

Momento Angular Orbital (\vec{L})

1

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1)$$

\vec{r} = vector posición de una partícula

\vec{p} = momento lineal de una partícula

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (2)$$

$$\begin{cases} L_x = y p_z - z p_y & (3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_y = z p_x - x p_z & (4) \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_z = x p_y - y p_x & (5) \end{cases}$$

Asignar: $p_x \leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$; $p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$; $p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ (6)

Usando (6) en (3), (4) y (5), se tienen los operadores asociados a L_x , L_y y L_z :

$$\begin{cases} L_{x,op} = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) & (7) \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_{y,op} = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) & (8) \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_{z,op} = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) & (9) \end{cases}$$

Apéndice I (Eisberg - Resnick) \Rightarrow En coordenadas esféricas

$$\begin{cases} L_{x,op} = i\hbar \left(\text{Sen } \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \text{ Cos } \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) & (10) \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_{y,op} = i\hbar \left(-\text{Cos } \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \text{ Sen } \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) & (11) \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_{z,op} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} & (12) \end{cases}$$

De (3), (4) y (5):

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (13)$$

El operador asociado es

$$L_{op}^2 = L_{x,op}^2 + L_{y,op}^2 + L_{z,op}^2 \quad (14)$$

Sustituyendo (10), (11) y (12) en (14):

$$L_{op}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (15)$$

Ψ_{nlm} es autofunción de $L_{z,op}$ con autovalor $m\hbar$

$$L_{z,op} \Psi_{nlm} = ??$$

$$L_{z,op} \Psi_{nlm} = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \right) R_{nl}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_{lm}(\phi) \quad (16)$$

$$= -i\hbar R_{nl}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \frac{\partial \Phi_{lm}(\phi)}{\partial\phi} \quad (17)$$

$$\text{Pero } \Phi_{lm}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (18)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Phi_{lm}(\phi)}{\partial\phi} = im \Phi_{lm}(\phi) \quad (19)$$

Sustituyendo (19) en (17):

$$L_{z,op} \Psi_{nlm} = m\hbar R_{nl}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_{lm}(\phi)$$

$$\Rightarrow L_{z,op} \Psi_{nlm} = (m\hbar) \Psi_{nlm} \quad (20)$$

✓ Lo interesante de la ecuación (20) es que la acción del operador $L_{z,op}$ sobre la función $\Psi_{n\ell m_\ell}$ genera la misma función multiplicada por el factor $m_\ell \hbar$. 3

✓ Se dice entonces en este caso que $\Psi_{n\ell m_\ell}$ es autofunción del operador $L_{z,op}$ y que el factor $m_\ell \hbar$ es el autovalor asociado.

Cálculo del valor esperado \bar{L}_z

$$\bar{L}_z = \int \Psi^* L_{z,op} \Psi dVol \quad (21)$$

$$\Psi = \Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) e^{-i E_n t / \hbar} \quad (22)$$

$$dVol = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (23)$$

Sustituyendo (22) en (21)

$$\bar{L}_z = \int \Psi_{n\ell m_\ell}^*(r, \theta, \varphi) L_{z,op} \Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) dVol \quad (24)$$

Insertando (20) en (24)

$$\bar{L}_z = \int \Psi_{n\ell m_\ell}^*(r, \theta, \varphi) m_\ell \hbar \Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) dVol \quad (25)$$

$$\bar{L}_z = m_e \hbar \int \Psi_{n, l, m_l}^*(r, \theta, \varphi) \Psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \varphi) dV \quad (26)$$

Como la autofunción Ψ_{n, l, m_l} está normalizada, la integral es igual a 1.

$$\bar{L}_z = m_e \hbar \quad (27)$$

✓ La ecuación (27) significa que el valor promedio (esperado) de un conjunto de mediciones de la componente z del momento angular de un electrón (en un átomo hidrogenoide que se encuentra en el estado (autofunción) definido por los números cuánticos n, l y m_l) es igual a $m_l \hbar$.

✓ Existen dos casos experimentales posibles:

- (A) Para cada medición de L_z se obtenga siempre el mismo valor $m_l \hbar$ en cuyo caso es obvio que el valor promedio (esperado) sea $m_l \hbar$.
- (B) Los valores medidos de L_z no necesariamente son iguales (hay una "fluctuación" de los valores experimentales obtenidos) pero su promedio (\bar{L}_z) es igual a $m_l \hbar$.

¿Cuál es el caso que se tiene? ¿(A) ó (B)? 5

✓ En el capítulo donde se introdujo la ecuación de Schrödinger, también se habló de como determinar la dispersión (fluctuación) de una variable física.

✓ Se concluyó que por ejemplo la dispersión en el valor de la componente x del vector posición de una partícula que se encuentra en un estado cuántico particular Ψ se calcula a partir de

$$\Delta x = \sqrt{\overline{(x - \bar{x})^2}} = \text{Root-mean-square-deviation} \quad (28)$$

$$\Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2} \quad (29)$$

✓ En ese capítulo se resolvieron varios ejemplos en los cuales $\Delta x \neq 0$ pues, a pesar de que la partícula se encuentra en un estado cuántico particular Ψ , la medición de su posición x no da un valor fijo ^{de x} pues la partícula ^{tiene} una probabilidad distinta de cero de encontrarse en un rango de valores de x .

✓ De la afirmación anterior podemos concluir 6
que si por cada medición de la posición x
de una partícula se obtuviese el mismo
valor de x , entonces no habría dispersión
en esa variable, es decir Δx sería
cero ($\Delta x = 0$) y por lo tanto podríamos
decir que los valores de x obtenidos
experimentalmente no fluctúan.

✓ Lo dicho anteriormente, sería análogo al caso
(A) de la página 4 de este documento:

Si cada medición que se haga de L_z da
el mismo valor $m\hbar$, entonces la dispersión
de L_z debe ser nula, esto es, $\Delta L_z = 0$.

✓ Vamos a probar si $\Delta L_z = 0$ o no.

Para ello debemos calcular

$$\Delta L_z = \sqrt{(L_z - \bar{L}_z)^2} = \sqrt{\overline{L_z^2} - \bar{L}_z^2} \quad (30)$$

De la ecuación (27) tenemos que

$$\overline{L_z^2} = (m_e \hbar)^2 \quad (31)$$

Para completar el cálculo de la ecuación (30) necesitamos primero obtener $\overline{L_z^2}$.

Cálculo del valor esperado $\overline{L_z^2}$

$$\overline{L_z^2} = \int \Psi^* L_{z,op}^2 \Psi \, dVol \quad (31)$$

$$L_{z,op}^2 = L_{z,op} L_{z,op} = \left(-i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \left(-i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (32)$$

$$\Psi = R_{nl}(r) \Theta_{l,me}(\theta) \Phi_{me}(\phi) e^{-i E_n t / \hbar} \quad (33)$$

$$L_{z,op}^2 \Psi = -\hbar^2 R_{nl}(r) \Theta_{l,me}(\theta) \frac{\partial^2 \Phi_{me}(\phi)}{\partial \phi^2} e^{-i E_n t / \hbar} \quad (34)$$

Como $\Phi_{me}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_e \phi} \quad (35)$

$$\frac{\partial^2 \Phi_{me}(\phi)}{\partial \phi^2} = -m_e^2 \Phi_{me}(\phi) \quad (36)$$

(36) en (34)

$$\begin{aligned} L_{z,op}^2 \Psi &= -\hbar^2 R_{nl}(r) \Theta_{l,me}(\theta) \left(-m_e^2 \Phi_{me}(\phi)\right) e^{-i E_n t / \hbar} \\ &= (m_e \hbar)^2 \Psi_{nlme}(r, \theta, \phi) e^{-i E_n t / \hbar} \end{aligned} \quad (37)$$

(37) en (31) :

$$\overline{L_z^2} = \int \Psi_{n\ell m_\ell}^*(r, \theta, \phi) (m_\ell \hbar)^2 \Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) dV$$

$$\overline{L_z^2} = (m_\ell \hbar)^2 \int \Psi_{n\ell m_\ell}^*(r, \theta, \phi) \Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) dV$$

Como $\int \Psi_{n\ell m_\ell}^*(r, \theta, \phi) \Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) dV = 1$,

entonces

$$\overline{L_z^2} = (m_\ell \hbar)^2 \quad (38)$$

Cálculo de la dispersión de L_z (ΔL_z)

$$(30) \Rightarrow \Delta L_z = \sqrt{\overline{L_z^2} - \overline{L_z}^2} \quad (39)$$

$$(31) \Rightarrow \overline{L_z} = m_\ell \hbar \quad (40)$$

$$(38) \Rightarrow \overline{L_z^2} = (m_\ell \hbar)^2 \quad (41)$$

$$(30), (31) \text{ y } (38) \Rightarrow \Delta L_z = 0 \quad \checkmark \checkmark \checkmark \quad (42)$$

Esto significa que los valores experimentales de L_z no flotan \Rightarrow Cada vez que se mide L_z , el valor que se obtiene es $m_\ell \hbar$.

Conservación de la componente Z del momento angular

✓ La ecuación (42), $\Delta L_z = 0$, es una consecuencia de que la función $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ es una autofunción del operador L_z , con autovalor $m\hbar$, esto es,

$$L_{z,op} \Psi_{nlm} = m\hbar \Psi_{nlm} \quad (43)$$

✓ Cualquier medición de la componente Z del momento angular de un átomo hidrogenoide que esté en el estado asociado a Ψ_{nlm} va a dar siempre

$$L_z = m\hbar \quad (45)$$

La ecuación (45) representa la conservación de la componente Z del momento angular de un átomo hidrogenoide.

✓ En general, los autovalores de un operador que representa a una cantidad física, son los valores que pueden ser medidos experimentalmente de esa cantidad física.

Conservación de la magnitud del momento angular

Como se mencionó en la página 2 de este documento, el operador que representa la magnitud del momento angular elevada al cuadrado ($L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$) está dado en coordenadas esféricas por

$$L_{Op}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\text{Sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\text{Sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (46)$$

Aplicaremos este operador a la función Ψ_{nlm_e} :

$$L_{Op}^2 \Psi_{nlm_e} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\text{Sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\text{Sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] R_{nl}(r) \Theta_{l,m_e}(\theta) \Phi_{l,m_e}(\varphi) \quad (47)$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{R_{nl}(r) \Phi_{l,m_e}(\varphi)}{\text{Sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen } \theta \frac{\partial \Theta_{l,m_e}(\theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{R_{nl}(r) \Theta_{l,m_e}(\theta)}{\text{Sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi_{l,m_e}(\varphi)}{\partial \varphi^2} \right] \quad (48)$$

$$\text{Como } \Phi_{l,m_e}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_e \varphi} \quad (49)$$

$$\text{entonces } \frac{\partial^2 \Phi_{l,m_e}(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m_e^2 \Phi_{l,m_e}(\varphi) \quad (50)$$

(50) en (48) \Rightarrow

$$L_{Op}^2 \Psi_{nlm_e} = -\hbar^2 R_{nl}(r) \Phi_{l,m_e}(\varphi) \left[\frac{1}{\text{Sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen } \theta \frac{\partial \Theta_{l,m_e}(\theta)}{\partial \theta} \right) - \frac{m_e^2 \Theta_{l,m_e}(\theta)}{\text{Sen}^2 \theta} \right] \quad (51)$$

La ecuación en θ obtenida después de la separación de variables que efectuamos en la ecuación de Schrödinger de un átomo hidrogenoide es

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta_{l,m}(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{m^2 \Theta_{l,m}(\theta)}{\sin^2\theta} = l(l+1) \Theta_{l,m}(\theta) \quad (52)$$

La ecuación (52) es el negativo del término entre corchetes en el lado derecho de la ecuación (51).

$$\Rightarrow L_{op}^2 \Psi_{nlm} = -\hbar^2 R_{nl}(r) \Phi_{lm}(\theta) (-l(l+1) \Theta_{l,m}(\theta))$$

$$\Rightarrow L_{op}^2 \Psi_{nlm} = l(l+1) \hbar^2 \Psi_{nlm} \quad (53)$$

✓ La ecuación (53) implica que Ψ_{nlm} es también una autofunción del operador L_{op}^2 que representa la magnitud al cuadrado del momento angular de un átomo hidrogenoide que se encuentra en un estado asociado a Ψ_{nlm} . Además, indica que el autovalor que corresponde a esta operación es $l(l+1)\hbar^2$.

En consonancia con lo dicho anteriormente en relación a la conservación de la componente Z del momento angular, si se hace una medición del cuadrado de la magnitud del momento angular, el resultado que siempre se obtendrá será $l(l+1)\hbar^2$, si el átomo se encuentra en el estado asociado a la autofunción Ψ_{nlm} del operador L_{op}^2 .

De esta forma, no habrá dispersión en la magnitud del momento angular.

Dicho de otra forma: la magnitud del momento angular no fluctúa.

Dicho de otra forma: La magnitud del momento angular \vec{L} de un átomo hidrogenoide que se encuentra en un estado asociado a la autofunción Ψ_{nlm} se conserva y es igual a

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (54).$$

La ecuación (54) representa la conservación de la magnitud del momento angular de un átomo hidrogenoide.

Conservación de \vec{L} en Mecánica Clásica

$$L_x = \text{constante} \quad L_y = \text{constante} \quad L_z = \text{constante}$$

Magnitud y dirección de \vec{L} son constantes

Conservación de \vec{L} en Mecánica Cuántica

- Si \vec{L} fuese constante, se violaría el principio de incertidumbre.
- Ejemplo: si \vec{L} estuviera dirigida a lo largo de z

$$L_x = 0, \quad L_y = 0, \quad L_z = \text{constante} \neq 0$$

el e^- se movería todo el tiempo en el plano xy

$$z = 0 \quad \Delta z = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta p_z \rightarrow \infty$$

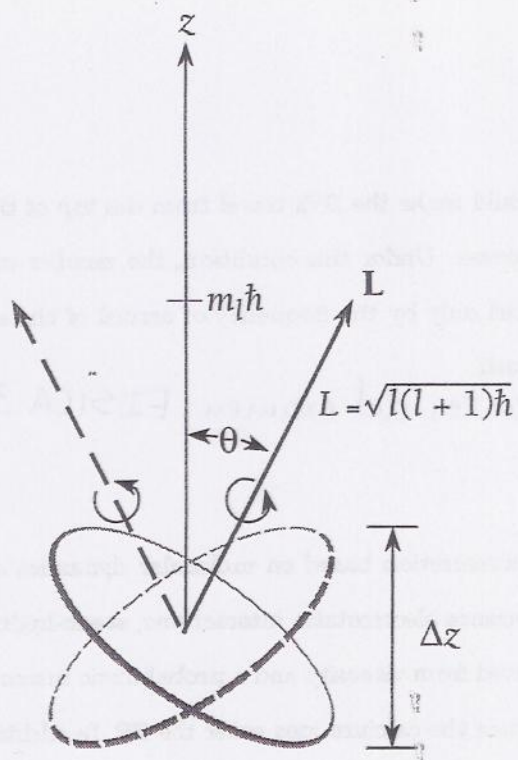
lo cual es imposible porque el e^- forma parte de un átomo que es un sistema real donde Δp_z no puede ser infinita.

- El e^- en el átomo de hidrógeno no está limitado a moverse en un plano sino en varios manteniendo los valores de L y L_z constantes.
- L_x y L_y no obedecen reglas de cuantización como las que satisfacen L y L_z

$$L_{x,op} \phi \neq (\text{constante}) \phi$$

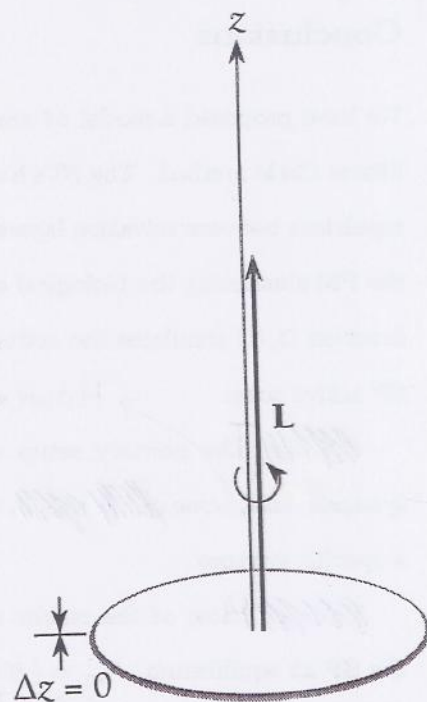
$$L_{y,op} \phi \neq (\text{constante}) \phi$$

Se demuestra que $\bar{L}_x = \bar{L}_y = 0$



(b)

Figure 6.5 The uncertainty principle prohibits the angular momentum vector \mathbf{L} from having a definite direction in space.



(a)

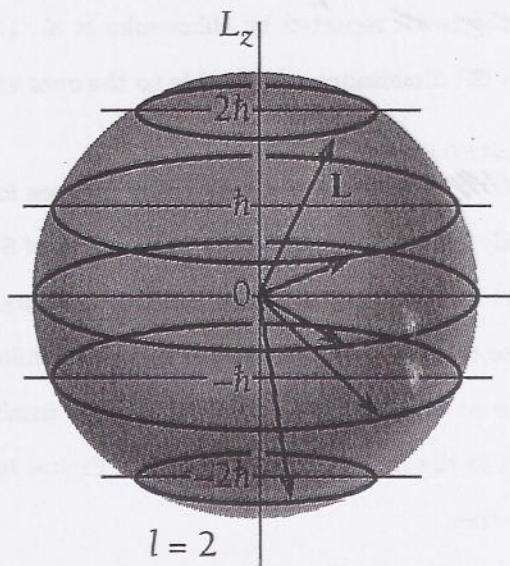


Figure 6.6 The angular-momentum vector \mathbf{L} precesses constantly about the z axis.

En Mecánica Cuántica :

16

La orientación de \vec{L} de un e^- moviéndose en un potencial esféricamente simétrico debe estar cambiando periódicamente de forma que las componentes x , y y z de \vec{L} oscilan alrededor del valor medio $\bar{L}_x = 0$ y $\bar{L}_y = 0$ respectivamente mientras que L_z y L permanecen constantes.

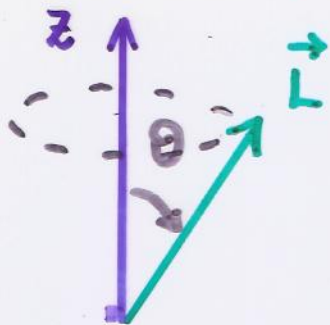
$\Rightarrow \vec{L}$ precesa aleatoriamente alrededor del eje z .

Comentarios :

- El número cuántico magnético m_l determina la orientación de \vec{L} .
- En cierto sentido, m_l determina una orientación para el átomo.
- Como la energía E_n no depende de m_l , entonces la energía de átomo no depende de la orientación del átomo.
- Para un n y l dados, todas las autofunciones Φ_{nlm_l} están degeneradas con respecto al número m_l y la energía de todas estas autofunciones es la misma.
- Las afirmaciones anteriores se cumplen solo si $V = V(r)$ es esféricamente simétrico.

Ver Fig. 6.6 (Beiser)

17



$$\cos \theta = L_z / L = m_l \hbar / \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

$$\cos \theta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

Comentarios:

- L_z está cuantizado
- L está cuantizado
- $\cos \theta$ está cuantizado
- La dirección de \vec{L} está cuantizada