

Capítulo 2.

Problemas de una partícula con solución analítica.

Vamos a examinar una colección de problemas que tienen una solución analítica conocida. Se trata de situaciones en las que una partícula se mueve sometida a un potencial conservativo $\hat{V} = V(x, y, z)\hat{1}$. En una dimensión la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo toma la forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = E\psi(x) \quad \Rightarrow \quad \psi'' = -\frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \psi. \quad (1)$$

Los problemas que vamos a discutir son: (a) la partícula libre, (b) la partícula en una caja de paredes infinitas 1D y 3D, (c) el oscilador armónico, y (d) la rotación de una partícula en torno a un centro fijo. La solución a estos problemas sirve de modelo para el tratamiento de los movimientos de traslación, vibración y rotación de moléculas independientes, de modo que no se trata de problemas de juguete.

La partícula libre (1D): Supongamos que el potencial es $V(x) = 0$. Entonces

$$\psi'' = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi \quad \Longrightarrow \quad \psi(x) = e^{ikx} \quad \text{con} \quad -\infty < k < \infty, \quad (2)$$

la solución, e^{ikx} , es una **onda plana**. Podemos comprobar que se trata de una función propia del operador momento lineal:

$$\hat{p}_x \psi(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} e^{ikx} = k\hbar e^{ikx} = p_x e^{ikx}, \quad (3)$$

de modo que la energía de la onda plana consiste por completo de energía cinética y toma la forma $E = k^2 \hbar^2 / 2m = p_x^2 / 2m$, equivalente a la expresión mecano clásica.

Las ondas planas forman un conjunto completo y, para cualquier función de onda:

$$\varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{ikx} dk = \mathcal{F}[f(k)] \quad \Longleftrightarrow \quad f(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) e^{-ikx} dx = \mathcal{F}^{-1}[\varphi(x)], \quad (4)$$

de modo que $\varphi(x)$ es la **transformada de Fourier** de $f(k)$, y $f(k)$ es la **transformada de Fourier inversa** de $\varphi(x)$.

Las ondas plana no son normalizables en $(-\infty, \infty)$, lo que no es de extrañar: dado que su momento lineal está perfectamente definido, la incertidumbre en la posición debe ser infinita. Sin embargo, podemos construir estados de la partícula libre que sí son localizados y normalizables, aunque ya no serán estados estacionarios ni propios de $\hat{p}_x$.

La partícula en una caja (1D): Sea una partícula de masa m moviéndose sometida a un potencial

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x < 0 & \text{(Región I)} \\ 0 & \text{si } 0 \leq x \leq a & \text{(Región II)} \\ \infty & \text{si } x > a & \text{(Región III)} \end{cases} \implies \psi'' = -\frac{2m(E - V)}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi = \kappa^2\psi. \quad (5)$$

Las soluciones son de la forma e^{ikx} o $e^{\pm|\kappa|x}$. De modo que, en la región I,

$$V \rightarrow \infty \Rightarrow |\kappa| \rightarrow \infty \Rightarrow \psi_I(x) = \begin{cases} e^{|\kappa|x} \rightarrow 0 & \text{ya que } x < 0, \\ e^{-|\kappa|x} & \text{no es de cuadrado integrable} \end{cases} \Rightarrow \psi_I(x) = 0.$$

Similarmente, en la región III también tendremos $\psi_{III}(x) = 0$. En la región II, por otra parte

$$\psi_{II}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = (A + B)\cos kx + i(A - B)\sin kx = C\cos kx + D\sin kx$$

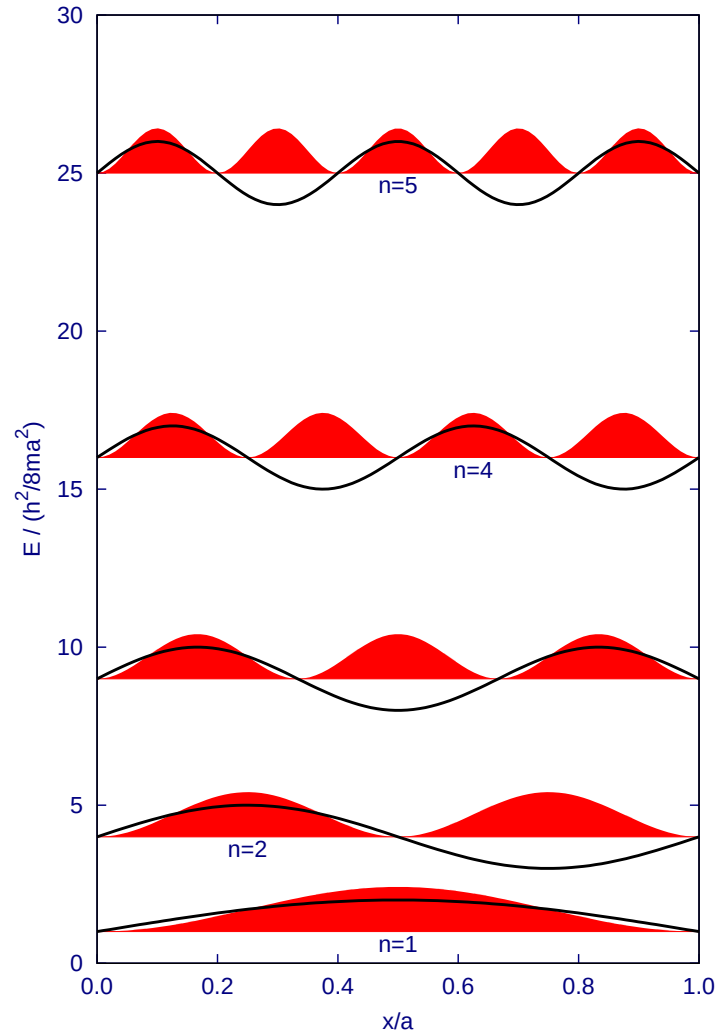
donde $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Para que la función de onda sea continua

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0) \Rightarrow C = 0 \quad (6)$$

$$\psi_{II}(x=a) = \psi_{III}(x=a) \Rightarrow D\sin ka = 0 \Rightarrow \textcircled{1} : D = 0 \quad \text{ó} \quad \textcircled{2} : ka = n\pi. \quad (7)$$

La solución $\textcircled{1}$ no nos interesa, ya que daría $\psi(x) = 0$ en las tres regiones y describiría un estado en el que la partícula no existe. Nos interesa la solución $\textcircled{2}$, en la que n es un entero no nulo.

Niveles energéticos, $\psi(x)$ (línea continua) y $|\psi|^2$ (discontinua)



Por otra parte, las soluciones con $+n$ y $-n$ dan lugar a la misma función de onda, salvo en el signo, y no representan estados diferentes. La solución final es

$$ka = n\pi \Rightarrow E = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad \text{para } n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (8)$$

$$|n\rangle = \psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} & \text{si } 0 \leq x \leq a \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (9)$$

donde hemos obtenido $D = \sqrt{2/a}$ al exigir que la función de onda esté normalizada. Hay varios aspectos de esta solución que merecen ser destacados:

- las condiciones de contorno han dado lugar a una ecuación de cuantización para la energía.
- hay un número discreto, aunque infinito, de estados y niveles.
- todos los estados son simétricos (los n de impar) o antisimétricos (n par) frente a la reflexión en el centro de la caja. El operador $\hat{\sigma} : \psi(a/2 - x) \rightarrow \psi(a/2 + x)$ conmuta con $\hat{H}$.

- $\psi(x)$ es continua, pero $\psi'(x)$ presenta discontinuidad en $x = 0$ y $x = a$.
- $\psi_n(x)$ tiene $n + 1$ **nodos**, en los que la función es nula, incluyendo los extremos de la caja.

Transiciones entre estados: La interacción con el campo eléctrico de la radiación electromagnética puede inducir la transición entre dos estados de la partícula $\psi_i \rightarrow \psi_j$. En este proceso: (1) se absorbe o emite un fotón de energía $h\nu = |E_j - E_i|$; (2) la intensidad de la transición es proporcional al cuadrado del **dipolo transición**, esto es, al cuadrado de la integral $\langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_j \rangle$, donde $\hat{\mu}$ es el operador dipolo eléctrico. Para la partícula en la caja 1D $\hat{\mu} = qx$ y:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_j \rangle &= \frac{2q}{a} \int_0^a \sin \frac{i\pi x}{a} x \sin \frac{j\pi x}{a} dx = \left\{ \begin{array}{l} \xi = \pi x/a \Rightarrow d\xi = (\pi/a)dx \\ x \in [0, a] \Rightarrow \xi \in [0, \pi] \end{array} \right\} \\ &= \frac{2qa}{\pi^2} \int_0^\pi \sin(i\xi) \sin(j\xi) \xi d\xi = \frac{qa}{\pi^2} \int_0^\pi [\cos(\Delta n \xi) - \cos(N\xi)] \xi d\xi, \end{aligned} \quad (10)$$

donde $\Delta n = i - j \neq 0$ y $N = i + j$, y hemos usado $2 \sin \alpha \sin \beta = \cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)$. Pero

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \xi \cos(m\xi) d\xi &= \left\{ \begin{array}{l} U = \xi, dV = \cos(m\xi) d\xi \\ dU = d\xi, V = \frac{\sin m\xi}{m} \end{array} \right\} = \left[\frac{\xi \sin m\xi}{m} \right]_0^\pi - \frac{1}{m} \int_0^\pi \sin(m\xi) d\xi \\ &= \left[\frac{\cos m\xi}{m^2} \right]_0^\pi = \left\{ \begin{array}{ll} -2/m^2 & \text{si } m \text{ es impar,} \\ 0 & \text{si } m \text{ es par.} \end{array} \right. \end{aligned} \quad (11)$$

Puesto que $N = i + j$ y $\Delta n = i - j$ son de la misma paridad

$$\langle \psi_i | q\hat{x} | \psi_j \rangle = \begin{cases} \frac{2qa}{\pi^2} \left(\frac{1}{N^2} - \frac{1}{(\Delta n)^2} \right) = \mu_0 \left(\frac{1}{N^2} - \frac{1}{(\Delta n)^2} \right) & \text{si } N, \Delta n \text{ son impares,} \\ 0 & \text{si son pares.} \end{cases} \quad (12)$$

Por lo tanto, las transiciones entre estados de la misma paridad **están prohibidas**, y sólo son **permitidas** las transiciones entre un estado de número cuántico impar y otro de número par. Por otra parte, como vemos en la tabla siguiente, $|\langle \psi_i | q\hat{x} | \psi_j \rangle|^2$ disminuye rápidamente al aumentar Δn , de modo que las únicas transiciones de intensidad apreciable serán aquellas en las que $\Delta n = \pm 1$.

Transición	Δn	$ \langle \psi_i q\hat{x} \psi_j \rangle ^2 / \mu_0^2$
$1 \rightarrow 2$	1	0.7901
$1 \rightarrow 4$	3	0.005057
$1 \rightarrow 6$	5	0.0003838

Modelo FEMO (free electron molecular orbitals): Los electrones π de un polieno conjugado se pueden aproximar como electrones independientes moviéndose libres en una caja del tamaño de la línea que forman los carbonos. Cada C aporta un electrón π y añade $d_{CC} \approx 1.40 \text{ \AA}$ al tamaño de la caja. Si el polieno consta de N carbonos, $a = Nd_{CC}$ y los niveles de energía serán llenados por parejas de electrones hasta llegar al nivel $n = N/2$ (supongamos que N es par), que será el último nivel ocupado (**HOMO**). La transición desde el HOMO hasta el siguiente nivel, primero desocupado

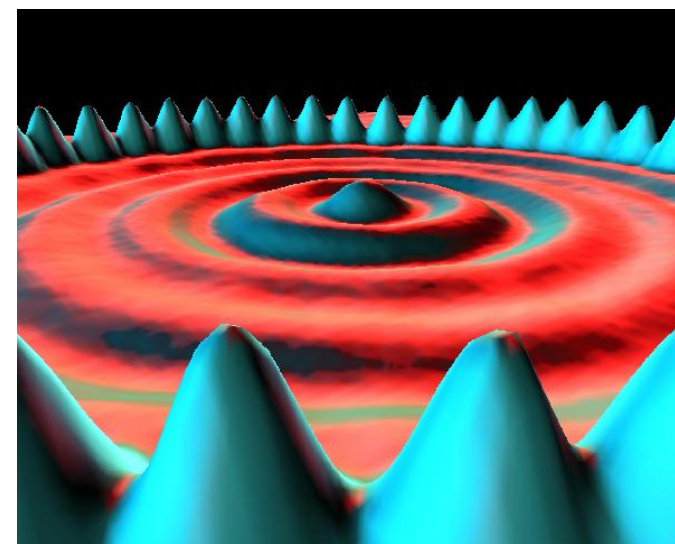
o **LUMO**, requerirá la absorción de un fotón de frecuencia

$$h\nu = \frac{h^2}{8ma^2}[(n+1)^2 - n^2] = \frac{h^2}{8mN^2d_{CC}^2}(N+1) \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \approx 154740 \text{ cm}^{-1} \frac{N+1}{N^2}. \quad (13)$$

compuesto	N	$\bar{\nu}$ calc.	$\bar{\nu}$ exp.
eteno	2	116050	61500
butadieno	4	48356	46080
hexatrieno	6	30088	39750
octatetraeno	8	21760	32900
vitamina A	10	17021	30490

En la tabla se compara el pronóstico de la ecuación anterior con las frecuencias medidas en diferentes polienos. El resultado es sorprendentemente atinado dada la crudeza del modelo. El modelo explica bien, por ejemplo, por qué la frecuencia de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ disminuye al aumentar la longitud de la cadena conjugada.

Corral cuántico: En 1993 Crommie, Lutz y Eigler, de IBM San José, utilizaron un microscopio de fuerza atómica para construir un corral circular de átomos sobre una superficie metálica. Las propiedades de este “quantum corral” (Science **262** (1993) 218–220) coinciden plenamente con las de una partícula en una caja.



La partícula en una caja (3D): La partícula se mueve sometida a un potencial de la forma

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c, \\ \infty & \text{en otro caso,} \end{cases} \quad (14)$$

de modo que la función de onda es nula excepto en el interior del ortoedro de dimensiones $a \times b \times c$. En el interior de este recinto, el operador de Hamilton es separable como suma de operadores tales que cada uno de ellos actúa sobre una y sólo una de las coordenadas:

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \hat{h}_x + \hat{h}_y + \hat{h}_z. \quad (15)$$

Éste es el patrón de un problema con **separación de variables**. La función de onda se puede escribir como producto de tres funciones de una variable, cada una de las cuales se obtiene como función propia de uno de los hamiltonianos independientes. En definitiva

$$\left. \begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z), \\ E &= \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z, \end{aligned} \right\} \text{ donde } \begin{cases} \hat{h}_x \psi_x(x) = \epsilon_x \psi_x(x), \\ \hat{h}_y \psi_y(y) = \epsilon_y \psi_y(y), \\ \hat{h}_z \psi_z(z) = \epsilon_z \psi_z(z). \end{cases} \quad (16)$$

y el problema 3D se convierte en tres problemas 1D independientes.

Dm: podemos escribir la ecuación de Schrödinger en este caso como

$$(\hat{h}_x + \hat{h}_y + \hat{h}_z)\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) = \psi_y\psi_z\hat{h}_x\psi_x + \psi_x\psi_z\hat{h}_y\psi_y + \psi_x\psi_y\hat{h}_z\psi_z = E\psi_x\psi_y\psi_z, \quad (17)$$

$$\Rightarrow \psi_y\psi_z\hat{h}_x\psi_x = \psi_x \left[(E - \hat{h}_y - \hat{h}_z) \psi_y(y)\psi_z(z) \right]. \quad (18)$$

Esta es una ecuación de la forma $f_1(x)g_1(y, z) = f_2(x)g_2(y, z)$, que debe cumplirse para cualesquiera valores de las tres variables x, y, z independientes. Esto sólo es posible si simultáneamente se cumplen

$$f_1(x) = \epsilon_x f_2(x) \Rightarrow \hat{h}_x \psi_x = \epsilon_x \psi_x \quad (19)$$

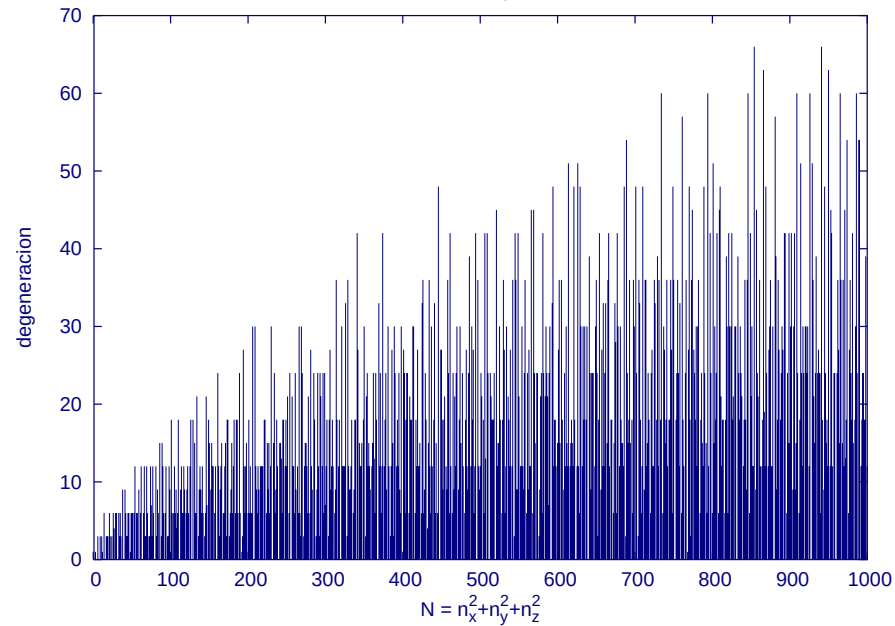
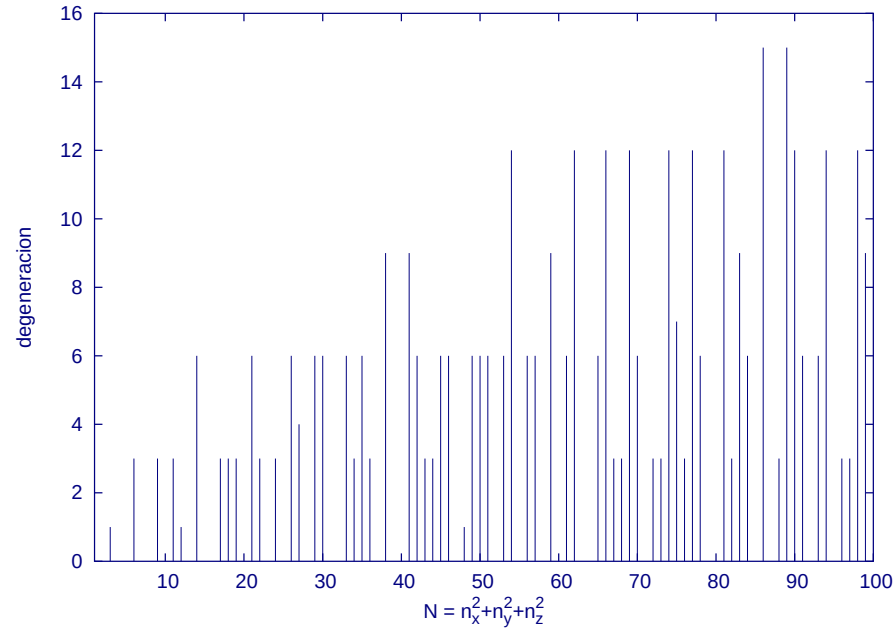
$$\epsilon_x g_1(y, z) = g_2(y, z) \Rightarrow \psi_y\psi_z = (E - \hat{h}_y - \hat{h}_z) \psi_y\psi_z \quad (20)$$

para una constante $\epsilon_x \neq 0$. El argumento se repite ahora para separar las ecuaciones en y y z .

En nuestro caso, cada uno de los problemas separados equivale al problema de la partícula en la caja 1D, que ya hemos resuelto. Por lo tanto

$$\boxed{\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c},} \quad \boxed{E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right),} \quad (21)$$

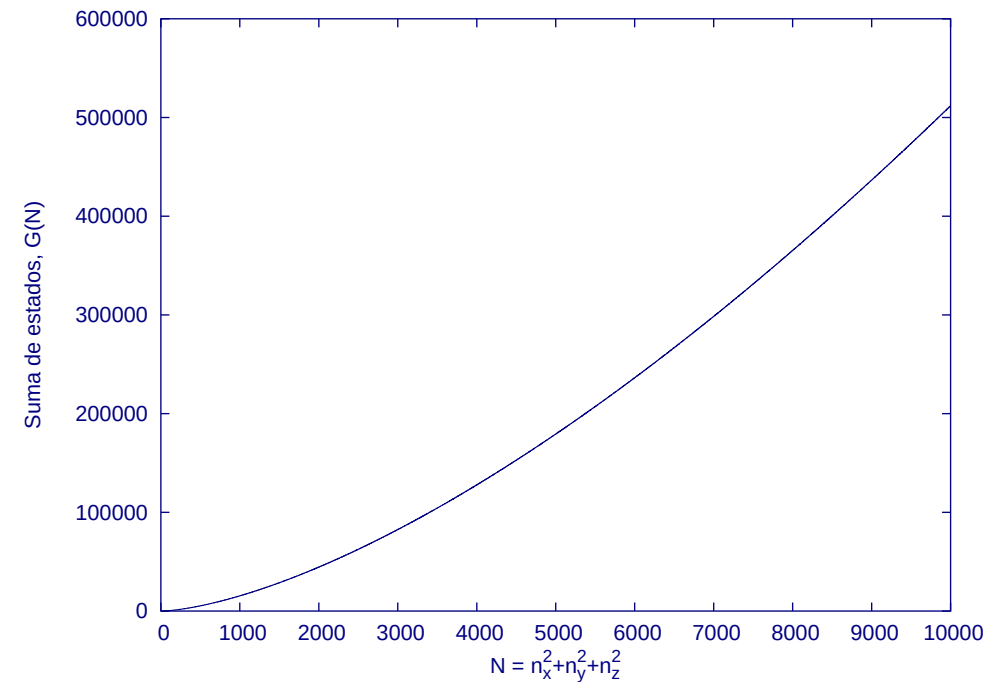
donde los tres números cuánticos $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ son independientes. Dependiendo de la simetría del problema, varios estados diferentes pueden tener la misma energía (estados **degenerados**). P. ej., en una caja cúbica, todos los estados con igual $N = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ serán degenerados.



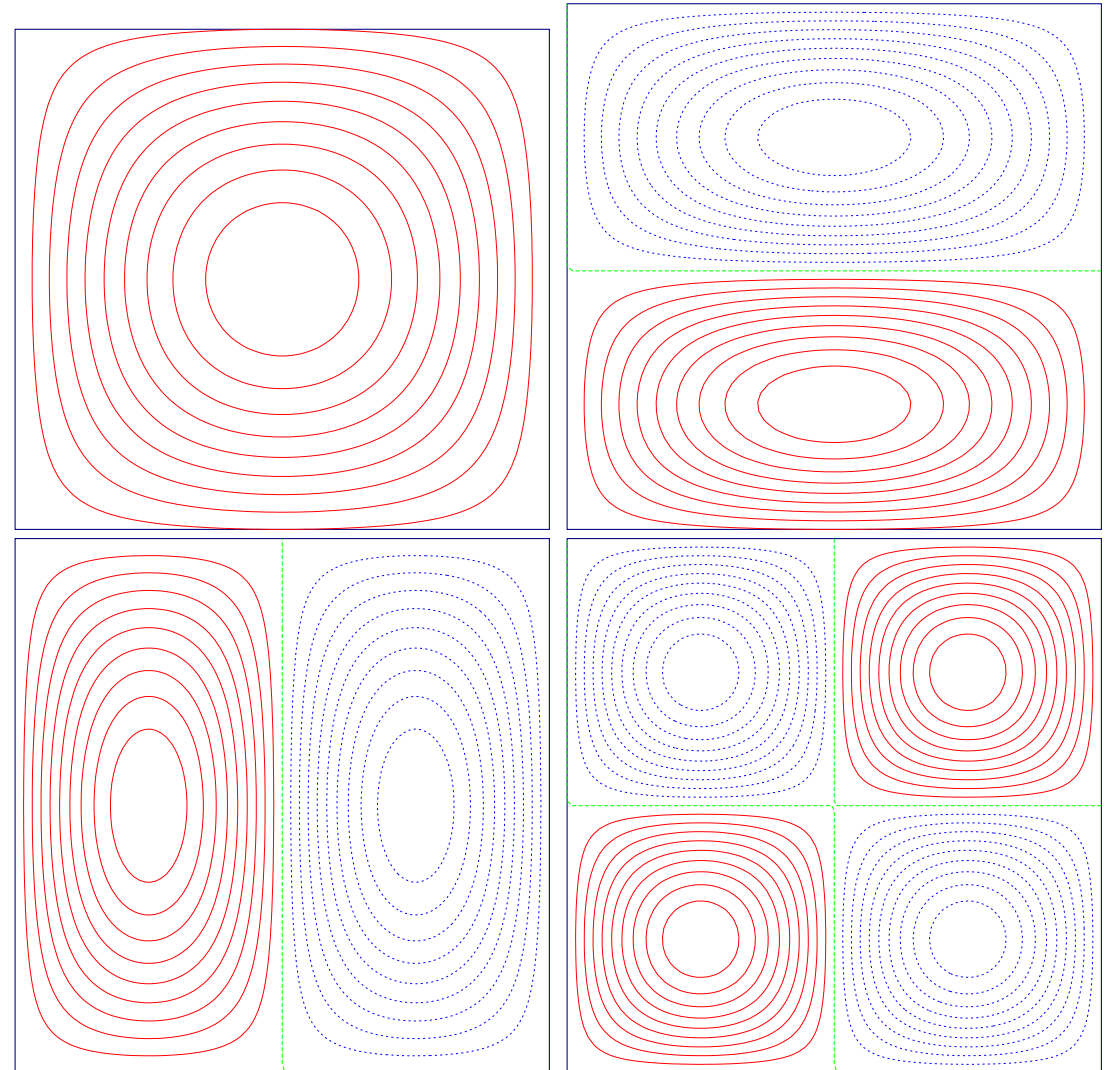
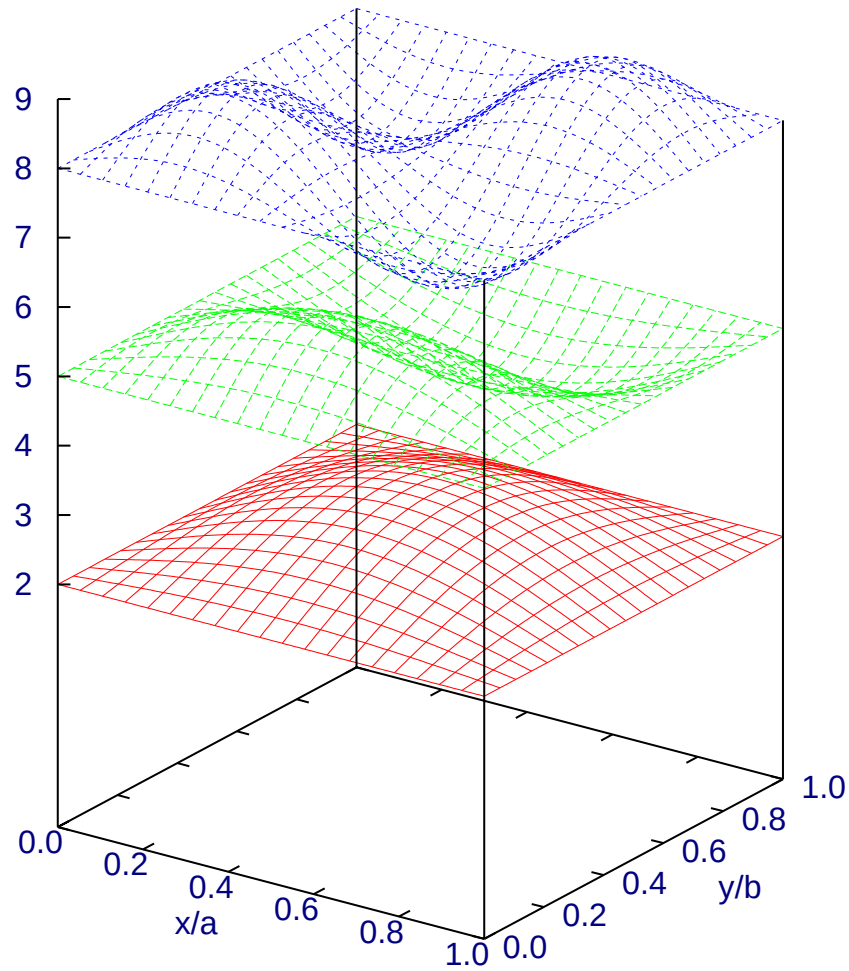
Degeneración de los estados de la partícula en una caja 3D cúbica

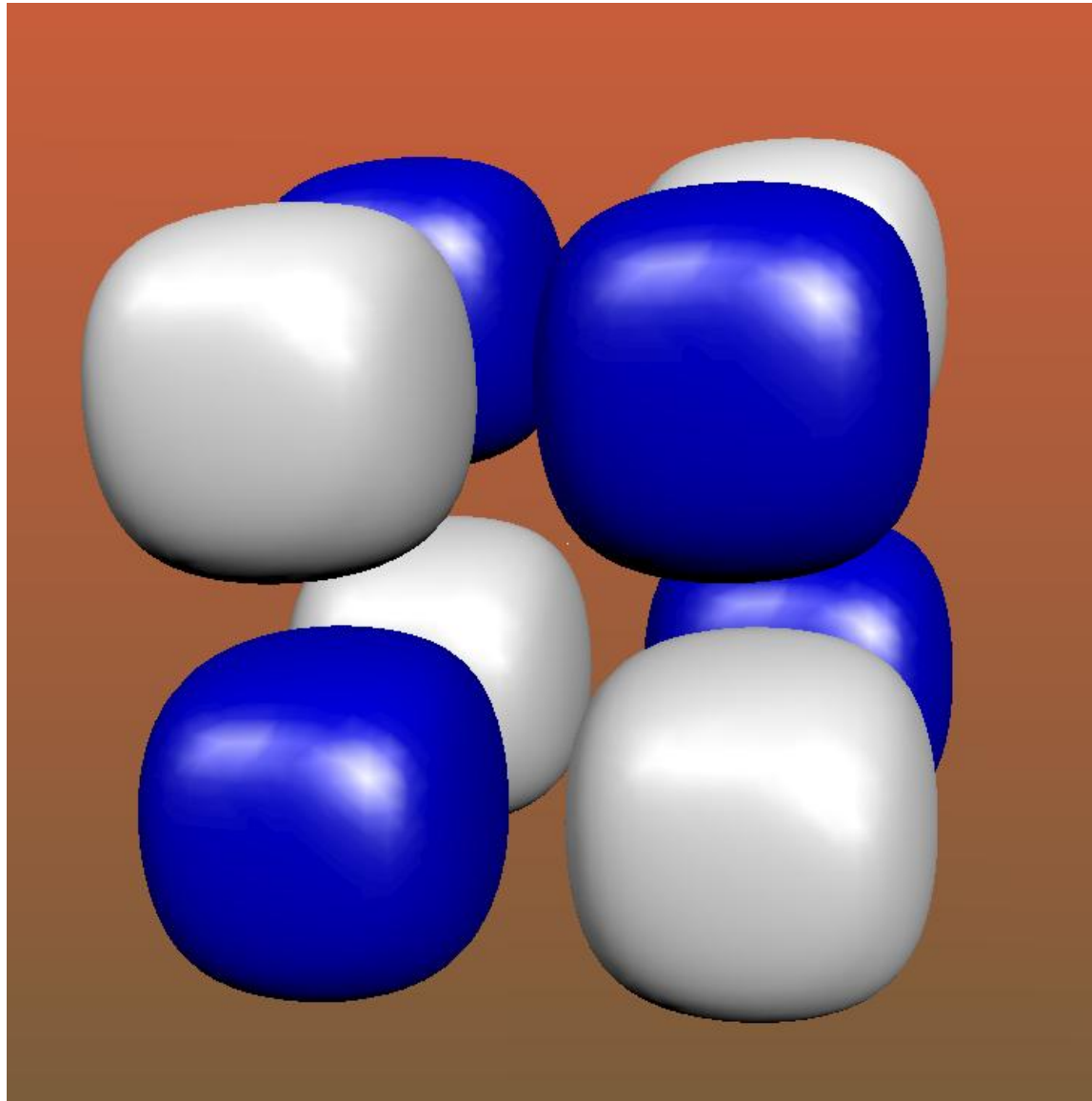
$g(N)$: número de estados con $N = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$,

Suma de estados: $G(N) = \sum_{k=1}^N g(k)$.



Primeros estados de la partícula en una caja 2D



Estado $|2, 2, 2\rangle$ de la partícula en una caja 3D

La partícula libre (3D): Una partícula de masa m se mueve en el espacio 3D sometida a un potencial nulo, $V(\vec{r}) = 0$. El problema es inmediatamente separable en un movimiento independiente para cada coordenada cartesiana:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x, y, z) = E\psi \Rightarrow \psi(x, y, z) = A\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z); \quad E = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z; \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_x(x) = -\frac{2m\epsilon_x}{\hbar^2}\psi_x = -k_x^2\psi_x \Rightarrow \psi_x(x) = e^{ik_x x}; \quad \epsilon_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}; \quad k_x \in (-\infty, \infty); \dots \quad (23)$$

$$\psi(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}; \quad 2mE = \hbar^2 k^2. \quad (24)$$

$\vec{k}$ es llamado el **vector de ondas** de la partícula, y su módulo está relacionado con la longitud de onda: $k = 2\pi/\lambda$. La función de onda completa es una **onda plana**: $\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$. El cociente $v = \omega/k = \lambda\nu$ proporciona la **velocidad de fase** de la onda.

Una onda plana tiene una densidad uniforme en todo el espacio, $\Psi^*\Psi = |A|^2 = \text{const.}$, de modo que no es directamente normalizable en $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$. Ésto es consecuencia inmediata de que la onda plana sea una función propia del operador momento: $\hat{p}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \hbar\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Como la indeterminación en $\vec{p}$ es nula, la indeterminación en $\vec{r}$ debe ser arbitrariamente grande.

Dos o más ondas planas se pueden combinar para producir una función normalizable. También se puede normalizar la onda si limitamos su extensión a un recinto de tamaño finito, o si imponemos una condición de periodicidad traslacional.

Oscilador armónico (1D):

Sea una partícula de masa m que se mueve sometida a un potencial $V(x) = 1/2 kx^2$, donde k es la **constante recuperadora elástica o constante de fuerza**.

La solución al problema clásico equivalente es un **movimiento armónico simple**, para el que

$$\text{elongación: } x(t) = A \sin(\omega t + \theta), \quad \text{energía: } E = \frac{1}{2} k A^2, \quad (25)$$

donde $\omega = \sqrt{k/m}$ es la **velocidad angular**, A la **amplitud** tal que $|x| \leq A$, y θ representa un **ángulo de fase**.

El problema cuántico es conservativo, de modo que los estados estacionarios serán funciones propias del operador de Hamilton:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} - \frac{mk}{\hbar^2} x^2 \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0, \quad (26)$$

donde $x \in (-\infty, \infty)$. Podemos simplificar la ecuación de Schrödinger definiendo

$$\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} = \frac{m\omega}{\hbar}, \quad \xi = \sqrt{\beta} x \Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} = \beta \frac{d^2}{d\xi^2}, \quad \xi \in (-\infty, \infty), \quad (27)$$

con lo que la ecuación de Schrödinger se convierte en la ecuación diferencial de Hermite-Gauss:

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \left\{ \frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right\} \psi = 0 \quad (28)$$

La función de onda debe de cumplir las condiciones de contorno del problema:

1. cuando $\xi \rightarrow \pm\infty$ el término $\{\alpha/\beta - \xi^2\} \rightarrow -\xi^2$, con lo que la ecuación de Hermite-Gauss tiende a ser $\psi'' - \xi^2\psi = 0$, de donde se deduce una solución de la forma $\psi \propto e^{\pm\xi^2/2}$;
2. la función debe de estar acotada y ser normalizable, lo que excluye $e^{+\xi^2/2}$;
3. $\psi(\xi)$ debe ser continua y derivable.

Esto conduce a buscar una solución de la forma

$$\psi(\xi) = NH(\xi)e^{-\xi^2/2}, \quad (29)$$

donde N es una constante de normalización y $H(\xi)$ un polinomio, que habrá de ser necesariamente de grado finito para asegurar que $\psi(\xi)$ sea acotada en $\xi \rightarrow \pm\infty$ y normalizable. Pero:

$$\psi' = N(H' - \xi H)e^{-\xi^2/2}, \quad \text{y} \quad \psi'' = N\{H'' - 2\xi H' + (\xi^2 - 1)H\}e^{-\xi^2/2}, \quad (30)$$

que podemos sustituir en la ec. 28 para obtener la ecuación diferencial de Hermite:

$$H'' - 2\xi H' + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)H = 0. \quad (31)$$

Las soluciones a esta ecuación diferencial son los **polinomios de Hermite**, y las funciones $\psi(\xi)$ se denominan **funciones de Hermite-Gauss**.

Una expresión explícita del polinomio de Hermite da lugar a:

$$H(\xi) = \sum_{i=0} a_i \xi^i, \quad (32)$$

$$H'(\xi) = \sum_{i=1} a_i i \xi^{i-1} = \sum_{i=0} a_i i \xi^{i-1} \quad (\text{el término con } i = 0 \text{ es nulo}), \quad (33)$$

$$H''(\xi) = \sum_{i=2} a_i i(i-1) \xi^{i-2} = \left\{ \begin{array}{c} \text{usando:} \\ j = i - 2 \end{array} \right\} = \sum_{j=0} (j+1)(j+2) a_{j+2} \xi^j, \quad (34)$$

donde hemos de tener en cuenta que el nombre que demos al índice del sumatorio es arbitrario y sólo es importante tener en cuenta sus límites. Sustituyendo en la ecuación de Hermite:

$$\sum_{k=0} \left\{ (k+1)(k+2) a_{k+2} - 2k a_k + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) a_k \right\} \xi^k = 0. \quad (35)$$

Puesto que esta ecuación debe cumplirse para cualquier valor de ξ , cada uno de los términos que multiplica a ξ^k debe ser nulo. De aquí deducimos la relación siguiente entre los coeficientes del polinomio de Hermite

$$a_{k+2} = \frac{2k - (\alpha/\beta - 1)}{(k+1)(k+2)} a_k. \quad (36)$$

Como ya hemos discutido, $H(\xi)$ debe ser de grado finito para asegurar que la gaussiana domina el comportamiento cuando $\xi \rightarrow \pm\infty$ y la función de Hermite-Gauss tiende asintóticamente a cero en

ese caso. Supongamos que v es el grado máximo de un polinomio. Eso quiere decir que $a_v \neq 0$, mientras que $a_{v+1} = a_{v+2} = 0$. Dada la relación de recurrencia entre coeficientes, $a_{v+1} = 0$ significa que todos los coeficientes de diferente paridad que a_v serán nulos. Además,

$$a_{v+2} = 0 = \frac{2v - (\alpha/\beta - 1)}{(v+1)(v+2)} a_v \Rightarrow \frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2v \Rightarrow \boxed{E = (v + 1/2)\hbar\omega = (v + 1/2)h\nu}, \quad (37)$$

donde $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{k/m}$ es la frecuencia clásica del oscilador armónico. Se deduce, por lo tanto, que

1. la energía del oscilador armónico esta cuantizada con arreglo a un **número cuántico de vibración** $v = 0, 1, 2, \dots$, que no es sino el grado máximo del polinomio de Hermite.
2. el estado fundamental, $v = 0$, posee una **energía de punto cero** que es mayor que cero.
3. los niveles del oscilador se hallan equiespaciados, siendo $h\nu$ la diferencia de energía entre los niveles v y $v \pm 1$.

Volviendo a los polinomios de Hermite, se elige $a_v = 2^v$ como coeficiente de mayor grado de un polinomio, de modo que todos los coeficientes son números enteros. La relación de recurrencia nos permite obtener la siguiente expresión explícita para un polinomio arbitrario:

$$H_v(\xi) = \sum_{k=0}^{\text{ent}(v/2)} (-1)^k \frac{v!}{k!(v-2k)!} (2\xi)^{v-2k}, \quad (38)$$

donde $[x] = \text{ent } x$ representa la parte entera de x .

Forma explícita de los primeros polinomios de Hermite:

$$H_0(\xi) = 1, \quad (39)$$

$$H_1(\xi) = 2\xi, \quad (40)$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad (41)$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, \quad (42)$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12, \quad (43)$$

$$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 169\xi^3 + 120\xi, \quad (44)$$

$$H_6(\xi) = 64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120, \quad (45)$$

$$H_7(\xi) = 128\xi^7 - 1344\xi^5 + 3360\xi^3 - 1680\xi, \quad (46)$$

$$H_8(\xi) = 256\xi^8 - 3584\xi^6 + 13440\xi^4 - 13440\xi^2 + 1680, \quad (47)$$

$$H_9(\xi) = 512\xi^9 - 9216\xi^7 + 48384\xi^5 - 80640\xi^3 + 30240\xi, \quad (48)$$

$$H_{10}(\xi) = 1024\xi^{10} - 23040\xi^8 + 161280\xi^6 - 403200\xi^4 + 302400\xi^2 - 30240, \quad (49)$$

$$H_{11}(\xi) = 2048\xi^{11} - 56320\xi^9 + 506880\xi^7 - 1774080\xi^5 + 2217600\xi^3 - 665280\xi, \quad (50)$$

$$H_{12}(\xi) = 4096\xi^{12} - 135168\xi^{10} + 1520640\xi^8 - 7096320\xi^6 + 13305600\xi^4 - 7983360\xi^2 + 665280. \quad (51)$$

Expresiones útiles de los polinomios de Hermite:

$$H'_v = 2vH_{v-1}; \quad \text{relación de recurrencia: } \xi H_v = vH_{v-1} + \frac{1}{2}H_{v+1}; \quad (52)$$

$$\text{fórmula de Rodrigues: } H_v(\xi) = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v e^{-\xi^2}}{d\xi^v}. \quad (53)$$

Veamos cómo normalizar la función de onda haciendo uso de la expresiones anteriores:

$$\begin{aligned} \langle v|v \rangle = 1 &= |N_v|^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_v H_v e^{-\xi^2} dx = \frac{|N_v|^2}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} H_v H_v e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \frac{|N_v|^2}{\sqrt{\beta}} (-1)^v \int_{-\infty}^{\infty} H_v \frac{d^v e^{-\xi^2}}{d\xi^v} d\xi = \left\{ \begin{array}{l} U = H_v; dU = H'_v d\xi = 2vH_{v-1} d\xi; \\ dV = (-1)^v \frac{d^v e^{-\xi^2}}{d\xi^v} d\xi; \\ V = (-1)^v \frac{d^{v-1} e^{-\xi^2}}{d\xi^{v-1}} = -e^{-\xi^2} H_{v-1}; \\ [UV]_{-\infty}^{\infty} = 0 \end{array} \right\} \\ &= \frac{2v|N_v|^2}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v-1} H_{v-1} e^{-\xi^2} d\xi = 2v|N_v|^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_{v-1} H_{v-1} e^{-\xi^2} dx \\ &= 2v \frac{|N_v|^2}{|N_{v-1}|^2} \langle v-1|v-1 \rangle, \end{aligned} \quad (54)$$

y, aceptando que $|v - 1\rangle$ también debe estar normalizada obtenemos

$$|N_v|^2 = \frac{|N_{v-1}|^2}{2v} = \frac{|N_{v-2}|^2}{4v(v-1)} = \dots = \frac{|N_0|^2}{2^v v!}. \quad (55)$$

Pero

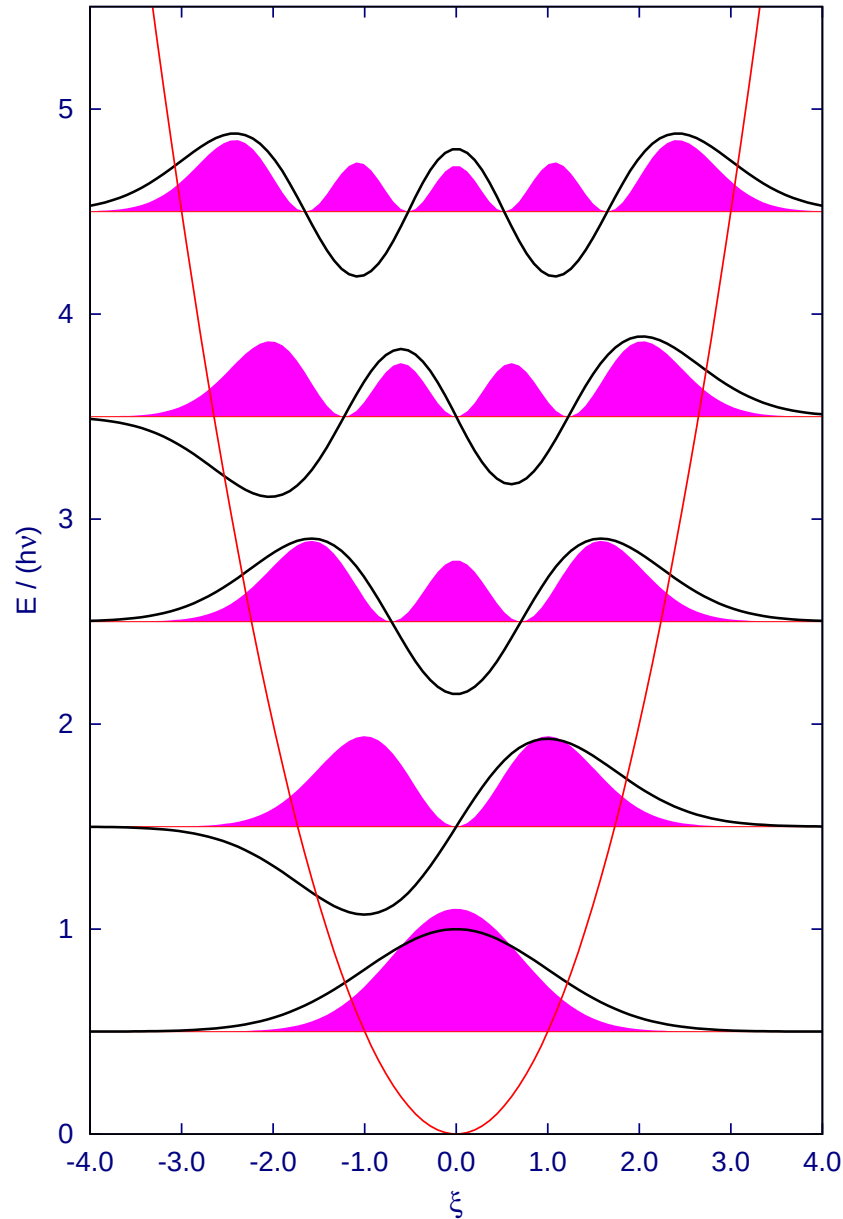
$$\langle 0|0\rangle = 1 = |N_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = |N_0|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \Rightarrow \boxed{N_v = \frac{(\beta/\pi)^{1/4}}{\sqrt{2^v v!}}}. \quad (56)$$

De manera similar podemos probar que dos funciones del oscilador armónico que difieran en su número cuántico vibracional son ortogonales: $\langle v|v'\rangle = \delta_{v,v'}$.

Las relaciones de recurrencia entre polinomios de Hermite o entre constantes de normalización proporcionan la siguiente relación entre las funciones de onda:

$$x\psi_v = \sqrt{\frac{v}{2\beta}}\psi_{v-1} + \sqrt{\frac{v+1}{2\beta}}\psi_{v+1} \quad \Longleftrightarrow \quad \xi\psi_v(\xi) = \sqrt{\frac{v}{2}}\psi_{v-1}(\xi) + \sqrt{\frac{v+1}{2}}\psi_{v+1}(\xi). \quad (57)$$

Con ayuda de esta relación es sencillo calcular el dipolo de transición, $\langle v|q\hat{x}|v'\rangle$, y probar que sólo las transiciones con $\Delta v = \pm 1$ están permitidas en este caso.



Estados del oscilador armónico 1D

- Niveles y estados están determinados por el número cuántico vibracional v . No existe degeneración.
- Hay una colección discreta, aunque infinita, de estados.
- Al aumentar v se van sucediendo alternativamente funciones $\psi_v(\xi)$ simétricas y antisimétricas respecto de $\xi = 0$. La simetría o paridad de la función coincide con la paridad de v .
- $\psi_v(\xi)$ tiene tantos nodos como indique v .
- **Efecto túnel:** Según la mecánica clásica la elongación debería estar restringida a $|x| \leq A = \sqrt{2E/k}$. La solución cuántica indica, en cambio, que hay una probabilidad mayor que cero de hallar la partícula fuera de esa región.
- Las funciones del oscilador forman un conjunto completo ortonormal: $\langle v | v' \rangle = \delta_{v,v'}$.

El momento angular de una partícula:

El momento angular de una partícula en mecánica clásica viene dado por el producto vectorial del vector de posición por el vector momento, es decir

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \underbrace{\vec{i}(yp_z - zp_y)}_{l_x} + \underbrace{\vec{j}(zp_x - xp_z)}_{l_y} + \underbrace{\vec{k}(xp_y - yp_x)}_{l_z}. \quad (58)$$

donde hemos tenido precaución de mantener siempre el orden relativo de las componentes de posición antes de las componentes de momento. La expresión clásica de las componentes se puede convertir así de inmediato en el correspondiente operador cuántico:

$$\hat{l}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (59)$$

$$\hat{l}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (60)$$

$$\hat{l}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (61)$$

y $\hat{l}^2 = \hat{\vec{l}} \cdot \hat{\vec{l}} = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$. La definición de las componentes cartesianas es simétrica frente a la permutación cíclica $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x \rightarrow \dots$.

Los operadores que representan componentes cartesianas del momento angular no conmutan entre sí. Así, por ejemplo, dada una función $f(x, y, z)$ genérica:

$$\begin{aligned}
 [\hat{l}_x, \hat{l}_y]f &= (\hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x)f = -i\hbar \hat{l}_x \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right) + i\hbar \hat{l}_y \left(y \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial y} \right) \\
 &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right) \\
 &\quad + \hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x \frac{\partial f}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right) \\
 &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y} \right) = i\hbar \hat{l}_z f,
 \end{aligned} \tag{62}$$

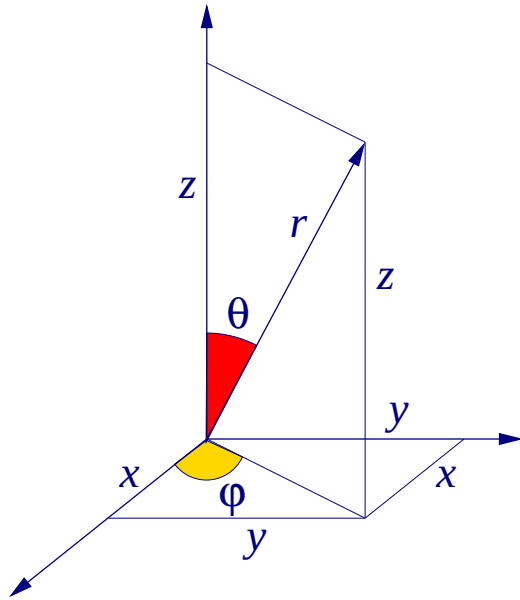
Hemos usado el teorema de Bonnet, $(\partial^2 f / \partial \alpha \partial \beta) = (\partial^2 f / \partial \beta \partial \alpha)$, aceptando la continuidad de f y sus derivadas. Los restantes conmutadores se obtienen empleando la permutación cíclica de x, y, z :

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y. \tag{63}$$

En cambio, $\hat{l}^2$ conmuta con todas y cada una de las componentes cartesianas:

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_x] = [\hat{l}^2, \hat{l}_y] = [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = \hat{0}. \tag{64}$$

En conclusion, $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$ forman un conjunto de operadores compatibles. Las restantes componentes del momento angular no lo son, de modo que en mecánica cuántica **no es posible conocer el vector momento angular de una partícula**.



$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad (65)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad (66)$$

$$z = r \cos \theta, \quad (67)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad (68)$$

$$\cos \theta = \frac{z}{r}, \quad (69)$$

$$\tan \varphi = \frac{y}{x}. \quad (70)$$

El tratamiento del momento angular se facilita empleando **coordenadas esféricas polares**. Las derivadas parciales se convierten con ayuda de la regla de la cadena:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{\partial r}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \text{donde } \xi = x, y, z. \quad (71)$$

Pero

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}, \quad (72)$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}, \quad (73)$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0. \quad (74)$$

de donde

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (75)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (76)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (77)$$

Podemos así obtener la expresión de los operadores de momento angular en coordenadas polares:

$$\hat{l}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad \hat{l}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (78)$$

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \hat{l}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (79)$$

Como consecuencia de nuestra elección de coordenadas polares, $\hat{l}_z$ es el momento conjugado de φ .

Para completar la transformación de coordenadas necesitamos conocer los rangos de las variables y el elemento de volumen diferencial:

$$-\infty < x, y, z < +\infty \quad \Leftrightarrow \quad 0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad (80)$$

$$\begin{aligned} dx dy dz &= \left| \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \varphi)} \right| dr d\theta d\varphi = \begin{vmatrix} \partial x / \partial r & \partial x / \partial \theta & \partial x / \partial \varphi \\ \partial y / \partial r & \partial y / \partial \theta & \partial y / \partial \varphi \\ \partial z / \partial r & \partial z / \partial \theta & \partial z / \partial \varphi \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \varphi & r \cos \theta \cos \varphi & -r \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & r \cos \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} = \dots = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \end{aligned} \quad (81)$$

Dado que $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$ conmutan, existe un conjunto completo de funciones que son propias de ambos.

Sean $Y(\theta, \varphi)$ estas funciones:

$$\hat{l}_z Y(\theta, \varphi) = bY(\theta, \varphi), \quad \hat{l}^2 Y(\theta, \varphi) = cY(\theta, \varphi), \quad (82)$$

donde b y c son los valores propios. La ecuación de $\hat{l}_z$ es particularmente simple y, dado que $\hat{l}_z$ sólo afecta a la variable φ pero no a θ , podemos hacer una separación de variables y escribir $Y(\theta, \varphi) = S(\theta)T(\varphi)$:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y = bY \quad \xrightarrow{Y=ST} \quad \frac{dT(\varphi)}{d\varphi} = \frac{ib}{\hbar} T(\varphi) \quad \Rightarrow \quad T(\varphi) = Ae^{ib\varphi/\hbar}, \quad (83)$$

donde A es una constante de normalización. Dado que $\varphi + 2\pi = \varphi$ debe cumplirse:

$$T(\varphi + 2\pi) = T(\varphi) \quad \Rightarrow \quad e^{ib2\pi/\hbar} = 1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{b = m\hbar, \text{ con } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots} \quad (84)$$

y m recibe el nombre de **número cuántico azimutal**. Tras normalizar la función obtenemos

$$\langle T|T \rangle = 1 = |A|^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = 2\pi |A|^2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{T_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}.} \quad (85)$$

Nos queda por resolver la ecuación de valores propios de $\hat{l}^2$:

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) S(\theta)T(\varphi) = cS(\theta)T(\varphi). \quad (86)$$

Sustituyendo la forma de $T(\varphi)$ obtenemos:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} S = -\frac{c}{\hbar^2} S, \quad (87)$$

que se simplifica mediante el cambio de variables

$$w = \cos \theta, \quad S(\theta) \equiv G(w), \quad \theta \in [0, \pi], \quad w \in [-1, 1], \quad \cot \theta = \frac{\cos \theta}{\sin \theta} = \frac{w}{\sqrt{1-w^2}},$$

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\theta} &= \frac{dG}{dw} \frac{dw}{d\theta} = -\sin \theta \frac{dG}{dw} = -\sqrt{1-w^2} \frac{dG}{dw}, \\ \frac{d^2 S}{d\theta^2} &= \frac{d}{dw} \left(\frac{dS}{d\theta} \right) \frac{dw}{d\theta} = \dots = (1-w^2) \frac{d^2 G}{dw^2} - w \frac{dG}{dw}. \end{aligned}$$

La ecuación diferencial se transforma así en

$$(1-w^2) \frac{d^2 G}{dw^2} - 2w \frac{dG}{dw} + \left\{ \frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right\} G(w) = 0. \quad (88)$$

Elegimos como función de prueba

$$G(w) = (1-w^2)^{|m|/2} H(w), \quad (89)$$

donde $H(w)$ es un polinomio. Sustituyendo en la ecuación diferencial obtenemos

$$(1-w^2)H'' - 2(|m|+1)wH' + \left\{ \frac{c}{\hbar^2} - |m|(|m|+1) \right\} H = 0. \quad (90)$$

Para continuar escribamos $H(w)$ en forma explícita:

$$H(w) = \sum_{j=0} a_j w^j, \quad H'(w) = \sum_{j=1} a_j j w^{j-1} = \sum_{j=0} a_j j w^{j-1},$$

$$H''(w) = \sum_{k=2} a_k k(k-1) w^{k-2} = \{j = k-2\} = \sum_{j=0} a_{j+2} (j+2)(j+1) w^j,$$

y sustituyendo en la ecuación diferencial

$$\sum_{j=0} \left\{ (j+1)(j+2)a_{j+2} + \left[-j^2 - j - 2j|m| + \frac{c}{\hbar^2} - |m|^2 - |m| \right] a_j \right\} w^j = 0. \quad (91)$$

Pero esta ecuación debe de ser nula no importa cual sea el valor de w . Por lo tanto, cada coeficiente entre llaves debe anularse. De aquí sale la relación de recurrencia

$$a_{j+2} = \frac{(j+|m|)(j+|m|+1) - c/\hbar^2}{(j+1)(j+2)} a_j. \quad (92)$$

Ahora bien, el polinomio $H(w)$ no puede ser de grado infinito si queremos que $S(\theta)$ se pueda normalizar. Supongamos que κ es el grado máximo del polinomio, de modo que $a_\kappa \neq 0$, $a_{\kappa+1} = a_{\kappa+2} = \dots = 0$. De la relación de recurrencia

$$a_{\kappa+2} = 0 = \frac{(\kappa+|m|)(\kappa+|m|+1) - c/\hbar^2}{(\kappa+1)(\kappa+2)} a_\kappa \Rightarrow c = (\kappa+|m|)(\kappa+|m|+1)\hbar^2, \quad (93)$$

donde $\kappa = 0, 1, 2, \dots$ y también $|m| = 0, 1, 2, \dots$. Esto nos lleva a definir el **número cuántico**

angular, $l = \kappa + |m|$ de modo que $l = 0, 1, 2, \dots$, además entre l y m existe la relación $l \geq |m|$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$), y el valor propio de $\hat{l}^2$ es $c = l(l+1)\hbar^2$. La relación de recurrencia permite determinar todos los coeficientes a_j del polinomio excepto uno que podemos obtener haciendo que $S(\theta)$ esté normalizada. El resultado final es

$$S_{l,m}(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad (94)$$

donde $P_l^{|m|}(w)$ es una **función asociada de Legendre**, que se puede obtener directamente empleando la siguiente fórmula de Rodrigues:

$$P_l^{|m|}(w) = \frac{1}{2^l l!} (1-w^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dw^{l+|m|}} (w^2-1)^l, \quad \text{para } l = 0, 1, 2, \dots \text{ y } w \in [-1, 1]. \quad (95)$$

Las funciones de Legendre están relacionadas con los **polinomios de Legendre**, definidos por:

$$P_l(w) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dw^l} (w^2-1)^l, \quad \text{donde } l = 0, 1, 2, \dots \text{ y } w \in [-1, 1]. \quad (96)$$

La relación entre polinomios y funciones asociadas es

$$P_l^{|m|}(w) = (1-w^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}} P_l(w), \quad \text{y} \quad P_l^0(w) = P_l(w). \quad (97)$$

Algunos autores incluyen un signo de fase adicional, $(-1)^m$, en las funciones asociadas de Legendre, que nosotros hemos omitido.

Polinomios de Legendre:

$$\begin{aligned}
P_0(w) &= 1; & P_1(w) &= w; & P_2(w) &= \frac{1}{2}(3w^2 - 1); & P_3(w) &= \frac{1}{2}(5w^3 - 3w); \\
P_4(w) &= \frac{1}{8}(35w^4 - 30w^2 + 3); & P_5(w) &= \frac{1}{8}(63w^5 - 70w^3 + 15w); \dots
\end{aligned} \tag{98}$$

Funciones asociadas de Legendre:

$$\begin{aligned}
P_0^0(w) &= 1; \\
P_1^0(w) &= w; & P_1^1(w) &= \sqrt{1-w^2}; \\
P_2^0(w) &= \frac{1}{2}(3w^2 - 1); & P_2^1(w) &= 3w\sqrt{1-w^2}; & P_2^2(w) &= 3(1-w^2); \\
P_3^0(w) &= \frac{1}{2}w(5w^2 - 3); & P_3^1(w) &= \frac{3}{2}(5w^2 - 1)\sqrt{1-w^2}; & P_3^2(w) &= 15w(1-w^2); \\
& & P_3^3(w) &= 15(1-w^2)^{3/2}; & & \dots
\end{aligned} \tag{99}$$

Funciones $S_{l,m}(\theta)$:

$$\begin{aligned}
S_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}; \\
S_{10} &= \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta; & S_{1\pm 1} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta; \\
S_{20} &= \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1); & S_{2\pm 1} &= \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta; & S_{2\pm 2} &= \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta;
\end{aligned} \tag{100}$$

Armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\begin{aligned}
Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}; \\
Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; & Y_{1\pm 1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}; \\
Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1); & Y_{2\pm 1} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}; \\
& & Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}; \\
Y_{30} &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta); & Y_{3\pm 1} &= \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}; \\
& & Y_{3\pm 2} &= \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm i2\varphi}; \\
& & Y_{3\pm 3} &= \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm i3\varphi}.
\end{aligned} \tag{101}$$

Se trata de funciones que toman un valor complejo para cada θ y φ . Se puede representar su modulo $|Y_{lm}|$ en forma de la superficie formada por los puntos $(r = |Y_{lm}|, \theta, \varphi)$. También se pueden representar, de manera similar, las partes real e imaginaria como sendas superficies. Lo más habitual, sin embargo, es combinar las funciones $Y_{l,m}$ y $Y_{l,-m}$ para producir sendas funciones reales:

$$S_{l,0} = Y_{l,0}, \quad S_{l,|m|} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{l,m} + Y_{l,-m}), \quad y \quad S_{l,-|m|} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{l,m} - Y_{l,-m}). \tag{102}$$

Es costumbre utilizar las letras $\{s, p, d, f, g, \dots\}$ para designar las funciones con $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Podemos ver que

$$\begin{aligned} S_{1,+1} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, & S_{1,-1} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}, \\ S_{1,0} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \end{aligned} \quad (103)$$

de modo que estas funciones reciben el nombre de p_x , p_y , y p_z , respectivamente. De modo similar, $S_{2,0}$, $S_{2,\pm 1}$, y $S_{2,\pm 2}$ dan lugar a las funciones llamadas d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, y d_{xy} , respectivamente. Estos armónicos reales son los que producen las ilustraciones más habituales de los libros de texto.

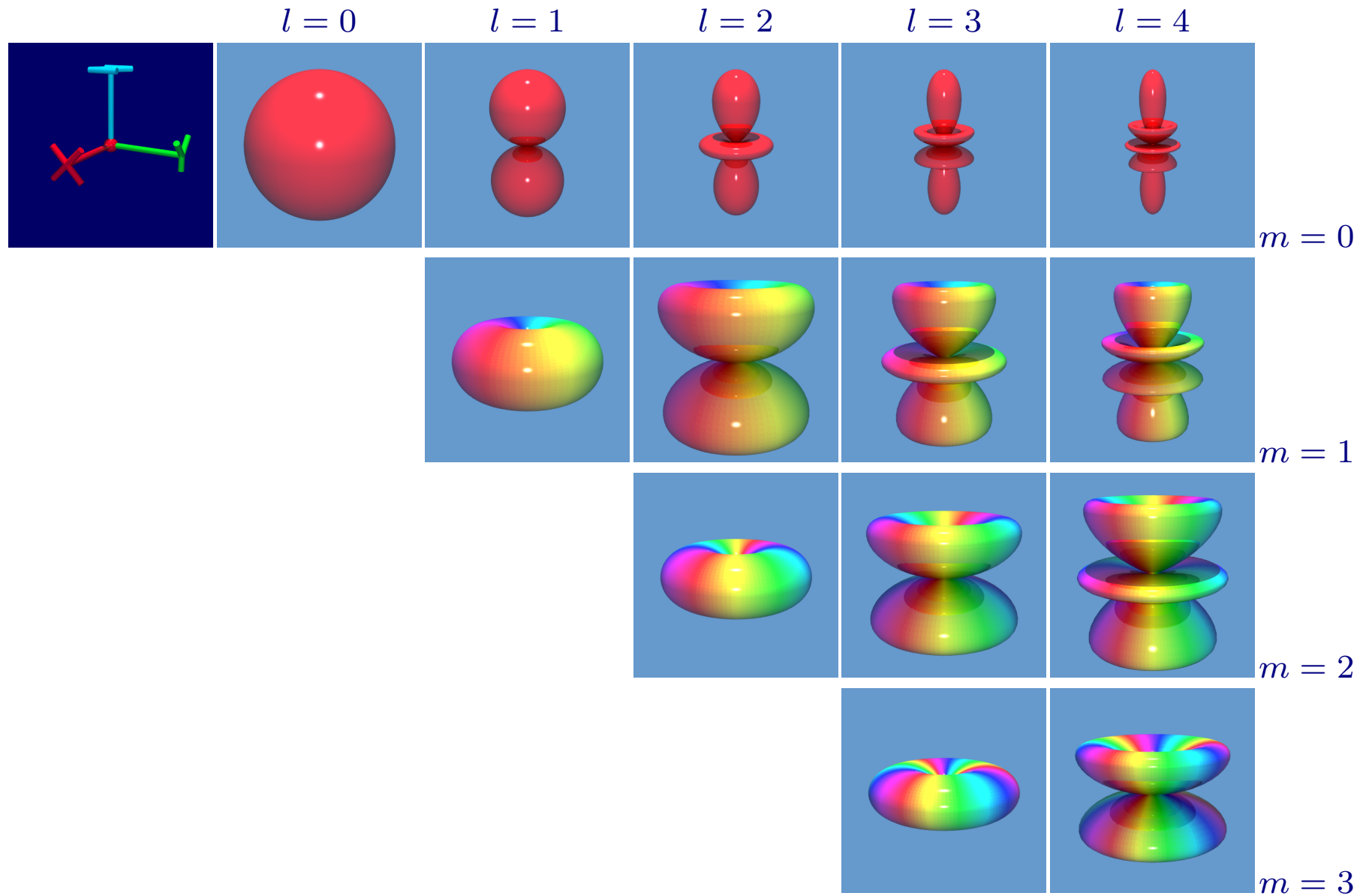
Los armónicos esféricos forman un conjunto ortonormal: $\langle Y_{l,m} | Y_{l',m'} \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$. También son un conjunto completo, de modo que cualquier función real $f(\theta, \varphi)$ se puede representar en serie armónica:

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (104)$$

donde los coeficientes $A_{l,m}$ se pueden obtener como

$$A_{l,m} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \varphi) Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (105)$$

Módulo de los armónicos esféricos $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|$ coloreados por la fase compleja:



$m = -3$
 $m = -2$
 $m = -1$
 $m = 0$
 $m = 1$
 $m = 2$
 $m = 3$

Problemas de campo central:

Se denominan así todos los problemas en los que el potencial depende tan sólo de la coordenada radial: $\hat{V} = V(r)$. En coordenadas polares, ∇^2 toma la forma:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \dots = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{l}^2}{r^2 \hbar^2} = \nabla_r^2 - \frac{\hat{l}^2}{r^2 \hbar^2}. \quad (106)$$

La ecuación de Schrödinger queda:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \Rightarrow \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \right\} \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (107)$$

Las coordenadas angulares aparecen sólo en el operador $\hat{l}^2$. En consecuencia, la función de onda es separable en una componente puramente radial y una función de las coordenadas angulares: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$. Además, $\hat{H}$ conmuta con $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$, de manera que existe un conjunto completo de funciones propias de los tres operadores: podemos elegir un armónico esférico, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, como función angular. La ecuación radial es:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right\} R(r) = ER(r). \quad (108)$$

La ecuación se simplifica tras definir

$$R(r) = \frac{P(r)}{r} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{P(r)}{r} = \dots = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 P}{\partial r^2}, \quad (109)$$

lo que transforma la ecuación radial en

$$\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - V(r) \right\} P(r) = 0. \quad (110)$$

Ejemplo de problemas de campo central:

- ① Una partícula que se mueve libremente en un casquete esférico. El potencial sería $V(r) = 0$ si $x \in [x_0, x_1]$, y $V(r) \rightarrow \infty$ en otro caso.
- ② Un oscilador armónico 3D isotrópico, para el que $V(r) = 1/2kr^2 = 1/2k(x^2 + y^2 + z^2)$.
- ③ Como veremos en la lección siguiente, el movimiento relativo de dos partículas se puede reducir a un problema de campo central.

Ejercicios

1. La función de onda de una partícula libre que se mueve en una dimensión con energía constante es $\Psi_k(x, t) = \psi_k(x)e^{-i\omega t} = Ae^{ikx}e^{-i\omega t}$, donde $\omega = E/\hbar$ y $k \in \mathbb{R}$.
 - (a) Dibuja las partes real e imaginaria de la onda $\psi_k(x)$.
 - (b) ¿Cuál es la forma funcional de $|\Psi_k|^2$ o $|\psi_k|^2$?
 - (c) La longitud de onda λ se define como la distancia mínima tal que $\psi_k(x + \lambda) = \psi_k(x)$. Encuentra la relación entre k y λ .
 - (d) Demuestra que la onda $\psi_k(x)$ es función propia de $\hat{p}_x$ y de $\hat{H}$. Encuentra los valores propios de ambos operadores.
 - (e) Comprueba que $\psi_k(x)$ y $\psi_{-k}(x)$ representan ondas de igual energía que viajan en sentidos opuestos.
 - (f) Normaliza $\psi_k(x) = |k\rangle$ integrando la densidad de probabilidad en el recinto arbitrario $0 \leq x \leq a$.
 - (g) Normaliza $\psi_k(x) = |k\rangle$ en el recinto $[-a/2 \leq x \leq a/2]$ y compáralo con el resultado del apartado anterior. Calcula a continuación la integral de solapamiento $\langle k|k'\rangle$ entre dos ondas planas normalizadas en este recinto.
 - (h) Comprueba que si en el apartado anterior imponemos la condición de contorno periódica $\psi_k(x + a) = \psi_k(x)$, el conjunto de ondas planas se convierte en un conjunto ortonormal.
2. Vamos a generalizar los resultados del ejercicio anterior al espacio 3D. El potencial en el problema de la partícula libre es $V(\vec{r}) = 0$ y las soluciones de la ecuación de Schrödinger son

las ondas planas $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = N e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r} \mp \omega t)}$, donde $\vec{r}$ es el vector de posición de la partícula, $\vec{k}$ su vector de ondas de módulo $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, y λ y $\omega = E/\hbar$ la longitud de onda y la frecuencia, respectivamente.

- (a) Determina la energía de una onda plana.
- (b) Comprueba que las ondas planas tienen momento lineal bien definido y calcula su valor.
- (c) Normaliza $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ integrando la densidad de probabilidad en un recinto ortoédrico arbitrario $[0 \leq x \leq a; 0 \leq y \leq b; 0 \leq z \leq c]$.
- (d) Sean $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$ los tres vectores que definen el ortoedro o celda del apartado anterior. Un punto cualquiera del espacio se puede escribir como $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$, donde (x, y, z) son las coordenadas del punto en el sistema definido por la celda. Dos puntos (x, y, z) y $(x + n_x, y + n_y, z + n_z)$, donde n_x, n_y, n_z son enteros cualesquiera, están desplazados entre sí un número entero de veces la celda elemental. La condición de periodicidad en este contexto consiste en exigir que la onda plana sea equivalente en todos los puntos determinados por esta relación. Encuentra el momento lineal y la energía de estas ondas periódicas.
- (e) Calcula el solapamiento entre dos ondas periódicas en la celda ortoédrica de vectores $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$.
- (f) El vector de ondas $\vec{k}$ determina la dirección de propagación de la onda. La longitud de onda λ es la mínima distancia tal que la onda es siempre idéntica en dos puntos cualesquiera relacionados por $\vec{r}$ y $\vec{r} + \lambda\vec{k}/k$. Encuentra la relación entre k y λ .

3. Los estados permitidos de una partícula de masa m encerrada en una caja 1D de lado a en la que el potencial es nulo y que está rodeada de un potencial infinito son $\psi_n(x) = \sqrt{2/a} \sin(n\pi x/a)$. Compara la probabilidad de que la partícula esté en el recinto $[0.45a \leq x \leq 0.55a]$ con la de que esté en el de igual longitud $[0.9a \leq x \leq a]$, para $n = 1$ y $n = 10$.
4. Una partícula macroscópica de masa 1 g se mueve con velocidad 1 cm/s en el interior de un recinto de longitud 1 cm. Suponiendo la validez del modelo de la partícula en la caja, determina el número cuántico n que corresponde a este estado de la partícula.
5. Para la partícula en una caja 1D, determina la probabilidad de encontrar la partícula en el recinto $x_0 - \delta \leq x \leq x_0 + \delta$, y examina el comportamiento de esta probabilidad cuando δ se hace arbitrariamente pequeña. Compara este resultado con el que proporciona la física clásica y verifica si se cumple el Principio de Correspondencia de Bohr.
6. Determina los valores de $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p_x \rangle$, $\langle p_x^2 \rangle$, Δx y Δp_x para el estado $\psi_n(x)$ de una partícula en la caja 1D, y utilízalos para verificar que se cumple el principio de incertidumbre de Heisenberg. Determina también los valores esperados de las energías cinética y potencial.
7. Para una partícula en una caja cúbica son degenerados todos los estados tales que $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ sea igual a un mismo valor N . Determina el número de estados degenerados que corresponden a $N : 1, 2, 3, \dots, 25$ y representa este número en una gráfica. Si $g(N)$ representa la degeneración para un N determinado, encuentra y representa también la función *suma de estados* definida por: $G(N) = \sum_{k=1}^N g(k)$. Con la ayuda de un sencillo programa es fácil extender este ejercicio hasta alcanzar $N = 1000$ ó $N = 10^4$.
8. Determina los valores promedio de las energías cinética y potencial para el estado fundamental

del oscilador armónico unidimensional. Comprueba que $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ en este caso.

9. La probabilidad de hallar un oscilador armónico clásico en un punto intermedio de su recorrido se puede considerar que es inversamente proporcional a la velocidad del oscilador en ese punto: $P_{clas}(x) \simeq 1/v(x)$. Partiendo de: $x(t) = A \sin(\omega t)$, y $E = \frac{1}{2}kA^2$, donde A es la amplitud, demuestra que $P_{clas}(x) = \pi^{-1}(2E/k - x^2)^{-1/2}$. Compara este comportamiento con las densidades de probabilidad mecanocuánticas y determina si se cumple el Principio de Correspondencia.
10. Considera un oscilador armónico isótropo 3D, cuyo potencial es $V(x, y, z) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$.
 - (a) Emplea la técnica de separación de variables para obtener sus funciones de estado y energías estacionarias a partir de las correspondientes al problema 1D.
 - (b) Escribe las funciones de onda y energías de todos los estados correspondientes a los tres primeros niveles de energía.
 - (c) Escribe el hamiltoniano en coordenadas esféricas, y comprueba que éste es un problema de campo central. Por tanto, se pueden encontrar funciones propias de $\hat{H}$, $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$ simultáneamente.
 - (d) Comprueba que las funciones del segundo apartado no son todas ellas propias de $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$. Explícalo.