Resolución de la ecuación radial. Polinomios de Laguerre.

El problema se ha reducido a resolver la ecuación radial para la función $R(r)$. Vamos a ver cómo podemos resolver esta ecuación, que es:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2 rR(r)}{dr^2}+\frac{\hbar^2 l\,(l+1)}{2\mu r^2}R(r)-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}R(r)=ER(r)$$

Vamos, en primer lugar, a definir una función que parece más adecuada:

$$u(r)=rR(r)$$

La ecuación que satisface la función $u(r)$ es:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u(r)}{dr^2}+\frac{\hbar^2 l\,(l+1)}{2\mu r^2}u(r)-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}u(r)=Eu(r)$$

Esta ecuación es idéntica a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula que se mueve en una sola dimensión (r), sometida al potencial:

$$V_{\text{ef}}(r)=\frac{\hbar^2 l\,(l+1)}{2\mu r^2}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

que recuerda al potencial efectivo de la mecánica clásica para el problema de los dos cuerpos, que era la suma del potencial centrífugo y el potencial central (el potencial de Coulomb en nuestro caso). La función $\psi(\mathbf{r})$ queda de la forma:

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

Para que la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ sea regular en el origen, debemos imponer la condición $u(0)=0$. Por tanto, la ecuación diferencial para la función $u(r)$ hay que resolverla con esta condición inicial. Esta condición es equivalente a tener una barrera infinita de potencial en la región $r<0$, de modo que si la partícula se mueve en la región $r>0$, nunca penetrará en la región $r<0$, lo cual es lógico, ya que la variable radial r sólo puede tomar valores positivos. Vamos a ver el comportamiento asintótico de la función $u(r)$ en $r\to\infty$. En este límite podemos despreciar el segundo y tercer término de la ecuación diferencial, de modo que queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u(r)}{dr^2}\sim Eu(r)$$

Para que la partícula esté ligada la energía tiene que ser negativa, de modo que las soluciones de la ecuación diferencial anterior son de la forma:

$$u(r)\sim e^{\pm\beta r}$$

donde $\beta=\sqrt{-2\mu E}/\hbar$. Para que la función de onda sea convergente en $r\to\infty$ nos tenemos que quedar con el signo negativo. Para incluir el comportamiento asintótico de la función de onda vamos a separarlo considerando una nueva función $y(r)$, de modo que:

$$u(r)=y(r)e^{-\beta r}$$

La nueva función $y(r)$ verifica la siguiente ecuación diferencial:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2y(r)}{dr^2}+\frac{\beta\hbar^2}{\mu}\frac{dy(r)}{dr}+\frac{\hbar^2 l\,(l+1)}{2\mu r^2}y(r)-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}y(r)=0$$

Esta función $y(r)$ debe verificar la condición $y(0)=0$

Vamos a adimensionalizar la ecuación anterior utilizando como distancia característica el radio de Bohr $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/\mu e^2$. En lugar de la variable r utitilizaremos la variable adimensional $\rho = r/a_0$. La ecuación anterior adimensionalizada queda de la forma:

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

donde $\lambda=\sqrt{-\frac{E}{E_0}}$ y $E_0=\frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$. A continuación, como hemos hecho en otras ocasiones, vamos a buscar una solución en forma de serie de potencias de ρ. Sin embargo, como la ecuación anterior es singular en $\rho=0$ habrá que introducir una serie de Frobenius de la forma:

$$y=\rho^s\sum_{i=0}^{\infty}c_i\rho^i=\sum_i c_i\rho^{i+s}$$

Las sucesivas derivadas de y son:

$$\frac{dy}{d\rho}=\sum_i (i+s)\,c_i\rho^{i+s-1} \quad \text{y} \quad \frac{d^2y}{d\rho^2}=\sum_i (i+s)\,(i+s-1)\,c_i\rho^{i+s-2}$$

Introducimos la serie en la ecuación diferencial para la función y:

$$\sum_i (i+s)\,(i+s-1)\,c_i\rho^{i+s-2}-2\lambda\sum_i (i+s)\,c_i\rho^{i+s-1}+$$
$$+2\sum_i c_i\rho^{i+s-1}-l\,(l+1)\sum_i c_i\rho^{i+s-2}=0$$

Esta ecuación la podemos considerar como una sóla serie. La serie es nula, de modo que el coeficiente de orden más bajo ($i=0$) se debe anular y por tanto, se debe verificar que:

$$s\,(s-1)-l\,(l+1)=0$$

Esta es una condición que nos da los posibles valores de s. Resolviendo la ecuación de segundo grado queda:

$$s=\begin{cases} l+1 \\ -l \end{cases}$$

Si escogemos el valor $s=-l$ no se puede verificar la condición $y(0)=0$, de modo que tenemos que quedarnos con el valor $s=l+1$. Para obtener la relación de recurrencia entre los coeficientes de la serie, tenemos que igualar el resto de los coeficientes a cero. Vamos a sustituir el valor $s=l+1$:

$$\sum_i (i+l+1)\,(i+l)\,c_i\rho^{i+l-1}-2\lambda\sum_i (i+l+1)\,c_i\rho^{i+l}+$$
$$+2\sum_i c_i\rho^{i+l}-l\,(l+1)\sum_i c_i\rho^{i+l-1}=0$$

Podemos incluir todo en un solo sumatorio como sigue:

$$\sum_i \rho^{i+l-1} \left[(i+l+1)(i+l)\, c_i - 2\lambda (i+l)\, c_{i-1} + 2c_{i-1} - l(l+1)\, c_i \right] = 0$$

o bien:

$$\sum_i \rho^{i+l-1} \left\{ \left[(i+l+1)(i+l) - l(l+1) \right] c_i + \left[2 - 2\lambda (i+l) \right] c_{i-1} \right\} = 0$$

De modo que la relación de recurrencia es la siguiente:

$$c_i = \frac{2\lambda (i+l) - 2}{(i+l+1)(i+l) - l(l+1)} c_{i-1} = \frac{2\left[\lambda (i+l) - 1\right]}{i(i+2l+1)} c_{i-1}$$

que se puede utilizar para obtener los coeficientes c_i a partir de $i = 1$, una vez que se haya escogido un valor para c_0.

Vamos a ver el comportamiento asintótico de la serie y el comportamiento de la función $R(r)$. En primer lugar, podemos expresar la relación entre las funciones y y u en función de la variable adimensional ρ:

$$u(\rho) = ye^{-\beta r} = y(\rho)e^{-\lambda\rho}$$

donde hemos utilizado que $\sqrt{2\mu E_0} a_0/\hbar = 1$.

El comportamiento asintótico de los coeficientes de la serie para valores grandes de i es:

$$\frac{c_i}{c_{i-1}} \sim \frac{2\lambda}{i}$$

Se puede comprobar que este comportamiento asintótico es equivalente al de los coeficientes del desarrollo en serie de la función $e^{2\lambda\rho}$, de modo que el comportamiento asintótico de la función $u(\rho)$ sera $u(\rho) \sim e^{\lambda\rho}$, lo cual no es aceptable, ya que la función de onda no sería normalizable. La única forma de obtener funciones de onda que se comporten adecuadamente en $\rho \to \infty$ es que la serie anterior se corte en algún momento, es decir, de la función $y(\rho)$ sea un polinomio. Por tanto, para algún valor entero k mayor o igual que la unidad se debe verificar la siguiente condición:

$$\lambda (k+l) - 1 = 0$$

o bien:

$$\lambda = \frac{1}{k+l}$$

Esta ecuación nos da directamente los posibles valores de la enegía del átomo de hidrógeno, ya que $\lambda = \sqrt{-E/E_0}$, por tanto, las posibles energías son:

$$E = -\frac{E_0}{(k+l)^2} = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{(k+l)^2}$$

Las funciones $y(\rho)$ consisten en polinomios con términos de orden $\rho^{l+1}, \cdots, \rho^{l+k}$ que están relacionados con los polinomios de Laguerre según veremos.