

APUNTES DE MECÁNICA CUÁNTICA

Introducción.

Sistemas de Coordenadas en Mecánica Cuántica.

El operador momento angular de una partícula en coordenadas esféricas.

La ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno. Armónicos Esféricos.

Teoría general del momento angular de una partícula en mecánica cuántica.

El oscilador armónico unidimensional en mecánica cuántica.

Sobre el efecto Zeeman y el Hamiltoniano en mecánica cuántica.

Hacia la segunda cuantización.

El propagador.

Apéndice Matemático.

- Cálculo de conmutadores*
- Fórmula recursiva de los polinomios de Legendre*
- Solución de la parte radial de la función de onda del átomo de Hidrógeno*
- Operadores clase T. Aplicación al átomo de Hidrógeno y la partícula libre.*

Referencias.

1-Introducción.

Para que la ciencia sea posible debe haber luz y debe haber un observador, es decir, alguien que sea capaz de extraer información de la luz. La limpieza intelectual mas elemental exige reconocer a la luz como el mensajero del conocimiento; y como suele decirse “no debemos matar al mensajero”.

Durante decenas de miles de años la humanidad observó las estrellas y planetas. Esas luces del firmamento se ordenaron en constelaciones de modo que a lo largo del tiempo llevaron a los observadores a la idea de un movimiento cíclico y repetitivo de los cielos; llegando a pensar incluso que el tiempo mismo era cíclico. Como dijo Einstein, “Nuestras ideas dependen de nuestras experiencias como la ropa de la forma de nuestros cuerpos.” Se distinguieron las estrellas del firmamento por su *brillo* y su *color*, dos propiedades de la luz que ahora sabemos son una *medida* de la potencia de emisión de energía y la temperatura de la estrella respectivamente, o de cualquier otro emisor térmico de luz. La luz y la geometría están unidas desde el origen. Es fácil observar una parte de la luz *procedente directamente* del sol que atraviesa un pequeño orificio en una habitación oscura. Ese cilindro de luz pasa a ser un cono si la fuente de luz está relativamente cerca del pequeño agujero; este fenómeno produce una imagen invertida en las *cámaras oscuras*. Pero cuanto mas se aleja la fuente mas se parece el cono de luz a un cilindro. Evidentemente el sol está muy alejado y los *rayos componentes* de su luz nos llegan por tanto prácticamente paralelos unos respecto a otros. Estos rayos no son mas que pequeños cilindros por los que circula una determinada cantidad de luz. Los rayos de fuentes de luz cercanas no son en general paralelos entre sí y proyectan sombras menos nítidas (penumbra). Los rayos pueden ser reflejados en espejos, también pueden ser absorbidos por la materia o cambiados de dirección (refractados) sin ser absorbidos en medios transparentes como el cristal de una lente. La refracción y la reflexión de la luz son la base de los microscopios y telescopios ópticos; auténticos símbolos del observador y de la ciencia. La refracción de un rayo de luz solar al pasar por un prisma triangular transparente revela que nuestro rayo es la unión de rayos de distintos colores. Si entra un cilindro de luz al prisma sale una dispersión angular de rayos coloreados limitada por los colores violeta y rojo; esto es debido a la ley de refracción y a que la velocidad de la luz en el prisma depende del color de cada rayo. No es el prisma el que produce los colores, los colores ya estaban en el rayo incidente. Si se coloca un termómetro sobre los rayos de salida no se observa ningún efecto térmico asociado a ningún color, salvo cuando se coloca mas allá del extremo rojo (infra-rojo) en una zona donde no se aprecia luz a simple vista. Este efecto térmico también se da en el rayo de sol original y por tanto hay mas “luz” de la que vemos a simple vista. La dispersión de rayos que sale de un prisma hace que los rayos de distintos colores no sean paralelos entre sí al salir del prisma, pero los rayos de un mismo color en el haz de salida si lo son. Con un pequeño telescopio (catalejo) montado adecuadamente en la dirección de salida de uno de los colores y a cierta distancia del prisma se puede ver exclusivamente el color asociado a esa dirección de salida. En la interpretación ondulatoria de la luz el color está asociado a la longitud de onda, y al ser este un número real ...¿existen infinitos colores?. Utilizando un pequeño catalejo enfocado sobre la luz que sale del prisma y montado todo en una mesa giratoria (espectroscopio) es posible ver si la luz del sol emite rayos en una longitud de onda muy precisa o no lo hace. Se descubren así las

líneas oscuras de *Fraunhofer* : colores (longitudes de onda) no incluidos en la luz solar. Con el tiempo se descubre la forma de atomizar la materia aplicando calor o corriente eléctrica que descompone las moléculas. El propio sistema de atomización hace que los átomos “estén calientes” y *emitan* luz que puede ser analizada en el espectroscopio. Se observa que la luz que emiten los átomos solo incluye una serie de colores (longitudes de onda) discretos y no gamas mas continuas similares la luz del sol. Este conjunto discreto de líneas representa una huella dactilar distintiva del átomo correspondiente en diferentes compuestos químicos. Posteriormente se desarrollan los espectros de absorción en los que una muestra atomizada absorbe luz de una fuente. Se constatan las mismas longitudes de onda para la luz absorbida y para la luz emitida en el espectro de emisión del mismo elemento químico. Se interpretan las líneas negras de Fraunhofer como luz absorbida por átomos de gases relativamente fríos situados en las capas exteriores del sol o en la atmósfera terrestre y se identifican los gases correspondientes menos uno, el *Helio*, que era desconocido y fue descubierto y analizado posteriormente en la tierra.

El *experimento de Rutherford* revela la estructura interna del átomo :un núcleo que acumula toda la carga positiva y un conjunto de electrones moviéndose alrededor del núcleo y que compensan su carga. La física conocida dice que si el electrón se mueve alrededor del núcleo es una carga acelerada y por tanto debe emitir energía en forma de radiación. Existe soporte experimental de esto en los aceleradores de partículas y en el fenómeno *Bremsstrahlung*, hechos conocidos en la época. La emisión teórica de energía es tal que el electrón debería precipitarse hacia el núcleo en una fracción tremendamente pequeña de 1 segundo. Pero el experimento no deja lugar a dudas y este resultado desata en la física una ola de cambios solo comparables a la introducción del modelo Copernicano en la mecánica clásica. En 1913 Bohr introduce un modelo del átomo de hidrógeno similar a un planeta (electrón) orbitando alrededor del sol (núcleo); pero incluyendo el concepto de cuanto de acción desarrollado por Planck y Einstein en su explicación de aspectos anómalos (cuánticos) de la interacción entre luz y materia. El concepto clave del modelo propuesto por Bohr es el de *estado cuántico del electrón* : el electrón es capaz de mantener un estado estable y duradero en el átomo de hidrógeno. El modelo consigue explicar con éxito los resultados espectroscópicos del átomo de hidrógeno y por tanto la hipótesis del estado cuántico del electrón se extiende al resto de los átomos como explicación natural de sus espectros. También fenómenos como el *efecto Zeeman* [5] o la *ley de Moseley* [6] se reinterpretan según la hipótesis del estado cuántico del electrón. Del efecto Zeeman se derivan conceptos importantes como el de *razón giromagnética*, *spin*, *interacción spín-órbita* etc. La ley de Moseley supone una ampliación de las predicciones del modelo de Bohr que introduce el concepto de *apantallamiento de carga* para átomos polieletrónicos; concepto que evolucionará hasta el concepto de *capas electrónicas del átomo*. Sin el estado cuántico del electrón este se precipitaría al núcleo, los átomos desaparecerían y nada de lo que consideramos físicamente real existiría. Por tanto debemos considerar el estado cuántico del electrón algo “duro” y “duradero”, ya que está **en la base de la realidad física**. La mecánica cuántica se desarrolla para obtener una descripción matemática satisfactoria del estado cuántico y sus propiedades[7]; descripción que resulta matemáticamente compleja y conceptualmente es una difícil combinación de conceptos clásicos y conceptos cuánticos. Según el premio Nobel *Richard Feynman*, “Nadie entiende realmente la mecánica cuántica”.

2-Sistemas de Coordenadas en Mecánica Cuántica.

En física clásica el proceso de medida se introduce teóricamente por medio de los sistemas de coordenadas. Los sistemas de coordenadas son una refinada abstracción de la "vulgar" regla de medida; y en relatividad también del "vulgar" reloj. Elegimos el sistema de coordenadas que simplifique más las medidas que requiere nuestro problema. Aunque la lógica nos dice que una cosa es definir un sistema de coordenadas y otra cosa es obtener información (medida) procedente de dicho sistema, la física clásica asume sin más que una vez definido el sistema de coordenadas la obtención de información es inmediata y no requiere ninguna consideración adicional. Imagine el lector un sistema de coordenadas formado por un gran conjunto de relojes muy pequeños (puntuales) distribuidos en una zona del espacio. Los relojes están en reposo respecto al observador y sincronizados entre sí; de modo que cada reloj "conoce" su posición (x,y,z) y la hora actual (t) . Una partícula se mueve en el sistema y queremos saber las posiciones que ocupa a medida que pasa el tiempo. Es evidente que esta información no es intrínseca a la partícula ni al sistema de coordenadas, sino que depende de un proceso en que la partícula y el sistema de coordenadas *interaccionan*. La forma más sencilla es que la partícula emita una señal que capta un reloj próximo, tan próximo como queramos, de modo que en dicho reloj quedan memorizados los valores (x,y,z,t) asociados a la partícula. Si la señal emitida es un fotón provocará una reacción en la partícula según el principio de conservación del impulso mecánico y según el *principio de Heisenberg* esto llevará asociado una imprecisión en la posición de la partícula. En caso de partículas atómicas la imprecisión en la posición puede ser mayor que el tamaño de la propia partícula. ¿De qué sirve entonces nuestro sistema de coordenadas en el caso de partículas en el dominio atómico?

La Mecánica Cuántica, partiendo de datos experimentales, fundamentalmente espectroscópicos, sobre el comportamiento de la materia a escala atómica, propone un replanteamiento radical de la física introduciendo una serie de nuevos conceptos fundamentales:

1-Una partícula ya no se representa como una función trayectoria parametrizada por el tiempo : $[x(t),y(t),z(t)]$ sino como una función $\psi(x,y,z,t)$ compleja ;es decir, con parte real e imaginaria; en el dominio de todo el sistema de coordenadas y el tiempo. Los atributos más importantes de esta función son

1.1-Su módulo al cuadrado es la *densidad de probabilidad* asociada a la localización de la partícula en un volumen diferencial $dx dy dz$ entorno un punto (x,y,z) . De esta forma, la integral de esta densidad en todo el espacio debe *existir* y valer 1. Siempre supondremos que esta función $\psi(x,y,z,t)$ y sus derivadas no tienen discontinuidades de ningún tipo.

1.2-Dar cuenta de la dualidad onda/partícula; de modo que puede provocar fenómenos lineales de interferencia y difracción debido a su carácter complejo; como el caso de la experiencia de la difracción por *doble rendija de Young*. De esto debemos esperar que $\psi(x,y,z,t)$ esté relacionada con una ecuación diferencial lineal similar a la de *Helmholtz* [2] y veremos que se trata de la *ecuación de Schrödinger*.

Esta función $\psi(x,y,z,t)$ corresponde al *estado cuántico* de la partícula y representa la extraña mezcla de probabilidades e interferencias característica de la mecánica cuántica. Aunque las dimensiones del cuadrado de esta función están relacionadas con una densidad espacial de probabilidad, es esencialmente adimensional y las dimensiones de las magnitudes físicas están asociadas a los correspondientes *operadores* de ψ . Note el lector que $\psi(x,y,z,t)$ no supone un mayor conocimiento de la estructura interna de la partícula que sigue considerándose puntual.

Imagine el lector un rayo de luz que incide en un cristal de cuarzo; sabemos que parte de la luz es reflejada y parte refractada. Si reducimos esto al caso de una partícula fotón, este fotón estará o bien en la onda reflejada o en la refractada. Pero como el *estado cuántico* está asociado a la *probabilidad* de detección del fotón resulta que dicho estado cuántico debe incluir la suma de la onda reflejada y la refractada; ya que en ambas ondas puede ser detectado el fotón. El postulado de probabilidad también permite definir *valores medios o esperados* de las magnitudes físicas y de este modo hacer un contraste con los resultados de la física clásica.

2-La medida de una magnitud física relevante : posición, impulso mecánico y angular, energía, etc; está asociada a la acción de un *operador matemático lineal* sobre la función de onda o estado postulado en el punto anterior. Este operador incluye derivadas parciales y tiene también parte real y parte imaginaria. Si **A** es uno de estos operadores, entonces el conjunto de valores posibles a_i resultantes de una medida de la magnitud correspondiente verifica la ecuación de valores propios del operador:

$$\mathbf{A} \psi_i(x,y,z,t) = a_i \psi_i(x,y,z,t)$$

las funciones ψ_i describen los posibles estados de la partícula. Si conocemos el operador **A**, la expresión anterior corresponde a una ecuación diferencial que puede resolverse obteniendo el conjunto de valores y funciones propias $\{a_i, \psi_i(x,y,z,t)\}$

3-Existe un álgebra de operadores cuyo conocimiento es indispensable. Dados dos operadores **A,B** se define el operador de conmutación $[\mathbf{A},\mathbf{B}] = \mathbf{AB}-\mathbf{BA}$. Si el conmutador no es nulo entonces el resultado de las medidas de **A** y **B** no es independiente del orden en que se tomen y podemos decir que el resultado conjunto de las dos medidas incluye algún tipo de interferencia o indeterminación. Si el conmutador es nulo, entonces esta interferencia no existe y los operadores **A,B** comparten el mismo conjunto de funciones propias $\{\psi_i(x,y,z,t)\}$, pero con distintos valores propios. Si el conmutador no es nulo, entonces no existe ningún estado cuántico $\psi(x,y,z,t)$ que tenga valores bien definidos *simultáneamente* para las magnitudes asociadas a los operadores **A** y **B**.

Es importante resaltar que sigue siendo básica la existencia de un sistema de coordenadas al estilo de la física clásica; sin embargo la mecánica cuántica introduce un nuevo objeto entre el sistema de coordenadas y la medida : el operador. Además el operador puede escribirse en el contexto del sistema de coordenadas utilizado, es decir, utilizando derivadas parciales de las coordenadas. Un operador básico es el impulso mecánico de una partícula cuya forma y ecuación de valores propios es

$$\mathbf{P} \rightarrow -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla$$

$$-i\hbar \nabla \psi(x, y, z, t) = (p_x, p_y, p_z) \psi(x, y, z, t) = \vec{p} \psi(x, y, z, t)$$

La interpretación física del *principio de incertidumbre de Heisenberg* muestra que no podemos medir simultáneamente la posición y el impulso mecánico de una partícula. En términos de operadores, si asignamos un operador posición \mathbf{X} de la forma $\mathbf{X}_i \psi(x, y, z, t) = x_i \psi(x, y, z, t)$ ($i=1,2,3$), el principio de Heisenberg nos dice que no existe ningún estado cuántico en el que una partícula tenga una posición y un impulso mecánico definidos con exactitud. El principio también indica que el estado cuántico del electrón no es aplicable exclusivamente en el contexto del átomo, sino que es una propiedad intrínseca de cualquier partícula. Otros operadores básicos son el momento angular y su módulo al cuadrado, que puede definirse a partir de los anteriores como

$$\mathbf{L} = \mathbf{X} \times \mathbf{P} \rightarrow -i\hbar(x, y, z) \times \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right); \mathbf{L}^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2$$

El gradiente es una operación diferencial asociada a un punto, y (x, y, z) es el radio-vector a ese punto desde el origen de coordenadas. Note el lector que los operadores presentados son mas bien *definiciones* y que la mecánica cuántica solo ofrece reglas heurísticas para la formulación de los operadores. En la sección sobre *efecto Zeeman y Hamiltoniano* y en la sección *Planteamiento de Hamilton* de [8] se explica esto algo mas. En todo caso existe un álgebra básica de conmutadores; que puede demostrarse fácilmente. Para cualesquiera operadores $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$:

$$[\mathbf{A}, \mathbf{C}] = -[\mathbf{C}, \mathbf{A}]; [\mathbf{A} + \mathbf{B}, \mathbf{C}] = [\mathbf{A}, \mathbf{C}] + [\mathbf{B}, \mathbf{C}]; [\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\mathbf{C} + \mathbf{B}[\mathbf{A}, \mathbf{C}]$$

3-El operador Momento Angular de una partícula en coordenadas esféricas.

Partiendo de la definición anterior, del álgebra de operadores y tal como se desarrolla en el apéndice, los distintos operadores de momento angular tienen los siguientes conmutadores

$$[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] = i\hbar \mathbf{L}_z; [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] = i\hbar \mathbf{L}_x; [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] = i\hbar \mathbf{L}_y$$

$$[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2] = 0$$

Según estos resultados y los postulados de la mecánica cuántica si tomamos por ejemplo el operador \mathbf{L}_z vemos que conmuta con \mathbf{L}^2 y por tanto comparten un conjunto de funciones propias, sin embargo no es posible añadir mas componentes del momento angular al grupo, ya que no conmutan con \mathbf{L}_z . El cálculo de las funciones propias del conjunto $(\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z)$ se simplifica expresando estos operadores mediante coordenadas esféricas, pero manteniendo una *base cartesiana local constante no afectada por el giro local de la base cartesiana local en esféricas*. Para esto podemos aprovechar el álgebra del operador gradiente desarrollado en el trabajo sobre mecánica de fluidos [1](apéndice matemático). En este caso podemos introducir el operador gradiente en coordenadas cartesianas por medio de la inversa de la matriz de giro de la base local en esféricas: GL^{-1} , aplicada al operador gradiente en esféricas. Utilizando la forma matricial (tensorial) del producto vectorial tenemos

$$\vec{r} = (x, y, z) = (r \sin(\theta) \cos(\phi), r \sin(\theta) \sin(\phi), r \cos(\theta)); \partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}, \partial_r \equiv \frac{\partial}{\partial r}, \dots$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{X} \times \mathbf{P} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & -z & y \\ z & 0 & -x \\ -y & x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{P}_x \\ \mathbf{P}_y \\ \mathbf{P}_z \end{pmatrix} \rightarrow -i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -r \cos(\theta) & r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ r \cos(\theta) & 0 & -r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ -r \sin(\theta) \sin(\phi) & r \sin(\theta) \cos(\phi) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} = GL^{-1} \begin{pmatrix} \partial_r \\ \frac{\partial_\theta}{r} \\ \frac{\partial_\phi}{r \sin(\theta)} \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\frac{-1}{i\hbar} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_x \\ \mathbf{L}_y \\ \mathbf{L}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -r \cos(\theta) & r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ r \cos(\theta) & 0 & -r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ -r \sin(\theta) \sin(\phi) & r \sin(\theta) \cos(\phi) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & \cos(\phi) \\ \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_r \\ \frac{\partial_\theta}{r} \\ \frac{\partial_\phi}{r \sin(\theta)} \end{pmatrix}$$

$$\frac{-1}{i\hbar} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_x \\ \mathbf{L}_y \\ \mathbf{L}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -r \sin(\phi) & -r \cos(\theta) \cos(\phi) \\ 0 & r \cos(\phi) & -r \cos(\theta) \sin(\phi) \\ 0 & 0 & r \sin(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_r \\ \frac{\partial_\theta}{r} \\ \frac{\partial_\phi}{r \sin(\theta)} \end{pmatrix} \Rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{\mathbf{L}_x}{i\hbar} &= \sin(\phi) \partial_\theta + \cos(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \\ \frac{\mathbf{L}_y}{i\hbar} &= \sin(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} - \cos(\phi) \partial_\theta \\ \frac{\mathbf{L}_z}{i\hbar} &= -\partial_\phi \end{aligned} \right\}$$

de modo que obtenemos las componentes cartesianas del operador momento angular expresadas en coordenadas esféricas. A partir de esto podemos definir también el operador cuadrado del momento angular $\mathbf{L}^2 = (\mathbf{L}_x)^2 + (\mathbf{L}_y)^2 + (\mathbf{L}_z)^2$ en esféricas

$$\begin{aligned} \frac{-\mathbf{L}_x^2}{\hbar^2} &= \left[\sin(\phi) \partial_\theta + \cos(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right] \left[\sin(\phi) \partial_\theta + \cos(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right] = \sin^2(\phi) \partial_\theta^2 + \frac{\cos(\phi)}{\tan^2(\theta)} \partial_\phi (\cos(\phi) \partial_\phi) + \sin(\phi) \cos(\phi) \partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) + \frac{\cos(\phi)}{\tan(\theta)} \partial_\phi (\sin(\phi) \partial_\theta) \\ \frac{-\mathbf{L}_y^2}{\hbar^2} &= \left[\cos(\phi) \partial_\theta - \sin(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right] \left[\cos(\phi) \partial_\theta - \sin(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right] = \cos^2(\phi) \partial_\theta^2 + \frac{\sin(\phi)}{\tan^2(\theta)} \partial_\phi (\sin(\phi) \partial_\phi) - \cos(\phi) \sin(\phi) \partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) - \frac{\sin(\phi)}{\tan(\theta)} \partial_\phi (\cos(\phi) \partial_\theta) \\ \frac{-\mathbf{L}_z^2}{\hbar^2} &= \partial_\phi^2 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mathbf{L}^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2 = -\hbar^2 \left[\partial_\theta^2 + \frac{\partial_\theta}{\tan(\theta)} + \frac{\partial_\phi^2}{\sin^2(\theta)} \right]$$

Hasta ahora hemos seguido de alguna forma la mecánica clásica en la definición de operadores; pero el álgebra nos permite introducir otros operadores que resultarán ser importantes : los operadores de escalera $\mathbf{L}_\pm = \mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y$. Podemos introducir y calcular estos operadores en coordenadas esféricas de esta forma

$$\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 = \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 = (\mathbf{L}_x + i\mathbf{L}_y)(\mathbf{L}_x - i\mathbf{L}_y) - i[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] \Rightarrow \mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 - \hbar \mathbf{L}_z = \mathbf{L}_+ \mathbf{L}_-$$

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{L}_\pm}{i\hbar} &= \frac{\mathbf{L}_x}{i\hbar} \pm i \frac{\mathbf{L}_y}{i\hbar} = \sin(\phi) \partial_\theta + \cos(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \pm i \left[\sin(\phi) \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} - \cos(\phi) \partial_\theta \right] = [\cos(\phi) \pm i \sin(\phi)] \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} + [\sin(\phi) \mp i \cos(\theta)] \partial_\theta = \\ &= [\cos(\phi) \pm i \sin(\phi)] \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \mp i [\pm i \sin(\phi) + \cos(\theta)] \partial_\theta = e^{\pm i\phi} \left[\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \mp i \partial_\theta \right] \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\boxed{\mathbf{L}_\pm = \mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y = \hbar e^{\pm i\phi} \left[i \frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \pm \partial_\theta \right] \Rightarrow [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_\pm] = \pm \hbar \mathbf{L}_\pm; [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_\pm] = 0; [\mathbf{L}_+, \mathbf{L}_-] = 2\hbar \mathbf{L}_z}$$

4-La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el átomo de Hidrógeno y el operador momento angular. Armónicos esféricos del Laplaciano.

Si el estado cuántico de una partícula $\psi(x,y,z,t)$ se puede tratar como una onda monocromática que verifica la ecuación de Helmholtz[2] podemos plantear el movimiento de la partícula en un potencial $V(x,y,z)$. Tomando k como el vector de onda, la relación de De Broglie entre impulso mecánico y vector de onda y la energía mecánica E tenemos

$$\begin{aligned} (\nabla^2 + k^2)\psi(x,y,z) = 0; \quad \bar{p} = \hbar\bar{k} \Rightarrow \left(\nabla^2 + \frac{p^2}{\hbar^2}\right)\psi(x,y,z) = 0 \\ E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \end{aligned}$$

Donde E representa, para bajas velocidades respecto a la luz, la energía mecánica de la partícula afectada por el potencial V . El apéndice incluye algún matiz adicional a esta deducción. Se puede presentar la ecuación de Schrödinger como la respuesta al problema de hallar los estados cuánticos en los que una partícula cargada cancela la emisión de radiación por carga acelerada y por tanto la energía E debe considerarse una constante si en el estado cuántico no existe pérdida ni ganancia de energía del sistema. En el caso del átomo de hidrógeno la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el electrón en coordenadas esféricas será

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,\theta,\phi) + V(r)\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

donde $V(r)$ es el potencial Coulombiano y E la energía correspondiente al estado $\psi(r,\theta,\phi)$. Una condición para llegar a la ecuación anterior es que el potencial no sea función del tiempo; ya que la misma ecuación de Helmholtz solo es válida para estados estacionarios, independientes del tiempo¹. Podemos encontrar los *estados estacionarios* de esta ecuación mediante la técnica de la *separación de variables*; de forma similar a como hicimos en el trabajo *sobre la ecuación de onda [2]* para el cálculo de las ondas estacionarias. De esto modo dividimos el estado en dos factores que separan las variables r y (θ,ϕ) : $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$. Por otra parte veremos que la expresión del *Laplaciano* de la ecuación de Schrödinger en esféricas incorpora de forma natural al operador \mathbf{L}^2 que hemos visto antes.

$$\begin{aligned} \nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right]\right) + \frac{1}{r^2\sin(\theta)}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\right]\right) + \frac{1}{r^2\sin^2(\theta)}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right]\right) - \frac{1}{\hbar^2}\frac{\mathbf{L}^2}{r^2} \Rightarrow \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right]\right) + \frac{1}{2m}\frac{\mathbf{L}^2}{r^2} + V(r)\right]R(r)Y(\theta,\phi) = E R(r)Y(\theta,\phi) \Rightarrow \\ \frac{1}{Y(\theta,\phi)}\frac{\mathbf{L}^2 Y(\theta,\phi)}{\hbar^2} = \lambda = \frac{1}{R(r)}\left[\left(\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right]\right) + \frac{2m}{\hbar^2}r^2(E - V(r))\right]R(r) \end{aligned}$$

Siguiendo el método de separación de variables tenemos dos expresiones: a la derecha una que depende exclusivamente de r y a la izquierda otra que depende

¹ La ecuación de Schrödinger completa incluye variaciones con el tiempo de la función de onda y por tanto admite potenciales dependientes del tiempo (ver apéndice).

exclusivamente de (θ, ϕ) . Siendo todas las variables independientes, esto solo puede significar que λ es una constante en el proceso de integración de la ecuación de Schrödinger. Podemos seguir con el procedimiento de separación de variables para $Y(\theta, \phi)$, pero también aplicar el álgebra de operadores derivado de la Mecánica Cuántica. Dado que \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z son operadores que conmutan, estos dos operadores comparten sus funciones propias. La función $Y(\theta, \phi)$ encontrada en la separación de variables es una función propia del operador \mathbf{L}^2 y por tanto también de \mathbf{L}_z .

Aplicar los operadores \mathbf{L}_\pm a $Y(\theta, \phi)$ generará nuevas funciones propias de \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z ; pero con la notable diferencia de que para estas nuevas funciones generadas a partir de $Y(\theta, \phi)$ el valor propio λ de \mathbf{L}^2 se mantiene (degeneración) y el valor propio m de \mathbf{L}_z aumenta o disminuye en una unidad (no degeneración). Las siguientes fórmulas, fácilmente demostrables con el álgebra de conmutadores, dan cuenta de estas ideas

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_\pm \left\{ \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi) \right\} &\Rightarrow \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} (\mathbf{L}_\pm Y(\theta, \phi)) = \lambda (\mathbf{L}_\pm Y(\theta, \phi)) \\ \mathbf{L}_\pm \left\{ \frac{\mathbf{L}_z}{\hbar} Y(\theta, \phi) = m Y(\theta, \phi) \right\} &\Rightarrow \frac{\mathbf{L}_z}{\hbar} (\mathbf{L}_\pm Y(\theta, \phi)) = (m \pm 1) (\mathbf{L}_\pm Y(\theta, \phi)) \\ \frac{\mathbf{L}_z}{\hbar} Y(\theta, \phi) = -i \partial_\phi Y(\theta, \phi) = m Y(\theta, \phi) &\Rightarrow Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) e^{im\phi} \end{aligned}$$

La última ecuación nos dice la forma de $Y(\theta, \phi)$ como producto de funciones de cada ángulo, lo cual está de acuerdo con la separación de variables. Además, si exigimos que $Y(\theta, \phi)$ sea una función *univaluada* de modo que, para (r, θ) fijos $Y(\theta, \phi)$ se repita cíclicamente cada 2π radianes en la variable ϕ ; ya que (r, θ, ϕ) y $(r, \theta, \phi + 2\pi)$ representan el *mismo punto físico*, entonces los valores propios (m) solo pueden ser *números enteros*: $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Aplicando conclusiones anteriores sobre la forma de $Y(\theta, \phi)$, la ecuación en valores propios para \mathbf{L}^2 nos lleva a

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} Y(\theta, \phi) \rightarrow - \left[\partial_\theta^2 + \frac{\partial_\theta}{\tan(\theta)} + \frac{\partial_\phi^2}{\sin^2(\theta)} \right] \Theta(\theta) e^{im\phi} = \lambda \Theta(\theta) e^{im\phi} &\Rightarrow - \left[\partial_\theta^2 + \frac{\partial_\theta}{\tan(\theta)} \right] \Theta(\theta) = \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} \right) \Theta(\theta) \Rightarrow \\ \frac{1}{\sin(\theta)} \partial_\theta [\sin(\theta) \partial_\theta] \Theta(\theta) = - \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} \right) \Theta(\theta) & \end{aligned}$$

Esta es una ecuación diferencial compleja, pero afortunadamente podemos aplicar resultados vistos en el trabajo *sobre la ecuación de ondas*[2]. En este trabajo se introdujeron los *Polinomios de Legendre* $P_l(\theta)$ en el contexto del desarrollo en serie del *potencial Coulombiano* de una carga en reposo localizada fuera del centro de coordenadas. El lector puede comprobar que tomando $m=0$ la ecuación anterior se reduce a la ecuación diferencial de los polinomios de Legendre con la elección $\lambda = l(l+1)$, y $l=0, 1, 2, 3, \dots$. Tenemos por tanto que los polinomios de Legendre son un conjunto de soluciones válido de $Y(\theta, \phi)$ parametrizados por el par de números $(l, m=0)$. Para $l=1$ el polinomio de Legendre es $\cos(\theta)$ y es una función propia de los operadores $(\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z)$. Si aplicamos los operadores de escalera a esta función tenemos

$$\frac{\mathbf{L}_{\pm}}{\hbar} \cos(\theta) = e^{\pm i\phi} \left[i \frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} \pm \partial_{\theta} \right] \cos(\theta) = \mp \sin(\theta) e^{\pm i\phi}$$

que son las funciones propias correspondientes a $(l,m)=(1,\pm 1)$. Si volvemos a aplicar el operador escalera para generar las funciones de $m=\pm 2$ tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{L}_{+}}{\hbar} \sin(\theta) e^{i\phi} &= e^{i\phi} \left[i \frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} + \partial_{\theta} \right] \sin(\theta) e^{i\phi} = 0 \\ -\frac{\mathbf{L}_{-}}{\hbar} \sin(\theta) e^{-i\phi} &= -e^{-i\phi} \left[i \frac{\partial_{\phi}}{\tan(\theta)} - \partial_{\theta} \right] \sin(\theta) e^{-i\phi} = 0 \end{aligned}$$

y, por supuesto, se anularán las correspondientes sucesivas aplicaciones de los operadores de escalera. Esta es una propiedad general y puede demostrarse que, para un valor dado de l los valores posibles de m son $-l \leq m \leq l$ que hace un total de $2l+1$ valores posibles para m , incluido $m=0$. El lector puede comprobar esto para el siguiente polinomio de Legendre correspondiente a $l=2, m=0$: $P_2(\theta) = (3\cos^2(\theta)-1)/2$. En el apéndice se presenta una fórmula recursiva para el cálculo de los polinomios de Legendre. De esta forma podemos construir un *conjunto completo* de soluciones dependientes de dos números cuánticos y de variables angulares $Y_l^m(\theta,\phi)$. Se puede demostrar que el conjunto de funciones $Y_l^m(\theta,\phi)$ es, respecto a funciones arbitrarias de dos variables angulares $f(\theta,\phi)$, análogo al conjunto de funciones $\{\sin(nx), \cos(nx)\}$ para funciones $f(x)$ de una sola variable. Si según el teorema de Fourier podemos aproximar una función $f(x)$ como una suma infinita de funciones $\{\sin(nx), \cos(nx)\}$; resulta que se puede demostrar que podemos hacer lo mismo con los $Y_l^m(\theta,\phi)$ para cualquier función de las dos coordenadas angulares esféricas $f(\theta,\phi)$

$$f(\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} f_l^m Y_l^m(\theta,\phi)$$

En este sentido las $Y_l^m(\theta,\phi)$ son un conjunto completo de soluciones, ya que cualquier otra posible solución es una combinación lineal de ellas; sin importar si se trata de una serie infinita. Aunque las funciones $Y_l^m(\theta,\phi)$ encontradas son complejas se pueden obtener valores reales tomando las partes real e imaginaria de las combinaciones de soluciones $Y_l^m(\theta,\phi) \pm Y_l^{-m}(\theta,\phi)$. Desde un punto de vista clásico este conjunto de funciones reales son los *armónicos esféricos* asociados al *operador de Laplace* y su dominio de aplicación excede con mucho la mecánica cuántica : Geodesia, Sismología, Astronomía, Telecomunicaciones...En mecánica cuántica los $Y_l^m(\theta,\phi)$ complejos están asociados a los *orbitales atómicos* y sus capas electrónicas: $l=0$ es un orbital tipo S, $l=1$ es un orbital tipo P, $l=2$ es un orbital tipo D...

Para encontrar la forma completa de los estados $\psi(r,\theta,\phi)$ en el átomo de Hidrógeno necesitamos resolver la parte radial de la ecuación de Schrödinger.

$$\frac{1}{R(r)} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) \right] R(r) = l(l+1) \Rightarrow \left(2r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) R(r) + \left(\frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

dividiendo el resultado por r tenemos

$$\left(2\frac{\partial}{\partial r} + r\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)R(r) + \left(\frac{2m}{\hbar^2}r^2(E - V(r)) - l(l+1)\right)\frac{R(r)}{r} = 0 \Rightarrow$$

$$\{haciendo u(r) = rR(r)\} \Rightarrow \frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)u = 0$$

Para la solución de esta ecuación diferencial se suele hacer notar al lector que se pueden conseguir soluciones asintóticas para $r \rightarrow \infty$ que verifiquen la ecuación

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}Eu = 0 \Rightarrow u = rR(r) \rightarrow e^{\pm kr} \Rightarrow R(r) \rightarrow \frac{e^{-kr}}{r}; k^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}E$$

La interpretación probabilista exige que $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ se anule para $r \rightarrow \infty$ y debemos elegir el exponente negativo. Note el lector también que para que la solución asintótica funcione la energía debe ser negativa $E < 0$; lo cual corresponde a un objeto orbitando alrededor de otro bajo el efecto de una fuerza de tipo newtoniano. En el caso general suponemos una solución que factoriza el caso asintótico con un polinomio de índice n

$$u(r) = \left(\sum_{i=0}^{i=n} a_i r^i\right) e^{-kr}$$

Sustituyendo esta forma en la ecuación diferencial las soluciones en forma de polinomio con un número finito de términos solo son posibles si se verifica

$$\sqrt{\frac{m}{2|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} = n \Rightarrow E = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar}\right)^2 \frac{1}{n^2}; n > l; V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r}$$

donde n es un entero correspondiente al índice máximo del polinomio, Z es el número de cargas elementales del núcleo y l es el número cuántico asociado al momento angular que hemos visto. Una solución en forma de polinomio con infinitos términos debe descartarse para asegurar la *convergencia* asintótica. El número n corresponde al *número cuántico principal*. El apéndice incluye un análisis matemático mas detallado.

Podemos hacer cierto contraste de estos resultados con los de la físicas clásica. En el trabajo [3] *Análisis elemental del movimiento bajo fuerza central de tipo Newtoniano* se vio que, *independientemente de la trayectoria*, se verificaba siempre la siguiente desigualdad en el movimiento

$$E \geq -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon L}\right)^2 \frac{m}{2}$$

Aplicando los resultado anteriores sobre los valores de E y L^2 a esta relación tenemos

$$-\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar}\right)^2 \frac{m}{2} \frac{1}{n^2} \geq -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar}\right)^2 \frac{m}{2} \frac{1}{l(l+1)} \Rightarrow n^2 \geq l(l+1) \Rightarrow n > l$$

debido a que (n, l) son números enteros no cabe la igualdad entre ellos.

5-Teoría general del momento angular de una partícula en mecánica cuántica.

Los resultados que hemos obtenido para el momento angular de una partícula están en el contexto de un campo central Coulombiano. Sin embargo es posible llegar a conclusiones sobre los valores y funciones propios de momento angular de una partícula en cualquier contexto utilizando solamente los principios de la mecánica cuántica que hemos introducido.

La siguiente lista de formulas se derivan directamente de la definición del momento angular que hemos utilizado

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2 \Rightarrow [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2] = 0 \\ [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] &= i\hbar\mathbf{L}_z ; [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] = i\hbar\mathbf{L}_x ; [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] = i\hbar\mathbf{L}_y \\ \mathbf{L}_{\pm} &= \mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y \Rightarrow [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_{\pm}] = \pm\hbar\mathbf{L}_{\pm} ; [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_{\pm}] = 0 \\ \mathbf{L}_{\pm}\mathbf{L}_{\mp} &= \mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 \pm \hbar\mathbf{L}_z \end{aligned}$$

dado que los operadores \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z conmutan es posible encontrar estados cuánticos ψ que sean funciones propias de ambos operadores, de modo que

$$\mathbf{L}^2\psi = a\psi ; \mathbf{L}_z\psi = b\psi ; a \geq b^2$$

donde la desigualdad de valores propios es la relación que se espera entre el cuadrado de una componente y el cuadrado del modulo de un vector en cartesianas. En este punto nos vamos afijar en un valor arbitrario a para \mathbf{L}^2 y el máximo valor posible b_{max} para \mathbf{L}_z . Dado que suponemos b_{max} positivo, si aplicamos el operador escalera \mathbf{L}_+ a la ecuación en valores propios de \mathbf{L}_z para el caso b_{max} tenemos, utilizando la lista de fórmulas al principio de esta sección

$$\mathbf{L}_+\mathbf{L}_z\psi = b_{max}\mathbf{L}_+\psi \Rightarrow ([\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_+] = \hbar\mathbf{L}_+) \Rightarrow \mathbf{L}_z\mathbf{L}_+\psi = (b_{max} + \hbar)\mathbf{L}_+\psi$$

lo cual significaría que hemos encontrado en $\mathbf{L}_+\psi$ una función propia de \mathbf{L}_z con un valor propio que supera a b_{max} . Dado que no puede existir una función propia con estas características debe ser $\mathbf{L}_+\psi=0$, es decir, la nueva función propia que hemos encontrado debe anularse en todas partes. Si aplicamos a este resultado el operador \mathbf{L}_- , los resultados de la lista de fórmulas y las ecuaciones de valores propios de \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z tenemos

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_-\mathbf{L}_+\psi &= (\mathbf{L}^2 - \mathbf{L}_z^2 - \hbar\mathbf{L}_z)\psi = 0 \Rightarrow \mathbf{L}^2\psi = (\mathbf{L}_z^2 + \hbar\mathbf{L}_z)\psi = 0 \Rightarrow \\ \mathbf{L}^2\psi &= a\psi = b_{max}(b_{max} + \hbar)\psi \Rightarrow a = b_{max}(b_{max} + \hbar) \end{aligned}$$

Por otro lado, si aplicamos reiteradamente n veces el operador \mathbf{L}_- a la ecuación en valores propios de \mathbf{L}_z para b_{max} tenemos, utilizando la asociatividad de operadores

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_z\psi &= b_{max}\psi \Rightarrow \mathbf{L}_-\mathbf{L}_z\psi = b_{max}\mathbf{L}_-\psi \Rightarrow ([\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_-] = -\hbar\mathbf{L}_-) \Rightarrow \mathbf{L}_z\mathbf{L}_-\psi = (b_{max} - \hbar)\mathbf{L}_-\psi \\ \mathbf{L}_-\mathbf{L}_z\mathbf{L}_-\psi &= (b_{max} - \hbar)\mathbf{L}_-\psi \Rightarrow ([\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_-] = -\hbar\mathbf{L}_-) \Rightarrow \mathbf{L}_z\mathbf{L}_-\mathbf{L}_-\psi = (b_{max} - 2\hbar)\mathbf{L}_-\mathbf{L}_-\psi \\ &\dots\dots\dots \\ \mathbf{L}_z\mathbf{L}_-^n\psi &= (b_{max} - n\hbar)\mathbf{L}_-^n\psi \end{aligned}$$

el resultado es nuevamente una ecuación en valores propios para L_z con las correspondientes funciones propias $L^n \psi$. En todo caso los valores propios correspondientes deben verificar

$$(b_{\max} - n\hbar)^2 \leq a$$

y por tanto tiene que haber un valor máximo de n_{\max} que no debe ser superado y que verifica

$$L_z \psi' = (b_{\max} - n_{\max} \hbar) \psi'; \psi' = L_-^{n_{\max}} \psi$$

Si aplicamos el operador escalera L_- a la relación anterior obtendríamos una función propia $L_- \psi'$ con un valor propio menor que el menor posible, lo cual no es posible y por tanto debe ser $L_- \psi' = 0$ en todo punto. Aplicando a este resultado el operador escalera L_+ tenemos

$$L_+ L_- \psi' = (L^2 - L_z^2 + \hbar L_z) \psi' = 0 \Rightarrow L^2 \psi' = (L_z^2 - \hbar L_z) \psi' = 0 \Rightarrow$$

$$L^2 \psi' = a \psi' = (b_{\max} - n_{\max} \hbar)(b_{\max} - (n_{\max} + 1)\hbar) \psi' \Rightarrow a = (b_{\max} - n_{\max} \hbar)(b_{\max} - (n_{\max} + 1)\hbar)$$

y recuperando el resultado que encontramos para el valor propio a de L^2 tenemos, debido a la degeneración en el operador L^2

$$b_{\max} (b_{\max} + \hbar) = (b_{\max} - n_{\max} \hbar)(b_{\max} - (n_{\max} + 1)\hbar) \Rightarrow b_{\max} = \frac{n_{\max} \hbar}{2}$$

dado que n_{\max} es un número positivo que puede ser arbitrario en principio, tenemos que los valores propios b de L_z pueden adoptar valores $0, \pm 1/2, \pm 1, \dots$ mientras que el valor propio a de L^2 verifican

$$L^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi; l = 0, 1/2, 1, \dots$$

los valores fraccionarios están relacionados con el *Spin* de partículas como el electrón (fermiones) y los valores enteros con el *momento angular orbital* y con el Spin de partículas como el fotón (bosones). Vemos por tanto que la forma de los valores propios de L^2 que hemos encontrado en el problema del electrón en el átomo de hidrógeno *no es una forma exclusiva de este problema, sino que es un resultado general para el momento angular de una partícula*. En concreto, un electrón de un átomo con varios electrones debe tener valores propios de L^2 y L_z según la forma

$$\boxed{L^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi; l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad L_z \psi = m_l \hbar \psi; m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l}$$

Un ejemplo del nivel de generalidad del resultado anterior es el análisis de los espectros moleculares de rotación. Una molécula diatómica ($N_2, CO, NaCl$..) puede estar girando respecto de su centro de masas y tendrá una energía cinética de rotación E_{r-CM} respecto al centro de masas de valor $E_{r-CM} = L^2/2I$ según la mecánica clásica; donde L es el momento angular respecto al centro de masas e I es el momento de inercia. Según nuestro resultado tenemos

$$E_{r-CM}(l) = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \Rightarrow \Delta E_{r-CM} = E_{r-CM}(l) - E_{r-CM}(l-1) = l \frac{\hbar^2}{I}; l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

en la práctica se puede constatar en moléculas la existencia de líneas espectrales separadas según la ley anterior, sobre todo en el dominio del infrarrojo lejano y para valores de l relativamente bajos. Para valores mayores el propio giro provoca efectos centrífugos que modifican el momento de inercia de la molécula. Algunos núcleos atómicos, los que no presentan simetría esférica, también tienen asociados niveles de energía de rotación según la fórmula anterior[4].

Note el lector que los valores de m semi-enteros suponen una excepción al carácter univaluado para las correspondientes componentes de la función de onda de forma $Y(\theta, \phi) = Y(\theta, \phi + 2m\pi)$; en concreto para el caso del Spin del electrón $m = \pm 1/2$.

Spin y momento angular total

Siguiendo la mecánica clásica, el momento angular total (J) de un sistema de partículas se puede descomponer en el momento angular del centro de masas (L) y el momento angular de las partículas respecto al centro de masas (S)

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \equiv \quad J_x = L_x + S_x; \quad J_y = L_y + S_y; \quad J_z = L_z + S_z;$$

Si identificamos L como el momento angular orbital y S el momento angular de Spín, y mantenemos que J sigue siendo un momento angular en el contexto de la mecánica cuántica, entonces debemos analizar la expresión anterior en términos de operadores. El operador \mathbf{L} actúa sobre las coordenadas de una partícula, que podemos asociar con las coordenadas del centro de masas de la mecánica clásica. Siguiendo la analogía clásica, el operador \mathbf{S} actúa sobre coordenadas internas de la partícula e independientes de las coordenadas sobre las que actúa \mathbf{L} . Debido a esta independencia de coordenadas los operadores \mathbf{L}^2 , \mathbf{L}_x , \mathbf{L}_y , \mathbf{L}_z y \mathbf{S}^2 , \mathbf{S}_x , \mathbf{S}_y , \mathbf{S}_z conmutan dos a dos. Por otro lado, elevando al cuadrado la relación vectorial de momentos angulares tenemos

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

Interpretemos la expresión anterior en términos de operadores para calcular los conmutadores $[\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2]$, $[\mathbf{J}^2, \mathbf{S}^2]$. Según las consideraciones precedentes sobre la dependencia funcional de los operadores \mathbf{L} y \mathbf{S} podemos poner

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_x \mathbf{S}_x] + [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_y \mathbf{S}_y] + [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z \mathbf{S}_z] = 0 \\ [\mathbf{S}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}_x \mathbf{S}_x] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}_y \mathbf{S}_y] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}_z \mathbf{S}_z] = 0 \end{aligned}$$

ya que \mathbf{L}^2 y \mathbf{S}^2 conmutan con cualquier componente de \mathbf{S} y con cualquier componente de \mathbf{L} ; y por tanto tenemos

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2] &= [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}^2] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}^2] + 2[\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{L}^2] = 0 \\ [\mathbf{J}^2, \mathbf{S}^2] &= [\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{S}^2] + 2[\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{S}^2] = 0 \end{aligned}$$

y por tanto \mathbf{J}^2 , \mathbf{L}^2 y \mathbf{S}^2 conmutan por parejas; es decir, admiten un conjunto común de estados cuánticos que pueden ser determinados sin incertidumbre y simultáneamente.

De la misma forma podemos calcular el conmutador $[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z]$

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z] = [\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z] + [\mathbf{S}^2, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z] + 2[\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z]$$

dato que \mathbf{L}^2 y \mathbf{S}^2 conmutan con cualquier componente de \mathbf{S} y con cualquier componente de \mathbf{L} , los dos primeros conmutadores del lado derecho de la expresión anterior se anulan. Veamos el comportamiento del conmutador restante, para lo que utilizaremos las propiedades de conmutación de las componentes propias del momento angular orbital \mathbf{L} y el de Spin \mathbf{S}

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z] &= [\mathbf{S}_x \mathbf{L}_x, \mathbf{L}_z] + [\mathbf{S}_y \mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] + [\mathbf{S}_z \mathbf{L}_z, \mathbf{L}_z] + \\
 &\quad [\mathbf{L}_x \mathbf{S}_x, \mathbf{S}_z] + [\mathbf{L}_y \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z] + [\mathbf{L}_z \mathbf{S}_z, \mathbf{S}_z] \\
 [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] &= i\hbar \mathbf{L}_x \ ; \ [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] = i\hbar \mathbf{L}_y \ ; \ [\mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z] = i\hbar \mathbf{S}_x \ ; \ [\mathbf{S}_z, \mathbf{S}_x] = i\hbar \mathbf{S}_y \ \Rightarrow \\
 [\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z] &= \mathbf{S}_x [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_z] + \mathbf{S}_y [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] + \mathbf{L}_x [\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_z] + \mathbf{L}_y [\mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z] = \\
 &\quad -i\hbar \mathbf{S}_x \mathbf{L}_y + i\hbar \mathbf{S}_y \mathbf{L}_x - i\hbar \mathbf{L}_x \mathbf{S}_y + i\hbar \mathbf{L}_y \mathbf{S}_x = i\hbar \{[\mathbf{S}_y, \mathbf{L}_x] + [\mathbf{S}_x, \mathbf{L}_y]\} = 0
 \end{aligned}$$

donde el valor nulo final es consecuencia de que Las componentes de \mathbf{L} y \mathbf{S} son operadores sobre variables independientes diferentes. En resumen hemos visto que $[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z] = 0$, tal como se espera para un momento angular en mecánica cuántica. En consecuencia el conjunto de operadores $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}_z, \mathbf{L}_z, \mathbf{S}_z$ conmutan dos a dos y por tanto los estados cuánticos de cualquiera de estos operadores son también estados cuánticos del resto de operadores. Podemos poner las conclusiones de esta forma

$\mathbf{L}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi; \ l = 0, 1, 2, 3, \dots$	$\mathbf{L}_z \psi = m_l \hbar \psi; \ m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$
$\mathbf{S}^2 \psi = s(s+1)\hbar^2 \psi; \ s = \left\{ \begin{matrix} 0, 1, 2, \dots \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \end{matrix} \right\}$	$\mathbf{S}_z \psi = m_s \hbar \psi; \ m_s = \left\{ \begin{matrix} 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm s \\ \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm s \end{matrix} \right\}$
$\mathbf{J}^2 \psi = j(j+1)\hbar^2 \psi; \ j = \left\{ \begin{matrix} 0, 1, 2, \dots \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \end{matrix} \right\}$	$\mathbf{J}_z \psi = m_j \hbar \psi; \ m_j = \left\{ \begin{matrix} 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j \\ \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j \end{matrix} \right\}$

Donde los valores semi-enteros de s y j hacen referencia a partículas como el electrón (fermiones) y los valores enteros a partículas como el fotón (bosones). Los autovalores m_l y m_s , al ser componentes de momentos angulares, tienen la propiedad de *no-degeneración*. Esto significa que la relación entre ψ (estado cuántico) y valor propio m_l es biunívoca: dos estados cuánticos diferentes tienen valores propios m_l diferentes y dos valores propios m_l diferentes tienen estados cuánticos diferentes. Lo mismo vale para m_s ; y para m_j esto también debería ser cierto. Para ver esto suponemos inicialmente unos valores l y s fijos para los momentos angulares L, S . El valor máximo de m_j correspondiente será $m_{j-max} = l+s$; pero $m_{j-max} = j_0$ y por tanto $j_0 = l+s$. La acción del operador escalera \mathbf{J}_- sobre \mathbf{J}_z nos lleva a un nuevo estado cuántico que disminuye m_j en una unidad y por tanto será $m_j = l+s-1$. Pero según la relación $\mathbf{J}_z = \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z$ hay dos formas en que se puede conseguir este resultado:

- A-Que m_l disminuya en 1 y m_s se mantenga
- B-Que m_s disminuya en 1 y m_l se mantenga

evidentemente el estado cuántico resultante de A y el de B son distintos; pero no puede haber dos estados cuánticos distintos para un mismo valor de m_j si exigimos no-degeneración para el operador \mathbf{J}_z . Para solucionar este problema en el dominio cuántico debemos pensar que una sola de las opciones A, B supone disminuir m_j en

una unidad pero manteniendo j_0 (ya que $2j_0+1$ valores son posibles para m_j) y que la otra opción supone disminuir m_j pero modificando también j_0 ; y es evidente que el nuevo valor j'_0 será $j'_0=l+s-1=j_0-1$ el nuevo valor máximo. De este modo podemos repetir el razonamiento y obtener una serie j_0, j'_0, j''_0, \dots de valores posibles para j (y por tanto para m_j) entre los límites $l-s \leq j \leq l+s$ (supuesto $s>0$).

Dado que \mathbf{L} y \mathbf{S} son operadores independientes, para unos valores fijos l, s , el número total de posibilidades para el par (m_l, m_s) es el producto cartesiano, es decir $(2l+1)(2s+1)$ pares posibles. Según el resultado anterior $l-s \leq j \leq l+s$, tenemos que para un l dado hay $2l+1$ valores de m_l posibles y para un s dado hay según la desigualdad anterior $2s+1$ valores de m_j posibles, es decir $(2l+1)(2s+1)$ estados cuánticos distintos en total; de modo que hemos contado el mismo número de estados para los pares (m_l, m_s) y para los pares (m_l, m_j) ; como era esperable.

La generalidad de resultados obtenidos sobre los operadores de momento angular indican que estos operadores serán un componente relevante en muchos de los análisis de sistemas cuánticos. Por tanto resulta importante conocer las relaciones de conmutación de estos operadores con otros, lo cual se analiza en la sección *Operadores clase T* del apéndice matemático.

6-El oscilador armónico unidimensional en mecánica cuántica.

Análogamente al caso del electrón en el átomo de hidrógeno podemos preguntarnos por la existencia de estados cuánticos con cancelación de radiación por carga acelerada cuando dicha carga está afectada por un movimiento oscilatorio armónico. La imagen clásica de un oscilador es una masa puntual conectada a un muelle y oscilando en una línea que podemos considerar el eje x de nuestro sistema de coordenadas. Podemos plantear el operador \mathbf{H} asociado a la energía en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de esta forma

$$\mathbf{H}\psi = E\psi; \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k\mathbf{x}^2; \quad \mathbf{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

donde podemos reconocer el operador de energía cinética y el operador de energía potencial elástica. El valor x es la distancia al punto en el que el extremo del muelle no está ni estirado ni comprimido. Veremos que es posible encontrar operadores de escalera para los valores propios del operador \mathbf{H} de forma análoga al caso del operador momento angular \mathbf{L} . Aprovechando la forma de suma de componentes cuadráticas podemos escribir el operador \mathbf{H} así

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{\mathbf{P}_x^2}{2m} + \frac{k}{2}\mathbf{x}^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x + i\sqrt{\frac{k}{2}}\mathbf{x} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x - i\sqrt{\frac{k}{2}}\mathbf{x} \right) - i\frac{\omega}{2}[\mathbf{x}, \mathbf{P}_x] \Rightarrow \\ \mathbf{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega &= \left(\frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x + i\sqrt{\frac{k}{2}}\mathbf{x} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x - i\sqrt{\frac{k}{2}}\mathbf{x} \right) \\ \mathbf{R}_\pm &= \frac{1}{\sqrt{2m}}\mathbf{P}_x \pm i\sqrt{\frac{k}{2}}\mathbf{x} \Rightarrow [\mathbf{H}, \mathbf{R}_\pm] = \pm\hbar\omega\mathbf{R}_\pm; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \end{aligned}$$

donde ω es la frecuencia propia de oscilación del muelle según la mecánica clásica. Hemos encontrado la expresión explícita de los operadores escalera, de modo que si $\psi(x)$ es un estado cuántico del oscilador con energía E , la acción de los operadores de

escalera sobre $\psi(x)$ generan otro estado cuántico posible $\mathbf{R}_\pm\psi(x)$ del oscilador con energía $E\pm\hbar\omega$. Según la mecánica clásica la energía total del oscilador es un número siempre mayor o igual que cero; por tanto si utilizamos sobre $\psi(x)$ reiteradamente el operador \mathbf{R}_- , llegaremos necesariamente a un estado $\psi_0(x)$ de mínima energía posible. Si aplicamos nuevamente el operador de descenso al estado de mínima energía será $\mathbf{R}_-\psi_0(x)=0$, ya que no pueden existir estados cuánticos de energía menor. Si a este resultado le aplicamos el operador de ascenso \mathbf{R}_+ tenemos

$$\mathbf{R}_+\mathbf{R}_-\psi_0 = 0 \Rightarrow \left\{ \frac{\mathbf{P}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + i\frac{\omega}{2}[\mathbf{x}, \mathbf{P}_x] \right\} \psi_0 = 0$$

$$[\mathbf{x}, \mathbf{P}_x] = i\hbar \Rightarrow \left\{ \frac{\mathbf{P}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \right\} \psi_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \psi_0$$

El resultado es la ecuación de Schrödinger para el estado cuántico de mínima energía del oscilador; y resulta que esta energía mínima no es nula sino un valor positivo

$$E_{\min}^{\text{oscilador-lineal}} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

La aplicación reiterada del operador \mathbf{R}_+ genera los correspondientes estados cuánticos que aumentan en energía según el número natural $n=0, 1, 2, 3, \dots$

$$\mathbf{H}(\mathbf{R}_+^n\psi_0) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \mathbf{R}_+^n\psi_0$$

Se puede encontrar la función correspondiente al estado cuántico de mínima energía fácilmente resolviendo la relación $\mathbf{R}_-\psi_0(x) = 0$ en forma de ecuación diferencial

$$\mathbf{R}_-\psi_0 = 0 \Rightarrow \left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - i\sqrt{mk}x \right\} \psi_0 = 0 \Rightarrow \left\{ \frac{d}{dx} + \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}x \right\} \psi_0 = 0 \Rightarrow$$

$$\psi_0 = A \exp\left(-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}x^2\right)$$

donde A es una constante que puede determinarse en base a la condición de normalización.

Note el lector que, desde el punto de vista clásico, estamos despreciando la masa del muelle o elemento flexible del oscilador. Lo cierto es que la mecánica cuántica hace total abstracción de este punto. En concreto, la teoría de la radiación del cuerpo negro considera a dicho cuerpo formado por osciladores cuánticos con los niveles de energía que hemos encontrado; y esto en cualquier rango de frecuencias, sin que se aprecie experimentalmente alguna desviación atribuible a la masa del muelle.

Por otra parte note el lector que hemos atribuido estados cuánticos estables a sistemas caracterizados por una fuerza interna atractiva que hace converger a la partícula hacia un centro de fuerzas, como es el caso del átomo de hidrógeno y el del muelle. Si el signo de estas fuerzas es opuesto y divergente respecto del centro de fuerzas los estados cuánticos tal como los hemos presentado dejan de tener sentido.

7-Sobre el efecto Zeeman y el Hamiltoniano en mecánica cuántica.

El espectro óptico de un sistema atómico inmerso en un campo magnético es diferente al espectro normal del mismo sistema sin campo magnético : cada línea del espectro normal se desdobra en una multiplicidad de líneas (*multiplete*) cuando actúa el campo magnético. Necesitamos por tanto una descripción de la interacción de un electrón atómico con un campo magnético externo según la mecánica cuántica, pero dado que esto puede ser muy complejo una forma de proceder es simplificar el problema para el caso de la interacción de un electrón libre con un campo magnético y contrastar luego experimentalmente los resultados obtenidos. La descripción clásica de la interacción de una carga y un campo electromagnético externo por medio del Hamiltoniano en este sistema simplificado es, utilizando el gauge de Lorenz[8]

$$H = \frac{1}{2m}(\bar{P} + q\bar{A})^2 + q\varphi$$

donde P es el *momento canónico* de la partícula, q su carga, A el potencial vector magnético y φ el potencial escalar eléctrico. Aplicando las ecuaciones de Hamilton a H obtenemos la fuerza de Lorentz actuando sobre la carga q , considerando las siguientes relaciones que se pueden deducir de las ecuaciones de Maxwell, donde E es el campo eléctrico y B el magnético

$$\bar{B} = \nabla \times \bar{A}, \quad \bar{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \bar{A}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \bar{A} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

Sin embargo ahora vamos a proceder de otra forma : interpretando la ecuación en términos de *operadores cuánticos* $\mathbf{P}, \mathbf{X}, \mathbf{A}, \Phi$ que definimos de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \mathbf{P}\psi(x, y, z, t) &= i\hbar\nabla\psi(x, y, z, t) ; \mathbf{X}\psi(x, y, z, t) = \bar{r}\psi(x, y, z, t) \\ \mathbf{A}\psi(x, y, z, t) &= \bar{A}(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t) ; \Phi\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t) \end{aligned}$$

\mathbf{X} es el operador posición. El operador de Hamilton correspondiente será

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} + q\mathbf{A})^2 + q\Phi = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{q}{2m}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}) + \frac{q^2\mathbf{A}^2}{2m} + q\Phi$$

mantenemos los productos escalares por que la acción de los operadores no es, en principio, conmutativa. Si calculamos la acción de esta componente sobre una función de onda arbitraria ψ tenemos, aplicando el álgebra de campos vista en [1]

$$(\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P})\psi = i\hbar\nabla \cdot (\bar{A}\psi) + i\hbar\bar{A} \cdot \nabla\psi = i\hbar(\psi\nabla \cdot \bar{A} + \bar{A} \cdot \nabla\psi + \bar{A} \cdot \nabla\psi)$$

considerando el gauge de Lorenz para un campo electromagnético estático tenemos

$$\nabla \cdot \bar{A} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 ; \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \bar{A} = 0$$

y por tanto el operador de Hamilton queda

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{q\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}}{m} + \frac{q^2\mathbf{A}^2}{2m} + q\Phi$$

Si además tenemos que el campo eléctrico es nulo y el campo magnético es constante podemos hacer $\Phi=0$ y

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} ; \vec{B} = \text{cte} \Rightarrow \vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}$$

Esta última relación la ponemos en términos de operadores y lo sustituimos en el operador $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{X} \times \mathbf{B} \Rightarrow \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} = -\frac{1}{2} (\mathbf{X} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{P} = \frac{1}{2} (\mathbf{X} \times \mathbf{P}) \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$$

donde aparece el operador momento angular \mathbf{L} . Dado que \mathbf{B} es constante elegimos el eje z de nuestro sistema de coordenadas cartesianas según la dirección de \mathbf{B} y calculamos ahora el operador \mathbf{A}^2

$$\mathbf{A}^2 = \frac{1}{4} (\mathbf{X} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{X} \times \mathbf{B}) = \frac{1}{4} [(\mathbf{X} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{X}] \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{4} [\mathbf{B}^2 \mathbf{X}^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{X})^2] = \frac{\mathbf{B}^2}{4} (\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2)$$

y finalmente obtenemos, dado que los operadores \mathbf{L} y \mathbf{B} conmutan, tenemos el siguiente Hamiltoniano efectivo

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{q}{2m} B L_z + \frac{q^2 B^2}{8m} (\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2)$$

que puede ampliarse fácilmente para incluir el *Spin* de la partícula

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{q}{2m} B (\mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z) + \frac{q^2 B^2}{8m} (\mathbf{x}^2 + \mathbf{y}^2) + f(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

donde el último término corresponde a la *interacción spin-orbita* y no corresponde al *efecto Zeeman normal* ya que no está afectado por el campo magnético externo; aunque si depende del *campo magnético interno* asociado al movimiento del electrón alrededor del núcleo. La multiplicidad de líneas asociada a la interacción spin-orbita se pudo detectar cuando mejoró la sensibilidad de los aparatos de medida de espectros y en su momento histórico, antes de la mecánica cuántica, esta circunstancia experimental se denominó *efecto Zeeman anómalo*, ya que es una separación (multiplicidad) de líneas sin un campo magnético externo.

El análisis de los estados cuánticos asociados al operador \mathbf{H} encontrado permite explicar la multiplicidad experimental de líneas en un campo magnético, tanto en número como en separación energética entre ellas. Este contraste experimental nos lleva a *postular* que la ecuación de Schrödinger debe construirse a partir del *Hamiltoniano clásico del sistema*. Si mantenemos este postulado para un sistema de muchas partículas iguales sin ligaduras el Hamiltoniano clásico será de la forma $H(r_1, r_2 \dots r_n, p_1, p_2 \dots p_n, t)$ [8] donde r_i indica las coordenadas de cada partícula y p_i es el *momento canónico* correspondiente². En el proceso de encontrar la ec. de Schrödinger los momentos canónicos p_i se reemplazan por los correspondientes operadores diferenciales, lo cual hace que el estado cuántico del sistema de varias partículas iguales sea de la forma $\psi(r_1, r_2 \dots r_n, t)$.

² Ver sección *Planteamiento de Hamilton* de [8].

8-Hacia la segunda cuantización.

Los átomos con varios electrones también presentan espectros discretos de emisión y absorción similares al hidrógeno y esta evidencia experimental significa que el estado cuántico también existe en los sistemas de muchas partículas iguales. Otro caso de sistema de muchas partículas, fotones en este caso, es el campo de radiación de ondas electromagnéticas. Clásicamente todos los puntos de un medio afectado por una onda sufren una oscilación armónica. En el caso de los fotones el medio que oscila es el campo electromagnético, el cual se puede ver como una distribución de osciladores donde el campo resulta de algún modo dilatado y comprimido como si fuese un muelle. La cuantización del campo electromagnético es un postulado introducido por Einstein en el contexto del efecto foto-eléctrico. Se conoce por segunda cuantización el desarrollo de la mecánica cuántica encaminado al estudio de sistemas de varias partículas. Es de esperar que la mecánica cuántica ofrezca alguna herramienta teórica para estudiar los sistemas de varias partículas iguales, y a partir de la sección anterior sobre el oscilador armónico podemos desarrollar algunos conceptos en este sentido.

A partir de los operadores de escalera \mathbf{R}_\pm podemos definir los operadores \mathbf{N}_\pm de esta manera

$$\mathbf{N}_+ = \alpha_+ \frac{\mathbf{R}_+}{\sqrt{\hbar\omega}}; \mathbf{N}_- = \alpha_- \frac{\mathbf{R}_-}{\sqrt{\hbar\omega}} \Rightarrow [\mathbf{N}_-, \mathbf{N}_+] = \alpha_+ \alpha_-$$

donde α_\pm son valores constantes. Elegimos estos valores de modo que satisfagan las siguientes condiciones

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{N}_+ = \mathbf{N}_-^* \Rightarrow \alpha_+ = (\alpha_-)^* \\ [\mathbf{N}_-, \mathbf{N}_+] = 1 \Rightarrow \alpha_+ \alpha_- = 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \alpha_+ = e^{i\theta}, \alpha_- = e^{-i\theta}$$

es decir, \mathbf{N}_\pm son operadores conjugados y su conmutador es la unidad. El valor del argumento θ es arbitrario. Vamos a abstraer estos resultados para un operador \mathbf{N} y su conjugado \mathbf{N}^* y recordando el álgebra de conmutadores tenemos

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}\mathbf{C}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\mathbf{C} + \mathbf{B}[\mathbf{A}, \mathbf{C}]; [\mathbf{N}, \mathbf{N}^*] = 1$$

a partir de estas relaciones vamos a analizar las propiedades de conmutación del operador $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ del siguiente modo

$$[\mathbf{N}, \mathbf{N}^* \mathbf{N}] = \left\{ \begin{aligned} &\mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N}) - (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N} \\ &[\mathbf{N}, \mathbf{N}^*]\mathbf{N} + \mathbf{N}^*[\mathbf{N}, \mathbf{N}] = \mathbf{N} \end{aligned} \right\} \Rightarrow (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N} = \mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N}) - \mathbf{N} = \mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N} - 1) \quad (d)$$

$$[\mathbf{N}^*, \mathbf{N}^* \mathbf{N}] = \left\{ \begin{aligned} &\mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N}) - (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^* \\ &[\mathbf{N}^*, \mathbf{N}^*]\mathbf{N} + \mathbf{N}^*[\mathbf{N}^*, \mathbf{N}] = -\mathbf{N}^* \end{aligned} \right\} \Rightarrow (\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^* = \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N}) + \mathbf{N}^* = \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N} + 1) \quad (c)$$

Imaginemos que ψ es un estado cuántico propio del operador $\mathbf{N}^* \mathbf{N}$ con autovalor n . Entonces las relaciones anteriores nos llevan a lo siguiente

$$(\mathbf{N}^* \mathbf{N})\psi = n\psi \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} &((\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N})\psi = \mathbf{N}(\mathbf{N}^* \mathbf{N} - 1)\psi = (n-1)\mathbf{N}\psi \\ &((\mathbf{N}^* \mathbf{N})\mathbf{N}^*)\psi = \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^* \mathbf{N} + 1)\psi = (n+1)\mathbf{N}^*\psi \end{aligned} \right.$$

es decir, $\mathbf{N}\psi$ es también un estado propio de $\mathbf{N}^*\mathbf{N}$ pero con un autovalor $n-1$ y $\mathbf{N}^*\psi$ es también un estado propio de $\mathbf{N}^*\mathbf{N}$ pero con un autovalor $n+1$. Veamos que pasa ahora con $\mathbf{N}^2\psi$ y $(\mathbf{N}^*)^2\psi$ de esta forma utilizando asociatividad de operadores y resultados anteriores

$$\mathbf{N}((\mathbf{N}^*\mathbf{N})\mathbf{N}\psi) = \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{N}(\mathbf{N}(\mathbf{N}^*\mathbf{N}-1)\psi) = \mathbf{N}((n-1)\mathbf{N}\psi) = (n-1)\mathbf{N}^2\psi \\ (\mathbf{N}\mathbf{N}^*)\mathbf{N}^2\psi = (1+\mathbf{N}^*\mathbf{N})\mathbf{N}^2\psi \end{array} \right\} \Rightarrow (1+\mathbf{N}^*\mathbf{N})\mathbf{N}^2\psi = (n-1)\mathbf{N}^2\psi \Rightarrow$$

$$(\mathbf{N}^*\mathbf{N})\mathbf{N}^2\psi = (n-2)\mathbf{N}^2\psi$$

$$\mathbf{N}^*((\mathbf{N}^*\mathbf{N})\mathbf{N}^*\psi) = \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{N}^*(\mathbf{N}^*(\mathbf{N}^*\mathbf{N}+1)\psi) = \mathbf{N}^*((n+1)\mathbf{N}^*\psi) = (n+1)(\mathbf{N}^*)^2\psi \\ \mathbf{N}^*((\mathbf{N}\mathbf{N}^*-1)\mathbf{N}^*\psi) = (\mathbf{N}^*\mathbf{N}-1)(\mathbf{N}^*)^2\psi \end{array} \right\} \Rightarrow (\mathbf{N}^*\mathbf{N}-1)(\mathbf{N}^*)^2\psi = (n+1)(\mathbf{N}^*)^2\psi \Rightarrow$$

$$(\mathbf{N}^*\mathbf{N})(\mathbf{N}^*)^2\psi = (n+2)(\mathbf{N}^*)^2\psi$$

es decir, $\mathbf{N}^2\psi$ es también un estado propio de $\mathbf{N}^*\mathbf{N}$ pero con un autovalor $n-2$ y $(\mathbf{N}^*)^2\psi$ es también un estado propio de $\mathbf{N}^*\mathbf{N}$ pero con un autovalor $n+2$. El lector puede comprobar por inducción que se verifica para cualquier valor natural k

$$(\mathbf{N}^*\mathbf{N})\mathbf{N}^k\psi = (n-k)\mathbf{N}^k\psi; (\mathbf{N}^*\mathbf{N})(\mathbf{N}^*)^k\psi = (n+k)(\mathbf{N}^*)^k\psi$$

Por tanto podemos interpretar físicamente el operador $\mathbf{N}^*\mathbf{N}$ como el número de partículas del sistema, el operador \mathbf{N} como eliminación de una partícula en su estado (partícula-estado) y el operador \mathbf{N}^* como creación de una partícula-estado.

En el caso de los sistemas de varias partículas de la 2ª cuantización también existen operadores similares a estos, pero hay diferencias. En el caso del oscilador armónico existe un solo operador de creación y uno solo de eliminación válido para todos los estados, pero en segunda cuantización existe un operador de creación y uno de destrucción distinto y específico de cada estado de la partícula. El producto de ambos operadores representa el número de partículas de dicho estado. Si en un átomo polielectrónico un electrón cambia de estado, en términos de operadores se destruye la partícula-estado inicial, se crea la partícula-estado final, disminuye en 1 la ocupación del estado inicial y aumenta en 1 la ocupación del estado final. El contexto matemático de la segunda cuantización es el espacio de Hilbert y necesita un nivel matemático superior. Todo lo expuesto en este trabajo y otros aspectos como la *teoría de la medida* o la suma de momentos angulares en mecánica cuántica admite una interpretación determinada en el álgebra del espacio de Hilbert.

9-El propagador.

El propagador es una función $G(r,t,r',t')$ que establece la probabilidad de que una partícula efectúe el desplazamiento $r \rightarrow r'$ en el intervalo de tiempo $t \rightarrow t'$. Esta función corresponde a la *función de Green* [2] para la ecuación de Schrödinger completa, incluyendo el tiempo

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) G(\bar{r}, t, \bar{r}', t') = \delta(\bar{r}' - \bar{r}) \delta(t - t')$$

10-Apéndice Matemático

Cálculo del conmutador $[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y]$ en cartesianas

$$\frac{\mathbf{L}}{-i\hbar} = \begin{pmatrix} 0 & -z & y \\ z & 0 & -x \\ -y & x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} = (y\partial_z - z\partial_y, z\partial_x - x\partial_z, x\partial_y - y\partial_x)$$

$$-\frac{1}{\hbar^2} [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] = (y\partial_z - z\partial_y)(z\partial_x - x\partial_z) - (z\partial_x - x\partial_z)(y\partial_z - z\partial_y) = y\partial_z(z\partial_x) - yx\partial_z^2 - z^2\partial_{yx} + zx\partial_{yz} - zy\partial_{xz} + z^2\partial_{xy} + xy\partial_z^2 - x\partial_z(z\partial_y) =$$

$$y\partial_z(z\partial_x) + zx\partial_{yz} - zy\partial_{xz} - x\partial_z(z\partial_y) = y\partial_x - x\partial_y = \frac{\mathbf{L}_z}{i\hbar} \Rightarrow$$

$$[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] = i\hbar \mathbf{L}_z$$

Cálculo del conmutador $[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y]$ en esféricas

$$\frac{1}{i\hbar} [L_x, L_y] = \frac{1}{i\hbar} (L_x L_y - L_y L_x) = \left(\sin(\phi)\partial_\theta + \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) \left(\sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} - \cos(\phi)\partial_\theta \right) - \left(\sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} - \cos(\phi)\partial_\theta \right) \left(\sin(\phi)\partial_\theta + \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) =$$

$$\sin^2(\phi)\partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) - \sin(\phi)\cos(\phi)\partial_\theta^2 + \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} (\sin(\phi)\partial_\phi) - \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} (\cos(\phi)\partial_\theta) -$$

$$\sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} (\sin(\phi)\partial_\theta) - \sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} (\cos(\phi)\partial_\phi) + \cos(\phi)\sin(\phi)\partial_\theta^2 + \cos^2(\phi)\partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) =$$

$$\left\{ \partial_\theta \left(\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} \right) - \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} (\cos(\phi)\partial_\theta) - \sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan(\theta)} (\sin(\phi)\partial_\theta) \right\} + \left\{ \cos(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} (\sin(\phi)\partial_\phi) - \sin(\phi)\frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} (\cos(\phi)\partial_\phi) \right\} =$$

$$\left\{ -\frac{\partial_\phi}{\sin^2(\phi)} \right\} + \left\{ \frac{\partial_\phi}{\tan^2(\theta)} \right\} = -\partial_\phi \Rightarrow [L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

Cálculo conmutadores de \mathbf{L}^2

$$[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2] = [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x^2] + [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_y^2] + [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_z^2] = [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] \mathbf{L}_x + \mathbf{L}_x [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] + [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_y] \mathbf{L}_y + \mathbf{L}_y [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_y] + 0 =$$

$$i\hbar (\mathbf{L}_y \mathbf{L}_x + \mathbf{L}_x \mathbf{L}_y - \mathbf{L}_x \mathbf{L}_y - \mathbf{L}_y \mathbf{L}_x) = 0$$

$$[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2] = 0$$

La ecuación de Helmholtz y la de Schrödinger

La ecuación de Helmholtz[2] describe la propagación de ondas en medios lineales y suele considerarse que el parámetro k es constante, en correspondencia con una longitud de onda constante. Sin embargo es posible aplicar la ecuación de Helmholtz a la propagación de luz en un medio refractivo cuyo índice de refracción varía *suavemente* con la posición : $n(r)$. Dado que la frecuencia ω de una onda monocromática se mantiene constante, esto supone una variación con la posición en la longitud de onda, y por tanto $k(r)$. Lo cual acerca formalmente la ecuación de Helmholtz a la de Schrödinger. Por otro lado, a partir de la ec. de Schrödinger podemos poner

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \Rightarrow \left(\nabla^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} \right) \psi(x, y, z) = \frac{2mE}{\hbar^2} V(x, y, z) \psi(x, y, z)$$

$$(\nabla^2 + \kappa^2) \psi(x, y, z) = \frac{2m}{\hbar^2} V(x, y, z) \psi(x, y, z) ; \kappa^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \text{const.}$$

que corresponde a una ecuación de Helmholtz no homogénea con parámetro κ constante; cuya solución se puede plantear calculando la función de Green correspondiente a la ecuación de Helmholtz. El cálculo de esta función de Green se desarrolló en [2].

Podemos seguir la analogía con la ecuación de Helmholtz y suponer soluciones de la ecuación de Schrödinger completa, incluyendo la variable tiempo, de la forma $\psi(x,y,z)e^{-i\omega t}$ [2]. La relación de Planck $E=\hbar\omega$ permite interpretar la frecuencia como energía de modo que tenemos la forma $\psi(x,y,z)e^{-i(E/\hbar)t}$. Según los postulados de la mecánica cuántica el operador correspondiente a la ecuación de Schrödinger debe ser *lineal* y por tanto no puede depender de productos de derivadas, de modo que podemos tomar la siguiente forma del operador

$$\alpha\nabla^2 + \beta + \sum_{i=1} \gamma_i \frac{\partial^i}{\partial t^i}$$

donde introducimos el Laplaciano como única componente espacial y suponemos que no existen derivadas segundas cruzadas del tipo $\partial/\partial x\partial t$ de forma que sea posible aplicar el procedimiento de *separación de variables* en el operador. Si aplicamos este operador a la solución propuesta tenemos

$$\left(\alpha\nabla^2 + \beta + \sum_i \gamma_i \frac{\partial^i}{\partial t^i} \right) \psi(x, y, z) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) = \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \left(\alpha\nabla^2 + \beta \right) \psi(x, y, z) + \psi(x, y, z) \left(\sum_i \gamma_i \left[-i \frac{E}{\hbar}\right]^i \right) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) = \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \left\{ \left(\alpha\nabla^2 + \beta \right) \psi(x, y, z) + \psi(x, y, z) \left(\sum_i \gamma_i \left[-i \frac{E}{\hbar}\right]^i \right) \right\}$$

En el caso en que α , β y γ_i no dependen del tiempo, entonces la expresión entre llaves es una ecuación independiente del tiempo que debe corresponder con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo haciendo las siguientes identificaciones

$$\alpha = -\frac{\hbar^2}{2m}; \beta = V(x, y, z); \gamma_1 \left[-i \frac{E}{\hbar}\right] = -E \Rightarrow \gamma_1 = -i\hbar$$

la correspondencia exige que el operador solo dependa de la derivada parcial primera en el tiempo, ya que no existen términos dependientes de potencias de la energía superiores a la primera en la ecuación independiente del tiempo. Para el proceso de identificación hemos necesitado considerar que el potencial V no es función del tiempo, pero en el caso general se considera que el potencial también puede depender del tiempo. Obtenemos de este modo la ecuación de Schrödinger completa

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(x, y, z, t) = 0 \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z, t) \right) \psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t)$$

ecuación que describe la *evolución en el tiempo de la función de onda*. El complejo conjugado de la ecuación de Schrödinger completa es una ecuación diferencial diferente debido a la presencia de la unidad imaginaria y por tanto si ψ es una solución de la ecuación de Schrödinger completa entonces su conjugado ψ^* no lo es. Esto no ocurre en el caso de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y por tanto este comportamiento distintivo está asociado a la variable tiempo. Note el lector que hemos utilizado para las funciones de onda exponenciales de la forma $e^{-i(E/\hbar)t}$ con signo negativo explícito en el exponente, pero no con signo positivo. En este punto nuestro

desarrollo no justifica la forma de la ecuación de Schrödinger completa, y de hecho esta ecuación se considera un postulado de la mecánica cuántica en la forma

$$H\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t)$$

donde H es el operador derivado del Hamiltoniano clásico del sistema físico correspondiente.

Fórmula recursiva para los polinomios de Legendre

Según se presenta en [2] tenemos para los polinomios de Legendre

$$\left(r^2 + R^2 - 2Rrx\right)^{-1/2} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) \left(\frac{R}{r}\right)^l ; \quad x = \cos(\theta)$$

derivando respecto de la variable R tenemos

$$-\frac{2R-2rx}{2} \left(r^2 + R^2 - 2Rrx\right)^{-3/2} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{R} P_l(x) \left(\frac{R}{r}\right)^l \Rightarrow (rx - R) \left(r^2 + R^2 - 2Rrx\right)^{-1/2} = \left(r^2 + R^2 - 2Rrx\right) \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{R} P_l(x) \left(\frac{R}{r}\right)^l$$

$$(rx - R) \sum_{l=0}^{\infty} r^{-l} P_l(x) R^l = \left(r^2 + R^2 - 2Rrx\right) \sum_{l=0}^{\infty} l r^{-l} P_l(x) R^{l-1}$$

debemos ahora igualar los términos correspondientes a la misma potencia de R , lo que nos dará la fórmula recursiva para los polinomios de Legendre

$$\begin{aligned} xr^{-l+1} P_l(x) R^l - r^{-l} P_l(x) R^{l+1} &= lr^{-l+2} P_l(x) R^{l-1} + lr^{-l} P_l(x) R^{l+1} - 2xlr^{-l+1} P_l(x) R^l \\ \text{potencia } R \ l+1 \rightarrow l \text{ y potencia } R \ l-1 \rightarrow l &\Rightarrow \\ xr^{-l+1} P_l(x) R^l - r^{-l+1} P_{l-1}(x) R^l &= (l+1)r^{-l+1} P_{l+1}(x) R^l + (l-1)r^{-l+1} P_{l-1}(x) R^l - 2xlr^{-l+1} P_l(x) R^l \\ (l+1)P_{l+1}(x) &= (2l+1)xP_l(x) - lP_{l-1}(x) ; P_0(x) = 1, P_1(x) = x \end{aligned}$$

Solución de la parte radial de la ecuación de Schrödinger

La parte radial encontrada es esta

$$\begin{aligned} \frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u &= 0 ; k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}, \beta = \frac{2mZe^2}{4\pi\epsilon \hbar^2} \\ \frac{d^2u}{dr^2} + \left(-k^2 + \frac{\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u &= 0 \end{aligned}$$

Introducimos primero una función $u(r)$ en forma de producto de una serie infinita por la parte asintótica calculada

$$u(r) = \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} \Rightarrow \begin{cases} \frac{du}{dr} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) e^{-kr} - k \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} \\ \frac{d^2u}{dr^2} = \left(\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n r^{n-2} \right) e^{-kr} - 2k \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) e^{-kr} + k^2 \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} \end{cases}$$

$$\left(\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n r^{n-2} \right) e^{-kr} - 2k \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) e^{-kr} + k^2 \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} + \left(-k^2 + \frac{\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \right) e^{-kr} = 0 \Rightarrow$$

$$\left(\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n r^{n-2} \right) - 2k \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) + \beta \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n-1} \right) - l(l+1) \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n-2} \right) = 0$$

separamos la expresión anterior en dos partes, una con potencias de r positivas o nulas y otra con potencias negativas. Reajustamos los correspondientes índices de los sumatorios para utilizar un solo índice

$$\left(\sum_{n=1}^{\infty} n(n+1) a_{n+1} r^{n-1} \right) - 2k \left(\sum_{n=1}^{\infty} n a_n r^{n-1} \right) + \beta \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_n r^{n-1} \right) + \beta a_0 r^{-1} - l(l+1) \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_{n+1} r^{n-1} \right) - l(l+1) (a_0 r^{-2} + a_1 r^{-1}) = 0 \Rightarrow$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} [n(n+1) a_{n+1} - 2k n a_n + \beta a_n - l(l+1) a_{n+1}] r^{n-1} - l(l+1) a_0 r^{-2} + [\beta a_0 - l(l+1) a_1] r^{-1} = 0$$

La anulación de los coeficientes de las potencias negativas indica que para r^{-2} : si $l \neq 0 \rightarrow a_0 = 0$ y para r^{-1} : si $l = 0 \rightarrow a_0 = 0$ y por tanto $a_0 = 0$ siempre. De modo que el resultado es

$$l(l+1) a_1 = 0 ; n = 1$$

$$a_{n+1} (n(n+1) - l(l+1)) = a_n (2kn - \beta) ; n \geq 1$$

Vemos que los coeficientes con $n \leq l$ resultan nulos : $a_n = 0$; pero para $n = l$ es posible que a_{n+1} no se anule, rompiendo la cadena de coeficientes nulos para $n > l$. A partir de la fórmula de recurrencia y para valores $n \gg l, \beta$ la fórmula se convierte en

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \approx \frac{2k}{(n+1)} ; n \gg l, \beta$$

y podemos ver que esta relación entre coeficientes corresponde a la serie de Taylor en el punto $r=0$ de la exponencial $\exp(2kr)$

$$e^{2kr} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (2kr)^n$$

lo cual conduce a un comportamiento asintótico divergente para $u(r)$ y también para $R(r)$, situación incompatible con la interpretación probabilista de la función de onda

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) \rightarrow e^{-kr} e^{2kr} = e^{kr} \rightarrow \infty ; \lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = \frac{u(r)}{r} \rightarrow \frac{e^{kr}}{r} \rightarrow \infty$$

para evitar esto la fórmula de recurrencia de los coeficientes debe llegar a un valor nulo para alguno de los coeficientes $n_0 > l$ lo cual introducirá una nueva cadena de

coeficientes nulos a partir de n_0+1 y transforma la serie infinita en un polinomio. Esto conduce a la fórmula para los niveles de energía del átomo hidrogenoide

$$(n_0 \equiv n) a_{n+1} = a_n \frac{2kn - \beta}{n(n+1) - l(l+1)} = 0 \Rightarrow 2kn - \beta = 0 \Rightarrow 4k^2 n^2 = \beta^2 \Rightarrow E = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

Del desarrollo hecho, podemos decir que el número de términos del polinomio asociado a $u(r)$ es igual a $n-l$ y las potencias de r van de $l+1$ a n .

$$u(r) = L_l^n(r) e^{-kr} = \left(\sum_{i=l+1}^{i=n} a_i r^i \right) e^{-kr}$$

De este modo para cada combinación (n,l) podemos introducir en la ecuación diferencial que abre esta sección la función $u(r)$ con los términos polinómicos adecuados y resolver el valor de los coeficientes de estos polinomios; determinando completamente la solución $u(r)$ para los valores (n,l) prestablecidos. La ecuación diferencial de los polinomios L_l^n debe ser

$$\frac{d^2}{dr^2} L_l^n(r) e^{-kr} + \left(-k^2 + \frac{\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) L_l^n(r) e^{-kr} = 0 \Rightarrow \frac{d^2}{dr^2} L_l^n(r) - 2k \frac{d}{dr} L_l^n(r) + \left(\frac{\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) L_l^n(r) = 0$$

Tomemos el caso $n_0=2$ y $l=0$, correspondiente a un orbital 2S

$$L_0^2(r) = \sum_{i=1}^{i=2} a_i r^i = a_1 r + a_2 r^2; \quad \frac{dL_0^2}{dr} = (a_1 + 2a_2 r); \quad \frac{d^2 L_0^2}{dr^2} = 2a_2$$

$$2a_2 - 2k(a_1 + 2a_2 r) + \frac{\beta}{r}(a_1 r + a_2 r^2) = 2a_2 - 2k(a_1 + 2a_2 r) + (\beta a_1 + \beta a_2 r) = 0 \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} 2a_2 + (\beta - 2k)a_1 &= 0 \\ (\beta - 4k)a_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

La segunda ecuación de la llave permite que $a_2 \neq 0$, ya que $\beta - 4k = 0$, y sustituyendo estos resultados en la primera ecuación tenemos

$$a_2 = -\frac{\beta}{4} a_1 \Rightarrow R_0^2(r) = \frac{u_0^2(r)}{r} = a_1 \left(1 - \frac{\beta}{4} r \right) \exp\left(-\frac{\beta r}{4} \right)$$

el valor a_1 debe ser el adecuado a la *normalización* de la función de onda completa, incluyendo la parte angular : $R_l^n(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$.

Operadores clase T

La generalidad de resultados obtenidos sobre los operadores de momento angular, sobre todo **J**, indican que estos operadores serán un componente relevante en muchos de los análisis de sistemas cuánticos. Por tanto resulta importante conocer las relaciones de conmutación de estos operadores con otros como son el operador posición **X** y el operador momento lineal **P**. En los cálculos que siguen utilizaremos

coordenadas cartesianas y el símbolo σ_{mnl} introducido en la sección sobre el efecto Zeeman.

Conmutadores del tipo $[\mathbf{L}, \mathbf{X}]$ en coordenadas cartesianas

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{X}_n]\psi = -i\hbar\sigma_{mnl}\{(x_n\partial_l - x_l\partial_n)(x_n\psi) - x_n(x_n\partial_l - x_l\partial_n)\psi\}$$

aplicando la derivación por partes del primer término de la llave

$$(x_n\partial_l - x_l\partial_n)(x_n\psi) = x_n(x_n\partial_l - x_l\partial_n)(x_n\psi) + \psi(x_n\partial_l - x_l\partial_n)(x_n)$$

resultando

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{X}_n]\psi = i\hbar\sigma_{mnl}\mathbf{X}_l$$

Conmutadores del tipo $[\mathbf{L}, \mathbf{P}]$ en coordenadas cartesianas

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{P}_n]\psi = (-i\hbar)^2\sigma_{mnl}\{(x_n\partial_l - x_l\partial_n)(\partial_n\psi) - \partial_n(x_n\partial_l - x_l\partial_n)\psi\}$$

aplicando la derivación por partes en el segundo término de la llave

$$\partial_n(x_n\partial_l - x_l\partial_n)\psi = (x_n\partial_l - x_l\partial_n)\partial_n\psi + ((\partial_n x_n)\partial_l - (\partial_n x_l)\partial_n)\psi = (x_n\partial_l - x_l\partial_n)\partial_n\psi + \partial_l\psi$$

resulta

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{P}_n]\psi = -(-i\hbar)^2\sigma_{mnl}\partial_l\psi = i\hbar\sigma_{mnl}\mathbf{P}_l$$

Por otro lado, los resultados previos del texto indican que también se cumple

$$[\mathbf{L}_m, \mathbf{L}_n]\psi = i\hbar\sigma_{mnl}\mathbf{L}_l$$

Tenemos por tanto una serie de operadores vectoriales, que identificaremos como clase por la letra \mathbf{T} , que se comportan de manera similar respecto al conmutador con los operadores de momento angular \mathbf{L}_m . Podemos comprobar rápidamente que la clase \mathbf{T} se comporta igual con los operadores \mathbf{J}_m de momento angular total

$$\mathbf{J}_m = \mathbf{L}_m + \mathbf{S}_m \Rightarrow [\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_n]\psi = i\hbar\sigma_{mnl}\mathbf{T}_l$$

dado que las componentes del operador \mathbf{S} conmutan con los componentes analizados de la clase $\mathbf{T}(\mathbf{L}, \mathbf{P}, \mathbf{X}) : [\mathbf{S}_m, \mathbf{T}_n] = 0$

Consideremos ahora el siguiente conmutador

$$[\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_n] = [\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T}_n] {}^2\mathbf{T}_n + {}^1\mathbf{T}_n [\mathbf{J}_m, {}^2\mathbf{T}_n] = i\hbar\sigma_{mnl}({}^1\mathbf{T}_l {}^2\mathbf{T}_n + {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_l)$$

donde hemos aplicado la propiedad operacional $[\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\mathbf{C} + \mathbf{C}[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$ vista en la sección sobre sistemas de coordenadas en mecánica cuántica. Sumando el resultado anterior para todos los valores del índice n tenemos

$$\sum_n [\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_n] = [\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T} \cdot {}^2\mathbf{T}] = i\hbar \sum_n \sigma_{mnl} ({}^1\mathbf{T}_l {}^2\mathbf{T}_n + {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_l) = i\hbar (0 + {}^1\mathbf{T}_l {}^2\mathbf{T}_n + {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_l - {}^1\mathbf{T}_n {}^2\mathbf{T}_l - {}^1\mathbf{T}_l {}^2\mathbf{T}_n) = 0$$

en resumen, tenemos estos resultados para los operadores vectoriales clase \mathbf{T}

$$[\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_n] = i\hbar\sigma_{mnl}\mathbf{T}_l ; [\mathbf{J}_m, {}^1\mathbf{T} \cdot {}^2\mathbf{T}] = 0; \mathbf{T} = \mathbf{r}, \mathbf{P}, \mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{J}, \dots$$

Podemos introducir un operador escalar genérico en la clase T; $\mathbf{T}_+ = \mathbf{T}_x + i\mathbf{T}_y$. Veamos sus propiedades de conmutación con las componentes de \mathbf{J}

$$[\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_+] = [\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_x + i\mathbf{T}_y] = i\hbar(\sigma_{ml1}\mathbf{T}_l + i\sigma_{m2l}\mathbf{T}_l) \Rightarrow \begin{cases} (m=1); [\mathbf{J}_x, \mathbf{T}_+] = -\hbar\mathbf{T}_z \\ (m=2); [\mathbf{J}_y, \mathbf{T}_+] = -i\hbar\mathbf{T}_z \\ (m=3); [\mathbf{J}_z, \mathbf{T}_+] = i\hbar(\mathbf{T}_y - i\mathbf{T}_x) = \hbar\mathbf{T}_+ \end{cases}$$

El operador tipo escalar de \mathbf{J} será $\mathbf{J}_+ = \mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y$ y sus propiedades de conmutación con \mathbf{J}_z son

$$[\mathbf{J}_+, \mathbf{T}_z] = [\mathbf{J}_x, \mathbf{T}_z] + i[\mathbf{J}_y, \mathbf{T}_z] = i\hbar\sigma_{132}\mathbf{T}_y + i^2\hbar\sigma_{231}\mathbf{T}_x = -i\hbar\mathbf{T}_y - \hbar\mathbf{T}_x \Rightarrow$$

$$[\mathbf{J}_+, \mathbf{T}_z] = -\hbar\mathbf{T}_+$$

Veamos el conmutador de \mathbf{J}^2 con \mathbf{T}_+

$$\left. \begin{aligned} [\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, \mathbf{T}_+] &= [\mathbf{J}_x^2, \mathbf{T}_+] + [\mathbf{J}_y^2, \mathbf{T}_+] + [\mathbf{J}_z^2, \mathbf{T}_+] \\ [\mathbf{J}_m^2, \mathbf{T}_+] &= [\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_+]\mathbf{J}_m + \mathbf{J}_m[\mathbf{J}_m, \mathbf{T}_+] \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$[\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, \mathbf{T}_+] = -(\hbar\mathbf{T}_z\mathbf{J}_x + \hbar\mathbf{J}_x\mathbf{T}_z) - (i\hbar\mathbf{T}_z\mathbf{J}_y + i\hbar\mathbf{J}_y\mathbf{T}_z) + (\hbar\mathbf{T}_+\mathbf{J}_z + \hbar\mathbf{J}_z\mathbf{T}_+) = -\hbar\mathbf{T}_z(\mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y) - \hbar(\mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y)\mathbf{T}_z + \hbar\mathbf{T}_+\mathbf{J}_z + \hbar\mathbf{J}_z\mathbf{T}_+$$

aplicando los resultados sobre los conmutadores $[\mathbf{J}_+, \mathbf{T}_z]$, $[\mathbf{J}_z, \mathbf{T}_+]$ tenemos

$$[\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, \mathbf{T}_+] = -\hbar\mathbf{T}_z\mathbf{J}_+ - \hbar(\mathbf{J}_+\mathbf{T}_z) + \hbar\mathbf{T}_+\mathbf{J}_z + \hbar(\mathbf{J}_z\mathbf{T}_+) = -\hbar\mathbf{T}_z\mathbf{J}_+ - \hbar(-\hbar\mathbf{T}_+ + \mathbf{T}_z\mathbf{J}_+) + \hbar\mathbf{T}_+\mathbf{J}_z + \hbar(\mathbf{T}_+\mathbf{J}_z + \hbar\mathbf{T}_+) \Rightarrow$$

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{T}_+] = [\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, \mathbf{T}_+] = 2\hbar(\mathbf{T}_+\mathbf{J}_z - \mathbf{T}_z\mathbf{J}_+) + 2\hbar^2\mathbf{T}_+$$

Como comprobación, si se aplica este resultado a $\mathbf{T}_+ = \mathbf{L}_+ = \mathbf{L}_x + i\mathbf{L}_y$, $\mathbf{J}_z = \mathbf{L}_z + \mathbf{S}_z$ se obtiene el resultado correcto $[\mathbf{J}^2, \mathbf{L}_+] = 0$, una vez evaluando el conmutador $[\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{L}_+]$ procedente del cuadrado de \mathbf{J} ; pero para el resto de operadores de la clase T este conmutador no tiene por que anularse. Si aplicamos este conmutador a un estado cuántico con el máximo valor de su número cuántico m_j , es decir, $m_j = j$; estado que nombramos ψ_{jj} , el resultado anterior produce

$$\mathbf{J}^2\mathbf{T}_+\psi_{jj} = \mathbf{T}_+\mathbf{J}^2\psi_{jj} + 2\hbar(\mathbf{T}_+\mathbf{J}_z - \mathbf{T}_z\mathbf{J}_+)\psi_{jj} + 2\hbar^2\mathbf{T}_+\psi_{jj} = j(j+1)\hbar^2\mathbf{T}_+\psi_{jj} + 2\hbar^2j\mathbf{T}_+\psi_{jj} + 2\hbar^2\mathbf{T}_+\psi_{jj} \Rightarrow$$

$$\mathbf{J}^2\mathbf{T}_+\psi_{jj} = (j+1)(j+2)\mathbf{T}_+\psi_{jj}$$

donde se ha aplicado $\mathbf{J}_+\psi_{jj} = 0$ ya que m_j no puede aumentar. Por tanto $\mathbf{T}_+\psi_{jj}$ es un nuevo estado cuántico con un valor del número cuántico j aumentado en 1. Además, utilizando el conmutador $[\mathbf{J}_z, \mathbf{T}_+] = \hbar\mathbf{T}_+$, vemos inmediatamente que $\mathbf{T}_+\psi_{jj}$ es un estado con el número cuántico m aumentado en 1. En resumen, $\mathbf{T}_+\psi_{jj}$ produce un resultado proporcional a un estado cuántico con un aumento simultáneo en una unidad de los números cuánticos m, j

$$\mathbf{T}_+\psi_{j,j} = \psi_{j+1,j+1}$$

siendo \mathbf{T} un operador vectorial clase T, excepto \mathbf{L}, \mathbf{S} .

Ejemplos: átomo de hidrógeno y partícula libre.

Supongamos un estado cuántico en un estado $m=0, j=0$ y que solo dependa de la coordenada radial r ; $\psi_{n00}(r)$ un ejemplo de esto son los estados S del electrón en el átomo de hidrógeno. Si le aplicamos el operador \mathbf{P}_+ tenemos, según la regla de la cadena de derivadas

$$\mathbf{P}_+ \psi_{n00}(r) = -i\hbar(\partial_x + i\partial_y) \psi_{n00}(r) = -i\hbar(x+iy) \frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} = -i\hbar \mathbf{X}_+ \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right)$$

aplicando otra vez \mathbf{P}_+ al resultado nos encontramos con el producto $\mathbf{P}_+ \mathbf{X}_+$ que resulta ser conmutativo

$$[\mathbf{P}_+, \mathbf{X}_+] \psi = -i\hbar[(\partial_x + i\partial_y)[(x+iy)\psi] - (x+iy)(\partial_x + i\partial_y)\psi] = 0$$

lo que nos permite un cálculo sencillo de las siguientes iteraciones de \mathbf{P}_+

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_+^2 \psi_{n00}(r) &= -i\hbar \mathbf{P}_+ \mathbf{X}_+ \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right) = -i\hbar \mathbf{X}_+ \mathbf{P}_+ \left(\frac{1}{r} \frac{d\psi_{n00}(r)}{dr} \right) = (-i\hbar \mathbf{X}_+)^2 \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) \psi_{n00}(r) \Rightarrow \\ \mathbf{P}_+^l \psi_{n00}(r) &= (-i\hbar \mathbf{X}_+)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \psi_{n00}(r) \end{aligned}$$

el operador \mathbf{X}_+ actúa sobre una función de r que podemos llamar $f(r)$. Si expresamos \mathbf{X}_+ en coordenadas esféricas tenemos

$$\mathbf{X}_+ f(r) = (x+iy)f(r) = (r \sin(\theta) \cos(\phi) + ir \sin(\theta) \sin(\phi))f(r) = (\sin(\theta) \cos(\phi) + i \sin(\theta) \sin(\phi))(rf(r)) \Rightarrow$$

$$\mathbf{X}_+^l f(r) = (\sin(\theta) \cos(\phi) + i \sin(\theta) \sin(\phi))^l (r^l f(r)) = \sin^l(\theta) e^{il\phi} (r^l f(r))$$

sustituyendo este resultado en el anterior y continuando el razonamiento

$$\mathbf{P}_+^l \psi_{n00}(r) = (-i\hbar)^l \sin^l(\theta) e^{il\phi} r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \psi_{n00}(r) = \psi_{nl}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{ll}(\theta, \phi) \Rightarrow$$

$$\begin{cases} R_{nl}(r) \propto r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \psi_{n00}(r) \\ Y_{ll}(\theta, \phi) \propto \sin^l(\theta) e^{il\phi} \end{cases}$$

encontramos términos proporcionales a las partes radial y angular de ψ_{nl} . El estado cuántico ψ_{nlm} genérico se obtienen a partir del ψ_{nl} aplicándole repetidamente el operador escalera \mathbf{L}_- , que reduce en una unidad el número cuántico m

$$\psi_{nlm} = \mathbf{L}_-^{l-m} \psi_{nl}$$

Podemos aplicar estas conclusiones directamente al caso de una *partícula libre* (potencial $V=0$). Dado que los operadores \mathbf{H} , \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z conmutan entre si, para un estado cuántico arbitrario ψ_{klm} y considerando la *fórmula de DeBroglie* $p=\hbar k$ tenemos

$$\mathbf{H} \psi_{klm} = E_k \psi_{klm} ; E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} ; \mathbf{L}^2 \psi_{klm} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{klm} ; \mathbf{L}_z \psi_{klm} = m\hbar \psi_{klm}$$

El estado cuántico para $l=0, m=0$ solo tiene parte radial en la ecuación de Schrödinger(\mathbf{H}), cuyo valor se ha calculado en una sección previa del texto

$$\{haciendo \ u(r) = rR(r)\} \Rightarrow \frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0 \ ; l=0, V=0, E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \Rightarrow$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + k^2u = 0$$

la solución general de esta ecuación es de la forma $u = A_0 \sin(kr + \phi_0)$ y obtenemos la única solución libre de discontinuidades en todos los puntos para la parte radial $R(r)$ así

$$u(r) = \frac{1}{k} \sin(kr) \Rightarrow R(r) = \psi_{k00} = \frac{\sin(kr)}{kr}$$

que resulta ser una función de cuadrado no integrable, lo cual representa de hecho una excepción a los postulados propuestos en la sección 2 y de hecho un nuevo tipo de estado cuántico en la teoría, atribuible al carácter *libre* de la partícula. Podemos representar la parte radial del estado cuántico genérico de una partícula libre como

$$R_{nl}(r) \propto r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin(kr)}{kr} \ ; \ \psi_{klm} = Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nl}(r)$$

cuya parte radial, a falta de una constante de proporcionalidad, corresponde con una *función de Bessel esférica*.

Referencias, en esta misma web por este mismo autor

[1] Introducción a la mecánica de fluidos

[2] Sobre la ecuación de ondas

[3] Análisis elemental del movimiento bajo fuerza central Newtoniana.

[4] R.H.Dicke/J.P.Wittke. Introducción a la mecánica cuántica. Ed.Librería General-1975

[4'] L.L.Goldin, G.I Nóvikova imntroducción a al Física Cuántica Ed.MIR-1988

[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Moseley's_law

[6] https://en.wikipedia.org/wiki/Zeeman_effect

[7] https://es.wikipedia.org/wiki/Estado_cuántico
https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_state

[8] Introducción a la mecánica analítica.