Una demostración para los valores esperados de la distancia radial, su inverso y su cuadrado para un electrón en un átomo de Hidrógeno

JUAN ORDOÑEZ[1] Y ALEJANDRO GALO[2]

[1] *Escuela de Física - Universidad Naconal Autónoma de Honduras, mail: juanjoordo@hotmail.com*
[2] *Escuela de Física - Universidad Nacional Autónoma de Honduras, mail: alejandrogaloroldan@gmail.com*

Recibido: 25 de Febrero de 2017 / Aceptado: 30 de Agosto de 2017

Resumen

A demostrations is made for the general formula of the expected values $\langle r\rangle$, $\left\langle \frac{1}{r}\right\rangle$ and $\left\langle r^2\right\rangle$ for an electron in a hydrogen atom, using the properties of the associated LAGUERRE *polynomials.*

Keywords: Electron, Hydrogen atom, Radial distance, Expected value, Associated LAGUERRE *polynomials*

Se hace una demostración para la fórmula general de los valores esperados $\langle r\rangle$, $\left\langle \frac{1}{r}\right\rangle$ y $\left\langle r^2\right\rangle$ para un electrón en un átomo de hidrógeno, utilizando las propiedades de los polinomios asociados de LAGUERRE

Palabras clave: Electrón, Átomo de Hidrógeno, Distancia radial, Valor esperado, Polinomios asociados de LAGUERRE

PACS:97.10.Ex

I. INTRODUCCIÓN

APARECEN en algunos textos [2] fórmulas para los valores de $\langle r\rangle$, $\left\langle \frac{1}{r}\right\rangle$ y $\left\langle r^2\right\rangle$ para un electrón en un átomo de hidrógeno, en términos de los números cuánticos principales.

$$\langle r\rangle_{nl} = \frac{a_0}{2}\left[3n^2 - l(l+1)\right] \tag{1}$$

$$\left\langle \frac{1}{r}\right\rangle_{nl} = \frac{1}{a_0 n^2} \tag{2}$$

$$\left\langle r^2\right\rangle_{nl} = \frac{a_0^2 n^2}{2}\left[5n^2 - 3l(l+1) + 1\right] \tag{3}$$

Dichas fórmulas se plantean como problemas propuestos y se pide al alumno que pruebe la validez de estas relaciones generales, pero solamente para algunos valores de n y l . Esto es muy simple de hacer ya que inclusive las integrales se pueden efectuar usando un ordenador.

Sin embargo, no aparecen en los textos, planteamientos ni soluciones en los cuales se demuestre de manera analítica y general estas tres fórmulas. En este trabajo se presentan demostraciones generales de las ecuaciones (1), (2) y (3) utilizando propiedades de ortonormalidad y recurrencia de las funciones asociadas de LAGUERRE.

II. METODOLOGÍA

Se puede calcular el valor de expectación de cualquier variable dinámica y correspondiente a un sistema mecánico cuántico cuyos operadores son f_{op} [3], [1].

$$\langle f\rangle = \int \Psi^* f_{op} \Psi \mathrm{d}\tau \tag{4}$$

En particular para r, $\frac{1}{r}$ y r^2

$$\langle r\rangle = \int \Psi^* r \Psi \mathrm{d}\tau \tag{5}$$

$$\left\langle \frac{1}{r}\right\rangle = \int \Psi^* \frac{1}{r} \Psi \mathrm{d}\tau \tag{6}$$

$$\left\langle r^2\right\rangle = \int \Psi^* r^2 \Psi \mathrm{d}\tau \tag{7}$$

Para llevar a cabo la demostración de (1), (2) y (3) se parte de las definiciones de los valores esperados (5), (6) y (7) y las correspondientes soluciones de la ecuación de SCHRÖDINGER para el átomo de hidrógeno.

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta,\phi) \tag{8}$$

Donde:

$$R_{nl}(r) = -\left\{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} \left\{\frac{2}{na_0}\right\}^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \tag{9}$$

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \tag{10}$$

Siendo $L_{n+l}^{2l+1}(\frac{2r}{na_0})$ y $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ polinomios asociados de Laguerre y de Legendre, respectivamente.

El procedimiento consiste en sustituir las ecuaciones (8),(9) y (10) en (1), (2) y (3), y luego aplicar las siguientes propiedades de las funciones asociados Laguerre [4]:

$$\left\{ \frac{n-m+1}{n+1} \right\} L_{n+1}^m(x) + (x+m-2n-1)L_n^m(x) + n^2 L_{n-1}^m(x) = 0 \tag{11}$$

$$\int_0^\infty x^m e^{-x} L_n^m(x) L_p^m(x) \mathrm{d}x = 0 \qquad \text{para } p \neq n \tag{12}$$

$$\int_0^\infty x^m e^{-x} \left(L_n^m(x)\right)^2 dx = \frac{n!^3}{(n-m)!} \tag{13}$$

Para obtener los resultados se debe hacer algunas manipulaciones matemáticas, unas simples y otras más complicadas, utilizando las ecuaciones descritas.

III. Resultados

1. Demostración de la fórmula para $\langle r \rangle_{nl}$ se parte de las ecuaciones (8), (9) y (10) y se sustituyen en (5) para obtener:

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty (R_{nl}(r))^2 r^3 \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \times \int_0^\pi Y_l^{m*}(\theta,\phi) Y_l^m(\theta,\phi) \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \tag{14}$$

Utilizando la ortonormalidad de los armónicos esféricos se puede escribir:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^{m*}(\theta,\phi) Y_l^m(\theta,\phi) \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi = 1 \tag{15}$$

Por lo que la ecuación (10) queda como:

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty (R_{nl}(r))^2 r^3 \mathrm{d}r \tag{16}$$

Sustituyendo la ecuación (9) en (16), haciendo el cambio de variable y definiendo la constante k:

$$x = \frac{2r}{na_0} \tag{17}$$

$$k = \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l!)^3} \left(\frac{2}{na_0} \right)^{2l+3} \tag{18}$$

Se obtiene:

$$\langle r \rangle_{nl} = k \int_0^\infty \left(\frac{na_0}{2} \right)^{2l+3} x^{2l+3} e^{-x} \times \left(L_{n+l}^{2l+1}(x) \right)^2 \left(\frac{na_0}{2} \right) \mathrm{d}x \tag{19}$$

Redefiniendo una nueva constante:

$$P = k \left(\frac{na_0}{2} \right)^{2l+4} = \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{na_0}{2} \right) \tag{20}$$

Y haciendo los cambios de variables

$$n' = n + l \tag{21}$$

$$m' = 2l + 1 \tag{22}$$

Queda la expresión:

$$\langle r \rangle_{nl} = P \int_0^\infty x^{m'+2} e^{-x} \left(L_{n'}^{m'}(x) \right)^2 \mathrm{d}x \tag{23}$$

Utilizando la ecuación (11) de los polinomios asociados de Laguerre, despejando de ella el término $xL_n^m(x)$ y elevando al cuadrado se obtiene:

$$\begin{aligned} x^2[L_n^m(x)]^2 &= [(m-2n-1)]^2[L_n^m(x)]^2 \\ &+ \frac{(n-m+1)^2}{(n+1)^2}[L_{n+1}^m(x)]^2 + n^4[L_{n-1}^m(x)]^2 \\ &+ 2\left[\frac{(m-2n-1)(n-m+1)}{(n+1)}\right] L_n^m(x) L_{n+1}^m(x) \\ &+ 2(m-2n-1)n^2 L_n^m(x) L_{n-1}^m(x) \\ &+ 2\left[\frac{(n-m+1)n^2}{(n+1)}\right] L_{n-1}^m(x) L_{n+1}^m(x) \end{aligned} \tag{24}$$

Sustituyendo la ecuación (24) en (23), utilizando las ecuaciones (12) y (13) y volviendo a los índices originales, se expresa $\langle r \rangle_{nl}$ así:

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nl} &= P \frac{(2l+1-2n-2l-1)^2[(n+l)!]^3}{(n+l-2l-1)!} \\ &+ \frac{(n+l-2l-1+1)[(n+l+1)!]^3}{(n+l+1)^2(n+l+1-2l-1)!} \\ &+ \frac{(n+l)^4[(n+l-1)!]^3}{(n+l-1-2l-1)!} \end{aligned} \tag{25}$$

Sustituyendo el valor de P dado por (20) y después de algunas simplificaciones se llega a la expresión deseada:

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2}[3n^2 - l(l+1)]$$

El resultado es exactamente la ecuación (1).

2. Demostración de la fórmula para $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$

   Probar la expresión (2) es mucho más simple que la primera, como se verá luego, hasta con la aplicación directa de la ecuación (3) para llegar al resultado.

   Partimos nuevamente de la definición (4) para el valor esperado, siendo en este caso la ecuación (6) la que se usará.

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \Psi^*_{nlm}(r,\theta,\phi)\times \\ &\quad \frac{1}{r}\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi)\times r^2\sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\ \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} &= \int_0^{\infty}[R_{nl}(r)]^2 r\mathrm{d}r\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\times \\ &\quad \times Y_l^{m^*}(\theta,\phi)Y_l^m(\theta,\phi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\ \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} &= \int_0^{\infty}[R_{nl}(r)]^2 r\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{26}$$

   Donde nuevamente se ha utilizado la propiedad (15) de ortonormalidad de los armónicos esféricos.

   Elevando al cuadrado la expresión (9) que define $R_{nl}(r)$ introduciendo este resultado en la ecuación (26) se llega a que:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = k\int_0^{\infty}\left\{ r^{2l+1}e^{\frac{-2r}{na_0}}\left[L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)\right]^2\right\}\mathrm{d}r \tag{27}$$

   Donde:

$$k = \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\left(\frac{2}{na_0}\right)^{2l+3} \tag{28}$$

   Haciéndose el cambio de variables:

$$\begin{aligned} x &= \frac{2r}{na_0} \\ \mathrm{d}r &= \frac{na_0}{2}\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{29}$$

   La ecuación (28) se convierte en:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = P\int_0^{\infty} x^{m'}e^{-x}\left[L_{n'}^{m'}(x)\right]^2\mathrm{d}x \tag{30}$$

   Donde se ha redefinido la constante:

$$P = k\left[\frac{na_0}{2}\right]^{2l+2} = \frac{(n-l-1)!}{n^2 a_0[(n+l)!]^3} \tag{31}$$

   Además se ha considerado el cambio de índices $n' = n+l$ y $m' = 2l+1$. Una aplicación directa de (13) nos lleva al resultado esperado:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = P\frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} = \frac{1}{a_0 n^2} \tag{32}$$

3. Demostración de la fórmula para $\langle r^2\rangle_{nl}$

   Aquí el cálculo es un poco más complicado, sin embargo esencialmente se usa las mismas propiedades de los polinomios asociados de LAGUERRE.

   Utilizando (7), las soluciones de (8), (9) y (10) y la propiedad de ortonormalidad de los armónicos esféricos, podemos escribir:

$$\langle r^2\rangle_{nl} = k\int_0^{\infty} r^{2l+4}e^{\frac{-2r}{na_0}}\left[L_{n+l}^{2l+1}(\frac{2r}{na_0})\right]^2\mathrm{d}r \tag{33}$$

   Donde:

$$k = \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\left(\frac{2}{na_0}\right)^{2l+3} \tag{34}$$

   Haciéndose cambio de variables:

$$x = \frac{2r}{na_0}, \quad r = \frac{na_0 x}{2}, \quad \mathrm{d}r = \frac{na_0}{2}\mathrm{d}x \tag{35}$$

   La ecuación (33) queda como:

$$\langle r^2\rangle_{nl} = P\int_0^{\infty} x^{2l+4}e^{-x}\left[L_{n+l}^{2l+1}(x)\right]^2\mathrm{d}x \tag{36}$$

   Donde:

$$P = k\Big(\frac{na_0}{2}\Big)^{2l+5} = \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\Big(\frac{na_0}{2}\Big)^2 \tag{37}$$

   Con el nuevo cambio de índices:

$$\begin{aligned} n' &= n+l \\ m' &= 2l+1 \end{aligned} \tag{38}$$

   La ecuación (36) resulta ser:

$$\langle r^2\rangle_{nl} = P\int_0^{\infty} x^{m'+3}e^{-x}\left[L_{n'}^{m'}(x)\right]^2\mathrm{d}x \tag{39}$$

   Ahora se hará uso de la propiedad (11) de los polinomios asociados de LAGUERRE, se despejan de la misma el término xL_n^m, se elevará la expresión resultante al cuadrado y luego se multiplicará por x a ambos lados, quedando entonces:

$$\begin{aligned} x^3[L_n^m(x)]^2 &= [m-2n-1]^2 x[L_n^m(x)]^2 \\ +\left[\frac{(n-m+1)^2}{(n+1)^2}\right]&xL_{n+1}^m(x)]^2 + n^4 x[L_{n-1}^m(x)]^2 \\ +2\left[\frac{(m-2n-1)(n-m+1)}{n+1}\right]&xL_n^m(x)L_{n+1}^m(x) \\ &+2(m-2n-1)n^2 xL_n^m(x)L_{n-1}^m(x) \\ &+2\left[\frac{n-m+1}{n+1}\right]n^2 xL_{n+1}^m(x)L_{n-1}^m(x) \end{aligned} \tag{40}$$

   Se trata de sustituir éste largo resultado en (39) para obtener:

$$\begin{aligned}\langle r^2\rangle_{nl} = P[(m^{'} - 2n^{'} - 1)^2 \int_0^\infty x^{m^{'}+1} e^{-x} \left[L_{n^{'}}^{m^{'}}(x)\right]^2 \mathrm{d}x + \\ \left[\frac{(n^{'} - m^{'} + 1)^2}{(n^{'}+1)^2}\right] \int_0^\infty x^{m^{'}+1} e^{-x} \left[L_{n^{'}+1}^{m^{'}}(x)\right]^2 \mathrm{d}x + n^{'4} \int_0^\infty x^{m^{'}+1} e^{-x} \left[L_{n^{'}-1}^{m^{'}}(x)\right]^2 \mathrm{d}x \\ +2\left[\frac{(m^{'} - 2n^{'} - 1)(n^{'} - m^{'} + 1)}{n^{'}+1}\right] \int_0^\infty x^{m^{'}+1} e^{-x} L_{n^{'}}^{m^{'}}(x) L_{n^{'}+1}^{m^{'}}(x) \mathrm{d}x \\ +2(m^{'} - 2n^{'} - 1) n^{'2} \int_0^\infty x^{m^{'}+1} e^{-x} L_{n^{'}}^{m^{'}}(x) L_{n^{'}-1}^{m^{'}}(x) \mathrm{d}x \\ +2\left[\frac{n^{'} - m^{'} + 1}{n^{'}+1}\right] n^{'2} \int_0^\infty x^{m^{'}+1} e^{-x} L_{n^{'}+1}^{m^{'}}(x) L_{n^{'}-1}^{m^{'}}(x) \mathrm{d}x\end{aligned} \quad (41)$$

La primera, segunda y tercera de estas integrales se resuelven aplicando directamente otra de las propiedades de los polinomios asociados de Laguerre (4).

$$\int_0^\infty x^{m+1} e^{-x} [L_n^m(x)]^2 \mathrm{d}x = \frac{(2n - m + 1)n!^3}{(n-m)!} \quad (42)$$

Antes de continuar se generará una expresión a partir del despeje de $xL_n^m(x)$ de la ecuación (11) y de multiplicar dicho despeje a ambos lados por $L_{n-1}^m(x)$, resultando:

$$\begin{aligned}xL_{n-1}^m(x)L_n^m(x) = -(m - 2n - 1)L_{n-1}^m(x)L_n^m(x) \\ -n^2 L_{n-1}^m(x)L_{n-1}^m(x) - \left(\frac{n-m+1}{n+1}\right) L_{n-1}^m(x)L_{n+1}^m(x)\end{aligned} \quad (43)$$

Al multiplicar (42) por $x^m e^{-x}$ e integrando de cero a infinito se genera: (43)

$$\begin{aligned}\int_0^\infty x^{m+1} e^{-x} L_n^m(x) L_{n-1}^m(x) \mathrm{d}x = \\ -(m - 2n - 1) \int_0^\infty x^m e^{-x} L_{n-1}^m(x) L_n^m(x) \mathrm{d}x \\ -n^2 \int_0^\infty x^m e^{-x} [L_{n-1}^m(x)]^2 \mathrm{d}x \\ -\left(\frac{n-m+1}{n+1}\right) \int_0^\infty x^m e^{-x} L_{n-1}^m(x) L_{n+1}^m(x) \mathrm{d}x\end{aligned} \quad (44)$$

La primera y tercera de las integrales (43) son una por la propiedad (12), por lo que finalmente se obtiene:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty x^{m+1} e^{-x} L_{n-1}^m(x) L_n^m(x) \mathrm{d}x = \\ -n^2 \int_0^\infty x^m e^{-x} L_{n-1}^m(x) L_{n-1}^m(x) \mathrm{d}x = \\ -\frac{n^2[(n-1)!]^3}{(n-1-m)!}\end{aligned} \quad (45)$$

Utilizando directamente (45) se puede obtener el valor de la cuarta integral en (41).

Para obtener el valor de la quinta integral, en (4) se multiplica nuevamente el valor, despejado $xL_n^m(x)$ de la ecuación y luego integramos ambos lados de cero a infinito, se aplica nuevamente la relación de ortogonalidad y se obtiene:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty x^{m+1} e^{-x} L_{n+1}^m(x) L_n^m(x) \mathrm{d}x = \\ \left[\frac{-(n-m+1)}{n+1}\right] \int_0^\infty x^m e^{-x} [L_{n+1}^m(x)]^2 \mathrm{d}x = \\ \frac{-(n-m+1)[(n+1)!]^3}{(n+1)(n+1-m)!}\end{aligned} \quad (46)$$

Con (46) se obtiene el valor de la cuarta integral en (41) finalmente para calcular la sexta integral en (41), se procede primero así:

Primero se despeja de (11) el término xL_n^m ;

$$\begin{aligned}xL_n^m(x) = -(m - 2n - 1)L_n^m(x) \\ -\frac{(n-m+1)}{n+1} L_{n+1}^m(x) - n^2 L_{n-1}^m(x)\end{aligned} \quad (47)$$

Haciendo el cambio de índices: $n \to n+1$, (47) queda como:

$$\begin{aligned}xL_{n+1}^m(x) = -[m - 2(n+1) - 1]L_{n+1}^m(x) \\ -\frac{(n+1-m+1)}{(n+2)} L_{n+2}^m(x) - (n+1)^2 L_n^m(x)\end{aligned} \quad (48)$$

Multiplicando ambos lados de (48) por $L_{n-1}^m(x)$ tenemos:

$$\begin{aligned}xL_{n+1}^m(x)L_{n-1}^m(x) = -(m - 2n - 3)L_{n+1}^m(x)L_{n-1}^m(x) \\ -\frac{n+2-m}{n+2} L_{n+2}^m(x)L_{n-1}^m(x) \\ -(n+1)^2 L_n^m(x)L_{n-1}^m(x)\end{aligned} \quad (49)$$

$$\int_0^\infty x^{m+1}e^{-x}L_{n+1}^m(x)L_{n-1}^m(x)\mathrm{d}x = \int_0^\infty x^m e^{-x}[xL_{n+1}^m(x)L_{n-1}^m(x)]\mathrm{d}x$$
$$= -(m-2n-3)\int_0^\infty x^m e^{-x}[L_{n+1}^m(x)L_{n-1}^m(x)]\mathrm{d}x - \left[\frac{n+2-m}{n+2}\right]\int_0^\infty x^m e^{-x}[L_{n+2}^m(x)L_{n-1}^m(x)]\mathrm{d}x$$
$$-(n+1)^2\int_0^\infty x^m e^{-x}[L_n^m(x)L_{n-1}^m(x)]\mathrm{d}x \tag{50}$$

Todos los término (50) son cero por la identidad (12).

Se puede entonces empezar todos los resultados de los procedimientos antes descritos para escribir los términos de (41) y poder escribir:

Al sustituir el valor de P dado por la ecuación (37) finalmente y después de varias simplificaciones algebraicas se llega a:

$$\left\langle r^2\right\rangle_{nl} = \frac{a_0^2 n^2}{2}[5n^2 - 3l(l+1)+1]$$

El cual coincide el valor dado por (3), quedando entonces demuestra de la fórmula.

IV. Conclusiones

1. Los valores esperados de la función de la posición r se pueden obtener de las propiedades de los polinomios asociados de Laguerre.
2. El valor esperado de la distancia radial del electrón al núcleo $\langle r\rangle$ y su cuadrado $\left\langle r^2\right\rangle$ (el cuadrado de las fluctuaciones respecto al valor promedio $\langle r\rangle$) depende únicamente de los números cuánticos principal n y secundario o azimutal l, no así del magnético m.
3. El valor esperado de $\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle$, el cual es una medida del potencial electrostático solo depende del número cuántico principal n.

Referencias

[1] Borowitz, S. (1973). *Fundamentos de Mecánica Cuántica.* Barcelona: Editorial Reverté.

[2] McQuarrie, D. y Simon, J. (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach.* California: University Science Books.

[3] De la Peña, L. (1978). *Introducción a la mecánica cuántica.* Mexico: Ediciones Científicas Universitarias.

[4] Spiegel, M. (1978). *Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas.* Mexico: McGrawHill.