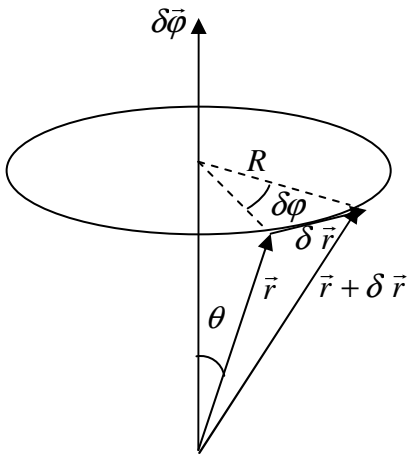


**Clase 24: Problemas tridimensionales – Impulso angular orbital – El CCOC.**

Empezamos estudiando las rotaciones en un espacio de tres dimensiones. Vamos a ver que con las rotaciones hay una simetría asociada que lleva a la invariancia del impulso angular. Y vamos a ver que esto es muy importante para estudiar problemas con simetría central.

- Supongamos una función  $\psi(\vec{r})$ . Como es una función escalar, es invariante frente a rotaciones del sistema de coordenadas. Supongamos una rotación infinitesimal alrededor de una cierta dirección  $\delta\vec{\varphi}$ :



$\delta\vec{\varphi}$  indica la dirección y el sentido de la rotación. El radio de giro es;

$$R = |\vec{r}| \sin \theta$$

Lo que cambia el vector  $\vec{r}$ :

$$|\delta\vec{r}| = R|\delta\vec{\varphi}| = |\vec{r}| \sin \theta |\delta\vec{\varphi}|$$

Como  $\delta\vec{r} \perp$  al plano generado por  $\vec{r}$  y  $\delta\vec{\varphi}$ :

$$\Rightarrow \delta\vec{r} = \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}$$

(Recordemos:  $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r} \Rightarrow \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d\vec{\varphi}}{dt} \times \vec{r} \Rightarrow d\vec{r} = d\vec{\varphi} \times \vec{r}$ )

Ahora supongamos que, si hay una función definida en el espacio del tipo  $\psi(\vec{r})$ , al hacer la rotación también “arrastramos” los valores de la función, de manera que el valor de la función en  $\vec{r}' = \vec{r} - \delta\vec{r}$  es tal que  $\psi(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r}')$ , donde  $\psi(\vec{r}')$  es el valor de la función después de la rotación.

- Vamos a introducir un operador  $\hat{R}$ , *operador rotación*, que produce el efecto de la rotación sobre una función:

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \delta\vec{r})$$

donde este operador rotación  $\hat{R}(\delta\varphi)$  rota un ángulo infinitesimal  $\delta\varphi$ .

- Ahora podemos hacer lo mismo que hicimos para encontrar el operador de traslación. Para ello, desarrollamos el miembro derecho en serie de Taylor respecto de  $\delta\vec{r}$ , es decir:

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - \delta\vec{r} \cdot \nabla \psi(\vec{r}) \quad \text{donde cortamos el desarrollo a primer orden pues } \delta\vec{r} \ll .$$

Pero, como vimos,  $\delta\vec{r} = \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}$ :

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - (\delta\vec{\varphi} \times \vec{r}) \cdot \nabla \psi(\vec{r})$$

Tenemos un producto mixto; podemos rotar cíclicamente los vectores:

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) - [(\vec{r} \times \nabla) \cdot \delta\vec{\varphi}]\psi(\vec{r})$$

$$\hat{R}(\delta\varphi)\psi(\vec{r}) = [1 - (\vec{r} \times \nabla) \cdot \delta\vec{\varphi}]\psi(\vec{r})$$

Entonces:

$$\hat{R}(\delta\varphi) = [1 - (\vec{r} \times \nabla) \cdot \delta\vec{\varphi}]$$

Ahora bien, recordemos:

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla \Rightarrow \vec{r} \times \nabla = \frac{i}{\hbar}(\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{i}{\hbar} \vec{L}$$

Con lo que:

$$\hat{R}(\delta\varphi) = 1 - \frac{i}{\hbar} \vec{L} \cdot \delta\vec{\varphi}$$

• Si ahora hacemos una rotación finita, el cambio en  $\vec{r}$  ya no va a ser chico. Vamos, por completitud, a encontrar el operador rotación que produce una rotación finita. Para ello, tengamos en cuenta que las rotaciones son conmutativas (cambio el orden de dos rotaciones y obtengo el mismo resultado) y asociativas (una rotación de  $90^\circ$  puedo hacerla rotando primero  $60^\circ$  y luego  $30^\circ$ ). Entonces:

$$\hat{R}(\varphi + \delta\varphi) = \hat{R}(\varphi)\hat{R}(\delta\varphi) = \hat{R}(\varphi) \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} \right] \quad (\vec{L} \text{ y } \delta\vec{\varphi} \text{ conmutan})$$

$$\hat{R}(\varphi + \delta\varphi) - \hat{R}(\varphi) = \hat{R}(\varphi) \left( -\frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} \right) = \hat{R}(\varphi) \left( -\frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{n} \cdot \vec{L} \right) \quad \text{donde } \hat{n} \equiv \text{dirección del eje de rotación}$$

$$\Rightarrow \frac{\hat{R}(\varphi + \delta\varphi) - \hat{R}(\varphi)}{\delta\varphi} = \hat{R}(\varphi) \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} \right)$$

Haciendo el límite para  $\delta\varphi \rightarrow 0$ :

$$\lim_{\delta\varphi \rightarrow 0} \frac{\hat{R}(\varphi + \delta\varphi) - \hat{R}(\varphi)}{\delta\varphi} = \frac{d\hat{R}(\varphi)}{d\varphi} = \hat{R}(\varphi) \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} \right)$$

$$\Rightarrow \hat{R}(\varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} \varphi} = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{L}}$$

Notemos que, como adelantamos,  $\hat{R}(\varphi)$  también es un operador unitario.

• Vemos que el operador rotación, infinitesimal o finita, tiene que ver con el impulso angular (como el operador de traslación tenía que ver con el impulso lineal). Si tengo un problema tal que el hamiltoniano cumple  $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ , el problema tiene alguna simetría de rotación. Efectivamente:

Si  $\hat{H}$  es invariante rotacional y  $\vec{r}'$  es una posición rotada, entonces  $\hat{H}(\vec{r}')$  tiene la misma forma que  $\hat{H}(\vec{r})$  y, por lo tanto, va a tener las mismas autofunciones:

$$\hat{H}(\vec{r}')\psi(\vec{r}') = \hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r}')$$

Escribamos esto con el operador rotación:

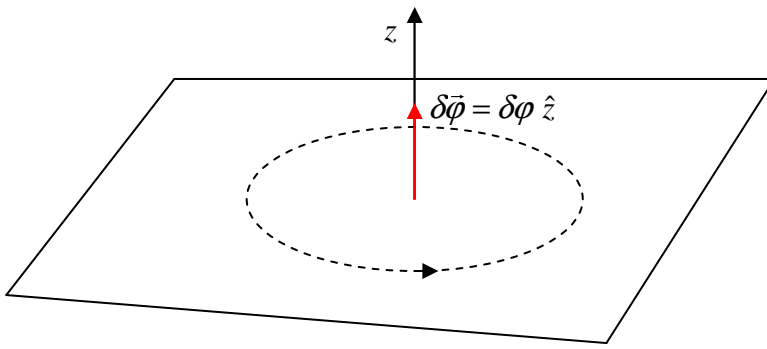
$$\hat{R}(\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r})) = \hat{H}(\vec{r}')\hat{R}\psi(\vec{r})$$

$$[\hat{R}\hat{H}(\vec{r}) - \hat{H}(\vec{r}')\hat{R}]\psi(\vec{r}) = 0 \Rightarrow [\hat{H}, \hat{R}] = 0$$

• Para que  $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ , alcanza con que el hamiltoniano conmute con el impulso angular. Veamos dos casos:

→ Si el sistema tiene simetría azimutal:

El sistema es invariante frente a rotaciones en un plano.



Llamemos  $z$  a la dirección perpendicular a ese plano. Para que  $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ , es necesario y suficiente que  $\hat{H}$  conmute con el operador rotación que efectúa una rotación infinitesimal en el plano:

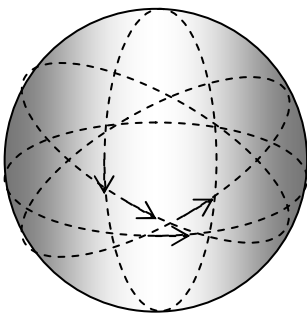
$$\begin{aligned} \hat{R}(\delta\vec{\varphi}) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{z} \cdot \vec{L} = \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{L}_z \end{aligned}$$

$$[\hat{H}, \hat{R}(\delta\vec{\varphi})] = \left[ \hat{H}, 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{L}_z \right] = -\frac{i}{\hbar} \delta\varphi [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \Rightarrow \boxed{[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0}$$

⇒ Si el sistema tiene *simetría azimutal*,  $\hat{L}_z$  es constante de movimiento y comparte autofunciones con  $\hat{H}$  (donde  $z$  es la dirección perpendicular al plano de simetría).

→ Si el sistema tiene simetría esférica ( $\equiv$  central):

El sistema es invariante frente a rotaciones en todas las direcciones



Para que  $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ , es necesario y suficiente que  $\hat{H}$  conmute con el operador rotación que efectúa una rotación infinitesimal en una dirección totalmente arbitraria:

$$\begin{aligned} \hat{R}(\delta\vec{\varphi}) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{n} \cdot \vec{L} = \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \hat{L}_n \end{aligned}$$

donde  $\hat{n}$  es un versor en cualquier dirección del espacio.

$$[\hat{H}, \hat{R}(\delta\vec{\varphi})] = \left[ \hat{H}, 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{L} \right] = -\frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot [\hat{H}, \vec{L}] = 0 \Rightarrow \boxed{[\hat{H}, \vec{L}] = 0}$$

⇒ Si el sistema tiene *simetría esférica*,  $\vec{L}$  es constante de movimiento y comparte autofunciones con  $\hat{H}$ .

- Cualquier similitud con el caso clásico no es casual.
- Vemos que el impulso angular va a ser importante en el estudio de sistemas con simetría de rotación.

Por lo tanto, vamos a estudiar algunas de sus propiedades.

1) Propiedades de conmutación.

$$\hat{L}_x = yp_z - zp_y \quad \hat{L}_y = zp_x - xp_z \quad \hat{L}_z = xp_y - yp_x \quad (\text{recuerden que } [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij})$$

Calculemos (son todos operadores; no pongo el “sombrecito” por simplicidad)

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = [yp_z, zp_x] - \underbrace{[zp_y, zp_x]}_0 - \underbrace{[yp_z, xp_z]}_0 + [zp_y, xp_z] = \\ &= y \underbrace{[p_z, z]}_{-i\hbar} p_x + p_y \underbrace{[z, p_z]}_{i\hbar} x = -i\hbar(yp_x - xp_y) = i\hbar(xp_y - yp_x) \end{aligned}$$

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

• Esto es general: las componentes de  $\vec{L}$  no conmutan:

$$\boxed{[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\hat{L}_k} \text{ con } (i, j, k) = (x, y, z) \text{ y todas las permutaciones cíclicas.}$$

Esto tiene una consecuencia notable: no se pueden medir simultáneamente, con total certeza, dos componentes del impulso angular. Es decir, existen relaciones de incerteza entre las componentes:

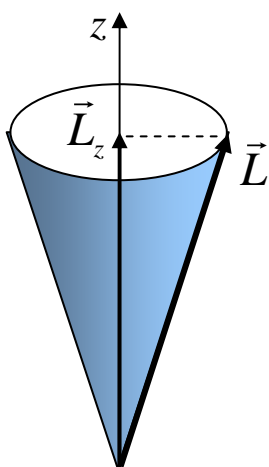
$$\Delta\hat{L}_i\Delta\hat{L}_j \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \hat{L}_k \rangle|$$

• Si definimos el operador  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ , es decir, el módulo al cuadrado del vector, se puede ver que (probarlo):

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0 \text{ con } i = x, y, z$$

o sea que el módulo al cuadrado del vector impulso angular sí conmuta con las componentes. Esto significa que puedo tener bien definidos simultáneamente  $\hat{L}^2$  y alguna de las componentes.

• Cómo “visualizamos” entonces, al impulso angular? Supongamos que elegimos la componente  $\hat{L}_z$  para medir junto con  $\hat{L}^2$ . Las otras dos componentes quedan indeterminadas. Entonces:

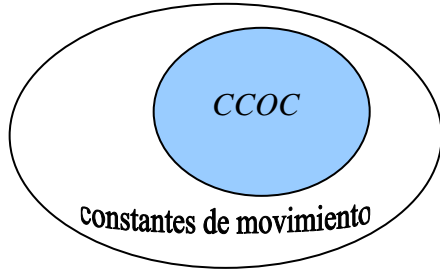


Podemos pensar al vector  $\vec{L}$  como cualquiera de las generatrices de un cono, en cuyo eje (y en cuya altura) está  $\vec{L}_z$ .

Aclaración: en algunos libros dice que el vector rota alrededor del eje. No me parece una descripción acertada porque, en ese caso, podríamos conocer, instante a instante, las componentes de  $\vec{L}$  en el plano, en este caso,  $(x, y)$ .

• Podemos inferir que los operadores  $\hat{L}^2$  y, digamos,  $\hat{L}_z$ , van a ser útiles para resolver problemas con simetría central, ya que son constantes de movimiento (obviamente, en el caso de simetría esférica,  $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$  pues  $\hat{H}$  conmuta con todas las componentes de  $\vec{L}$ ) y, por lo tanto, comparten autofunciones

con  $\hat{H}$ . Por qué no estamos considerando *todas* las componentes de  $\vec{L}$ ? La razón es que, si bien todas son constantes de movimiento, las componentes de  $\vec{L}$  no conmutan entre sí y, por lo tanto, no comparten autofunciones (qué loco, pero sí comparten autofunciones con  $\hat{H}$ , y entonces? Esperen a la próxima clase). Entonces, para resolver un problema, del conjunto de *todas* las constantes de movimiento, se elige un subconjunto de las que conmutan *todas* entre sí:



El subconjunto de las constantes de movimiento que conmutan todas con todas se llama:  
*conjunto completo de observables que conmutan*  
o, más familiarmente, el *CCOC*.

• Como todos los observables del CCOC conmutan entre sí, comparten autofunciones. Entonces, por ejemplo, en un problema con simetría central, podemos plantear:

$$\left. \begin{array}{l} 1) \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \\ 2) \hat{L}^2\psi(\vec{r}) = \lambda^2\psi(\vec{r}) \\ 3) \hat{L}_z\psi(\vec{r}) = \lambda_z\psi(\vec{r}) \end{array} \right\} \text{CCOC}$$

donde  $\lambda^2$  y  $\lambda_z$  son los autovalores de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , respectivamente (que todavía no sabemos cuánto valen). Notan la similitud con lo que hacemos en física clásica? En cuántica también las constantes de movimiento son muy importantes.

• *Autovalores de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$*

Vamos a resolver en forma conjunta las ecuaciones 2) y 3). De esa manera, vamos a tener 2/3 de la batalla ganada en cualquier problema con simetría central. Pero, para eso, averigüemos primero cuánto valen los autovalores de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ .

Notemos que:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}^2 \psi d^3x &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_x^2 \psi d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_y^2 \psi d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_z^2 \psi d^3x = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_x \psi|^2 d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_y \psi|^2 d^3x + \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_z \psi|^2 d^3x \geq 0 \end{aligned}$$

ya que, por ejemplo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_x^2 \psi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_x \hat{L}_x \psi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{L}_x^+ \hat{L}_x \psi d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{L}_x \psi) (\hat{L}_x \psi)^* d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_x \psi|^2 d^3x$$

• Por conveniencia (y acordándonos de Bohr y de que  $\hbar$  tiene dimensiones de impulso angular), escribimos los autovalores:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi(\vec{r}) &= \lambda^2 \psi(\vec{r}) \equiv l(l+1)\hbar^2 \psi(\vec{r}) \quad \text{con } l \geq 0 \\ \hat{L}_z \psi(\vec{r}) &= \lambda_z \psi(\vec{r}) \equiv m\hbar \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

La condición  $l \geq 0$  determina a  $l$  unívocamente.  $l$  y  $m$  son los números cuánticos que nos van a dar los posibles valores de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ . Al número cuántico  $l$  se lo llama *número cuántico orbital*, mientras que  $m$  es el *número cuántico magnético*. Noten, además, que  $l$  y  $m$  no tienen dimensiones, y resulta bastante evidente que no pueden ser independientes. Efectivamente, vamos a demostrar que  $-l \leq m \leq l$ .

• Supongamos que  $\psi_{lm}$  es autofunción de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , con autovalores  $l(l+1)\hbar^2$  y  $m\hbar$ , respectivamente. Para probar que  $-l \leq m \leq l$  vamos a usar dos operadores auxiliares (que les van a resultar muy útiles en Teórica 2):

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{operador de subida}$$

y su adjunto hermítico:

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad \text{operador de bajada}$$

Se llaman operadores de subida y de bajada porque, aplicados a  $\psi_{lm}$ , aumentan (disminuyen) en 1 el valor de  $m$ .

Notemos que:

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z \\ \hat{L}_- \hat{L}_+ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z \end{aligned} \quad (\text{probarlo})$$

Calculemos:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_+ \psi_{lm}|^2 d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{L}_+ \psi_{lm})^* (\hat{L}_+ \psi_{lm}) d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} [(\hat{L}_x^* - i\hat{L}_y^*) \psi_{lm}^*] (\hat{L}_+ \psi_{lm}) d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} [(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) \psi_{lm}^*] (\hat{L}_+ \psi_{lm}) d^3x = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{lm}^* \hat{L}_- \hat{L}_+ \psi_{lm} d^3x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{lm}^* (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) \psi_{lm} d^3x = l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \end{aligned}$$

Igualmente (demostrarlo):

$$0 \leq \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{L}_- \psi_{lm}|^2 d^3x = l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2$$

Tenemos dos desigualdades que vinculan  $l$  y  $m$ :

$$1) l(l+1) - m(m+1) \geq 0 \Rightarrow (l-m)(l+m+1) \geq 0$$

$$2) l(l+1) - m(m-1) \geq 0 \Rightarrow (l-m+1)(l+m) \geq 0$$

donde hemos agregado  $+ml - ml$  a cada desigualdad.

Podemos ver que:

$$\text{De 1), si } m \leq l \Rightarrow m \geq -(l+1) \Rightarrow -(l+1) \leq m \leq l$$

$$\text{De 2), si } m \geq -l \Rightarrow m \leq (l+1) \Rightarrow -l \leq m \leq (l+1)$$

Se puede probar que con cualquier otra combinación se llega a un absurdo. Ahora bien, si  $-l \leq m$ , entonces también es  $-(l+1) \leq m$ , y si  $m \leq l$ , también  $m \leq (l+1)$ . Por lo tanto, la condición es:

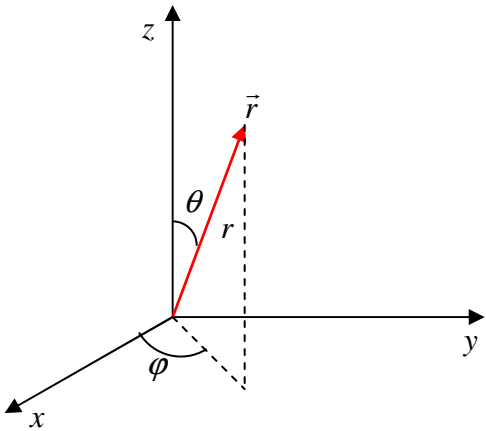
$$\boxed{-l \leq m \leq l}$$

Ya estamos en condición de encontrar las autofunciones de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ .

• **Cálculo de las autofunciones de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ .**

Como este cálculo nos va a servir fundamentalmente para problemas con simetría esférica, vamos a escribir  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  en coordenadas esféricas.

$$\hat{L}^2 = (-i\hbar \vec{r} \times \nabla) \cdot (-i\hbar \vec{r} \times \nabla) = -\hbar^2 (\vec{r} \times \nabla) \cdot (\vec{r} \times \nabla)$$



Al hacer  $\vec{r} \times \nabla$  eliminamos la componente radial de  $\nabla$ , por lo que vamos a escribir:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 (\vec{r} \times \nabla_{\theta\varphi}) \cdot (\vec{r} \times \nabla_{\theta\varphi})$$

donde  $\nabla_{\theta\varphi}$  es la parte angular el gradiente. Esto es un producto mixto, así que:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \vec{r} \cdot [\nabla_{\theta\varphi} \times (\vec{r} \times \nabla_{\theta\varphi})]$$

y ahora tenemos un doble producto vectorial. Usamos “vaca – caballo”:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \vec{r} \cdot \left[ \vec{r} (\nabla_{\theta\varphi} \cdot \nabla_{\theta\varphi}) - \nabla_{\theta\varphi} \left( \underbrace{\nabla_{\theta\varphi} \cdot \vec{r}}_0 \right) \right] \Rightarrow \boxed{\hat{L}^2 = -\hbar^2 r^2 \nabla_{\theta\varphi}^2}$$

Igualmente (se los dejo a ustedes):

$$\boxed{\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}}$$

La sencillez de la expresión de  $\hat{L}_z$  hace que se lo elija frente a  $\hat{L}_x$  o  $\hat{L}_y$  (pero se podría trabajar con uno cualquiera de los tres).

• Las autofunciones de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  deben cumplir:

- 1)  $\hat{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi(r, \theta, \varphi) \quad l \geq 0$
- 2)  $\hat{L}_z \psi(r, \theta, \varphi) = m\hbar \psi(r, \theta, \varphi) \quad -l \leq m \leq l$

Los operadores en esféricas:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 r^2 \nabla_{\theta\varphi}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Ni  $\hat{L}^2$  ni  $\hat{L}_z$  dependen de la coordenada  $r \Rightarrow$  es separable. Entonces:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Entonces:

$$1) -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$2) -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

La función  $R(r)$  se simplifica en ambas ecuaciones, igual que los  $\hbar$  :

$$1) - \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$2) -i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = mY_{lm}(\theta, \varphi)$$

En la ecuación 2) no aparece  $\theta \Rightarrow$  también es separable:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)P_{lm}(\theta)f_m(\varphi)$$

Sigamos con la ecuación 2):

$$2) -i \frac{\partial}{\partial \varphi} f_m(\varphi) = mf_m(\varphi) \Rightarrow f_m(\varphi) = e^{im\varphi}$$

Como la función de onda debe ser continua (pedimos continuidad en las tres coordenadas):

$$f_m(\varphi=0) = f_m(\varphi=2\pi) \Rightarrow 1 = e^{2im\pi} \Rightarrow m \in \mathbf{Z} (> \text{ ó } < 0)$$

En 1):

$$1) - \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] f_m(\varphi)P_{lm}(\theta) = l(l+1)f_m(\varphi)P_{lm}(\theta)$$

$$\text{Pero } \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} f_m(\varphi) = -m^2 f_m(\varphi)$$

$$1) - \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] P_{lm}(\theta) = l(l+1)P_{lm}(\theta)$$

Se va la parte (y la función) en  $\varphi$  y nos queda una ecuación para  $P_{lm}(\theta)$ . Hacemos un cambio de variables:

$$u = \cos\theta \quad \frac{d}{d\theta} = \frac{d}{du} \frac{du}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{du}$$

$$1) \left\{ - \frac{d}{du} \left[ (1-u^2) \frac{d}{du} \right] + \left[ \frac{m^2}{1-u^2} - l(l+1) \right] \right\} P_{lm}(u) = 0$$

Tenemos una posible divergencia si  $u^2 = 1$ . Para salvarla, probamos, sin perder generalidad, una solución:

$$P_{lm}(u) = (1-u^2)^{\frac{|m|}{2}} F_{lm}(u)$$

(El exponente  $\frac{|m|}{2}$  resulta de introducir la función en la ecuación y ver cuál es el exponente más conveniente. Nos ahorramos ese paso).



Reemplazando:

$$(1-u^2) \frac{d^2}{du^2} F_{lm}(u) - 2(m+1)u \frac{d}{du} F_{lm}(u) + [l(l+1) - m(m+1)] F_{lm}(u) = 0$$

Esta ecuación no puede resolverse por el sistema de la serie de potencias. Hagamos lo único que podemos hacer: volverla a derivar. Resulta:

$$(1-u^2) \frac{d^3}{du^3} F_{lm}(u) - 2(m+2)u \frac{d^2}{du^2} F_{lm}(u) + [l(l+1) - (m+1)(m+2)] \frac{d}{du} F_{lm}(u) = 0$$

Se ve que la segunda ecuación tiene los mismos coeficientes, pero con  $m$  incrementado en 1, y el orden de las derivadas también incrementado en 1. Entonces, la ecuación derivada resulta ser la ecuación para

$$F_{l(m+1)} \text{ si } F_{l(m+1)} = \frac{d}{du} F_{lm} \Rightarrow \text{esto es una relación de recurrencia!}$$

Entonces, se puede plantear la ecuación para el primer miembro de la familia de funciones ( $m=0$ ) y, derivando, encontrar las otras funciones:

$$F_{lm} = \frac{d^m}{du^m} F_{l0} \text{ Por supuesto, con } m > 0$$

Para  $m=0$ , la ecuación resulta:

$$(1-u^2) \frac{d^2}{du^2} F_{l0}(u) - 2u \frac{d}{du} F_{l0}(u) + l(l+1) F_{l0}(u) = 0$$

Esta ecuación es la ecuación de Legendre y se puede resolver por el método de la serie de potencias:

$$F_{l0} = \sum_k a_k u^k$$

Resulta la siguiente relación de recurrencia:

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - l(l+1)}{(k+2)(k+1)} a_k$$

La serie se corta naturalmente para  $k=l \Rightarrow$  obtenemos polinomios de grado  $l \Rightarrow$  *polinomios de Legendre*.

- Las funciones en  $\theta$  resultan:

$$P_{lm}(u) = (1-u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{du^{|m|}} F_{l0} \Rightarrow \text{polinomios asociados de Legendre.}$$

con  $-l \leq m \leq l$  (recordar que  $u = \cos \theta$ ).

- Finalmente, juntando todo, las autofunciones resultan:

$$\psi_{lm}(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

con  $R(r)$  cualquier función de  $r$ , y:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} P_{lm}(\cos \theta)$$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  es una de las familias de funciones importantes en física y se llaman *armónicos esféricos*. Con el factor de normalización incluido:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

Estas funciones forman una base ortonormal, por lo que cualquier función sobre la esfera puede escribirse como una combinación lineal de ellas:

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

- Algunas propiedades:

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l(-m)}(\theta, \varphi)$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

- Algunas funciones (los factores “raros” son los factores de normalización):

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

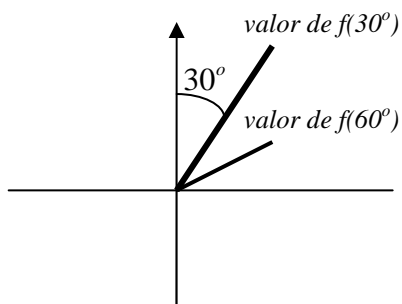
$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

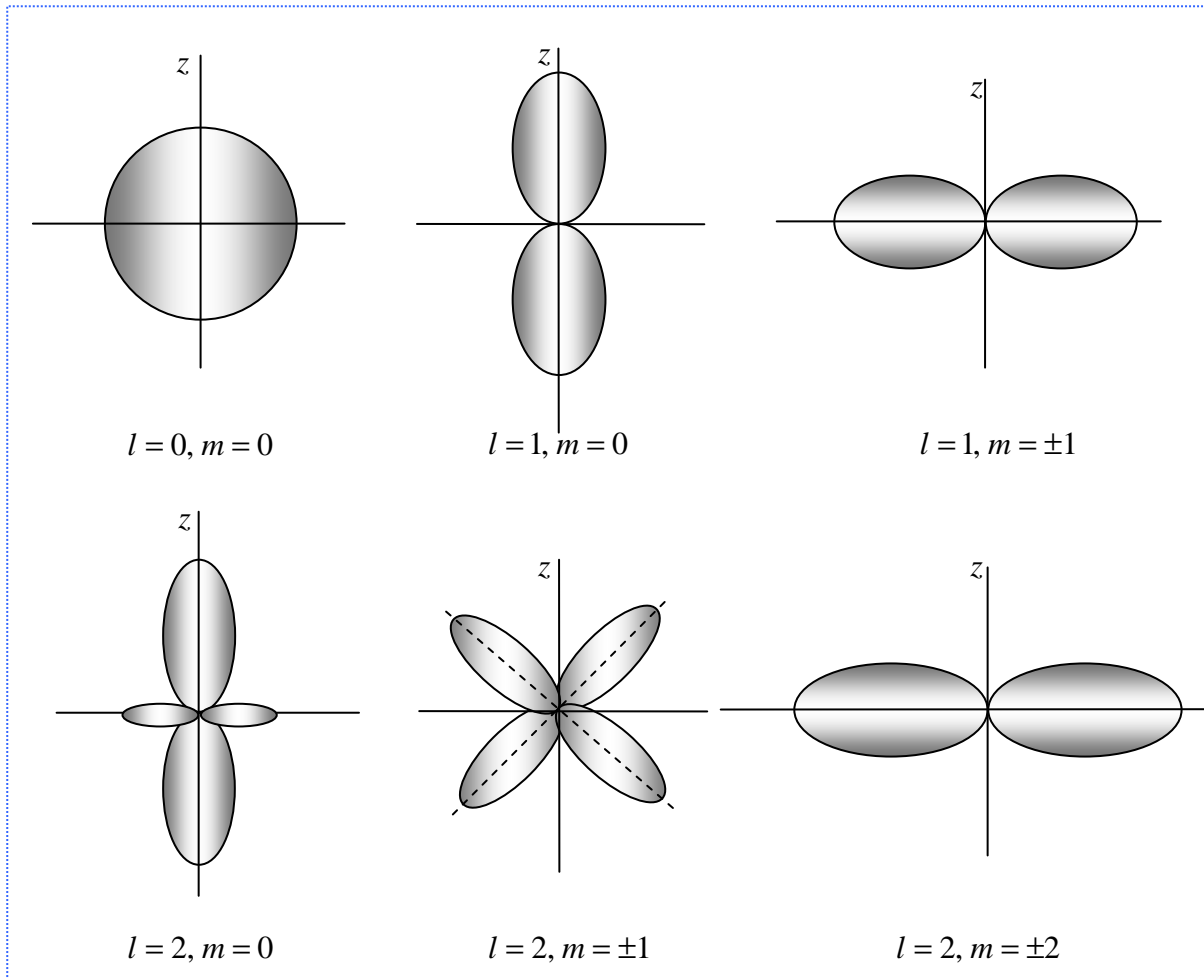
Noten que la función de  $\varphi$  es solo un factor de fase. Por ese motivo, la densidad de probabilidad solo depende del ángulo  $\theta \Rightarrow$  son todas figuras de revolución alrededor del eje  $z$ .

- Grafiquemos las primeras densidades de probabilidad.



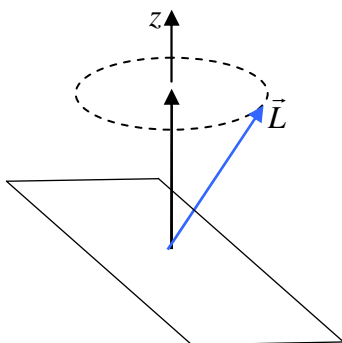
Hacemos gráficos polares: se representa para cada ángulo, el valor de la función que corresponde a ese ángulo.

- Tengan en cuenta que son todas figuras de revolución alrededor del eje  $z$ . Por ejemplo,  $|Y_{00}|^2$  es una esfera,  $|Y_{10}|^2$  son dos lóbulos alrededor del eje  $z$ , pero  $|Y_{1\pm 1}|^2$  no son dos lóbulos rotados  $90^\circ$ , sino algo así como un toro cuyo círculo interior es nulo (como un almohadón apretado en el centro). Cualquier parecido con algo conocido...



- Por qué son figuras de revolución alrededor de  $z$ ?

Clásicamente, la conservación de  $\vec{L}$  de una partícula tiene como consecuencia que las posibles trayectorias de esta se encuentran contenidas en un plano perpendicular a  $\vec{L}$ .



Cuánticamente,  $\vec{L}$  no tiene una única dirección sino, como ya comentamos el vector  $\vec{L}$  se encuentra en la dirección de alguna de las generatrices de un cono, cuyo eje es el eje  $z$ , cuando consideramos  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ . Entonces, podemos pensar que ahora, el lugar común donde podemos encontrar a la partícula no es un único plano, sino el plano rotado alrededor de  $z$ , lo que, finalmente nos da una figura de revolución alrededor de dicho eje.

• **Una aplicación. Moléculas diatómicas: estados rotacionales.**

Los estados rotacionales corresponden a las posibilidades de rotación de una molécula. El hamiltoniano que describe esa situación es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \text{ donde hemos supuesto, por simplicidad, que los momentos de inercia de la molécula son todos}$$

iguales. Si la molécula es diatómica, va a tener 2 grados de libertad de rotación.

Planteando la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}\psi = E\psi$$

las energías van a ser:  $E_l = \frac{1}{2I}l(l+1)\hbar^2$

Los niveles rotacionales para una molécula diatómica poseen energías proporcionales a los números 0, 2, 6, 12, 20...El espaciado entre niveles adyacentes es:

$$\Delta E = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2 l}{I} \text{ con } I = \mu r_o^2 \text{ (} \mu \equiv \text{masa reducida, } r_o \equiv \text{distancia de equilibrio entre átomos)}$$

Al pasar de un estado rotacional a otro, la radiación resultante corresponde a  $\omega \approx 2 \times 10^{12} \text{ Hz}$ . Esto corresponde al IR lejano o a las microondas. Justamente, en el horno a microondas se excitan los estados rotacionales de las moléculas de H<sub>2</sub>O u orgánicas.