

## 7. El momento angular. Potenciales centrales

### Átomo de hidrógeno

- 1) Cuantificación del momento angular clásico: el momento angular orbital
- 2) Generalización: el momento angular cuántico general. Definición y propiedades de  $J_+$  y  $J_-$ .
- 3) Autovalores y autovectores de los operadores  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$ .
- 4) Bases standard
- 5) Matrices de  $\mathbf{J}^2$ ,  $J_z$ ,  $J_+$  y  $J_-$ .
- 6) Momento angular orbital. Funciones propias
- 7) Partícula en un potencial central
- 8) Átomo de hidrógeno

# 1. El momento angular orbital (análogo al clásico)

En Mecánica Clásica el momento angular de UNA partícula respecto de un punto (que elegimos como origen de coordenadas) es

$$\mathcal{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{u}_x & \mathbf{u}_y & \mathbf{u}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

Según las reglas de cuantificación, definimos los tres operadores que corresponden a las componentes cartesianas de  $\mathbf{L}$  como:

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} = \begin{vmatrix} \mathbf{u}_x & \mathbf{u}_y & \mathbf{u}_z \\ X & Y & Z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix}; \Leftrightarrow \begin{cases} L_x = YP_z - ZP_y \\ L_y = ZP_x - XP_z \\ L_z = XP_y - YP_x \end{cases}$$

## Relaciones de conmutación:

$$[L_x, L_y] = [Y P_z - Z P_y, Z P_x - X P_z] = [Y P_z, Z P_x] - [Z P_y, Z P_x] - [Y P_z, X P_z] - [Z P_y, Z P_x]$$

De los cuatro términos son nulos el 3º y el 4º:

En efecto:

$$[Y P_z, X P_z] = Y P_z X P_z - X P_z Y P_z = Y X P_z^2 - X Y P_z^2 = [X, Y] P_z^2 = 0$$

$$[Z P_y, Z P_x] = Z P_y Z P_x - Z P_x Z P_y = Z^2 P_y P_x - Z^2 P_x P_y = Z^2 [P_x, P_y] = 0$$

El 1º:  $[Y P_z, Z P_x] = Y P_z Z P_x - Z P_x Y P_z = Y P_x P_z Z - Y P_x Z P_z = Y P_x [P_z, Z] = -i\hbar Y P_x$

El 2º, análogamente (hacerlo) resulta:  $[Z P_y, X P_x] = i\hbar X P_y$

Finalmente:  $[L_x, L_y] = i\hbar(X P_y - Y P_x) = i\hbar L_z$

Análogamente con las demás componentes:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \end{aligned}$$

## 2. Generalización

Llamamos “momento angular”  $\mathbf{J}$  a un conjunto de tres observables,  $J_x, J_y, J_z$  que cumplen las mismas reglas de conmutación anteriores, es decir:

$$\begin{cases} [J_x, J_y] = i\hbar J_z \\ [J_y, J_z] = i\hbar J_x \\ [J_z, J_x] = i\hbar J_y \end{cases}$$

**Justificación:** El momento angular clásico puede definirse según el comportamiento del hamiltoniano bajo rotaciones. Ahora también y da lugar a la definición anterior en casos con y sin analogía clásica.

El cuadrado del módulo se define como :

$$\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

Operadores escalera:

$$\begin{cases} J_+ = J_x + iJ_y \\ J_- = J_x - iJ_y \end{cases}$$

Tienen cierta analogía con  $a$  y  $a^+$  del oscilador armónico

Obviamente  $J_-^+ = J_+$

Propiedades de los operadores escalera (demostrar, o ver CT cap VI, B 2):

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+ \quad [J_z, J_-] = -\hbar J_- \quad [J_+, J_-] = 2\hbar J_z$$

$$[\mathbf{J}^2, J_x] = [\mathbf{J}^2, J_y] = [\mathbf{J}^2, J_z] = [\mathbf{J}^2, J_+] = [\mathbf{J}^2, J_-] = 0$$

$$J_+ J_- = J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z$$

$$J_- J_+ = J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z$$

Sumando las dos últimas igualdades se obtienen las importantes propiedades (que hay que memorizar) siguientes:

$$J_x^2 + J_y^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+)$$

$$\mathbf{J}^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2$$

### 3. Valores y vectores propios de $\mathbf{J}^2$ y $J_z$

$\mathbf{J}^2$  y  $J_z$  no forman un CSCO. Hay varios vectores que corresponden a los mismos autovalores. Representamos los kets como:

$$|k, j, m\rangle$$

Principales propiedades, que hay que saber DE MEMORIA:

Autovalores de  $\mathbf{J}^2$  :  $j(j+1)\hbar^2$ ;  $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots$

$j \geq 0$ , entero o "semientero" (semiimpar)

Autovalores de  $J_z$  :  $m\hbar$

$m = -j, -(j-1), \dots, j+1, j$ :  $-j \leq m \leq j$   $m$  entero o semientero

Autovectores de  $\mathbf{J}^2$  :  $\mathbf{J}^2 |k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |k, j, m\rangle$

$$J_z |k, j, m\rangle = m\hbar |k, j, m\rangle$$

$$J_+ |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |k, j, m+1\rangle$$

$$J_- |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |k, j, m-1\rangle$$

## Demostraciones

**LEMA 0:** Los autovalores de  $\mathbf{J}^2$  son reales no negativos

Sea  $|\psi\rangle$  un autovector de  $\mathbf{J}^2$  :

$$\mathbf{J}^2|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \Rightarrow \langle\psi|\mathbf{J}^2|\psi\rangle = \lambda\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$$

Por conveniencia escribimos **ya para siempre**  $j(j+1)\hbar^2$  en lugar de  $\lambda$

Consideremos las expresiones  $\mathbf{J}^2|k,j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|k,j,m\rangle$

$$J_z|k,j,m\rangle = m\hbar|k,j,m\rangle$$

que no expresan más que la definición de autovalores y autovectores y donde  $j, m$  pueden ser números reales cualesquiera

LEMA I:  $-j \leq m \leq j$

En efecto:  $\|J_+|k, j, m\rangle\|^2 = \langle k, j, m|J_-J_+|k, j, m\rangle \geq 0$   
 $\|J_-|k, j, m\rangle\|^2 = \langle k, j, m|J_+J_-|k, j, m\rangle \geq 0$

Por otra parte hemos visto (props de  $J_+$  y  $J_-$ )

$$\begin{aligned}\|J_+|k, j, m\rangle\|^2 &= \langle k, j, m|J_-J_+|k, j, m\rangle = \langle k, j, m|\mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z|k, j, m\rangle = [j(j+1) - m^2 - m]\hbar^2 = \\ &= [j(j+1) - m(m+1)]\hbar^2 \geq 0 \\ \|J_-|k, j, m\rangle\|^2 &= \langle k, j, m|J_+J_-|k, j, m\rangle = \langle k, j, m|\mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z|k, j, m\rangle = [j(j+1) - m^2 + m]\hbar^2 = \\ &= [j(j+1) - m(m-1)]\hbar^2 \geq 0\end{aligned}$$

Es decir  $j(j+1) - m(m+1) = (j-m)(j+m+1) \geq 0$   
 $j(j+1) - m(m-1) = (j-m+1)(j+m) \geq 0$

En cada desigualdad los dos factores no pueden ser de distinto signo (y tampoco pueden ser los dos negativos pues daría lugar a  $m \geq j$  y  $m+1 \leq -j$ ) o sea:

$$\left. \begin{array}{l} -(j+1) \leq m \leq j \\ -j \leq m \leq j+1 \end{array} \right\} \Rightarrow -j \leq m \leq j$$



## LEMA II (propiedades de $J_-$ ):

Sea  $|k, j, m\rangle$  un autovector de  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$  con autovalores  $j(j+1)\hbar^2$  y  $m\hbar$ :

i) Si  $m = -j$   $J_-|k, j, -j\rangle = 0$

ii) Si  $m > -j$   $J_-|k, j, m\rangle$  Es un autovector de  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$  con autovalores  $j(j+1)\hbar^2$  y  $(m-1)\hbar$

Demostración:

i) Hemos visto que  $\|J_-|k, j, -j\rangle\|^2 = [j(j+1) - m(m-1)]\hbar^2 = 0$

La norma es cero si  $m = -j$ . La norma es cero si y sólo si es el ket nulo

$$\|J_-|k, j, -j\rangle\|^2 = 0 \Leftrightarrow J_-|k, j, -j\rangle = 0$$

ii) Si  $m > -j$   $J_-|k, j, m\rangle \neq 0$     iia) Veamos que es vector propio de  $\mathbf{J}^2$

$\mathbf{J}^2$  conmuta con  $J_-$  luego  $[\mathbf{J}^2, J_-]|k, j, m\rangle = 0$

$J^2 J_-|k, j, m\rangle = J_- J^2|k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 J_-|k, j, m\rangle$  Por tanto es vector propio de  $\mathbf{J}^2$

iib) Veamos que es vector propio de  $J_z$   $[J_z, J_-]|k, j, m\rangle = -\hbar J_-|k, j, m\rangle$

O sea:  $J_z J_-|k, j, m\rangle = J_- J_z|k, j, m\rangle - \hbar J_-|k, j, m\rangle = m\hbar J_-|k, j, m\rangle - \hbar J_-|k, j, m\rangle = (m-1)\hbar J_-|k, j, m\rangle$

Eso es decir que  $J_-|k, j, m\rangle$  es autovector de  $J_z$  con autovalor  $(m-1)\hbar$

**LEMA III** (propiedades de  $J_+$ ):

Sea  $|k, j, m\rangle$  un autovector de  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$  con autovalores  $j(j+1)\hbar^2$  y  $m\hbar$ :

i) Si  $m = j$   $J_+|k, j, j\rangle = 0$

ii) Si  $m < j$   $J_+|k, j, m\rangle$  Es un autovector de  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$  con autovalores  $j(j+1)\hbar^2$  y  $(m+1)\hbar$

Demostración:

Ejercicio: es similar a la del lema II. Escribir la norma  $\|J_+|k, j, m\rangle\|^2$  y luego los conmutadores de  $J_+$  con  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$

**TEOREMA** (espectro de  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$ ):

$j$  y  $m$  sólo pueden ser enteros o semiimpares  
(se suele decir “semienteros”)

Es decir, combinando todos los resultados:

\*)  $j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$

\*\*)  $m = -j, -(j-1), (-(j-2), \dots, j-2, j-1, j$  ( $2j+1$  valores para cada  $j$ )

\*\*\*)  $m$  es entero si  $j$  es entero, y semientero si lo es  $j$

## Demostración del teorema

Sea  $|k,j,m\rangle$  un autovector de  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$  con valores propios  $j(j+1)\hbar^2$  y  $m\hbar$ , donde en principio  $j$  y  $m$  podrían ser reales, pero  $-j \leq m \leq j$  (Lema I).

Con toda seguridad existe un entero no negativo  $p$  tal que:  $-j \leq m-p < -j+1$   
( $p = \text{parte entera de } m+j$ )

Consideremos la sucesión de kets:  $|k,j,m\rangle, J_-|k,j,m\rangle, (J_-)^2|k,j,m\rangle, \dots, (J_-)^p|k,j,m\rangle$

Todos ellos son vectores propios de  $\mathbf{J}^2$  y  $J_z$  con valores propios  $j(j+1)\hbar^2$  y  $(m-n)\hbar$ ,  $n=0,1,\dots,p$

Supongamos que  $m-p > -j$  (no igual)

Consideremos ahora el ket:  $J_-(J_-)^p|k,j,m\rangle$

que debe ser autovector de  $J_z$  con valor propio  $m-p-1$  (Lema II)  
Pero resulta que  $m-p-1 < -j$  lo que contradice el lema I: *todos los valores propios de  $J_z$  son mayores o iguales que  $-j$*

Por tanto  $m-p = -j$

También se demuestra que existe un (único) entero  $q$  (= parte entera de  $j-m$ ) no negativo tal que tal que:

$$m+q=j$$

Lo cual se hace análogamente actuando  $q$  veces con  $J_+$  sobre el ket  $|k,j,m\rangle$ . No se puede obtener un autovector con autovalor mayor que  $j$ , por lo que se debe obtener uno igual, de modo que las subsiguientes aplicaciones de  $J_+$  den el vector nulo.

Restando las dos igualdades queda:  $p+q=2j \Rightarrow 2j$  es entero

También hemos visto antes que  $j \geq 0$  luego  $j$  es entero o semiimpar y positivo o cero.

De cualquiera de las dos igualdades anteriores se deduce que  $m$  es entero si  $j$  es entero y semiimpar si  $j$  lo es.

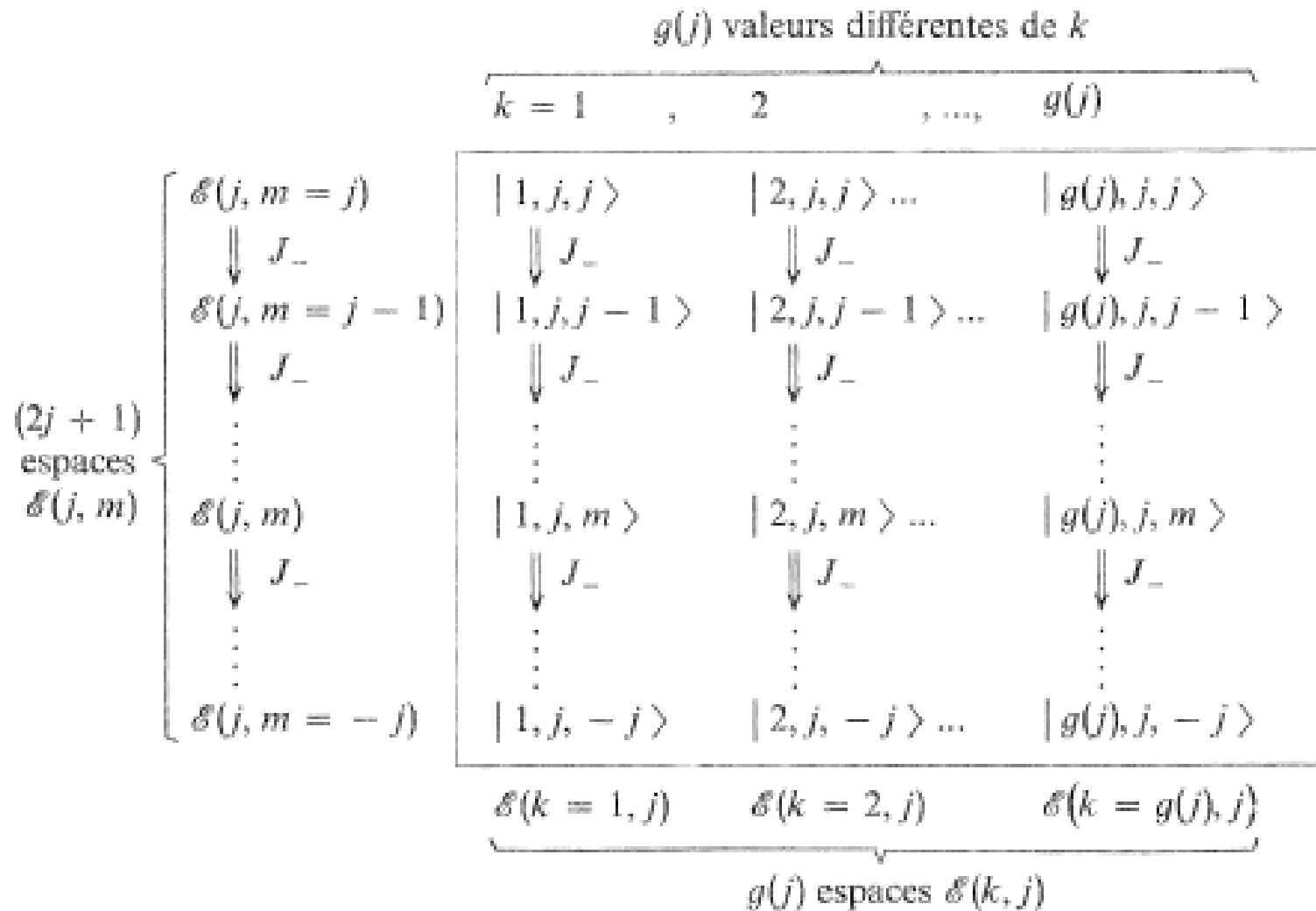
*q. e. d.*

## 4. Bases “standard” $|k,j,m\rangle$

- \*  $J^2$  y  $J_z$  no forman un CSCO.
- \* Se necesita al menos otro operador  $A$  que conmute con ellos para formar un CSCO
- \*  $\mathcal{E}(j,m)$  (con diferentes  $k$ 's, que corresponden a diferentes autovalores de  $A$ ) forma un subespacio de dimensión  $g(j)$  (no depende de  $m$ , ver CT cap VI C, 3)
- \* Por otro lado los  $\mathcal{E}(k,j)$  (con diferentes  $m$ 's) forman otros subespacios de dimensión  $2j+1$
- \* Una base  $|k,j,m\rangle$  se llama “standard” si al aplicar  $J_+$  o  $J_-$  a un vector cualquiera del subespacio  $\mathcal{E}(k,j)$  obtiene otro del mismo subespacio

VER ESQUEMA EN PÁGINA SIGUIENTE

# Esquema de una Base "standard" $|k,j,m\rangle$



## 5. Matrices que representan $\mathbf{J}^2$ , $J_z$ , $J_+$ y $J_-$ en $\mathcal{E}(k,j)$

Esquema de los elementos de matriz:

	$\mathcal{E}(k, j)$	$\mathcal{E}(k', j)$	$\mathcal{E}(k', j')$	...
$\mathcal{E}(k, j)$	matrice $(2j + 1) \times (2j + 1)$	0	0	0
$\mathcal{E}(k', j)$	0	matrice $(2j + 1) \times (2j + 1)$	0	0
$\mathcal{E}(k', j')$	0	0	matrice $(2j' + 1) \times (2j' + 1)$	0
$\vdots$	0	0	0	0

Elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle k, j, m | \mathbf{J}^2 | k', j', m' \rangle &= j(j+1)\hbar^2 \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \\ \langle k, j, m | J_z | k', j', m' \rangle &= m\hbar \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \\ \langle k, j, m | J_{\pm} | k', j', m' \rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m'(m' \pm 1)} \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{mm' \pm 1} \end{aligned}$$

## Matrices para casos simples

i)  $j = 0$ : Todas las matrices son 1x1 y se reducen al número 0

ii)  $j = 1/2$  vectores base  $|k, j=1/2, m=\pm 1/2\rangle$ , simplificando, base :  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$

$$(J_z)^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (J_+)^{(1/2)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} ; \quad (J_-)^{(1/2)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(J_x)^{(1/2)} = \frac{1}{2} [(J_+)^{(1/2)} + (J_-)^{(1/2)}] = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \quad (J_y)^{(1/2)} = \frac{1}{2i} [(J_+)^{(1/2)} - (J_-)^{(1/2)}] = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

iii)  $j = 1$ , vectores base  $|k, j=1, m\rangle$ , simplificando, base :  $\{|1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$

$$(J_z)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (J_+)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \quad (J_-)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$(J_x)^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ; \quad (J_y)^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} ; \quad (\mathbf{J}^2)^{(1)} = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



## 6. Momento angular orbital

La cuantificación del momento angular clásico se llama momento angular orbital y se representa universalmente como el vector, en representación  $|\mathbf{r}\rangle$

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{r} \times \nabla = \frac{\hbar}{i} \begin{vmatrix} \mathbf{u}_x & \mathbf{u}_y & \mathbf{u}_z \\ x & y & z \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \end{vmatrix} \Leftrightarrow \begin{aligned} L_x &= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Es más simple trabajar en coordenadas esféricas  $(r, \theta, \varphi)$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

El elemento de volumen y de ángulo sólido:

$$d^3 r = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega$$

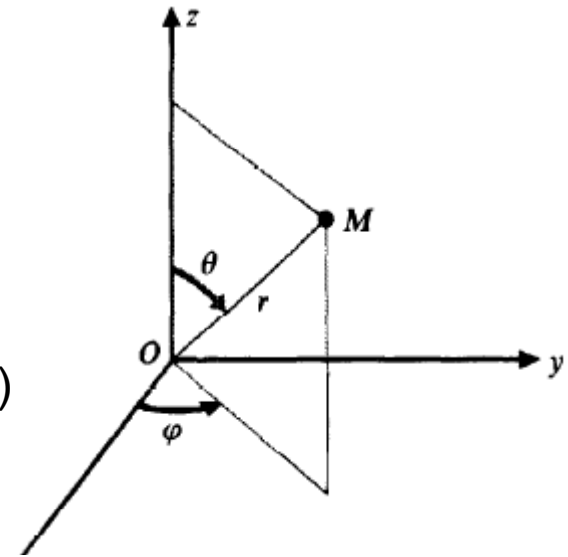
$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

Cambiando las variables en la definición de  $\mathbf{L}$

$$L_x = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_y = i\hbar \left( -\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$



De ahí se obtiene:

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$
$$L_+ = \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$
$$L_- = \hbar e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Para una partícula, las funciones propias deben ser autovectores de  $\mathbf{L}^2$  y  $L_z$  luego:

$$-\left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = l(l+1) \psi(r, \theta, \varphi)$$
$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = m \psi(r, \theta, \varphi)$$

Dado que  $r$  no aparece en los operadores, podemos considerarlo como un parámetro constante.

Además veremos que las ecuaciones tienen solución única salvo un factor multiplicativo, que es lo único que puede depender de  $r$ .

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Es decir, la solución más general posible de las ecuaciones, para cada valor de  $l$  y  $m$  permitidos es:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

**Normalización:** la MQ exige sólo que:

$$\int d^3r |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = \int_0^\infty r^2 |f(r)|^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\theta = 1$$

Pero por conveniencia (y porque nos lo podemos permitir) vamos a hacer que:  $\int_0^\infty r^2 |f(r)|^2 dr = 1$   $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\theta = 1$

**Valores de  $l$ , y  $m$ :** sólo pueden ser enteros

En efecto, tomando la ec. de valores propios de  $L_z$

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) = m Y_l^m(\theta, \varphi) \Rightarrow Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi}$$

Como la función de onda debe ser continua (y de derivadas continuas) en  $0$  y  $2\pi$

$$Y_l^m(\theta, 0) = Y_l^m(\theta, 2\pi) \Rightarrow e^0 = e^{im2\pi} = 1 \Rightarrow m = \text{entero}$$

Todos los valores enteros de  $l$ , de  $0$  a  $\infty$  son posibles

En efecto, tomemos  $Y_l^l(\theta, \varphi)$

Aplicamos  $L_+$   $L_+ Y_l^l(\theta, \varphi) = \left( \frac{d}{d\theta} - l \cotg\theta \right) F_l^l(\theta) = 0$

Esta ecuación se integra muy fácilmente por separación de variable y función y tiene solución única salvo un factor constante para cualquier valor entero de  $l$

$$(d - l \cotg\theta d\theta) F_l^l(\theta) = dF_l^l - l F_l^l \frac{d(\sin\theta)}{\sin\theta} = 0 \Rightarrow \frac{dF_l^l}{F_l^l} = l \frac{d(\sin\theta)}{\sin\theta} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F_l^l(\theta) = c_l \sin^l \theta$$

De paso esto nos da ya la solución para el caso  $m = l$ :  $Y_l^l(\theta, \varphi) = c_l \sin^l \theta e^{il\varphi}$

Las constantes  $c_l$  quedan determinadas por la condición de normalización que nos hemos auto-impuesto:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta |Y_l^l(\theta, \varphi)|^2 d\theta = 2\pi |c_l|^2 \int_0^\pi \sin^{2l+1} \theta d\theta = 2\pi |c_l|^2 \int_{-1}^1 (1-u^2)^l du$$

Las integrales se resuelven muy fácilmente de forma iterativa y se escoge el argumento para que las  $c_l$  sean reales y de signo  $(-1)^l$

$$c_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}}$$

Las demás funciones  $F_l^m(\theta)$  y por tanto  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  nos las da la aplicación repetida de  $L_-$  a  $F_l^l(\theta)$  (CT, complemento  $A_{VI}$ )

### Armónicos esféricos:

Las funciones que van saliendo se llaman “armónicos esféricos”, que son las funciones propias de  $\mathbf{L}^2$  y  $L_z$ , únicas para cada  $l$  y  $m$ .

Lista de los primeros:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

Es importante volver a recalcar que

1) si una partícula está en un estado con  $\mathbf{L}^2$  y  $L_z$  definidos,  $l$ , y  $m$ , la función de onda es con toda seguridad de la forma:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Es decir, la dependencia angular está fijada.

Sólo la parte radial puede depender de otros detalles, por ejemplo de cómo es el potencial

2) Si el hamiltoniano conmuta con  $\mathbf{L}^2$  y  $L_z$  las funciones de onda de energía definida se pueden elegir de esa forma.

## Propiedades de los armónicos esféricos:

Recurrencia:  $L_{\pm} Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_l^{m \pm 1}(\theta, \varphi)$

Ortonormalización y clausura:  $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta Y_l^{m'}(\theta, \varphi)^* Y_l^m(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta', \varphi')^* = \delta(\cos\theta - \cos\theta') \delta(\varphi - \varphi') = \frac{1}{\sin\theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi')$$

Paridad: la transformación  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$  en esféricas se escribe:

$$\left. \begin{array}{l} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = r \cos\theta \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \varphi \rightarrow \pi + \varphi \end{array} \right\} Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Conjugación compleja:  $Y_l^m(\theta, \varphi)^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi)$

Desarrollo de una función cualquiera (de cuadrado integrable) de  $\theta$  y  $\varphi$ :

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad ; \quad c_{lm} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta Y_l^m(\theta, \varphi)^* f(\theta, \varphi)$$

Relación con los polinomios de Legendre:

$$Y_l^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta)$$

Teorema de adición (muy usado en F. atómica):

Sea  $\alpha$  el ángulo que forman dos radios vectores con direcciones  $(\theta, \varphi')$  y  $(\theta'', \varphi'')$ .

$$\frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\alpha) = \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_l^m(\theta, \varphi') Y_l^{-m}(\theta'', \varphi'')$$

## 7. Partícula en un potencial central $V(r)$

Partícula de masa  $\mu$  (para distinguirla del número cuántico  $m$ ). En representación  $|\mathbf{r}\rangle$  la ec de valores propios del hamiltoniano (Ec de Schrödinger independiente del tiempo) es:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \phi(r, \theta, \varphi) = E \phi(r, \theta, \varphi)$$

La laplaciana en coordenadas esféricas es

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \mathbf{L}^2$$

Cabe tratar de resolver dicha ecuación en coordenadas esféricas por separación de variables (como hizo Schrödinger), pero ya conocemos gran parte de la solución.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{L}^2 + V(r)$$

$H$  sólo depende de (o actúa sobre) los ángulos  $\theta, \varphi$  a través de  $\mathbf{L}^2$ , así:  $[H, \mathbf{L}^2] = 0$   
 $L_x, L_y$  y  $L_z$  actúan sobre los ángulos y no sobre  $r$ , por lo que  $[H, L_x] = [H, L_y] = [H, L_z] = 0$



Buscamos las funciones propias comunes a  $H$ ,  $\mathbf{L}^2$  y  $L_z$ , o sea que cumplen:

$$a) H\varphi(r, \theta, \varphi) = E\varphi(r, \theta, \varphi)$$

$$b) \mathbf{L}^2\varphi(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2\varphi(r, \theta, \varphi)$$

$$c) L_z\varphi(r, \theta, \varphi) = m\hbar\varphi(r, \theta, \varphi)$$

Ya hemos visto que cualquier función propia de  $\mathbf{L}^2$  y  $L_z$  se escribe como:

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R(r)_{klm} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Siendo  $R(r)_{klm}$  una función que depende sólo de  $r$ , pero no de  $\theta$  ni de  $\varphi$

Con esto ya se cumplen automáticamente b) y c) (de hecho, salvo un factor,  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  es la única función de  $\theta$  y  $\varphi$  que cumple b) y c) con los valores de  $l$  y  $m$  dados)

Nos queda la ecuación a):

$$\begin{aligned} ER_{klm}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{L}^2 + V(r) \right] R_{klm}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{klm}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

En a)  $Y_l^m$  desaparece.

Además en la ecuación que queda no interviene  $m$ , por lo que el autovalor  $E$  y la solución (única como veremos pronto) no dependen de  $m$ .

Es decir, la ec. a) queda como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{kl}(r) = E_{kl} R_{kl}(r)$$

Ponemos  $E_{kl}$  para indicar el autovalor de  $H$  (energía) que corresponde a la función propia radial  $R_{kl}(r)$ .

Todavía conviene hacer un cambio de función. Definimos:  $u_{kl}(r) \equiv rR_{kl}(r)$

Sustituimos arriba y queda:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r)$$

La cual tiene un significado notable e interesante: es la ec. de Schrödinger independiente del tiempo de una partícula en 1D sometida a un potencial efectivo:

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

Ya conocemos las propiedades de las funciones de onda en 1D, incluso disponemos de un programa que calcula las energías y las funciones para una partícula confinada:

\* En particular, para cada valor de  $k$  y  $l$  existe una sola función de onda radial (es decir la **función de onda total que corresponde a los tres números  $k, l, m$  es única**, salvo por un factor de fase global) y energía como se vio en un problema en la formulación de Schrödinger

\* Eso significa que  $H, L^2$  y  $L_z$  forman un CSCO

\* Algunos niveles de energía son degenerados :

1) Todas las funciones con distinto  $m$  e iguales  $k$  y  $l$  **siempre** corresponden a la misma energía si el potencial es central.

2) Puede ocurrir que algunas energías con distintos  $k$  y  $l$  sean las mismas, eso depende de cómo sea el potencial.

## 8. Átomo de hidrógeno

Más precisamente consideramos ahora el problema teórico de una partícula cuántica sometida al potencial

Nota:  $e = 1.60219 \times 10^{-19}$  C es la carga del electrón. CT usa la letra  $e$  para otra cosa

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Esto es una aproximación para el verdadero átomo de hidrógeno porque:

- 1) Se considera el núcleo fijo (habría que estudiar separadamente el movimiento del CM y el movimiento relativo con la masa reducida).
- 2) No se considera el spin del electrón (que interactúa magnéticamente con el momento orbital = interacción spin-órbita)
- 3) No se considera el tamaño pequeño pero finito del núcleo (de unos  $10^{-14}$  m frente a  $10^{-10}$  m que es la distancia típica del electrón al núcleo)
- 4) No se considera la interacción magnética del momento nuclear con el del electrón. (3) y 4) forman la llamada interacción hiperfina, mucho más débil aún que el spin-órbita).

y 5) No se considera la interacción con un campo electromagnético externo que produce transiciones entre los niveles de energía teóricamente “estacionarios”.

Todos estos problemas se abordarán en FQII con métodos típicos de aproximación de la Mecánica Cuántica

Ecuación radial:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r)$$

Hay soluciones con  $E_{kl} \geq 0$  (la energía puede tomar cualquier valor y  $k$  es entonces un índice continuo) que corresponde a un electrón que escapa al infinito, como una trayectoria hiperbólica o parabólica de un cometa.

Sólo vamos a estudiar los casos del **electrón confinado**, con  $E_{kl} < 0$

Es conveniente hacer un cambio de variable definiendo:

$$\rho = \frac{r}{a_0}; \lambda_{kl} = \sqrt{\frac{-E_{kl}}{E_I}}$$

Usando las constantes universales:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5,291\,772\,0859(36) \times 10^{-11} \text{ m}$$

“Radio de Bohr”

$$E_I = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 13.606 \text{ eV}$$

“Energía de ionización del hidrógeno”

La ecuación queda: 
$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{kl} \right] u_{kl}(\rho) = 0$$

Donde la variable, función y constantes son numéricas, simples y del orden de la unidad.

*Apropiadas también para solución numérica*

## Solución de la ecuación radial

Comportamiento asintótico, para  $r \gg 1$  se tiene la ec aproximada:

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda_{kl}^2 \right] u_{kl}(\rho) = 0 \Rightarrow u_{kl}(\rho) = A e^{-\lambda_{kl}\rho}$$

No vale la exp positiva, que no es de cuadrado integrable

Esto sugiere para todo  $\rho$  probar soluciones del tipo  $u_{kl}(\rho) = y_{lk}(\rho) e^{-\lambda_{kl}\rho}$

Sustituyendo en la ec completa

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{kl} \frac{d}{d\rho} + \left[ \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \right\} y_{kl}(\rho) = 0$$

También hay que considerar el comportamiento en el origen. Si  $l > 0$  el potencial efectivo se va a infinito, luego  $u_{kl}(0) = 0$ .

$$\rho \rightarrow 0; u_{lk} \cong C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}$$
$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u_{kl}(\rho) = 0$$

Debe ser  $D = 0$  para que la función no se vaya a infinito

El caso  $l=0$  requiere un argumento distinto, pero la conclusión es la misma si se analiza la función de onda  $R_{kl}$  desde el principio

Solución de la **ecuación completa**.

Lo anterior sugiere buscar  $y_{kl}(\rho)$  como una serie de potencias de  $\rho$ .

$$y_{lk}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q$$

Donde  $s$  es la potencia del primer coeficiente no nulo ( $c_0 \neq 0$ )

Sustituyendo en la ec. diferencial de valores propios queda una serie de potencias de  $\rho$  que debe ser cero para todo  $\rho$ , lo que indica que todos los coeficientes deben ser nulos.

Tomemos el primero, sale:  $[-l(l+1) + s(s-1)]c_0 = 0 \Rightarrow s = l+1$

Para los demás sale al relación de recurrencia:  $q(q+2l+1)c_q = 2[(q+l)\lambda_{ql} - 1]c_{q-1}$

## Autovalores físicamente aceptables

\* Si la serie es infinita la función de onda tiende a infinito para  $\rho \rightarrow \infty$   
(porbarlo o ver CT cap VII 3 C c)

\*Por tanto la serie tiene que tener un **número finito de términos**. Los valores permitidos de  $\lambda_{kl}$  son los que hacen eso, es decir hay un valor de  $q$  para el que  $c_q = 0$

\*  $y_{kl}(r)$  es un polinomio (“de Laguerre”)

Obviamente, de  $q(q+2l+1)c_q = 2[(q+l)\lambda_{kl} - 1]c_{q-1}$   $c_q = 0 \Rightarrow (q+l) - 1 = 0 \Rightarrow \lambda_{kl} = \frac{1}{q+l}$

Dando valores enteros a  $q$  se obtienen los  $\lambda$  permitidos para cada  $l$ . Podemos llamar  $k$  al valor de  $q$ , que además es entero

$$\lambda_{kl} = \frac{1}{k+l}; k \geq 1, \text{ entero}$$

Los coeficientes del polinomio (ya no serie infinita) no los da la relación de recurrencia

$$q(q+2l+1)c_q = 2 \left[ \frac{(q+l)}{k+l} - 1 \right] c_{q-1}$$



## Resultados finales (deshaciendo los cambios de variables)

Energías: 
$$E_{kl} = -\frac{E_I}{(k+l)^2}; k = 1, 2, 3, \dots, l = 0, 1, 2, \dots$$

Coeficientes del polinomio: 
$$c_q = \frac{2(q-k)}{q(q+2l+1)(k+l)} c_{q-1}$$

Explícitamente: 
$$c_q = (-1)^q \left( \frac{2}{k+l} \right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} c_0$$

Hay que **normalizar** la función de onda para obtener  $c_0$  que se elige real y positivo

FINALMENTE:

Funciones de onda: conviene definir  $n = k+l$

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2}; n=1, 2, 3, \dots, l=0, 1, n-1, \dots \quad E_n = -\left[ \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

1s level	$\varphi_{n=1, l=0, m=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
2s level	$\varphi_{n=2, l=0, m=0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0}$
2p level	$\varphi_{n=2, l=1, m=1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi}$
	$\varphi_{n=2, l=1, m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
	$\varphi_{n=2, l=1, m=-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi}$

# PRIMERAS FUNCIONES RADIALES

**Table 4.6:** The first few radial wave functions for hydrogen,  $R_{nl}(r)$ .

---

$$R_{10} = 2a^{-3/2} \exp(-r/a)$$

---

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} a^{-3/2} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a} \right) \exp(-r/2a)$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{24}} a^{-3/2} \frac{r}{a} \exp(-r/2a)$$

---

$$R_{30} = \frac{2}{\sqrt{27}} a^{-3/2} \left( 1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a} + \frac{2}{27} \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right) \exp(-r/3a)$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} a^{-3/2} \left( 1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a} \right) \left( \frac{r}{a} \right) \exp(-r/3a)$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} a^{-3/2} \left( \frac{r}{a} \right)^2 \exp(-r/3a)$$

---

$$R_{40} = \frac{1}{4} a^{-3/2} \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{r}{a} + \frac{1}{8} \left( \frac{r}{a} \right)^2 - \frac{1}{192} \left( \frac{r}{a} \right)^3 \right) \exp(-r/4a)$$

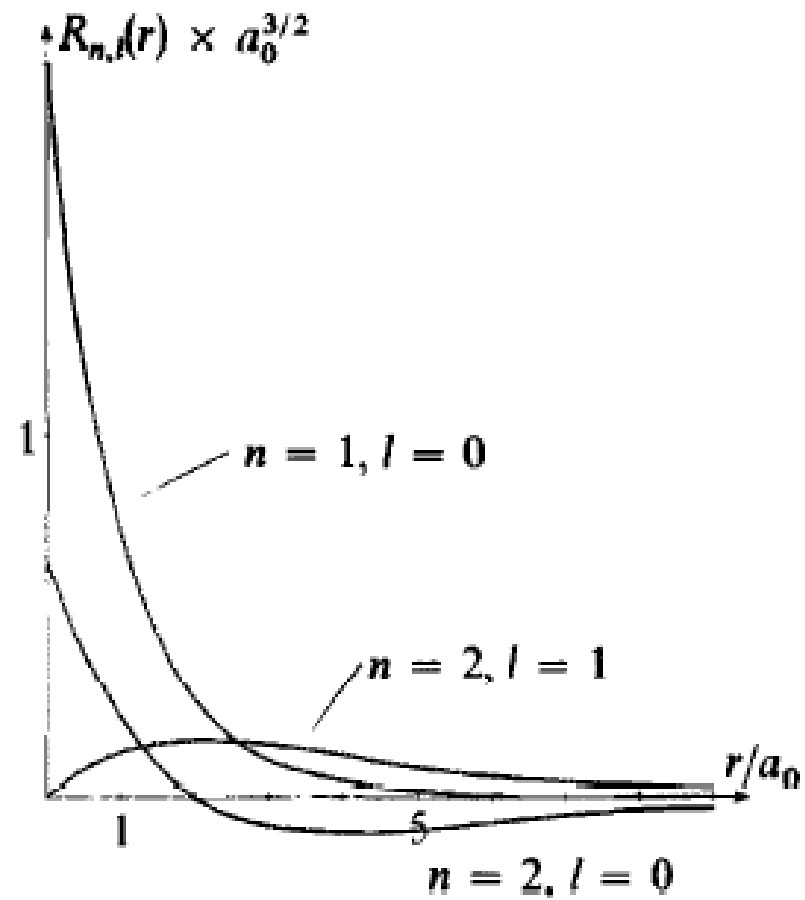
$$R_{41} = \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{3}} a^{-3/2} \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{r}{a} + \frac{1}{80} \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right) \frac{r}{a} \exp(-r/4a)$$

$$R_{42} = \frac{1}{64\sqrt{5}} a^{-3/2} \left( 1 - \frac{1}{12} \frac{r}{a} \right) \left( \frac{r}{a} \right)^2 \exp(-r/4a)$$

$$R_{43} = \frac{1}{768\sqrt{35}} a^{-3/2} \left( \frac{r}{a} \right)^3 \exp(-r/4a)$$

---

# GRÁFICO DE ALGUNAS FUNCIONES RADIALES



## Comentarios y comparación con el modelo de Bohr

Como se ve las energías pero nada más coinciden con el modelo de Bohr-Sommerfeld:

- \* Un estado de energía definida es estacionario. El electrón no orbita sino que la probabilidad de encontrarlo en un lugar dado es constante.
- \* Se cumplen las reglas de cuantificación de Bohr ( $n$  entero) y de Sommerfeld ( $l$  entero) pero...
- \* El estado cuántico más parecido a una órbita circular f.d.o. independiente de los ángulos es con  $l = 0$  (es decir  $l$  no es 1 o mayor)
- \* En los estados con  $l = 0$  la probabilidad de que el electrón esté en el núcleo no es cero (de hecho es máxima)
- \* Cuanto mayor es  $n$  mayor es la distancia media al núcleo (por eso es mayor la energía)
- \* El hecho de que  $E_n$  dependa de  $n$  y no de  $l$  es la llamada degeneración accidental, que sólo ocurre para  $V(r) = cte/r$

## Aplicación del modelo a otros átomos

Los átomos con más de 1 electrón no son resolubles analíticamente (ni el problema de 3 o más cuerpos en Mecánica Clásica)

La aproximación más común (método de Hartree-Fock) es considerar el movimiento de un electrón individualmente sometido a un potencial que es el del núcleo + un promedio esféricamente simétrico del producido por los demás electrones.

Hay algunos detalles que considerar, como la identidad de todos los electrones (principio de exclusión de Pauli)

Una vez obtenidas las funciones de onda habría que volver a determinar el potencial promedio, hasta que resulte el mismo que el supuesto inicialmente (potencial autoconsistente). Como consecuencia las energías monoeléctricas dependen de  $n$  y  $l$ . De ahí procede la regla del llenado de capas atómicas.

Después hay que introducir correcciones a las energías y funciones de onda obtenidas, mediante métodos de aproximación característicos de la Mecánica Cuántica (métodos de perturbaciones)

TODO ESTO SE ESTUDIARÁ EN FÍSICA ATÓMICA