

## LECCIÓN 5: MOMENTO ANGULAR Y ROTOR RÍGIDO.

Objetivos de la Lección.

Introducción. Operador momento angular y relaciones de conmutación. El conjunto completo de funciones propias de los operadores  $L^2$  y  $L_z$ . Relación entre los valores propios de los operadores  $L^2$  y  $L_z$ . El rotor rígido.

Apéndice 5.1: Coordenadas esféricas.

Apéndice 5.2: Moléculas en el medio interestelar.

Apéndice 5.3: Determinación de las funciones propias y los valores propios del operador  $L^2$

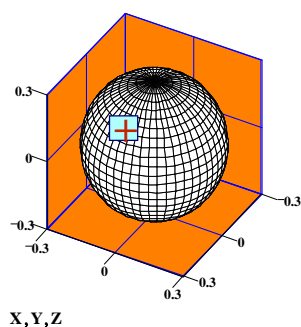
Cuestiones. Problemas.

### OBJETIVOS DE LA LECCIÓN

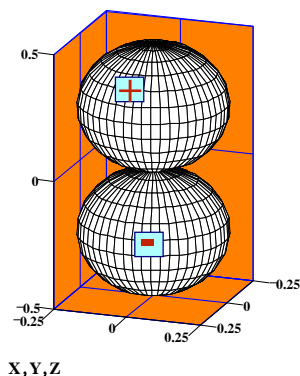
En esta lección se analizan las funciones propias de dos operadores; el momento angular al cuadrado,  $L^2$ , y la proyección del momento angular sobre un eje,  $L_z$ . El conocimiento de las observables correspondientes a estos operadores es de gran trascendencia en todos aquellos problemas en los que una partícula gira alrededor de un punto.

Varias son las aplicaciones que, a raíz del estudio de las funciones y valores propios de los anteriores operadores, serán analizadas. Así, dicho estudio permite interpretar y resolver:

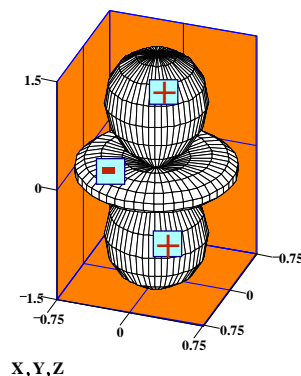
- La energía de rotación de una molécula, y por lo tanto los espectros de rotación de moléculas gaseosas.
- El origen de los momentos magnéticos que aparecen en el átomo.
- La parte angular de la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno



$$Y_0^0$$



$$Y_1^0$$



$$Y_2^0$$

## INTRODUCCIÓN

En esta lección vamos a analizar las funciones propias del operador momento angular al cuadrado,  $L^2$ . Este operador interviene en varios fenómenos físicos de enorme interés. Así, en Mecánica Clásica, la energía de rotación de una molécula diatómica, formada por dos átomos de masas  $m_1$  y  $m_2$ , y separados una distancia  $r$ , puede expresarse mediante la relación:

$$E_R = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mvr)^2}{2mr^2} = \frac{L^2}{I} \quad (5.1)$$

Donde,  $m$  es la masa reducida de la molécula ( $m = m_1m_2/(m_1+m_2)$ ),  $L = mvr$ , es el momento angular, e  $I = mr^2$ , es el momento de inercia de la molécula. Para  $r$  constante,  $E_R$  y  $L^2$ , son magnitudes proporcionales. La relación establecida sigue siendo válida en Mecánica Cuántica, por lo que el operador energía será proporcional al operador  $L^2$ , siempre que  $r$  sea constante.

Otro ejemplo en el que interviene el operador  $L^2$  es el siguiente; supongamos un electrón que gira alrededor de un protón en una órbita plana (ver Figura 5.1-a). En realidad el movimiento del electrón no tiene lugar mediante órbitas planas, pero como primera aproximación es válida por ahora.

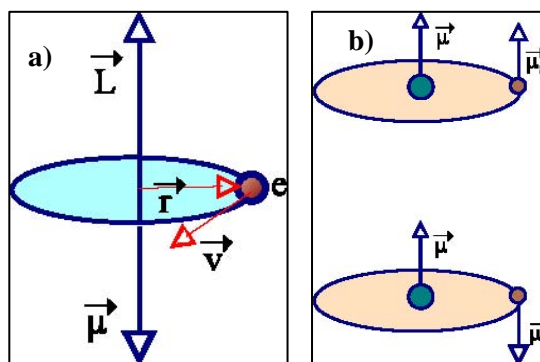


Figura 5.1

La corriente eléctrica que origina el giro de un electrón que encierra una órbita plana es:

$$\vec{i} = -\frac{e\vec{v}}{2\pi rc} \quad (5.2)$$

donde  $c$ , es la velocidad de la luz,  $v$ , la velocidad del electrón y  $e$ , su carga. El signo menos se debe a que la corriente eléctrica se define como el desplazamiento de cargas positivas. Si  $A = \pi r^2$ , es el área encerrada en la órbita del electrón, el módulo del momento magnético que origina el paso de esta corriente será:

$$|\vec{\mu}| = |\vec{i}| A = \frac{ev}{2\pi rc} \pi r^2 = \frac{erv}{2c} = \frac{erp}{2cm} \quad (5.3)$$

Los vectores  $v$  (o  $p = mv$ ) y  $r$  son rectangulares. La dirección de  $\mu$  viene dada por el producto vectorial de estas magnitudes (ver Figura 5-1a).

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2cm} \vec{r} \wedge \vec{p} = -\frac{e}{2cm} \vec{L} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (5.4)$$

Donde el vector  $L = mvr$ , es el momento angular. El momento magnético, y el momento angular, tienen la misma dirección pero diferente sentido. Se denomina magnetón de Bohr, a la relación entre constantes  $\mu_B = e \hbar / 2cm_e = 9.27 \times 10^{-21}$  erg/gauss.

Del anterior razonamiento se deduce que; el giro del electrón alrededor del núcleo origina la aparición de un pequeño momento magnético, denominado momento magnético orbital, lo que es equivalente a un pequeño imán, que puede interaccionar con otras cargas próximas a el.

El giro del electrón alrededor de si mismo (spin), da lugar a la aparición de otro momento magnético diferente al anterior, que se denomina momento magnético de spin  $\mu_s$ . El estudio del momento angular asociado,  $L$ , tiene como objetivo estudiar dichos momentos magnéticos, su orientación y su interacción. Dicha interacción va a dar lugar a dos estados energéticos diferentes, en función de que dichos momentos magnéticos se orienten en el mismo sentido, o en sentido contrario, como se muestra en la Figura 5.1-b.

En esta lección se analiza asimismo, la relación existente entre los números cuánticos  $\ell$  y  $m$ , los cuales aparecen en las funciones propias de los operadores  $L^2$  y  $L_z$ . Dichas funciones propias constituyen la parte angular de los orbitales del átomo de hidrógeno, por lo que esta lección debe entenderse como un preámbulo en el estudio de dicho átomo.

## OPERADOR MOMENTO ANGULAR Y RELACIONES DE CONMUTACIÓN.

En Mecánica Clásica, el momento angular  $L$ , se define como:

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad \text{con} \quad \begin{cases} \vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \\ \vec{p} = m(v_x\vec{i} + v_y\vec{j} + v_z\vec{k}) = p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k} \end{cases} \quad (5.5)$$

Por lo que

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \begin{bmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{bmatrix} = (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k} = \\ &= L_x\vec{i} + L_y\vec{j} + L_z\vec{k} \end{aligned} \quad (5.6)$$

El cuadrado del módulo del vector momento angular será:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (5.7)$$

En Mecánica Cuántica el operador momento angular se define también según la ecuación (5.6), con la salvedad de que ahora, los momentos lineales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  toman sus expresiones cuánticas

$p_x = -i\hbar\partial/\partial x$ , etc. Por lo tanto:

$$L_x = yp_z - zp_y \quad L_y = zp_x - xp_z \quad L_z = xp_y - yp_x \quad (5.8)$$

Las componentes del vector momento angular no conmutan entre sí. Como ejemplo vamos a determinar el valor de  $[L_x, L_y]$ :

$$[L_x, L_y] = [(yp_z - zp_y), (zp_x - xp_z)] = [yp_z, zp_x] - [yp_z, xp_z] - [zp_y, zp_x] + [zp_y, xp_z] \quad (5.9)$$

Ahora, es necesario analizar el valor de cada uno de estos cuatro conmutadores que aparecen en la expresión anterior. Para ello, hay que tener en cuenta que  $p_x y = 0$  etc, es decir las coordenadas son linealmente independientes. Así, por ejemplo una operación como  $yp_z xp_z = yxp_z^2$  ya que  $x$  es independiente de  $z$ . Además  $[p_x, x] = -i\hbar$ , y lo mismo con las coordenadas  $y$  y  $z$ . Luego:

$$\begin{aligned} [yp_z, zp_x] &= yp_z zp_x - zp_x yp_z = yp_z zp_x - y zp_x p_z = y[p_z, z]p_x = -i\hbar yp_x \\ [yp_z, xp_z] &= yp_z xp_z - xp_z yp_z = xyp_z^2 - xyp_z^2 = 0 \\ [zp_y, zp_x] &= zp_y zp_x - zp_x zp_y = z^2 p_y p_x - z^2 p_y p_x = 0 \\ [zp_y, xp_z] &= zp_y xp_z - xp_z zp_y = xp_y zp_z - xp_y p_z z = -xp_y [p_z, z] = i\hbar xp_y \end{aligned} \quad (5.10)$$

por lo tanto:

$$[L_x, L_y] = i\hbar(-yp_x + xp_y) = i\hbar L_z \quad (5.11)$$

De la misma forma puede demostrarse que:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (5.12)$$

Al no conmutar los operadores, las observables correspondientes no pueden ser determinadas simultáneamente. Físicamente esto significa que, al ser imposible determinar con precisión dos de las componentes de un vector, también será imposible determinar con precisión la orientación precisa de dicho vector. Por el contrario, el operador  $L^2$ , si conmuta con cualquiera de sus componentes. Vamos a calcular  $[L^2, L_x]$ :

$$[L^2, L_x] = [L_x^2, L_x] + [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x] \quad (5.13)$$

Evidentemente  $[L_x^2, L_x] = 0$ . Los otros conmutadores:

$$\begin{aligned} [L_y^2, L_x] &= L_y L_y L_x - L_x L_y L_y + L_y L_x L_y - L_y L_x L_y = \\ &= L_y [L_y, L_x] + [L_y, L_x] L_y = -i\hbar (L_y L_z + L_z L_y) \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} [L_z^2, L_x] &= L_z L_z L_x - L_x L_z L_z + L_z L_x L_z - L_z L_x L_z = \\ &= L_z [L_z, L_x] + [L_z, L_x] L_z = i\hbar (L_z L_y + L_y L_z) \end{aligned}$$

Por lo que  $[L^2, L_x] = 0$ , de la misma forma puede demostrarse que

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0 \quad (5.15)$$

Es decir, el módulo del vector  $L$  y cualquiera de sus proyecciones pueden determinarse simultáneamente. Gran importancia tienen las expresiones de estos operadores en coordenadas esféricas polares.

$$L_x = i\hbar \left( \sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot(\theta) \cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (5.16)$$

$$L_y = -i\hbar \left( \cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot(\theta) \sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (5.17)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (5.18)$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (5.19)$$

En la Figura 5.2 se muestran las definiciones de las coordenadas esféricas polares con respecto

a un sistema cartesiano. Asimismo, en el apéndice 5.1 se muestra la relación entre coordenadas cartesianas y esféricas. Dos cuestiones a comentar de gran importancia sobre las ecuaciones (5.16)-(5.19):

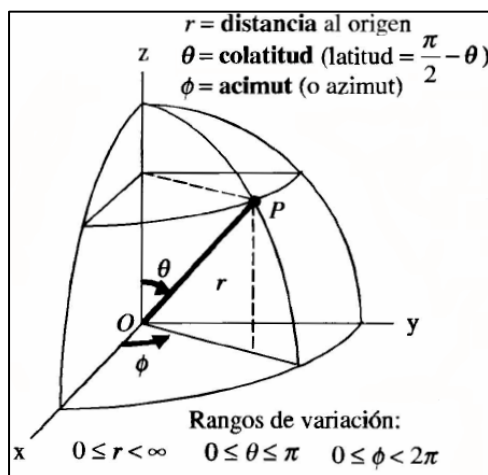


Figura 5.2

\*) En coordenadas cartesianas la expresión matemática de  $L^2$  depende de tres coordenadas (x-y-z). Sin embargo, en coordenadas esféricas,  $L^2$  depende solo de dos ( $\theta$  y  $\phi$ ). En coordenadas cartesianas una de las variables no es independiente. En coordenadas esféricas,  $L^2$  solo depende de los ángulos, y no de la distancia  $r$ .

\*) Las observables correspondientes a los operadores  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ , son totalmente equivalentes, lo único que cambia es su orientación con respecto al sistema de referencia. Por esta razón siempre usaremos  $L_z$ , ya que la expresión matemática de su operador es mucho más simple, depende de uno solo de los ángulos.

## EL CONJUNTO DE FUNCIONES PROPIAS COMUNES A LOS OPERADORES $L^2$ Y $L_z$ .

Dado que  $L^2$  y  $L_z$  conmutan, debe existir un conjunto completo de funciones propias comunes a ambos operadores. Llamaremos  $Y(\theta, \phi)$  a dichas funciones:

$$\begin{aligned} L^2 Y(\theta, \phi) &= c Y(\theta, \phi) \\ L_z Y(\theta, \phi) &= b Y(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (5.20)$$

Donde  $c$  y  $b$  son los autovalores correspondientes. Otra de las ventajas de utilizar coordenadas esféricas, consiste en que las soluciones de las anteriores ecuaciones diferenciales pueden obtenerse aplicando el método de separación de variables, es decir  $Y(\theta, \phi) = S(\theta)T(\phi)$ . Esto no es posible en coordenadas cartesianas.

Vamos a aplicar  $L_z$  a este tipo de solución (recuérdese que  $L_z$  depende solo de  $\phi$ ), luego:

$$L_z Y(\theta, \phi) = L_z S(\theta)T(\phi) = S(\theta)L_z T(\phi) = b Y(\theta, \phi) = b S(\theta)T(\phi) \quad (5.21)$$

eliminando  $S(\theta)$ , se llega a la relación:

$$L_z T(\phi) = b T(\phi) \quad (5.22)$$

es decir:

$$L_z T(\phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} T(\phi) = b T(\phi) \quad (5.23)$$

La solución de esta ecuación diferencial es trivial (La solución ya está normalizada):

$$T(\phi) = N \cdot e^{im\phi} = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad \Rightarrow \quad L_z T(\phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} T(\phi) = m\hbar T(\phi) \quad (5.24)$$

Donde se ha denominado  $m = b/\hbar$ . El ángulo  $\phi$ , toma valores comprendidos entre 0 y  $2\pi$ , luego, como  $T(\phi)$  debe de ser una función continua, y por lo tanto tiene que cumplirse que:

$$T(\phi) = T(\phi + 2\pi) \quad (5.25)$$

por lo que:

$$T(\phi) = e^{im\phi} / \sqrt{2\pi} = T(\phi + 2\pi) = e^{im(\phi+2\pi)} / \sqrt{2\pi} = e^{im\phi} e^{i2\pi m} / \sqrt{2\pi} = T(\phi) e^{i2\pi m} \quad (5.26)$$

Dividiendo por  $T(\phi)$ , se obtiene que

$$1 = e^{i2\pi m} = \cos(2\pi m) + i \sin(2\pi m) \quad (5.27)$$

La única forma de que  $e^{i2\pi m}$  sea siempre un número real igual a 1, es que  $\sin(2\pi m) = 0$ , lo que es cierto solo cuando  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ , etc.

El cálculo de las funciones propias de  $L^2$  es complejo, y se muestra en el Apéndice 5.3. Estas funciones escritas como  $Y(\theta, \phi) = S(\theta) T(\phi)$ , tienen la forma:

$$Y_\ell^m = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}} \cdot P_\ell^{|m|} e^{im\phi} \quad (5.28)$$

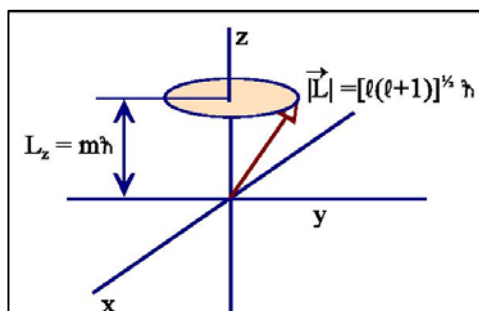
donde  $P_\ell^{|m|}$  son los denominados polinomios de Legendre:

$$P_\ell^{|m|} = \frac{(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}}{2^\ell \ell!} \frac{d^{\ell+|m|}}{dx^{\ell+|m|}} (x^2-1)^\ell \quad \text{siendo} \quad x = \cos(\theta) \quad (5.29)$$

siendo  $\ell$ , un número entero que toma valores 0, 1, 2,... etc. A las funciones  $Y_\ell^m$ , se les denomina armónicos esféricos. Los autovalores de esta función son:

$$L^2 Y_\ell^m = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_\ell^m \quad L_z Y_\ell^m = m \hbar Y_\ell^m \quad (5.30)$$

Es decir, el valor propio de la observable correspondiente al módulo del vector  $L^2$ , es  $\ell(\ell+1)\hbar^2$ . Por lo tanto, el módulo del vector será  $\sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \hbar$ . Además, la proyección de dicho vector sobre cualquier eje, por ejemplo el z, vale  $L_z = m\hbar$  (ver Figura 5.3). Es decir,  $|L|$  y  $L_z$ , están cuantizados, y además, pueden determinarse simultáneamente, pero jamás podrá determinarse la orientación del vector L, ya que  $L_z$  y  $L_x$ , no conmutan.



**Figura 5.3**

En mecánica clásica, la rotación de un cuerpo alrededor de otro, por ejemplo un planeta alrededor del sol, cumple las denominadas leyes de Kepler, que nos dicen, entre otras cosas, que la dirección y el módulo de L se conserva. En mecánica cuántica solo se conserva el módulo de L, pero no su dirección.

El número cuántico m, está relacionado con la coordenada  $\phi$ , y nos proporciona el valor de la proyección de L sobre un eje, mientras que el número cuántico  $\ell$  está relacionado con la coordenada  $\theta$  y nos proporciona el módulo de L.

Vimos en la introducción de esta lección, que el giro de una partícula cargada, por ejemplo un electrón alrededor de un núcleo, da lugar a la aparición de un momento magnético de valor

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \Rightarrow |\vec{\mu}| = \frac{\mu_B}{\hbar} |\vec{L}| = \frac{\mu_B}{\hbar} \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar = \sqrt{\ell(\ell+1)} \mu_B \quad (5.31)$$

Luego, el módulo del momento magnético que crea una partícula en su giro, por ejemplo un electrón, está cuantizado. Si  $\ell = 0$ , el momento angular y el momento magnético son cero, pero si  $\ell \neq 0$ , el momento magnético está relacionado con el magnetón de Bohr mediante el factor  $[\ell(\ell+1)]^{1/2}$ . A



consecuencia de la existencia de estos momentos magnéticos, cuando se realiza el espectro del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético, se produce el desdoblamiento de bandas que nos indica dos situaciones energéticas diferentes, relacionadas con la orientación a favor o en contra del momento magnético con respecto al campo externo.

Vamos a analizar la forma que tienen los armónicos esféricos. Los primeros armónicos esféricos pueden escribirse como:

$$\begin{aligned}
 Y_0^0 &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad , \quad Y_1^0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos(\theta) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{z}{a} \\
 Y_1^{\pm 1} &= \mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin(\theta)e^{\pm i\phi} = \mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\frac{(x \pm iy)}{a} \\
 Y_2^0 &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}[3\cos^2(\theta)-1] \quad , \quad Y_2^{\pm 1} = \mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos(\theta)\sin(\theta)e^{\pm i\phi} \\
 Y_2^{\pm 2} &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2(\theta)e^{\pm 2i\phi}
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

$Y_\ell^m$  es, en general, una función compleja, si bien  $Y_\ell^0$  es siempre real. En cualquier caso las funciones  $Y_\ell^{0,\pm 1,\pm 2}$ , son degeneradas con respecto al operador  $L^2$ , luego cualquier combinación lineal de ellas, es también función propia de  $L^2$ . Esto se aprovecha para construir funciones reales degeneradas, así:

$$\begin{aligned}
 Y_1^x &= \frac{(Y_1^1 + Y_1^{-1})}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin(\theta)\cos(\phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{x}{a} \\
 Y_1^y &= -i\frac{(Y_1^1 - Y_1^{-1})}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin(\theta)\sin(\phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{y}{a}
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

Estas funciones siguen siendo funciones propias de  $L^2$ , pero ya no lo son de  $L_z$ . Algo parecido se hace con las funciones  $Y_2^{0,\pm 1,\pm 2}$ , denominándose a las funciones que se obtienen  $Y_2^{z^2}, Y_2^{x^2-y^2}, Y_2^{xy}, Y_2^{xz}, Y_2^{yz}$ .

Para representar estas funciones hay que dar valores a  $\theta$  y a  $\phi$ , y representar  $Y$ , en la tercera coordenada, es decir en  $r$ . Pero en coordenadas esféricas,  $r$ , solo toma valores positivos, mientras que  $Y$ , puede ser positivo o negativo. Por esta razón no es posible representar, tal cual, un armónico esférico, solo puede representarse  $|Y| = r$ . En la figura 5.4 se representan los valores absolutos de  $Y_0^0$ ,  $Y_1^0$  y  $Y_2^0$ . El signo que aparece en las curvas de la figura corresponde al signo de  $Y$ . La representación de  $(Y_\ell^m)^* \cdot (Y_\ell^m)$ , nos da la probabilidad de encontrar a la partícula, y conduce a curvas muy parecidas a las anteriores, con la salvedad que ahora esta función es siempre positiva y no existe ningún problema con el signo.

Otros ejemplos, y el método práctico de como se representan estas funciones puede estudiarse en la página web:

<http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/MC/QFL5a.htm>

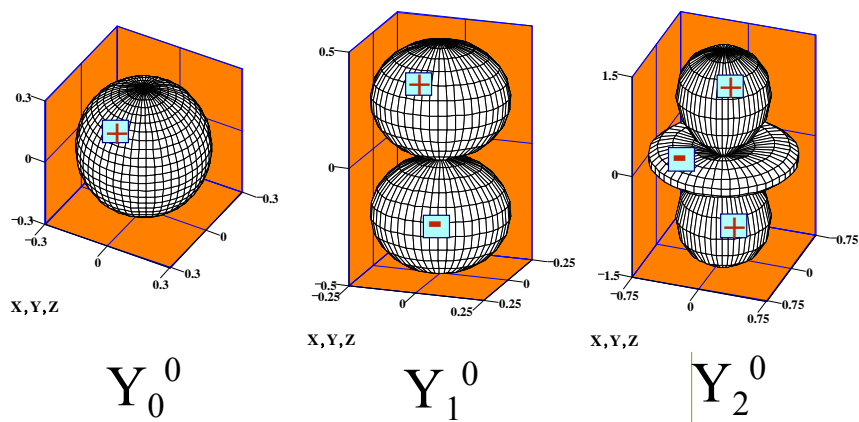


Figura 5.4

## RELACIÓN ENTRE LOS VALORES PROPIOS DE LOS OPERADORES $L^2$ y $L_z$ .

Los armónicos esféricos son funciones propias de los operadores  $L^2$  y  $L_z$ , y por lo tanto también del operador  $L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$ .

$$[L^2 - L_z^2]Y_\ell^m = [L_x^2 + L_y^2]Y_\ell^m = [\ell(\ell+1) - m^2]\hbar^2 Y_\ell^m \quad (5.34)$$

Cuando un operador puede escribirse como la suma de dos operadores al cuadrado, es posible aplicar el método de factorización, también denominado de los operadores ascendentes y descendentes. Este método lo aplicamos al sistema oscilador armónico con anterioridad. Vamos a definir dos nuevos operadores que llamaremos operador ascendente,  $L_+$ , y operador descendente,  $L_-$ .

$$L_+ = L_x + iL_y \quad L_- = L_x - iL_y \quad (5.35)$$

Es posible demostrar que (ver problema 5.1):

$$L_+ Y_\ell^m = Y_\ell^{m+1} \quad L_- Y_\ell^m = Y_\ell^{m-1} \quad (5.36)$$

Es decir, estos operadores actúan sobre el número cuántico  $m$ , elevándolo o disminuyéndolo una unidad, pero no alteran al número cuántico  $\ell$ . En las expresiones anteriores, las funciones que se obtienen ( $Y_\ell^{m+1}$  y  $Y_\ell^{m-1}$ ), no están normalizadas. Analicemos ahora, cuanto vale el producto  $L_+ L_-$ .

$$L_+ L_- = (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) = L_x^2 + L_y^2 + i(L_y L_x - L_x L_y) = L^2 - L_z^2 + i[L_y, L_x] \quad (5.37)$$

Como  $[L_y, L_x] = -i\hbar L_z$ , se obtiene que

$$L_+ L_- = L^2 - L_z^2 + \hbar L_z \quad (5.38)$$

De la misma forma puede demostrarse que:

$$L_- L_+ = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z \quad (5.39)$$

Por lo tanto  $Y_\ell^m$  también es función propia de estos operadores

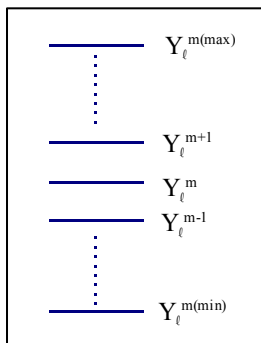
$$\begin{aligned} [L_+ L_-]Y_\ell^m &= [L^2 - L_z^2 + \hbar L_z]Y_\ell^m = [\ell(\ell+1) - m^2 + m]\hbar^2 Y_\ell^m \\ [L_- L_+]Y_\ell^m &= [L^2 - L_z^2 - \hbar L_z]Y_\ell^m = [\ell(\ell+1) - m^2 - m]\hbar^2 Y_\ell^m \end{aligned} \quad (5.40)$$

El módulo de  $L$ , tiene que ser mayor o igual que su proyección sobre el eje  $z$ ,  $|L| \geq L_z$ , es decir

$$\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \geq m\hbar, \text{ o lo que es lo mismo } \ell(\ell+1) \geq m^2.$$

Luego, debe existir un valor máximo,  $m_{\max}$ , y un valor mínimo,  $m_{\min}$ , de  $m$ , para un valor dado de  $\ell$ , lo cual se esquematiza en la Figura 5.5.

Si efectuamos la operación  $L_+ Y_\ell^{m_{\max}}$ , el resultado



**Figura 5.5**

debe ser cero, ya que no existe, por definición, la función con  $m_{\max} + 1$ . Luego  $L_- (L_+ Y_\ell^{m_{\max}}) = 0$ , y lo mismo para  $L_+ (L_- Y_\ell^{m_{\min}}) = 0$ , es decir:

$$\begin{aligned} [L_- L_+] Y_\ell^{m_{\max}} &= [\ell(\ell+1) - m_{\max}^2 - m_{\max}] \hbar^2 Y_\ell^{m_{\max}} = 0 \\ [L_+ L_-] Y_\ell^{m_{\min}} &= [\ell(\ell+1) - m_{\min}^2 + m_{\min}] \hbar^2 Y_\ell^{m_{\min}} = 0 \end{aligned} \quad (5.41)$$

Para que las dos relaciones anteriores sean ciertas simultáneamente, con armónicos esféricos diferentes de cero, deben ser cero los términos incluidos en los corchetes, es decir

$$\ell(\ell+1) = m_{\max}(m_{\max}+1) = m_{\min}(m_{\min}-1) \quad (5.42)$$

Estas relaciones conducen a la solución  $m_{\max} = \ell$ , y  $m_{\min} = -\ell$ . Es decir, el número cuántico  $m$  está acotado de forma que  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ , siendo  $\ell = 0, 1, 2$ , etc. En la Figura 5.6, se muestra un ejemplo para  $\ell = 1$ . En este caso, el módulo de  $|L| = \sqrt{2}\hbar$ . Para este valor de  $\ell$ , existen 3 posibles valores de  $m = 0, \pm 1$ . Es decir, la proyección de  $L$  sobre el eje  $z$  está cuantizada, y puede tomar tres valores diferentes,  $0$  y  $\pm\hbar$ . Sin embargo, la dirección exacta del vector  $L$  es desconocida, girando (precesionando) alrededor del eje  $z$ .

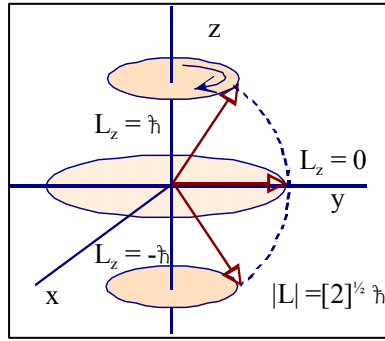
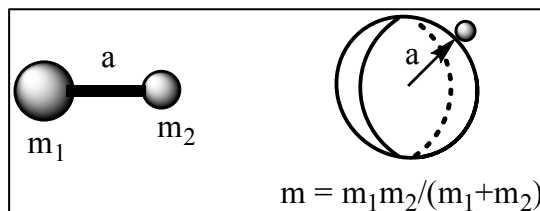


Figura 5.6

## EL ROTOR RÍGIDO

Sean dos partículas de masa  $m_1$  y  $m_2$  separadas una distancia constante  $r = a$ , que giran libremente alrededor de su centro de masa (ver Figura 5.7). Este problema es equivalente al de una partícula de masa, la masa reducida del sistema,  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , que se mueve libremente en la superficie de una esfera de radio  $a$ .



**Figura 5.7**

En este sistema, la energía potencial es cero en la superficie de la esfera, e infinito fuera o dentro de ella. La energía de rotación viene dada mediante la ecuación (5.1), la cual establece una relación clásica entre la energía de rotación y el momento angular al cuadrado. Dicha ecuación se transforma en Mecánica Cuántica en:

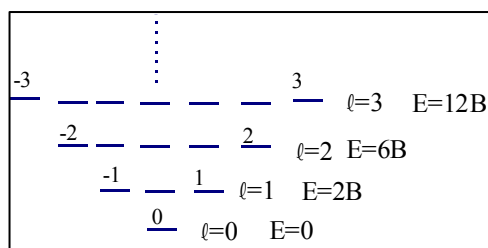
$$H = \frac{L^2}{2ma^2} = \frac{L^2}{I} \quad (5.43)$$

Donde,  $H$  y  $L^2$ , representan los operadores energía y momento angular al cuadrado. Por lo tanto, si  $2ma^2$  es constante, las funciones propias de  $H$  y  $L^2$  son las mismas:

$$HY_\ell^m = \frac{1}{2ma^2} L^2 Y_\ell^m = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2ma^2} Y_\ell^m \quad (5.44)$$

A este sistema se le denomina rotor rígido, ya que se supone que la distancia  $a$ , es constante. En una molécula diatómica la distancia  $a$ , representa un valor promedio ya que el enlace, en realidad, esta oscilando constantemente alrededor de una posición de equilibrio. En cualquier caso, la frecuencia de oscilación del enlace es mucho más rápida que la de rotación de la molécula, por lo que no se comente mucho error si se supone dicho valor promedio. Un tratamiento más riguroso requiere de un modelo denominado “rotor no rígido”.

La energía de rotación depende del número cuántico  $\ell$ , pero no de  $m$ . Se dice que los diferentes estados son degenerados en  $m$ . En la Figura 5.8, se muestra un diagrama de energía correspondiente a los estados iniciales del sistema:



**Figura 5.8**

En esta figura se ha denominado  $B = \hbar^2 / 2ma^2$ , por lo que la energía podrá expresarse mediante:

$$E_R = \ell(\ell+1) \frac{\hbar^2}{2ma^2} = \ell(\ell+1) \frac{\hbar^2}{I} = \ell(\ell+1)B \quad (5.45)$$

Habitualmente en rotación al número cuántico  $\ell$ , se le denomina J, para no confundirlo con el número cuántico  $\ell$  del átomo de hidrógeno.

Supongamos la molécula de CO, para la cual,  $a = 1.128 \text{ \AA}$ , y  $B = 3.52 \times 10^{-16} \text{ erg/molécula}$ . Una molécula lineal almacena como promedio, una cantidad de energía de rotación igual a  $k_B T$ , luego, como promedio,  $E_R = k_B T = \ell(\ell+1)B$ . A temperatura ambiente  $k_B T = 4.11 \times 10^{-14} \text{ erg/molécula}$ , por lo que  $E_R = k_B T \gg B$ , y por tanto, las moléculas se sitúan en estados excitados (altos valores de  $\ell$ ) de rotación. Si despejamos  $\ell(\ell+1) = k_B T/B \approx 117$ . Como  $\ell$  solo puede ser entero, y los productos  $10(10+1) = 110$ , y  $11(11+1) = 132$ , se deduce, que como promedio, las moléculas estarán situadas entre los niveles  $\ell = 10$  y  $\ell = 11$ . Aunque este dato hay que tomarlo en el sentido de un promedio. En realidad habrá moléculas en los niveles  $\ell = 0, 1, 2, \dots, 10, 11, 12, \dots, 20, 21, \dots$  etc.

La energía de rotación puede expresarse también mediante  $E_R = k_B T = mv^2/2 = ma^2 w^2/2$ , donde  $w$  es la velocidad angular de la molécula, luego  $w = (2k_B T/m)^{1/2}/a = 7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  (Para el CO). Esta relación es solo aproximada, ya que la raíz cuadrada de un valor promedio no es un valor promedio. En cualquier caso, esta velocidad angular es impresionante, una molécula de CO en estado gaseoso da alrededor de 7 billones de giros en un segundo. Las frecuencias de rotación de otras moléculas diatómicas son del orden de  $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Estas frecuencias son más pequeñas que las correspondientes frecuencias de vibración de los enlaces covalentes, que son del orden de  $10^{14} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

Las funciones de estado del sistema rotor rígido son los armónicos esféricos. El rotor rígido puede ser representado de forma equivalente por una partícula que se mueve en la superficie de una esfera.  $Y_\ell^m$  es una función asociada al movimiento de la partícula, sin sentido físico. Por contra,  $(Y_\ell^m)^* (Y_\ell^m)$ , si tiene sentido físico y su representación nos da la probabilidad de encontrar la partícula en función de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ , sobre la superficie de una esfera de radio  $a$ .

Las moléculas pueden absorber o emitir radiación para modificar su energía de rotación, aunque existen limitaciones, como ya sabemos de la lección anterior. Así, para que una molécula modifique su energía de rotación mediante absorción de radiación, es imprescindible que la molécula tenga momento dipolar permanente, en caso contrario, la molécula es inactiva o transparente a dicha radiación. Así por ejemplo, la molécula de CO posee momento dipolar, ya que el oxígeno atrae los electrones del enlace con más fuerza que el carbono, por lo que existe un cierto desplazamiento neto de la carga negativa hacia el oxígeno. En este caso, la molécula posee un pequeño campo eléctrico que interacciona con el campo eléctrico del fotón, permitiendo que este pueda ser absorbido. Sin embargo,

moléculas como  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ , no son activas a esta radiación, ya que no poseen momento dipolar permanente. Es decir, estas moléculas son transparentes a la radiación microondas.

La constante rotacional, o constante B, definida anteriormente, se calcula experimentalmente a partir de un espectro de microondas. Esta constante es una magnitud específica de cada molécula, relacionada con su momento de inercia.

La espectroscopía de microondas es muy sensible para moléculas pequeñas, dado que si el momento de inercia, I, de la molécula es pequeño, la constante B será grande (ver ecuación 5.45), y por lo tanto la energía de los saltos espectroscópicos también será grande (alta resolución). Sin embargo, para moléculas de alto peso molecular, el momento de inercia es elevado y por lo tanto B será pequeña, lo que impide tener una apropiada resolución y hace que esta técnica no tenga carácter cualitativo, al menos en estas circunstancias. Debido a esto, la utilización de la espectroscopia de microondas en laboratorios de investigación es escasa.

Sin embargo, esta técnica ha tenido un gran resurgir a partir de los años 70 del siglo pasado, debido a sus aplicaciones para detectar moléculas en el espacio interestelar, dado que precisamente, es muy sensible con moléculas pequeñas (ver Apéndice 5.2).

### Apéndice 5.1: Coordenadas esféricas.

La definición de coordenadas esféricas se efectúa en la Figura 5.2. Asimismo, la relación entre coordenadas esféricas y cartesianas puede visualizarse en la Figura 5.9:

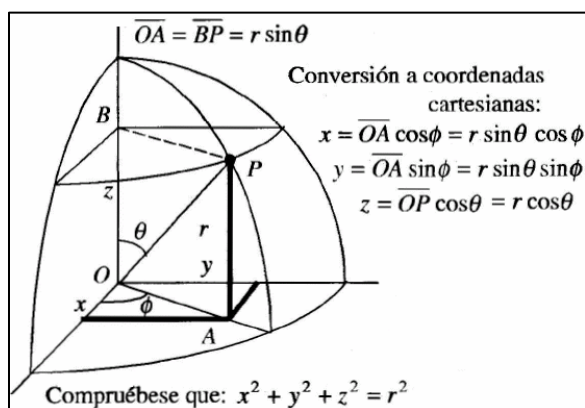


Figura 5.9

Para determinar el elemento de volumen en coordenadas esféricas supongamos un cubo de tamaño infinitesimal de aristas  $dV = \overline{BD} \times \overline{CB} \times \overline{DE}$ , de forma que en cada una de dichas aristas solo se modifica una de las coordenadas (ver Figura 5.10).

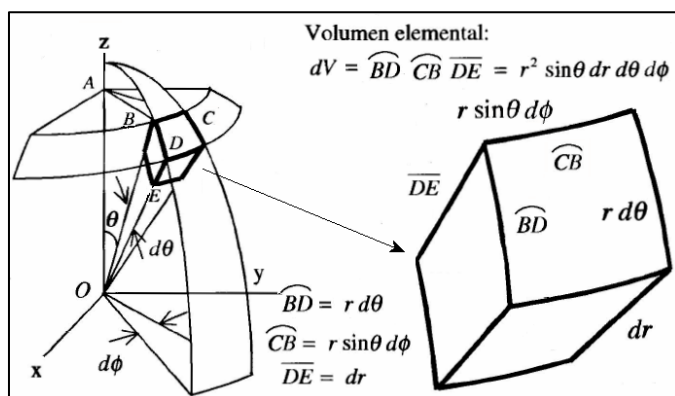


Figura 5.10

Así, para el segmento DE, se tiene que:

$$\overline{EO} = r, \text{ y } \overline{DO} = r + dr, \text{ luego: } \overline{DE} = \overline{DO} - \overline{EO} = dr.$$

Para el segmento DB:

$$\overline{AB} = r \cdot \sin(\theta) \text{ y } \overline{AD} = r \cdot [\sin(\theta) + d\theta], \text{ luego } \overline{DB} = \overline{AD} - \overline{AB} = r \cdot d\theta$$

Por último, para determinar el segmento BC, sabemos que el valor de la coordenada x para el punto B es  $B_x = r \cdot \sin(\theta) \cos(\phi)$ , mientras que para el punto C,  $C_x = r \cdot \sin(\theta) [\cos(\phi) + d\phi]$ , luego:

$$\overline{BC} = r \cdot \sin(\theta) [\cos(\phi) + d\phi] - r \cdot \sin(\theta) \cos(\phi) = r \cdot \sin(\theta) d\phi$$

Por lo tanto:

$$dV = \overline{DE} \times \overline{DB} \times \overline{BC} = dr \times r \cdot d\theta \times r \cdot \sin(\theta) d\phi = r^2 \cdot \sin(\theta) \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi$$



## Apéndice 5.2: Moléculas en el medio interestelar.

El medio interestelar, lejos de estar vacío posee una gran importancia en la dinámica de las galaxias, ya que en él se encuentra toda la materia necesaria para la formación de estrellas y sistemas planetarios. Las moléculas interestelares son observadas básicamente en nubes moleculares. Estas son entidades gaseosas con gran cantidad de granos de polvo, responsables de la formación de estrellas. A grandes rasgos podemos clasificar estas nubes en tres tipos importantes:

1) Nubes interestelares difusas: de tamaño comprendido entre 1 y 3 pc (1 pc = pársec  $\approx 3,26$  años luz), con temperaturas que van de 20 a 100 K y densidades moleculares no superiores a 100 moléculas/cm<sup>3</sup>.

2) Nubes frías-oscuras: son regiones donde la temperatura no es superior a 10 K, la densidad oscila entre 100 y 10000 moléculas/cm<sup>3</sup>, y poseen gran cantidad de polvo interestelar que las oscurece, protegiendo y favoreciendo de esta manera la formación de moléculas complejas.

3) Nubes moleculares gigantes: son las entidades más masivas de la Galaxia, sus tamaños pueden oscilar entre 20 y 200 pc, y sus masas pueden ser de hasta  $10^7$  veces la masa del Sol. En su interior pueden encontrarse cúmulos de estrellas muy jóvenes, así como núcleos moleculares calientes, que son regiones de alta temperatura y densidad (2000 K y  $10^8$  moléculas/cm<sup>3</sup>).

A principios del siglo XX, se estudiaron con detalle los espectros de las estrellas y las nebulosas, observándose diversas líneas espectrales del hidrógeno, calcio y potasio (K). Entre 1937 y 1941 se detectaron las líneas ópticas de tres moléculas diatómicas, CH, CN y CH<sup>+</sup>. En 1963, Weinreb detectó el espectro de microondas de OH en la dirección del centro galáctico. Los datos revelaban la existencia de nubes que contenían OH entre el centro galáctico y la Tierra.

Hasta mediados de la década de 1960 se consideraba el medio interestelar como demasiado hostil para la existencia de cantidades apreciables de moléculas más complejas. Los astrónomos de esta época consideraban que las posibles moléculas formadas a partir de los átomos que llenaban el espacio interestelar serían rápidamente destruidas por la radiación ultravioleta (UV) procedente de las estrellas jóvenes. Cinco años después de la detección de OH, se detectó agua (H<sub>2</sub>O) y amoníaco (NH<sub>3</sub>). Nadie podía imaginar que compuestos frágiles ante la radiación UV como estos, fueran abundantes en el medio interestelar. La detección de estas moléculas precipitó la búsqueda de nuevos compuestos y una avalancha de descubrimientos. En la actualidad se han observado más de un centenar de moléculas diferentes en el medio interestelar, algunas de ellas tan comunes en la Tierra como el metanol (CH<sub>3</sub>OH), o el ácido fórmico (HCO<sub>2</sub>H), y otras, más exóticas, inexistentes en nuestro planeta en forma natural. En la Tabla 5.1 se muestra una lista de algunas de estas moléculas. Una lista actualizada puede encontrarse en la página que mantiene el NRAO (National Radio Astronomy Observatory): <http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>. Asimismo, en la Figura 5.11 se muestra un espectro tomado hacia Orión-KL.

La molécula más abundante del Universo, y la responsable de casi el 100% de la masa molecular es el hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>). Sin embargo, dado que el H<sub>2</sub> no tiene momento dipolar

permanente su observación es muy difícil desde Tierra. El monóxido de carbono (CO) es la molécula más abundante del Universo después de  $H_2$ , siendo unas 10,000 veces menos abundante que este. El resto de las moléculas tiene abundancias al menos 100 veces menores que el CO.

<b>Diatómicas</b>	OH, CO, CN, CS, SiO, SO, SiS, NO, NS, CH, $CH^+$ , SiC, NH, CP, HCl, $CO^+$ , $SO^+$
<b>Triatómicas</b>	$H_2O$ , HCN, HNC, OCS, $H_2S$ , $N_2H^+$ , $SO_2$ , HNO, $C_2H$ , HCO, $HCO^+$ , $HCS^+$ , $H_2D^+$
<b>Tetraatómicas</b>	$NH_3$ , $H_2CO$ , HNCO, $H_2CS$ , HNCS, $N\equiv C-C\equiv C$ , $H_3O^+$ , $C_3H$ (lineal), $C_3H$ (cíclica)
<b>5-átomos</b>	$N\equiv C-C\equiv C-H$ , HCOOH, $CH_2=NH$ , $H-C\equiv C-C\equiv C$ , $NH_2CN$ , $C_3H_2$ (lineal), $C_3H_2$ (cíclica)
<b>6-átomos</b>	$CH_3OH$ , $CH_3CN$ , $NH_2CHO$ , $CH_3SH$ , $CH_3NC$ , $HC_2CHO$ , $HC_3NH^+$ , $C_5H$
<b>7-átomos</b>	$CH_3-C\equiv C-H$ , $CH_3CHO$ , $CH_3NH_2$ , $CH_2=CHCN$ , $N\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-H$ , $C_6H$
<b>8-átomos</b>	$HCOOCH_3$ , $CH_3-C\equiv C-C\equiv N$
<b>9-átomos</b>	$CH_3OCH_3$ , $CH_3CH_2OH$ , $N\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-H$ , $CH_3CH_2CN$ , $CH_3C_4H$
<b>11-átomos</b>	$N\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-H$
<b>13-átomos</b>	$N\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-H$

**Tabla 5.1.**

Algunas moléculas detectadas en medios interestelares mediante espectroscopia de microondas.

Hay dos aspectos a destacar de esta lista con respecto a las moléculas habituales en la química terrestre. El primero es la gran cantidad de radicales e iones que han sido identificados, y el segundo, el alto grado de insaturación de los compuestos orgánicos (pocos átomos de H). Los radicales son muy reactivos por lo que tienen una vida muy corta en las condiciones físicas que existen en la Tierra. En general no es posible encontrarlos en estado natural, y sólo se han observado tras sintetizarlos en el laboratorio. Compuestos como  $C_2H$ ,  $N_2H^+$ ,  $C_3N$ ,..., pertenecen a este grupo de moléculas.

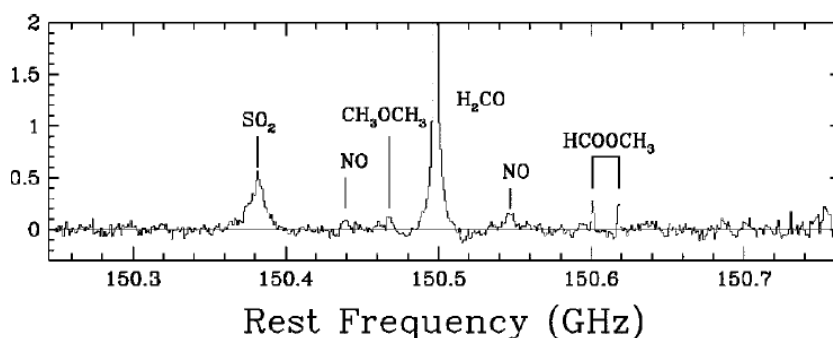


Figura 5.11

El alto grado de insaturación de los compuestos interestelares, a pesar de que el H es muy abundante, se considera una indicación de que, al contrario de lo que es habitual en la Tierra, la química del medio interestelar no se encuentra en equilibrio. Existen regiones en algunas nubes moleculares, como es el caso de los "hot core" (núcleo caliente), en el que abundan moléculas con alto grado de hidrogenación como  $CH_2CHCN$ , y  $CH_3CH_2CN$ .

Un 75% de las moléculas interestelares descubiertas en nuestra Galaxia contiene carbono. Este elemento tiene un comportamiento singular que no se da en ningún otro elemento conocido. Los átomos de carbono se unen entre sí llegando a formar larguísimas cadenas. Gracias a esta particularidad el carbono construye las moléculas complejas necesarias para el funcionamiento de los seres vivos. La química orgánica (química de la vida) también está presente en las nubes moleculares. Recientemente, se han detectado las líneas de emisión a 3.3, 6.2, 7.7 y 11.3 micras en nebulosas planetarias y el centro galáctico, lo que se atribuye a las bandas de vibración de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs). Estos compuestos contienen entre 20 y 100 átomos de carbono. La última molécula detectada ha sido el glicolaldehído  $HCO-CH_2OH$ , que es un tipo sencillo de azúcar.

### APENDICE 5.3. Determinación de las funciones propias y los valores propios del operador $L^2$ .

Según las ecuaciones (5.21)-(5.24):

$$L^2 Y(\theta, \phi) = c S(\theta) T(\phi) \quad \text{siendo} \quad T(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{y} \quad L_z T(\phi) = m\hbar T(\phi) \quad (5.46)$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} L^2 Y(\theta, \phi) &= c S(\theta) T(\phi) = L^2 S(\theta) T(\phi) = \left[ -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] S(\theta) T(\phi) = \\ &= \left[ -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] S(\theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} = c S(\theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (5.47)$$

como

$$\frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} S(\theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} = \frac{(im)^2 S(\theta) e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sin^2(\theta)} = -\frac{m^2 S(\theta) e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sin^2(\theta)} \quad (5.48)$$

es posible escribir la ecuación (5.47) como:

$$\left[ -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} \right) \right] S(\theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} = c S(\theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (5.49)$$

y dado que ya no existen derivadas parciales en  $\phi$ , es posible eliminar la función  $e^{im\phi}$ .

$$\begin{aligned} \left[ -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} \right) \right] S(\theta) &= c S(\theta) \\ \Rightarrow (\text{reordenando}) & \\ \frac{d^2 S(\theta)}{d\theta^2} + \cot(\theta) \frac{dS(\theta)}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} S(\theta) &= -\frac{c}{\hbar^2} S(\theta) \end{aligned} \quad (5.50)$$

Para resolver esta ecuación diferencial se efectúa el siguiente cambio de variable

$$w = \cos(\theta) \quad (5.51)$$

de forma que

$$\frac{dS}{d\theta} = \frac{dw}{d\theta} \frac{dS}{dw} = -\sin(\theta) \frac{dS}{dw} = -\sqrt{1-w^2} \frac{dS}{dw} \quad (5.52)$$

$$\begin{aligned}\frac{d^2S}{d\theta^2} &= \frac{dw}{d\theta} \frac{d}{dw} \frac{dw}{d\theta} \frac{d}{dw} S = \left(-\sqrt{1-w^2}\right) \frac{d}{dw} \left(-\sqrt{1-w^2}\right) \frac{dS}{dw} = \\ &= (1-w^2) \frac{d^2S}{dw^2} + \left(\sqrt{1-w^2}\right) \frac{dS}{dw} \frac{d}{dw} \left(\sqrt{1-w^2}\right)\end{aligned}\quad (5.53)$$

y dado que

$$\frac{d}{dw} \left(\sqrt{1-w^2}\right) = \frac{1}{2} (-2w) (1-w^2)^{-1/2} = -\frac{w}{\sqrt{1-w^2}} \quad (5.54)$$

Podemos escribir que:

$$\frac{d^2S}{d\theta^2} = (1-w^2) \frac{d^2S}{dw^2} - w \frac{dS}{dw} \quad (5.55)$$

como además:

$$\cot(\theta) = \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)} = \frac{w}{\sqrt{1-w^2}} \quad (5.56)$$

la ecuación (5.50) en  $S(\theta)$  puede escribirse como:

$$\begin{aligned}\frac{d^2S(\theta)}{d\theta^2} + \cot(\theta) \frac{dS(\theta)}{d\theta} + \left(\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)}\right) S(\theta) &= 0 \\ (1-w^2) \frac{d^2S}{dw^2} - w \frac{dS}{dw} - \frac{w}{\sqrt{1-w^2}} \sqrt{1-w^2} \frac{dS}{dw} + \left(\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2}\right) S &= 0\end{aligned}\quad (5.57)$$

o lo que es lo mismo

$$(1-w^2) \frac{d^2S}{dw^2} - 2w \frac{dS}{dw} + \left(\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2}\right) S = 0 \quad (5.58)$$

Con objeto de obtener soluciones en forma de desarrollos en serie, conviene escribir la función  $S(w)$  en la forma:

$$S(w) = (1-w^2)^{|m|/2} H(w) \quad (5.59)$$

Donde  $H(w)$  es un polinomio, aún desconocido. Por lo tanto:

$$\frac{dS}{dw} = (1-w^2)^{|m|/2} \frac{dH}{dw} - |m| w (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1} H \quad (5.60)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 S}{dw^2} = & (1-w^2)^{|m|/2} \frac{d^2 H}{dw^2} - 2|m|w(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1} \frac{dH}{dw} + \\ & + \left[ 2\left(\frac{|m|}{2}-1\right)w^2(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-2} - (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1} \right] |m|H \end{aligned} \quad (5.61)$$

Luego:

$$\begin{aligned} (1-w^2) \frac{d^2 S}{dw^2} = & (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}+1} \frac{d^2 H}{dw^2} - 2|m|w(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{dH}{dw} + \\ & + \left[ 2\left(\frac{|m|}{2}-1\right)w^2(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1} - (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} \right] |m|H \end{aligned} \quad (5.62)$$

$$-2w \frac{dS}{dw} = -2w(1-w^2)^{|m|/2} \frac{dH}{dw} + 2|m|w^2(1-w^2)^{\frac{|m|}{2}-1} H \quad (5.63)$$

$$\left( \frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right) S = \left( \frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right) (1-w^2)^{|m|/2} H(w) \quad (5.64)$$

La suma de estos tres términos tiene que ser igual a cero (ecuación 5.58), si además dividimos todo por  $(1-w^2)^{|m|/2}$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} & (1-w^2) \frac{d^2 H}{dw^2} - 2(|m|+1)w \frac{dH}{dw} + \\ & + \left[ 2\left(\frac{|m|}{2}-1\right) \frac{w^2|m|}{(1-w^2)} - |m| + 2|m| \frac{w^2}{(1-w^2)} + \frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right] H = 0 \end{aligned} \quad (5.65)$$

El corchete puede simplificarse de la siguiente forma

$$\left[ \frac{a}{\hbar^2} - |m| + \frac{w^2|m|^2}{(1-w^2)} - \frac{m^2}{1-w^2} - \frac{2w^2|m|}{(1-w^2)} + \frac{2|m|w^2}{(1-w^2)} \right] = \frac{a}{\hbar^2} - |m| - |m|^2 = \frac{a}{\hbar^2} - |m|(|m|+1) \quad (5.66)$$

por lo que la ecuación (5.64) tendrá la forma:

$$(1-w^2) \frac{d^2 H}{dw^2} - 2(|m|+1)w \frac{dH}{dw} + \left[ \frac{c}{\hbar^2} - |m|(|m|+1) \right] H = 0 \quad (5.67)$$

Supongamos ahora que  $H(w)$  puede expresarse como una serie de potencias en  $w$ :

$$\begin{aligned}
 H(w) &= \sum_{j=0}^{\infty} a_j w^j \\
 \frac{dH(w)}{dw} &= \sum_{j=0}^{\infty} j a_j w^{j-1} \Rightarrow -w \frac{dH(w)}{dw} = -\sum_{j=0}^{\infty} j a_j w^j \\
 \frac{d^2 H(w)}{dw^2} &= \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1) a_j w^{j-2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2) a_{j+2} w^j \Rightarrow \\
 (1-w^2) \frac{d^2 H(w)}{dw^2} &= \sum_{j=0}^{\infty} [(j+1)(j+2) a_{j+2} - j(j-1) a_j] w^j
 \end{aligned} \tag{5.68}$$

El índices del sumatorio de la segunda derivada se adapta al hecho de que los términos para  $j=0$  y  $j=1$  se anulan. Sustituyendo en la ecuación (5.67):

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[ (j+1)(j+2) a_{j+2} - \left( j(j-1) + 2(|m|+1)j + |m|(|m|+1) - \frac{c}{\hbar^2} \right) a_j \right] w^j = 0 \tag{5.69}$$

Para que esto sea verdad, con  $w \neq 0$ , debe cumplirse que para todo  $j$

$$a_{j+2} = \frac{\left( j(j-1) + 2(|m|+1)j + |m|(|m|+1) - \frac{c}{\hbar^2} \right)}{(j+1)(j+2)} a_j = \frac{\left( (j+|m|)(j+|m|+1) - \frac{c}{\hbar^2} \right)}{(j+1)(j+2)} a_j \tag{5.70}$$

Esta relación de recurrencia nos proporciona dos series, una de ellas para los coeficientes pares, a partir de  $a_0$ , y la otra para los impares, a partir de  $a_1$ , los cuales a su vez se obtienen normalizando. Sin embargo, existe un problema, tal como hemos definido  $H(w)$  en la ecuación (5.68), la serie es infinita, lo que conduce a que las funciones no poseen cuadrado integrable finito. El problema estriba en que cuando se ha definió  $H(w)$ , deberíamos de haber definido un coeficiente  $a_k$ , por encima del cual el resto de los coeficientes son cero:

$$S(w) = (1-w^2)^{|m|/2} H(w) = (1-w^2)^{|m|/2} \sum_{j=0}^k a_j w^j \tag{5.71}$$

Matemáticamente esto implica, en la relación de recurrencia que para  $j > k$ :

$$a_{k+2} = \frac{\left( (k+|m|)(k+|m|+1) - \frac{c}{\hbar^2} \right)}{(k+1)(k+2)} a_k = 0 \tag{5.72}$$

por lo que el numerador debe ser cero

$$(k+|m|)(k+|m|+1) = \frac{c}{\hbar^2} \tag{5.73}$$

Vamos a llamar

$$\ell = k + |m| \Rightarrow c = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \quad (5.74)$$

como  $k$  y  $|m|$  son números enteros, que toman valores  $0, 1, 2, \dots$ , esta claro que  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ . Además, como  $k > 0$ , debe cumplirse que  $\ell \geq |m|$  por lo que la relación de recurrencia puede escribirse como

$$a_{j+2} = \frac{((j+|m|)(j+|m|+1) - \ell(\ell+1))}{(j+1)(j+2)} a_j \quad \text{para } j < k = \ell - |m| \quad (5.75)$$

Deshaciendo el cambio de variable introducido, se tiene que:

$$S_{\ell,m}(\theta) = (1 - w^2)^{|m|/2} H(w) = \sin(\theta)^{|m|} \sum_{\substack{j=0,2,\dots \\ j=1,3,\dots}}^{\ell-|m|} a_j \cos(\theta)^j \quad (5.76)$$

Que constituye la solución de  $S(\theta)$ , utilizándose la serie par o impar en función de si  $\ell - |m|$  es par o impar. La función  $Y(\theta, \phi) = S(\theta) T(\phi)$ , se construye a partir de las funciones  $S$  y  $T$ .

Para analizar como se van construyendo las funciones  $S(\theta)$ , vamos a ir dándole valores a  $\ell$  y a  $m$ . Así, para  $\ell = 0$  y  $m = 0$

$$S_{0,0}(\theta) = a_0 \quad (5.77)$$

Normalizando

$$\int_0^\pi S_{0,0}^2 \sin(\theta) d\theta = a_0^2 \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta = 1 \Rightarrow a_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow S_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (5.78)$$

Función que tiene la forma:

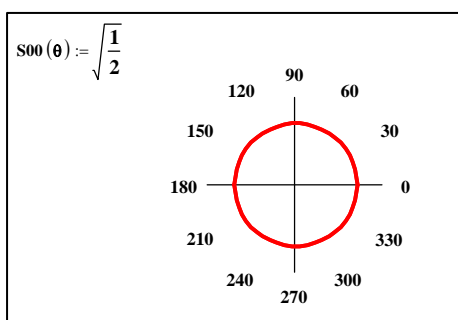


Figura 5.12

El armónico esférico será:

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = S_{\ell,m}(\theta) T_m(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} S_{\ell,m}(\theta) \quad (5.79)$$

por lo que

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (5.80)$$

Para  $\ell=1$ ,  $m$  puede tomar los valores,  $m = +1, 0, -1$ . En primer lugar, para  $|m| = 1$ ,  $\ell - |m| = 0$ , por lo que

$$S_{\ell,m}(\theta) = S_{1,\pm 1}(\theta) = \sin(\theta)^{|\pm 1|} \sum_{j=0}^0 a_j \cos(\theta)^j = a_0 \sin(\theta) \quad (5.81)$$

Normalizando de nuevo se tiene que

$$a_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow S_{1,\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin(\theta) \Rightarrow Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin(\theta) e^{\pm i\phi} \quad (5.82)$$

para  $m=0$

$$S_{\ell,m}(\theta) = S_{1,0}(\theta) = \sin(\theta)^0 \sum_{j=1}^1 a_j \cos(\theta)^j = a_1 \cos(\theta) \quad (5.83)$$

y normalizando

$$S_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos(\theta) \Rightarrow Y_1^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos(\theta) \quad (5.84)$$

La representación de las funciones  $S_{\ell,m}(\theta)$  conducen a:

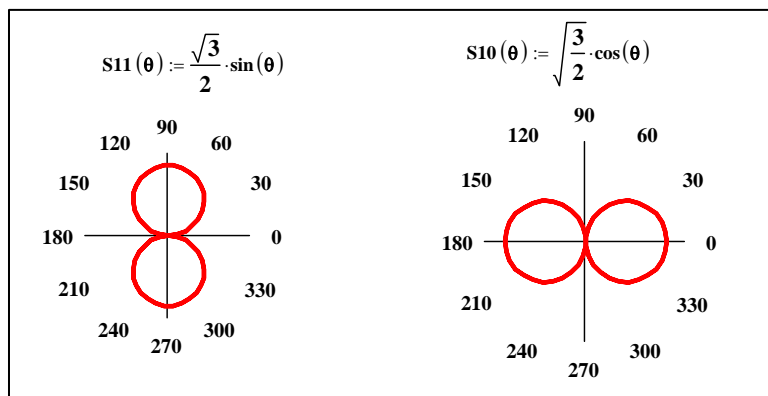


Figura 5.13

Para  $\ell=2$ ,  $m=+2, +1, 0, -1, -2$ . En primer lugar, para  $|m| = 2$ ,  $\ell - |m| = 0$ , por lo que

$$S_{\ell,m}(\theta) = S_{2,\pm 2}(\theta) = \sin(\theta)^{|\pm 2|} \sum_{j=0}^0 a_j \cos(\theta)^j = a_0 \sin(\theta)^2 \quad (5.85)$$

Normalizando



$$a_0 = \frac{\sqrt{15}}{4} \Rightarrow S_{2,\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin(\theta)^2 \Rightarrow Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin(\theta)^2 e^{\pm 2i\phi} \quad (5.86)$$

para  $|m| = 1$

$$S_{2,\pm 1}(\theta) = \sin(\theta)^{|m|} \sum_{j=1}^1 a_j \cos(\theta)^j = a_1 \sin(\theta) \cos(\theta) \quad (5.87)$$

Normalizando

$$a_1 = \frac{\sqrt{15}}{2} \Rightarrow S_{2,\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin(\theta) \cos(\theta) \Rightarrow Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{\pm i\phi} \quad (5.88)$$

para  $m = 0$ ,

$$S_{2,0}(\theta) = \sin(\theta)^{|0|} \sum_{j=0}^2 a_j \cos(\theta)^j = a_0 + a_2 \cos(\theta)^2 \quad (5.89)$$

pero

$$a_{j+2} = \frac{((j+|m|)(j+|m|+1) - \ell(\ell+1))}{(j+1)(j+2)} a_j \Rightarrow$$

$$\Rightarrow m=0, j=0, \ell=2 \Rightarrow a_2 = \frac{-\ell(\ell+1)}{(1)(2)} a_0 = -3a_0 \quad (5.90)$$

por lo que

$$S_{2,0}(\theta) = a_0 + a_2 \cos(\theta)^2 = a_0 (1 - 3 \cos(\theta)^2) \quad (5.91)$$

Normalizando

$$a_0 = -\frac{\sqrt{10}}{4} \Rightarrow S_{2,0} = \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos(\theta)^2 - 1) \Rightarrow Y_2^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{10}{2\pi}} (3 \cos(\theta)^2 - 1) \quad (5.92)$$

La representación de las funciones  $S_{\ell,m}(\theta)$  conducen a:

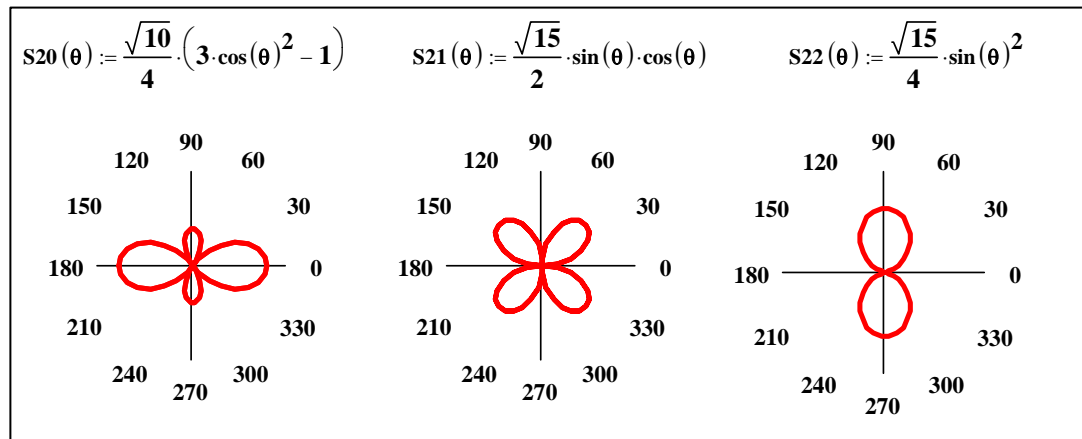


Figura 5.14

A continuación se muestran las 4 funciones con  $\ell = 3$

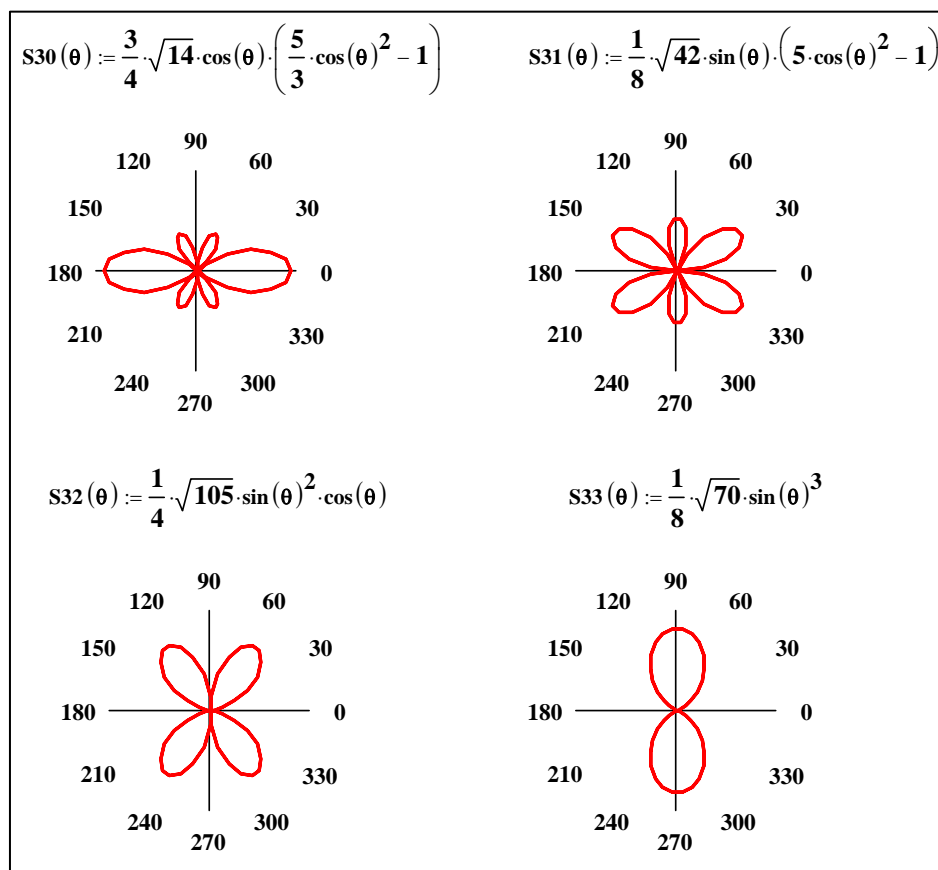


Figura 5.15

## CUESTIONES

- 1) Comprobar que  $L_+ Y_1^0 = Y_1^1$
- 2) Determine el conmutador  $[L_+, L_-]$ . Escriba la solución en función de los operadores  $L^2$  y/o  $L_z$ .
- 3) ¿Cuál es el sentido físico de los números cuánticos  $\ell$  y  $m$ ?
- 4) ¿Cuál es el valor de la función  $\sin(\theta)\cos(\theta)$  a lo largo del eje x ( $x, y=0, z=0$ ), y a lo largo del eje y ( $x=0, y, z=0$ )?
- 5) ¿Cuál es el momento magnético de un electrón en un átomo de hidrógeno cuando  $\ell=0$ ?, y ¿cuando  $\ell=1$ ?

## PROBLEMAS

5.1) Demostrar que  $Y_\ell^{m+1} = L_+ Y_\ell^m$  y que  $Y_\ell^{m-1} = L_- Y_\ell^m$ . Siendo  $L_+ = L_x + i L_y$ , y  $L_- = L_x - i L_y$ .

5.2) Normalizar el siguiente armónico esférico  $Y_\ell^m = N \cdot \sin(\theta)^2 \cdot e^{-2i\phi}$ .

5.3) Tres armónicos esféricos tienen la forma:

$$Y_a = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \quad Y_b = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{i\phi} \quad Y_c = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{-i\phi}$$

- a) Deducir los valores de los números cuánticos  $\ell$  y  $m$  para cada una de estas funciones.
- b) Comprobar que cualquier pareja de las funciones anteriores, por ejemplo,  $Y_a$  e  $Y_b$ , son ortogonales entre si.

5.4) Comprobar si la función  $Y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin(\theta) \cos(\phi)$ , es función propia de los operadores  $L^2$  y  $L_z$ .

5.5) Cierta estado del rotor rígido viene dado por la función  $\psi = N[3\cos(\theta)^2 - 1]$ .

- a) Calcular la energía y el estado del que se trata.
- b) Normalizar la función.

## Datos:

$$L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \quad L_z = -i\hbar \left[ \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

$$\int \sin(x)^n dx = -\frac{\sin(x)^{n-1} \cos(x)}{n} + \frac{n-1}{n} \int \sin(x)^{n-2} dx \quad \text{para } n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\int \cos(x)^n dx = \frac{\cos(x)^{n-1} \sin(x)}{n} + \frac{n-1}{n} \int \cos(x)^{n-2} dx \quad \text{para } n = 2, 3, 4, \dots$$