Condicions frontera en la partícula en una caixa esfèrica i l'àtom d'hidrogen

L'equació d'autovalors en a.u. de l'electró en una caixa esfèrica, després d'haver integrat les variables angulars, és

$$-\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\Psi\right]=E\Psi \tag{1}$$

Considerem primer el cas $l=0$. En aquest cas l'equació queda:

$$-\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right]=E\Psi \tag{2}$$

Aquesta equació és valida per a qualsevol r. En particular ha de ser vàlida en el límit $r\to 0$:

$$\lim_{r\to 0}\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right]\right\}=\lim_{r\to 0}(E\Psi) \tag{3}$$

Operant,

$$-\frac{1}{2}\Psi(0)"+2\lim_{r\to 0}\left\{\frac{\frac{\partial\Psi}{\partial r}}{r}\right\}=E\Psi(0) \tag{4}$$

El límit que queda per calcular en l'equació anterior ha de ser finit, aleshores cal que $\frac{\partial\Psi}{\partial r}$ es comporte proporcional a r^p, $p\geq 1$, prop de $r=0$, cosa que vol dir en particular que, $\Psi(0)'=0$.

Però podem anar més lluny. Atès que, en les rodalies de $r=0$, $\frac{\partial\Psi}{\partial r}\approx ar^{p+1}$ amb $p\geq 0$ tenim que:

$$d\Psi=ar^{p+1}dr\Longrightarrow\Psi=A+\frac{a}{p+2}r^{p+2} \tag{5}$$

que ens diu que la funció podrà ser diferent de zero a l'origen $r=0$.

El cas $l\neq 0$, seguient el mateix raonament, concloem que allò que ha de tenir un límit finit és el terme:

$$\lim_{r\to 0}\left\{\frac{2\Psi(r)'}{r}-\frac{l(l+1)\Psi(r)}{r^2}\right\}=\lim_{r\to 0}\left\{\frac{2r\Psi(r)'-l(l+1)\Psi(r)}{r^2}\right\}, \tag{6}$$

cosa que evidencia que $2r\Psi(r)'-l(l+1)\Psi(r)$ no pot ser zero sino que haurà de comportar-se, conjuntament, proporcional a r^{p+2} amb $p\geq 0$. Açò ho aconseguim escrivint que, en les rodalies de $r=0$, $\Psi(r)\approx ar^{2+p}$ i, en conseqüència, la seua derivada $\Psi(r)'\approx a(2+p)r^{1+p}$. Fixem-nos que en aquest cas necessàriament la funció ha de ser zero a l'origen, $\Psi(0)=0$, cosa que no succeeix en el cas anterior en el qual $l=0$.

Podem comprovar aquestes consideracions si calculem el valor de les funcions $J(l,r)$ de Bessel i les seues primeres derivades per a $l=0$ i $l\neq 0$ a l'origen $r=0$. Trobem que $J(l,0)'=0$ i $J(l\neq 0,0)=0$ mentre que $J(0,0)=1$.

En el cas de l'hidrogen amb $l=0$ tenim que cal asegurar la finitesa del terme

$$\lim_{r\to 0}\left\{\frac{2\Psi(r)'}{r}+\frac{\Psi(r)}{r}\right\}=\lim_{r\to 0}\left\{\frac{2\Psi(r)'+\Psi(r)}{r}\right\}. \tag{7}$$

Ara **no** podem seguir les mateixes passes que abans i dir que $\Psi(r)\approx ar^{1+p}$ amb $p\geq 0$, atès que la derivada no està multiplicada per r. En aquest cas podem comprovar que podríem evitar la singuralitat si $\Psi(r)$ es comportés de manera similar a com ho fa la funció $e^{-r/2}$, cosa que de retruc ens diu que, en presència d'un camp coulòmbic central, la funció d'ona per a $l=0$ i la seua derivada podran ser diferents de zero en $r=0$.