

# Átomo hidrogenoide

## I. Problema de los dos cuerpos. Potencial central:

Se trata de resolver el problema de dos partículas moviéndose bajo un potencial que sólo depende de la distancia entre ellas. En este caso el lagrangiano es de la forma:

$$L = \frac{m_1}{2}v_1^2 + \frac{m_2}{2}v_2^2 - V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \quad (\text{I.1})$$

Trasladando el sistema de referencia al centro de masas:

$$\vec{r}_{CM} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{I.2})$$

Se reduce el problema a 3 grados de libertad (las coordenadas relativas de las dos partículas):

$$\vec{r}'_1 = \vec{r}_1 - \vec{r}_{CM} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (\text{I.3})$$

$$\vec{r}'_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{r} \quad (\text{I.4})$$

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} \quad (\text{I.5})$$

El lagrangiano queda:

$$L = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v^2 - V(r) + \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v_{CM}^2 = L' + \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v_{CM}^2 \quad (\text{I.6})$$

Puesto que las coordenadas del centro de masas son cíclicas su velocidad será constante y el último término de (I.6) no afectará al comportamiento del sistema.

Analizando el resto del lagrangiano ( $L'$ ) puede identificarse el problema con el de una partícula de masa

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{masa reducida})$$

que se mueve en un potencial centrado en el origen.

## II.Solución clásica:

El lagrangiano en coordenadas esféricas queda:

$$L = \frac{1}{2}\mu(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) - V(r) \quad (\text{II.1})$$

Al no aparecer de forma explícita en el lagrangiano la variable  $\Phi$  es cíclica, conservándose el correspondiente momento conjugado.

Los momentos de cada coordenada son:

$$p_r = \mu\dot{r} \quad (\text{II.2})$$

$$p_\theta = \mu r^2 \dot{\theta} \quad (\text{II.3})$$

$$p_\phi = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi} = l_z \quad (\text{II.4})$$

Con lo que el hamiltoniano queda:

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2\mu r^2} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) + V(r) \quad (\text{II.5})$$

Y las ecuaciones del movimiento:

$$\dot{p}_r = \frac{1}{\mu r^3} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \frac{dV}{dr} \quad (\text{II.6})$$

$$\dot{p}_\theta = \frac{p_\phi^2 \cos \theta}{\mu r^2 \sin^3 \theta} \quad (\text{II.7})$$

$$\dot{p}_\phi = 0 \quad (\text{II.8})$$

Según el resultado del apéndice 1 el término entre paréntesis de (II.5) es el módulo al cuadrado del momento angular del sistema:

$$l^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \quad (\text{II.9})$$

Derivando respecto al tiempo esta expresión y sustituyendo (II.7), (II.8) y (II.3) se llega a que el módulo del momento angular total es constante en el tiempo, lo cual elimina la dependencia de las variables angulares de (II.6) quedando:

$$\mu\ddot{r} = -\frac{d}{dr} \left( \frac{l^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \quad (\text{II.10})$$

Multiplicando ambos miembros por  $dr/dt$ :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{l^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) = 0 \quad (\text{II.11})$$

Se obtiene que la energía total se conserva a lo largo de la trayectoria, cosa que ya se sabía de que el hamiltoniano no depende del tiempo. Integrando:

$$\frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{l^2}{2\mu r^2} + V(r) = E \quad (\text{II.12})$$

Y despejando se obtiene, a falta de un signo:

$$\dot{r} = \sqrt{\frac{2}{\mu} \left( E - \frac{l^2}{2\mu r^2} - V(r) \right)} \quad (\text{II.13})$$

Para las variables angulares se obtienen ecuaciones análogas. De (II.9) y (II.3):

$$\dot{\theta} = \frac{1}{\mu r^2} \sqrt{l^2 - \frac{l_z^2}{\sin^2 \theta}} \quad (\text{II.14})$$

Y de (II.8):

$$\dot{\phi} = \frac{l_z}{\mu r^2 \sin^2 \theta} \quad (\text{II.15})$$

### II.A. Caracterización del movimiento:

Al anular la ecuación (II.14) se encuentran dos puntos de retroceso, que son las soluciones de:

$$\theta = \arcsin \frac{l_z}{l} \quad (\text{II.16})$$

Esto ocurre cuando la velocidad es paralela al plano XY. Como la fuerza es central y atractiva  $\theta$  siempre se encontrará entre estos valores.

Como la solución del problema ha de ser la misma independientemente del sistema de referencia que se escoja puede pensarse en particular en aquel que haga que los valores iniciales de la coordenada angular  $\theta$  y su derivada sean:

$$\begin{aligned}\theta'(t=0) &= \frac{\pi}{2} \\ \dot{\theta}'(t=0) &= 0\end{aligned}\tag{II.17}$$

Es fácil llegar a este sistema de referencia mediante dos rotaciones de los ejes: Una en torno al eje paralelo al vector unitario  $\Phi(t=0)$  (ver apéndice 1) hasta hacer  $\theta'(t=0) = \theta/2$  y otra en torno al vector unitario  $\mathbf{r}(t=0)$  para que la velocidad inicial quede contenida en el plano X'Y'.

Una vez conseguidas estas condiciones iniciales la ecuación (II.14) da lugar a que el momento angular sólo tenga componente sobre el eje Z' ( $l = l_z$ ) y por tanto a que coincidan los dos puntos de retroceso entre los que el movimiento se encuentra confinado, por lo que  $\theta'$  será constante e igual a  $\pi/2$ , es decir, el movimiento quedará contenido en el plano X'Y'.

Las ecuaciones (II.14) y (II.15), prescindiendo del apóstrofe que identifica el sistema de referencia ahora quedan:

$$\theta(t) = \frac{\pi}{2}\tag{II.18}$$

$$\dot{\phi} = \frac{l}{\mu r^2}\tag{II.19}$$

### II.B. Potencial ficticio y clasificación de las órbitas:

Sustituyendo el potencial coulombiano entre el núcleo de carga  $Ze$  y el electrón, de carga  $-e$  la ecuación (II.13) es idéntica a la solución al problema unidimensional de una partícula moviéndose bajo un potencial (potencial ficticio) como el siguiente:

$$V_f(r) = \frac{l^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\tag{II.20}$$

Este nuevo potencial diverge hacia  $+\infty$  en  $r = 0$  y converge a 0 en el límite  $r \rightarrow +\infty$ . Además tiene una única raíz ( $r_0$ ), por lo que será negativo para todo  $r > r_0$ . El valor de  $r_0$  es el siguiente:

$$r_0 = \frac{2\pi\epsilon_0 l^2}{\mu Z e^2} \quad (\text{II.21})$$

A su vez el potencial ficticio tiene un mínimo en:

$$r_{min} = \frac{4\pi\epsilon_0 l^2}{\mu Z e^2} \quad (\text{II.22})$$

Donde vale

$$V_f(r_{min}) = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 l^2} \quad (\text{II.23})$$

Este punto es por tanto un punto de estabilidad. De acuerdo con (II.13) si la energía total toma el valor dado por la ecuación anterior el sistema se mantendrá estable en  $r = r_{min}$ , es decir, la órbita tendrá forma circular. Si la energía es mayor se distinguen los casos en que sea negativa, en los que se encuentran dos puntos de retroceso y por lo tanto órbitas acotadas, y aquellos en los que la energía es positiva, para los que se encuentra un único punto de retroceso y órbitas abiertas.

### II.C. Modelo atómico de Bohr:

Si se postula que las únicas órbitas estables de los electrones en torno al núcleo son aquellas órbitas circulares cuyo momento angular toma valores discretos múltiplos enteros de una cantidad elemental:

$$l_n = \hbar n, \quad n = 0, 1, \dots \quad (\text{II.24})$$

Entonces, como  $r$  es constante de (II.13) se obtienen los posibles valores de la energía:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \quad (\text{II.25})$$

Y de (II.22) los radios de las órbitas:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{\mu Z e^2} \quad (\text{II.26})$$

### **III.Solución cuántica:**

Para resolver el problema cuántico ha de partirse del hamiltoniano del sistema, obtenido de (I.6):

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + V(r) \quad (\text{III.1})$$

La ecuación de Schödinger dependiente del tiempo queda:

$$H\psi(r, \theta, \phi, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, \theta, \phi, t) \quad (\text{III.2})$$

Escribiendo  $\psi(r, \theta, \Phi, t) = R(r)\Omega(\theta, \Phi)T(t)$ , y dividiendo la ecuación anterior por la función de onda ésta se desglosa en las siguientes:

$$i\hbar \frac{d}{dt} T(t) = ET(t) \quad (\text{III.3})$$

$$\left( \frac{P^2}{2\mu} + V(r) \right) R(r)\Omega(\theta, \phi) = ER(r)\Omega(\theta, \phi) \quad (\text{III.4})$$

Como  $E$  (autovalores del hamiltoniano) es una constante de separación no puede depender de las coordenadas ni del tiempo, es decir, es una constante del movimiento, por lo que (III.3) y (III.4) tendrán como soluciones los estados estacionarios del sistema. Al mismo tiempo dada la forma del hamiltoniano  $E$  será la energía total de estos estados.

La ecuación (III.3) se resuelve por integración directa, dando como soluciones:

$$T(t) = e^{-i \frac{Et}{\hbar}} \quad (\text{III.5})$$

Por otro lado expresando el operador  $P^2$  en coordenadas esféricas en función de  $L^2$ , multiplicando (III.4) por  $2\mu r^2$  y dividiendo por  $R(r)\Omega(\theta, \Phi)$  la ecuación (III.4) se llega a la siguiente:

$$\frac{\hbar^2}{R(r)} \left( \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) \right) R(r) + 2\mu r^2 (E - V(r)) = \frac{1}{\Omega(\theta, \phi)} L^2 \Omega(\theta, \phi) \quad (\text{III.6})$$

Como las variables  $r$ ,  $\theta$  y  $\Phi$  son independientes para que se cumpla esta igualdad ambos miembros deben poderse igualar a una constante independiente de las coordenadas, que por conveniencia puede ponerse como  $h^2 l(l+1)$ . De esta manera la ecuación anterior se separa en las siguientes dos:

$$L^2\Omega(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1)\Omega(\theta, \phi) \quad (\text{III.7})$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \left( \frac{2\mu E}{\hbar^2} r^2 + \frac{\mu Z e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} r - l(l+1) \right) R(r) = 0 \quad (\text{III.8})$$

La primera de estas ecuaciones no es otra cosa que la ecuación de autovalores de  $L^2$ , por lo que la parte angular de la solución será una combinación lineal de las autofunciones de este operador (ver apéndice 2):

$$\Omega_l(\theta, \phi) = \sum_{m=-l}^l c_{l,m} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{III.9})$$

Para resolver la segunda hay que distinguir los casos en que la energía sea negativa (estados ligados) o positiva (estados de colisión). Se tendrá en cuenta únicamente el primer caso. Para resolver la ecuación (III.8) conviene definir las variables:

$$k = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \quad n = \frac{\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 k} \quad x = 2kr \quad (\text{III.10})$$

Como estamos teniendo en cuenta sólo estados con energía negativa estas variables serán reales y definidas positivas. Sustituyendo en (III.8) queda:

$$x^2 R''(x) + 2xR'(x) + \left(-\frac{1}{4}x^2 + nx - l(l+1)\right)R(x) = 0 \quad (\text{III.11})$$

Tomando el límite de  $x \rightarrow +\infty$  esta ecuación se transforma en  $R''(x) = 1/4R(x)$ , con una sola solución que no diverge:

$$R(x \rightarrow \infty) \sim e^{-x/2} \quad (\text{III.12})$$

A su vez, en el límite cuando  $x \rightarrow 0$  queda  $x^2 R''(x) + 2xR'(x) = l(l+1)R(x)$ , que tiene dos soluciones linealmente independientes,  $x^l$  y  $x^{-l-1}$ , de las cuales la única cuyo cuadrado es integrable desde  $x = 0$  independientemente del valor de  $l$  es la primera.

Por tanto cabe probar soluciones de la forma:

$$R(x) = x^l e^{-x/2} u(x) \quad (\text{III.13})$$

Obteniéndose la siguiente ecuación para  $u$ :

$$xu''(x) + (2l+2-x)u'(x) + (n-l-1)u(x) = 0 \quad (\text{III.14})$$

Que es la ecuación asociada de Laguerre. Para resolverla supóngase que  $u(x)$  puede desarrollarse en serie de potencias:

$$u(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_n x^n \quad (\text{III.15})$$

Sustituyendo se llega a la relación de recurrencia entre los coeficientes:

$$a_{k+1} = \frac{k + l + 1 - n}{(k + 1)(k + 2l + 2)} a_k \quad (\text{III.16})$$

Se obtiene una única solución de la forma (III.13). Esto se debe a que al suponer (III.13) se han descartado soluciones físicamente inadmisibles. Aplicando los criterios de convergencia adecuados puede comprobarse que la suma anterior converge para cualquier valor de  $x$ . Sin embargo el término general tiene la siguiente forma:

$$a_k = \frac{(2l + 1)!}{\Gamma(l + 1 - n)} \frac{\Gamma(k + l + 1 - n)}{(k + 2l + 1)! k!} a_0 \quad (\text{III.17})$$

Comparándolo con el término general del desarrollo de Taylor de  $e^{x/2}$ :

$$e^{x/2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{2^k k!} \quad (\text{III.18})$$

Mediante el límite:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} 2^k k! a_k = \frac{a_0 (2l + 1)!}{\Gamma(l + 1 - n)} \lim_{k \rightarrow \infty} 2^k \frac{\Gamma(k + l + 1 - n)}{(k + 2l + 1)!} = +\infty \quad (\text{III.19})$$

Se deduce que  $u(x) > e^{x/2}$  y por lo tanto  $R(x)$  no estará acotada para valores grandes de  $x$ . Pese a esto, volviendo a (III.16) siempre que  $n$  sea entero y mayor o igual que  $l+1$ ,  $u(x)$  queda truncada a un polinomio de grado  $n-l-1$  (polinomio asociado de Laguerre). De modo que las únicas soluciones de (III.11) físicamente admisibles son, a falta de obtener la constante que los normaliza las siguientes:

$$R_{n,l}(r) = A_{lm} x^l e^{-x/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(x) \quad (\text{III.20})$$

Donde  $n$  es un número entero mayor o igual que  $l+1$  y  $L_{n-l-1}^{2l+1}$  los polinomios asociados de Laguerre, definidos según la fórmula de Rodrigues como:

$$L_n^m(x) = \frac{e^x}{n! x^m} \frac{d^n}{dx^n} (x^{n+m} e^{-x}) = \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (n+m)!}{(m+k)! (n-k)! k!} x^k \quad (\text{III.21})$$

Agrupando constantes:

$$a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (\text{III.22})$$

Y deshaciendo el cambio de variable (III.10):

$$x = \frac{2Z}{a_\mu n} r \quad (\text{III.23})$$

La función de onda radial queda, una vez normalizada:

$$R_{n,l}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{a_\mu n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} e^{-\frac{Zr}{a_\mu n}} \left(\frac{2Zr}{a_\mu n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{a_\mu n}\right) \quad (\text{III.24})$$

Con

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

El que  $n$  haya de ser entero implica que el espectro de la energía de los estados ligados es discreto. De (III.10) se obtienen los posibles valores de la energía:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu a_\mu^2 n^2} \quad (\text{III.26})$$

De esta expresión se sigue que existen infinitos estados de energía negativa. Como por cada valor de la energía se encuentran  $n$  funciones de onda radiales, por cada una de las cuales hay  $2l+1$  ( $l = 0, 1, \dots, n$ ) funciones de onda correspondientes a estados estacionarios, dadas por:

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{III.27})$$

La función de onda de un estado estacionario que satisfaga (III.4) será, por tanto una combinación lineal de las (III.27) con mismo valor de  $n$ . Por lo tanto el espectro de energías estará degenerado, mientras que los estados ligados quedan determinados unívocamente por los autovalores de  $H$ ,  $L^2$  y  $L_z$ :

$$\begin{aligned} H|n, l, m\rangle &= E_n|n, l, m\rangle \\ L^2|n, l, m\rangle &= \hbar^2 l(l+1)|n, l, m\rangle \\ L_z|n, l, m\rangle &= \hbar m|n, l, m\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

Con:

$$\begin{aligned}
 n &= 1, 2, \dots \\
 l &= 0, 1, \dots, n-1 \\
 m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l
 \end{aligned}
 \tag{III.29}$$

Las funciones de onda (III.27) cumplen la relación de ortonormalización:

$$\begin{aligned}
 \langle n, l, m | n', l', m' \rangle &= \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} = \\
 \int_0^\infty r^2 dr R_{n,l}^*(r) R_{n',l'}(r) \int_0^\pi d(\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\phi Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi)
 \end{aligned}
 \tag{III.30}$$

Los valores medios de algunas potencias de  $r$  en estos estados son:

$$\begin{aligned}
 \langle r^2 \rangle_{nlm} &= \frac{a_\mu^2 n^2}{2Z^2} (5n^2 + 1 - 3l(l+1)) \\
 \langle r \rangle_{nlm} &= \frac{a_\mu}{2Z} (3n^2 - l(l+1)) \\
 \langle r^{-1} \rangle_{nlm} &= \frac{Z}{a_\mu n^2} \\
 \langle r^{-2} \rangle_{nlm} &= \frac{Z^2}{a_\mu^2 (2l+1)n^3}
 \end{aligned}
 \tag{III.31}$$

### Apéndice 1: Momento angular clásico en coordenadas esféricas:

Definido el cambio de coordenadas cartesianas a esféricas de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\tag{A1.1}$$

Queda a su vez definida una base de vectores ortonormales en cada punto del espacio:

$$\begin{aligned}\hat{r} &= \hat{x} \sin \theta \cos \phi + \hat{y} \sin \theta \sin \phi + \hat{z} \cos \theta \\ \hat{\theta} &= \hat{x} \cos \theta \cos \phi + \hat{y} \cos \theta \sin \phi - \hat{z} \sin \theta \\ \hat{\phi} &= -\hat{x} \sin \phi + \hat{y} \cos \phi\end{aligned}\tag{A1.2}$$

De manera que el vector de posición de un punto viene dado por:

$$\vec{r} = r \hat{r}\tag{A1.3}$$

Y su velocidad:

$$\vec{v} = \dot{r} \hat{r} + r \dot{\hat{r}} = \dot{r} \hat{r} + r \dot{\theta} \hat{\theta} + r \sin \theta \dot{\phi} \hat{\phi}\tag{A1.4}$$

Con lo que el momento angular es, por definición:

$$\vec{l} = \vec{r} \times m \vec{v} = m \begin{vmatrix} \hat{r} & \hat{\theta} & \hat{\phi} \\ r & 0 & 0 \\ \dot{r} & r \dot{\theta} & r \sin \theta \dot{\phi} \end{vmatrix} = -mr^2(\dot{\phi} \sin \theta \hat{\theta} + \dot{\theta} \hat{\phi})\tag{A1.5}$$

Volviendo a las coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned}l_x &= -mr^2(\sin \phi \dot{\theta} + \sin \theta \cos \theta \cos \phi \dot{\phi}) \\ l_y &= mr^2(\cos \phi \dot{\theta} - \sin \theta \cos \theta \sin \phi \dot{\phi}) \\ l_z &= mr^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}\end{aligned}\tag{A1.6}$$

## Apéndice 2: Momento angular cuántico:

De acuerdo con los postulados de la mecánica cuántica, dado un estado  $|\psi\rangle$  los operadores de posición y momento se definen:

$$\begin{aligned} X_i\psi(\vec{x}, t) &= x_i\psi(\vec{x}, t) \\ P_i\psi(\vec{x}, t) &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}\psi(\vec{x}, t) \quad i = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (\text{A2.1})$$

Con lo que sus conmutadores son:

$$\begin{aligned} [X_i, X_j] &= 0 \\ [P_i, P_j] &= 0 \\ [X_i, P_j] &= i\hbar\delta_{ij} \end{aligned} \quad (\text{A2.2})$$

Asimismo, el momento angular se define:

$$\begin{aligned} \vec{L} = \vec{R} \times \vec{P} &= \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ X & Y & Z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix} = \\ &= \hat{i}(YP_z - ZP_y) + \hat{j}(ZP_x - XP_z) + \hat{k}(XP_y - YP_x) \end{aligned} \quad (\text{A2.3})$$

Sus componentes cumplen las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} [L_i, X_i] &= 0 \\ [L_i, P_i] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A2.4})$$

$$\begin{aligned} [L_x, Y] = i\hbar Z & \quad [L_y, Z] = i\hbar X & \quad [L_z, X] = i\hbar Y \\ [L_x, Z] = -i\hbar Y & \quad [L_y, X] = -i\hbar Z & \quad [L_z, Y] = -i\hbar X \end{aligned} \quad (\text{A2.5})$$

$$\begin{aligned} [L_x, P_y] = i\hbar P_z & \quad [L_y, P_z] = i\hbar P_x & \quad [L_z, P_x] = i\hbar P_y \\ [L_x, P_z] = -i\hbar P_y & \quad [L_y, P_x] = -i\hbar P_z & \quad [L_z, P_y] = -i\hbar P_x \end{aligned} \quad (\text{A2.6})$$

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (\text{A2.7})$$

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0 \quad (\text{A2.8})$$

Además como los operadores de posición y momento son autoadjuntos y conmutan entre sí éstas y por consiguiente  $L^2$  serán autoadjuntos y sus autovalores reales.

Elevando al cuadrado cada componente y conocidos los conmutadores (A2.2):

$$\begin{aligned}
 L_x^2 &= Y^2 P_z^2 + Z^2 P_y^2 - 2Y P_y Z P_z + i\hbar(Y P_y + Z P_z) \\
 L_y^2 &= X^2 P_z^2 + Z^2 P_x^2 - 2X P_x Z P_z + i\hbar(X P_x + Z P_z) \\
 L_z^2 &= X^2 P_y^2 + Y^2 P_x^2 - 2X P_x Y P_y + i\hbar(X P_x + Y P_y)
 \end{aligned}
 \tag{A2.9}$$

Sumando todo y sumando y restando  $(X P_x)^2 + (Y P_y)^2 + (Z P_z)^2$ :

$$L^2 = R^2 P^2 - (\vec{R} \vec{P})^2 + i\hbar \vec{R} \vec{P} \tag{A2.10}$$

El producto escalar  $\vec{R} \vec{P}$ , según (A2.1) viene dado por:

$$\vec{R} \vec{P} = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} \tag{A2.11}$$

Donde  $r$  es la coordenada esférica radial.

Por otro lado  $R^2 P^2$  se corresponde con:

$$R^2 P^2 = -\hbar^2 r^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \tag{A2.12}$$

Donde  $\theta$  es la colatitud y  $\Phi$  el ángulo azimutal. Con esto el cuadrado del momento angular finalmente queda:

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \tag{A2.13}$$

Por otro lado de la propia definición (A2.3) y de la relación entre coordenadas cartesianas y esféricas se encuentra:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{A2.14}$$

#### A2.A. Estados propios del operador $L_z$ :

Siendo  $\psi(\zeta, \Phi)$  la función de onda que define el estado del sistema ( $\zeta$  representa el conjunto de variables, a parte de  $\Phi$  de las que depende  $\psi$ ), ésta representa un estado propio de  $L_z$  si cumple:

$$L_z \psi(\xi, \phi) = \hbar m \psi(\xi, \phi) \quad (\text{A2.15})$$

Donde se ha introducido la constante de Planck reducida como factor por conveniencia futura. Suponiendo que  $\psi$  puede separarse como  $\psi(\zeta, \Phi) = \Xi(\zeta)\Phi(\Phi)$  la ecuación anterior queda, después de sustituir (A2.14):

$$-i\hbar\Phi'(\phi) = \hbar m\Phi(\phi) \quad (\text{A2.16})$$

Al ser una ecuación diferencial de primer grado tendrá una única solución independiente por cada valor de  $m$ . El conjunto de todas ellas forma un espacio vectorial en el que el producto escalar se define como:

$$\langle f|g \rangle = \int_0^{2\pi} f^*(\phi)g(\phi)d\phi \quad (\text{A2.17})$$

Según esta definición las soluciones de (A2.16) y por tanto autofunciones del operador  $L_z$  son, una vez normalizadas:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \quad (\text{A2.18})$$

Nótese que según la definición del producto escalar (A2.17) para que dos de estas funciones con autovalores  $m$  y  $m'$  sean linealmente independientes ha de cumplirse que  $m'-m$  sea entero. Por otro lado, para que sean periódicas con periodo  $2\pi$   $m$  ha de ser un número entero por lo que el conjunto de autofunciones ortonormales del operador  $L_z$  será:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}, m = \dots, -1, 0, 1, \dots \quad (\text{A2.19})$$

### A2.B. Estados propios del operador $L^2$ :

Como antes para que una función de onda  $\psi(\zeta, \theta, \Phi)$  sea función propia de  $L^2$  habrá de cumplir la ecuación de autovalores:

$$L^2\psi(\xi, \theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1)\psi(\xi, \theta, \phi) \quad (\text{A2.20})$$

Considerando  $\psi(\zeta, \theta, \Phi) = \Xi(\zeta)\Theta(\theta)\Phi(\Phi)$ , sustituyendo (A2.13) y operando se llega a lo siguiente:

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \Theta(\theta) + l(l+1) \sin^2 \theta = -\frac{\Phi''(\phi)}{\Phi(\phi)} \quad (\text{A2.21})$$

Puesto que cada miembro depende de variables distintas e independientes entre sí se pueden igualar a una constante  $m^2$  independiente de  $\theta$  y de  $\Phi$ , quedando:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \Theta(\theta) + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad (\text{A2.22})$$

$$\Phi''(\phi) = -m^2 \Phi(\phi) \quad (\text{A2.23})$$

Las soluciones de la segunda ecuación son las autofunciones de  $L_z$  con autovalores  $m$  y  $-m$ , por lo que los estados propios de  $L^2$  también lo serán de  $L_z$ . Para resolver la primera considérese el siguiente cambio de variable:

$$\begin{aligned} \theta \in [0, \pi] &\rightarrow x = \cos \theta \in [1, -1] \\ \frac{d}{d\theta} &\rightarrow -\sqrt{1-x^2} \frac{d}{dx} \end{aligned} \quad (\text{A2.24})$$

Según el cual la ecuación (A2.22) se convierte en la ecuación asociada de Legendre:

$$(1-x^2)\Theta''(x) - 2x\Theta'(x) + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \Theta(x) = 0 \quad (\text{A2.25})$$

Puesto que es simétrica respecto del signo de  $m$  tendrá idénticas soluciones para  $m$  y  $-m$ . Atendiendo a esto se resolverá para valores positivos de  $m$  y posteriormente se generalizará para todos los valores enteros. Suponiendo

$$\Theta(x) = (1-x^2)^{m/2} u(x) \quad (\text{A2.26})$$

Se elimina el denominador del último término de (A2.25) y queda:

$$(1-x^2)u''(x) - 2(m+1)xu'(x) + (l(l+1) - m(m+1))u(x) = 0 \quad (\text{A2.27})$$

Suponiendo la solución  $u(x)$  infinitamente diferenciable en el intervalo de definición de la variable independiente puede sustituirse el siguiente desarrollo:

$$u(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad (\text{A2.28})$$

Lo cual lleva a la siguiente relación de recurrencia para los coeficientes:

$$a_{n+2} = \frac{(n+l+m+1)(n-l+m)}{(n+2)(n+1)} a_n \quad (\text{A2.29})$$

La iteración de esta ecuación da la relación de los coeficientes pares e impares con los de orden 0 y 1 respectivamente y revela la independencia entre ellos. Por tanto la solución general de (A2.27) será una combinación lineal de una función simétrica  $u^{(S)}$  y otra antisimétrica  $u^{(A)}$  respecto del origen ( $\theta = \pi/2$ ).

$$\begin{aligned} u^{(S)}(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} x^{2n} \\ u^{(A)}(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} x^{2n+1} \end{aligned} \quad (\text{A2.30})$$

A partir de un cierto valor de  $n$  todos los términos de estas sumas tienen el mismo signo, por lo que su convergencia se puede comprobar aplicando el criterio del cociente para series de términos positivos mediante el límite:

$$l = \lim_{n \rightarrow \infty} x^2 \frac{a_{n+2}}{a_n} = x^2 \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(n+l+m+1)(n-l+m)}{(n+2)(n+1)} = x^2 \quad (\text{A2.31})$$

Este límite será menor que 1 siempre que  $x$  se encuentre en el intervalo abierto  $(-1,1)$ , por lo que las series (A2.30) convergen en todo el dominio en el que  $x$  está definida, salvo si acaso en los extremos. Para comprobar la convergencia en estos puntos puede aplicarse el criterio de Raabe en  $x = \pm 1$  mediante el siguiente límite:

$$\begin{aligned} l &= \lim_{n \rightarrow \infty} n \left( 1 - \frac{a_{n+2}}{a_n} \right) = \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2n^2(1-m) + n(l+m+1)(l-m)}{(n+2)(n+1)} &= 2(1-m) \end{aligned} \quad (\text{A2.32})$$

El único valor entero de  $m$  que hace que este límite sea mayor que 1, y por tanto da lugar a que las series (A2.30) converjan en  $x = \pm 1$  es  $m = 0$ . Sin embargo de la relación de recurrencia (A2.29) se sigue que si  $l-m$  es un entero no negativo el término de orden  $l-m+2$  y los sucesivos se anularán, por lo que el correspondiente desarrollo par o impar se convertirá en un polinomio de grado  $l-m$ , que converge en toda la recta real. Puesto que  $m$  es entero la condición de que  $l-m$  sea entero y positivo equivale a exigir que  $l$  sea entero y mayor o igual que  $m$ .

Por otro lado para  $m = 0$  hay que tener en cuenta que siempre que  $l$  no sea 0 puede encontrarse un sistema de referencia mediante una rotación en el que  $m' \neq 0$  y  $l' = l$ . Esto da lugar a que  $l$  haya de ser entero y positivo también si  $m = 0$ .

De modo que las únicas soluciones de (A2.22) que están definidas en el intervalo de interés y por tanto dan lugar a funciones propias de  $L^2$  son:

$$\Theta_l^m(\theta) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) \quad (\text{A2.33})$$

$$\begin{aligned} m &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \\ l &= 0, 1, \dots \end{aligned} \quad (\text{A2.34})$$

Donde  $N_{lm}$  es una constante de normalización y  $P_l^m$  son los polinomios asociados de Legendre que conforman el subespacio de las soluciones de (A2.25) que están definidas en el intervalo cerrado  $[-1, 1]$ , y vienen dados por:

$$P_l^m(x) = \begin{cases} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{n=0}^{\frac{l-|m|}{2}} a_{2n} x^{2n} & \text{si } l-|m| \text{ es par} \\ (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{n=0}^{\frac{l-|m|-1}{2}} a_{2n+1} x^{2n+1} & \text{si } l-|m| \text{ es impar} \end{cases} \quad (\text{A2.35})$$

Otra forma de expresar estos polinomios es mediante la fórmula de Rodríguez:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad (\text{A2.36})$$

El producto escalar se define para estas funciones a partir de la integral de volumen en coordenadas esféricas como:

$$\langle f|g \rangle = \int_{-1}^1 f^*(x)g(x)dx \quad (\text{A2.37})$$

Según el cual, tomando la segunda definición (A2.36) la constante que normaliza los polinomios asociados de Legendre es:

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2^{2l+1}l!^2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \quad (\text{A2.38})$$

Y los estados propios normalizados del operador  $L^2$  entonces son:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{A2.39})$$

Que son los armónicos esféricos. Son ortonormales según el producto escalar:

$$\frac{N_{l'm'} N_{lm}}{2\pi} \int_0^\pi P_l^{m'*}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi = \langle Y_l^{m'} | Y_l^m \rangle = \delta_{l'l'} \delta_{mm'} \quad (\text{A2.40})$$

Con esto las ecuaciones de autovalores de  $L^2$  y  $L_z$ :

$$\begin{aligned} L^2 Y_l^m(\theta, \phi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \\ L_z Y_l^m(\theta, \phi) &= \hbar m Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (\text{A2.41})$$

Nótese que los valores propios de  $L^2$  están  $2l+1$  veces degenerados, pese a que el par de valores  $l$  y  $m$  definen unívocamente el estado dado por  $Y_l^m$ .