1}}{\rho} - \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \rho^{n-1} + (\lambda-1-l) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n \rho^n}{\rho} &= 0, \\ \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \rho^{n-2} + (2l+2) \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \rho^{n-2} - \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \rho^{n-1} + (\lambda-1-l) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n-1} &= 0, \quad (4.35) \end{aligned}$$

ahora, veamos cada término de la última ecuación

- Primer término, hacer un cambio de variable $n - 2 = m - 1$ ($n - 2$ es el exponente de la variable ρ), entonces $n = m + 1$ y $n - 1 = m$,

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \rho^{n-2} = \sum_{m=1}^{\infty} (m+1)m a_{m+1} \rho^{m-1} = \sum_{m=0}^{\infty} (m+1)m a_{m+1} \rho^{m-1}$$

observe que el valor del límite inferior de la sumatoria era $n = 2$, usando el cambio de variable $n - 2 = m - 1$, se tiene que $m = 1$, sin embargo, se puede hacer que el límite inferior comience desde cero porque esto significa que añadimos un término igual a cero en la sumatoria. Por último, como la variable n es una *variable muda*³, ésta se le puede cambiar de nombre, en nuestro caso, cambiar el nombre de la variable m a n , por lo que

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \rho^{n-2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)n a_{n+1} \rho^{n-1}$$

- Segundo término, el álgebra es similar al término anterior, se usa el mismo cambio de variable $n - 2 = m - 1$

$$\begin{aligned} (2l+2) \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \rho^{n-2} &= \sum_{n=1}^{\infty} (2l+2)n a_n \rho^{n-2} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} (2l+2)(m+1) a_{m+1} \rho^{m-1} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (2l+2)(n+1) a_{n+1} \rho^{n-1} \end{aligned}$$

- Tercer término, *correr* el valor del límite inferior n de la sumatoria (agregar a la suma un cero),

$$\sum_{n=1}^{\infty} n a_n \rho^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} n a_n \rho^{n-1}$$

- Cuarto término, permanece igual.

De esta forma, todos los términos tienen como límite inferior de la sumatoria $n = 0$. Sustituyendo en la ecuación (4.35), se obtiene

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+1)n a_{n+1} \rho^{n-1} + (2l+2)(n+1) a_{n+1} \rho^{n-1} - n a_n \rho^{n-1} + (\lambda - 1 - l)a_n \rho^{n-1}] = 0,$$

factorizando a la derecha el término ρ^{n-1} ,

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{(n+1)[n+(2l+2)] a_{n+1} + (\lambda - 1 - l - n)a_n\} \rho^{n-1} = 0, \quad (4.36)$$

³Una variable es muda cuando el resultado final de la operación no depende de dicha variable.

para que la ecuación anterior se satisfaga, el coeficiente de ρ debe ser igual a cero

$$(n+1)[n+(2l+2)]a_{n+1} + (\lambda - 1 - l - n)a_n = 0,$$

y se obtiene la siguiente relación de recursión ⁴,

$$a_{n+1} = \frac{n+l+1-\lambda}{(n+1)(n+2l+2)}a_n \quad (4.37)$$

Ahora se analiza la relación anterior, para valores de grandes de n , la razón anterior tiene el siguiente comportamiento

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \simeq \frac{n}{n^2} = \frac{1}{n}. \quad (4.38)$$

Por otro lado, recordar que la expansión en serie de potencias de la función exponencial, se encuentra dado por

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!},$$

por lo que los coeficientes de la serie, son

$$a_n = \frac{1}{n!},$$

tomando la siguiente razón entre los coeficientes

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{\frac{1}{(n+1)!}}{\frac{1}{n!}} = \frac{n!}{(n+1)!} = \frac{1}{n+1}, \quad (4.39)$$

entonces para n grandes, el comportamiento de la serie de potencias de la función exponencial, ecuación (4.39), es la misma que la serie de potencias dada para la función H , ecuación (4.38). Esto no es conveniente, porque indica que la función H diverge para $\rho \rightarrow \infty$ ⁵, cuando se necesita que dicha serie converja cuando $\rho \rightarrow \infty$. Por lo cual, es necesario truncar la serie de potencias de H , para asegurar la convergencia. Truncar la serie es tomar un valor $a_n \neq 0$, y el siguiente valor debe de valer igual a cero (y por consiguiente todos los demás valores), esto es, para algún valor de n que se llamará n_r , en la ecuación (4.37),

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{n+l+1-\lambda}{(n+1)(n+2l+2)} = 0,$$

por lo cual

$$n_r + l + 1 - \lambda = 0. \quad (4.40)$$

$$\Rightarrow \lambda = n_r + l + 1,$$

Haciendo $\lambda = n$, a n se le llama *número cuántico principal* n , definido por

$$n = n_r + l + 1, \quad (4.41)$$

como $n_r \geq 0$, se cumple que:

⁴Recibe el nombre de *relación de recursión*, porque a partir de conocer el valor de a_n se obtiene el valor de a_{n+1} .

⁵Recuerde que la función exponencial diverge cuando $x \rightarrow \infty$.

1. De la ecuación (4.41), se sabe que n_r toma algún valor entero positivo, porque es el valor donde se *trunca la serie*, entonces los números cuánticos n y l , cumplen con

$$n \geq l + 1, \quad (4.42)$$

2. El número n es un número entero, y
 3. Al sustituir la relación $\lambda = n$ en (4.21), implica que

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.43)$$

es la expresión de *cuantificación de la energía* de los átomos hidrogenoides.

Los niveles de energía dados en (4.43), se han obtenido resolviendo la ecuación de Schrödinger para átomos de un solo electrón (sin considerar el espín), dichos niveles de energía son exactamente iguales que los predichos por el modelo de Bohr.

4.3.2. Estados degenerados

Observe de la ecuación (4.43) que los valores propios de la energía solamente dependen del número cuántico principal n . Como existen relaciones entre los tres números cuánticos, ecuación (4.42), se tiene que, para un valor fijo entero de n , el número cuántico de momento angular orbital l , toma los valores enteros de $0, 1, 2, \dots, n - 1$, y para cada valor de l el número cuántico de momento magnético m , toma los valores de $-l, \dots, 0, \dots, 1$, esto es $2l + 1$ valores. Por lo cual, la degeneración total de los niveles de energía de los estados ligados E_n , esta dada por

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2, \quad (4.44)$$

esto es, existen n^2 estados degenerados de la forma dada en (4.8). Se le llaman *estados degenerados* a estados diferentes asociados a un mismo nivel de energía.

Se denotan los estados o funciones dados en la ecuación (4.8), por los tres números cuánticos n , l y m , esto es,

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

para ejemplificar, veamos

- De la ecuación (4.42), el número n no puede tomar el valor de cero.
- Si $n = 1$, entonces $l = 0$ y por consiguiente $m = 0$, por lo que el estado o función propia que corresponde al estado base es

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = R_{1,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi)$$

- Si $n = 2$, entonces l toma dos valores, $l = 0, 1$, en el caso que $l = 0$ se tiene $m = 0$, y para el caso de $l = 1$ se tiene $m = 1, 0, -1$, por lo que los cuatro estados correspondientes son

$$\begin{aligned}\psi_{2,0,0}(\vec{r}) &= R_{2,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi) \\ \psi_{2,1,1}(\vec{r}) &= R_{2,1}(r)Y_{1,1}(\theta, \phi) \\ \psi_{2,1,0}(\vec{r}) &= R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) \\ \psi_{2,1,-1}(\vec{r}) &= R_{2,1}(r)Y_{1,-1}(\theta, \phi)\end{aligned}$$

- Si $n = 3$, entonces l toma tres valores, $l = 0, 1, 2$, en el caso que $l = 0$ se tiene $m = 0$, para el caso de $l = 1$ se tiene $m = 1, 0, -1$, y para el caso de $l = 2$ se tiene $m = 2, 1, 0, -1, -2$, por lo que los nueve estados correspondientes son

$$\begin{aligned}\psi_{3,0,0}(\vec{r}) &= R_{3,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi) \\ \psi_{3,1,1}(\vec{r}) &= R_{3,1}(r)Y_{1,1}(\theta, \phi) \\ \psi_{3,1,0}(\vec{r}) &= R_{3,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) \\ \psi_{3,1,-1}(\vec{r}) &= R_{3,1}(r)Y_{1,-1}(\theta, \phi) \\ \psi_{3,2,2}(\vec{r}) &= R_{3,2}(r)Y_{2,2}(\theta, \phi) \\ \psi_{3,2,1}(\vec{r}) &= R_{3,2}(r)Y_{2,1}(\theta, \phi) \\ \psi_{3,2,0}(\vec{r}) &= R_{3,2}(r)Y_{2,0}(\theta, \phi) \\ \psi_{3,2,-1}(\vec{r}) &= R_{3,2}(r)Y_{2,-1}(\theta, \phi) \\ \psi_{3,2,-2}(\vec{r}) &= R_{3,2}(r)Y_{2,-2}(\theta, \phi)\end{aligned}$$

- Y así sucesivamente, se obtienen los n^2 estados para cada valor de n .

La degeneración con respecto al número cuántico m se presenta para cualquier tipo de potencial central $V(r)$. Por otro lado, la degeneración con respecto al número cuántico l es característico del potencial de Coulomb, esta degeneración desaparece si el potencial es cambiado.

En la figura 4.3, se muestra los niveles de energía del átomo de hidrógeno, obtenidas de la ecuación (4.43) con $Z = 1$. Se muestran separadamente los niveles de energía con diferentes valores de l y un mismo valor de n . Usando la notación espectroscópica (explicada en el capítulo anterior), existen niveles etiquetados con dos símbolos. El primero da el valor del número cuántico principal o de energía n y el segundo, es una letra que indica el valor del número cuántico de momento angular orbital l .

Observando el espectro de energía del átomo de hidrógeno, ver el eje vertical en la figura 4.3, se observa que el estado base ($n = 1$) es el estado $1s$, el primer estado excitado ($n = 2$) es cuatro veces degenerado y contiene un estado $2s$ y tres estados $2p$ (con $m = 1, 0, -1$), el segundo estado excitado es nueve-veces degenerado y contiene un estado $3s$, tres estados $3p$ (con $m = 1, 0, -1$) y cinco estados $3d$ (con $m = 2, 1, 0, -1, -2$), etc.

Conociendo los niveles de energía de átomos con un solo electrón, es posible discutir las *líneas espectrales*, correspondientes a las transiciones del electrón de un nivel de energía a otro.

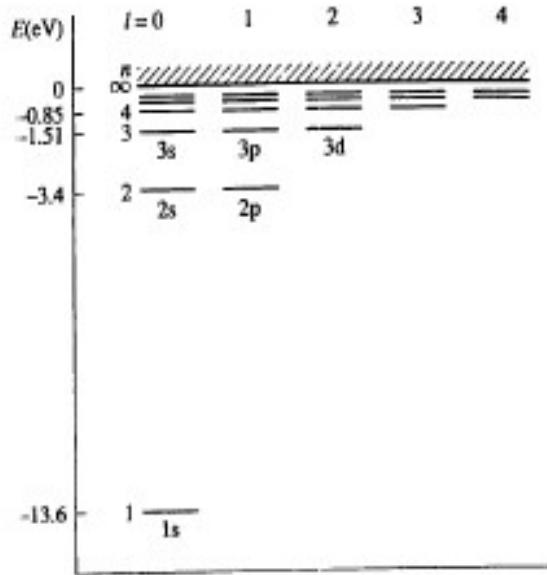


Figura 4.3: Diagrama de los niveles de energía del átomo de hidrógeno.

4.3.3. Funciones radiales

De la relación de recursión, ecuación (4.37), haciendo $n = k$ y $\lambda = n$, se obtiene

$$a_{k+1} = \frac{k + l + 1 - n}{(k + 1)(k + 2l + 2)} a_k, \quad (4.45)$$

la relación anterior es equivalente a la relación de recursión de los polinomios asociados de Laguerre, denotados por $H(\rho)$ ⁶. Las soluciones de la ecuación radial, son las funciones de onda radiales denotadas por $R(r)$, las cuales son proporcionales a los polinomios de Laguerre. Las primeras funciones de onda normalizadas se encuentran dadas en la Tabla 4.1, donde $a_0 = \hbar/(\mu c \alpha)$, el lector debe de recordar que μ es la masa reducida dada en la sección 4.3 y α es la constante de estructura fina, dada en la ecuación (4.21).

Utilizando la ecuación (4.8), la cual es

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi),$$

y utilizando las formas explícitas de las funciones $R_{n,l}(r)$ y de las funciones $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, es posible conocer las primeras funciones de onda del átomo de hidrógeno, recordar que en este modelo no se ha considerado el espín de las partículas. Por ejemplo, la función de onda correspondiente al

⁶La descripción detallada de estos polinomios puede ser encontrada en un libro de Métodos Matemáticos de la Física

Estado	Función de onda radial
1s	$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2s	$R_{2,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
2p	$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3s	$R_{3,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left[1 - 2 \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \right] e^{-Zr/3a_0}$
3p	$R_{3,1}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{a_0} \right) \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) \right] e^{-Zr/3a_0}$
3d	$R_{3,2}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$

Cuadro 4.1: Funciones de onda radiales normalizadas, $R_{nl}(r)$.

estado base, esta dada por

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = R_{1,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0},$$

y así sucesivamente. De acuerdo a la interpretación de la función de onda discutida en la sección 1.2, la cantidad

$$|\psi_{n,l,m}(\vec{r})|^2 dv = \psi_{n,l,m}^*(\vec{r}) \psi_{n,l,m}(\vec{r}) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi, \quad (4.46)$$

representa la probabilidad de encontrar el electrón en el diferencial de volumen dv , cuando el sistema esta en el estado estacionario $\psi_{n,l,m}(\vec{r})$.

Como $|\Phi_m(\phi)|^2 = 1/2\pi$ (ver el capítulo de momento angular), se obtiene que *la densidad de probabilidad* esta dada por

$$\begin{aligned} |\psi_{Elm}(\vec{r})|^2 &= |R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \\ &= |R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)|^2 \\ &= |R_{nl}(r)|^2 |\Theta_{lm}(\theta)|^2 |\Phi_m(\phi)|^2 \\ &= |R_{nl}(r)|^2 |\Theta_{lm}(\theta)|^2 (2\pi)^{-1} \end{aligned} \quad (4.47)$$

observe que la densidad de probabilidad no depende del parámetro ϕ .

La *función de distribución radial*, es la probabilidad por unidad de longitud que el electrón sea encontrado a una distancia r del núcleo, se encuentra dada por

$$D_{nl}(r) = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \quad (4.48)$$

Integrando (4.46) en las variables angulares: polar θ y azimutal ϕ , vemos que

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{n,l,m}(\vec{r})|^2 dv &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr \\ &= |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Theta_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr = D_{nl}(r) dr \end{aligned} \quad (4.49)$$

donde se ha usado el hecho que las funciones de los armónicos esféricos se encuentran normalizados. La ecuación (4.49) representa la probabilidad de encontrar el electrón entre las distancias r y $r+dr$ del núcleo. Observar que el electrón se encuentra en una *cáscara esférica* de anchura dr situada a una distancia r . Si la variable r es igual a cero en la ecuación (4.49), observe que

$$D_{nl}(r) dr = 0$$

es la probabilidad de encontrar el electrón en el núcleo, lo cual no es posible.

Átomos Hidrogenoides, la ecuación de Schrödinger es

$$\hat{H}\psi = (\hat{T} + \hat{V})\psi = E_n\psi$$

donde

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{r}$$

y

$$\psi = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Los valores de la energía E_n (espectro o cuantificación de la energía) se encuentran dados por

$$E_n = -\frac{\mu c^2 Z^2 \alpha^2}{2n^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Ejemplo 1

Aplicar los operadores de momento angular y de energía a las eigenfunciones del átomo de hidrógeno.

Recuerde que los operadores de momento angular \hat{L}^2 y \hat{L}_z dependen de las coordenadas angulares θ y ϕ , es por esto que

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= \hat{L}^2 R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ &= R_{n,l}(r) [\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi)] \\ &= R_{n,l}(r) [l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \phi)] \\ &= l(l+1)\hbar^2 R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ &= l(l+1)\hbar^2 \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \end{aligned} \tag{4.50}$$

Similarmente para el operador \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = m\hbar \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \tag{4.51}$$

Finalmente,

$$\hat{H} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = E_n \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = -\frac{\mu c^2 Z^2 \alpha^2}{2n^2} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \tag{4.52}$$

Usando la notación de Dirac, se obtienen expresiones más sencillas, para esto se denotan las eigenfunciones por

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = |n, l, m\rangle$$

las ecuaciones (4.50) a la (4.52), se escriben como

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 |n, l, m\rangle &= (l+1)\hbar^2 |n, l, m\rangle \\ \hat{L}_z |n, l, m\rangle &= m\hbar |n, l, m\rangle \\ \hat{H} |n, l, m\rangle &= E_n |n, l, m\rangle\end{aligned}$$

Ejemplo 2

Un estado del átomo de hidrógeno, se encuentra dado por

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}|1, 0, 0\rangle + A|2, 1, 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{8}}|3, 0, 0\rangle$$

a) Encontrar la constante A .

b) Calcular el valor de la expectación o promedio de la energía en el estado dado.

a) Para determinar la constante A se parte de la condición de normalización, esto es,

$$\langle \psi_a | \psi_a \rangle = 1$$

$$\begin{aligned}\langle \psi_a | \psi_a \rangle &= (\frac{1}{\sqrt{2}})^2 \langle 1, 0, 0 | 1, 0, 0 \rangle + (A)^2 \langle 2, 1, 1 | 2, 1, 1 \rangle + (\frac{1}{\sqrt{8}})^2 \langle 3, 0, 0 | 3, 0, 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} + A^2 + \frac{1}{8} = \frac{5}{8} + A^2\end{aligned}$$

Por lo que

$$A^2 = 1 - \frac{5}{8} = \frac{3}{8} \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{3}{8}}$$

b) Para calcular el valor de la expectación o promedio de la energía, se parte de

$$\langle H \rangle = \langle \psi_a | H | \psi_a \rangle$$

Observar que

$$\begin{aligned}H|\psi_a\rangle &= H \left[\frac{1}{\sqrt{2}}|1, 0, 0\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}}|2, 1, 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{8}}|3, 0, 0\rangle \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}H|1, 0, 0\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}}H|2, 1, 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{8}}H|3, 0, 0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}E_1|1, 0, 0\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}}E_2|2, 1, 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{8}}E_3|3, 0, 0\rangle\end{aligned}$$

donde

$$E_n = -\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2n^2}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow H|\psi_a\rangle &= \left(-\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{1^2} |1, 0, 0\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{1}{2^2} |2, 1, 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{1}{3^2} |3, 0, 0\rangle \right) \\ &\Rightarrow H|\psi_a\rangle = \left(-\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |1, 0, 0\rangle + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{8}} |2, 1, 1\rangle + \frac{1}{9} \frac{1}{\sqrt{8}} |3, 0, 0\rangle \right)\end{aligned}$$

Por lo que

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle &= \left(-\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2} \right) \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \langle 1, 0, 0 | 1, 0, 0 \rangle + \frac{1}{4} \left(\sqrt{\frac{3}{8}} \right)^2 \langle 2, 1, 1 | 2, 1, 1 \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{9} \left(\frac{1}{\sqrt{8}} \right)^2 \langle 3, 0, 0 | 3, 0, 0 \rangle \right] \\
 &= \left(-\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2} \right) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \left(\frac{3}{8} \right) + \frac{1}{9} \left(\frac{1}{8} \right) \right] \\
 &= \left(-\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) \left[1 + \frac{3}{16} + \frac{1}{36} \right] \\
 &= \left(-\frac{\mu c^2 \alpha^2}{4} \right) \left[\frac{700}{576} \right] = -\frac{350}{1152} \mu c^2 \alpha^2
 \end{aligned}$$

Observar que el resultado es negativo porque se están promediando puros valores negativos de la energía.

4.4. Bibliografía

- de la Peña, L., *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Ediciones Científicas Universitarias, UNAM, 1ra. Edición, 2006.
- Gasiorowicz, S., *Quantum Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 3ra. Edición, 2003.
- Robinett, R. W., *Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2da. Edición, 2006.