



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

El Átomo de Hidrógeno, Grupo de Lie $SO(4)$
y Geometría Cuántica

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

JAIME IVAN CARLOS FÉLIX



TUTOR:

DR. MICHO ĐURĐEVICH

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Dedicado a
Mis padres Dora Félix Castillo y Jaime Carlos Villegas
que con amor infinito me inspiraron hacia la excelencia
y siempre le dieron alas a mis sueños.*

*Dedicatoria especial a
Mi profesor Javier Fernández García
el cual de una manera impecable y llena de sensibilidad
me enseñó a hacer matemáticas con el corazón.*

Esta tesis siempre será para ellos.

Índice

1. Introducción	4
1.1. Motivación Física y Matemática para el Estudio del Átomo de Hidrógeno	4
1.2. Moléculas y Átomos	4
1.3. Electrones, Protones y Neutrones	5
1.4. Tipos de Fuerzas	6
1.5. Derivación de la Energía Potencial de Coulomb	7
1.6. Trabajos Previos	9
2. El Problema del Átomo de Hidrógeno desde la Perspectiva Física	10
2.1. Resolución de la Ecuación de Schrödinger con Energía Potencial de Coulomb	11
2.2. Resolución de la Ecuación Angular	12
2.2.1. Resolución de la Ecuación Azimutal	13
2.2.2. Resolución de la Ecuación Polar	14
2.3. Resolución de la Ecuación Radial	16
2.4. Funciones de Onda del Átomo de Hidrógeno	25
2.5. Niveles de Energía del Átomo de Hidrógeno	27
3. El Problema del Átomo de Hidrógeno desde la Perspectiva Matemática	28
3.1. Versiones Cuánticas del Hamiltoniano, Momento Angular y Vector de Laplace-Runge-Lenz	28
3.2. Cantidades Conservadas y Relaciones de Conmutación entre Hamiltoniano, Momento Angular y Vector de Laplace-Runge-Lenz	32
3.2.1. Conservación del Momento Angular y Vector de Laplace-Runge-Lenz	32
3.2.2. Relaciones de Conmutación entre Momento Angular y Vector de Laplace-Runge-Lenz	38
3.3. El Álgebra de Lie $so(4)$ Generada por el Momento Angular y el Vector de Laplace-Runge-Lenz	52
3.4. Cálculo de los Niveles de Energía del Electrón en el Átomo de Hidrógeno a través del Álgebra de Lie $so(4)$	54
4. Extensión a Geometría Cuántica	56
4.1. ¿Qué es la Geometría Cuántica?	56
4.2. ¿Cuál es su Relación con el Grupo de Lie $SO(4)$?	57

Resumen

El hidrógeno es el átomo más abundante, tiene solución analítica exacta y lleva dentro el lenguaje de simetrías. Desde el siglo V a.C. hasta el siglo XX, Platón, Dalton, Maxwell, Einstein, Planck, de Broglie, Pauli le dieron sentido al concepto de átomo y al actual modelo de Schrödinger. Los artículos de Pauli y Schrödinger de 1926, los de Fock y Bargman de 1935 y 1936, fueron pioneros en la axiomatización de la mecánica cuántica, las hipótesis de cuantización, el lenguaje de simetrías y la teoría de grupos. Se deriva el potencial de Coulomb para el átomo de hidrógeno no relativista y sin espín. Se comienza con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en coordenadas esféricas. Se aplica el método de separación de variables obteniéndose una ecuación angular que se separa en dos ecuaciones diferenciales ordinarias, una azimutal, otra polar y una ecuación diferencial ordinaria radial. El dominio de las 3 soluciones (exponenciales, polinomios de Legendre y polinomios de Laguerre para la parte azimutal, polar y radial respectivamente), la cuantización y los valores de los 3 números cuánticos ($n \in \{1, 2, 3, \dots\}$, $l \in \{0, 1, 2, \dots, n-1\}$ y $m \in \{0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l\}$) se obtienen de condiciones de periodicidad, regularidad y/o singularidad. Las soluciones ortonormales del átomo de hidrógeno son combinación lineal de la solución angular y la radial. El átomo de hidrógeno también se puede resolver en coordenadas parabólicas y esferoidales, lo que indica una simetría oculta. Se grafican las densidades de probabilidad del primer y segundo estado excitado en 2D y 3D. Para $n = 1$, $l = 0$ y $m = 0$, $n = 2$, $l = 0$ y $m = 0$ el electrón se puede encontrar en un radio $r \approx 3a_0$ y $r \approx 8a_0$ respectivamente. Para $n = 2$, $l = 1$ y $m = \pm 1$, $n = 2$, $l = 1$ y $m = 0$ se rompe la simetría esférica y aparecen gajos horizontales y verticales respectivamente. Hay que destacar que para n y l fijos, m tiene un efecto simétrico en los orbitales. Ahora, para l y m fijos, al aumentar n , los patrones de los orbitales van creciendo y multiplicándose. Debido a la cuantización de n , la energía está cuantizada $E_n < 0$. Hay una degeneración que increíblemente no es la de la parte angular, $2l + 1$, sino n^2 , de aquí el término degeneración accidental, la cual también indica la existencia de una simetría oculta. Se comienza con el hamiltoniano clásico de un potencial de Coulomb donde se conserva la energía. Se utiliza el resultado de 1951 de Tosio Kato para trabajarse en el espacio de Hilbert $\mathcal{H} = \text{span}(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$ donde $H = E$ es esencialmente autoadjunto. Se define el operador vectorial momento angular L_i y vector de Laplace-Runge-Lenz Z_i , luego se demuestra su conservación aplicándose el Teorema de Ehrenfest. Z aparece en trabajos de Laplace desde el siglo XVIII. En el contexto del Teorema de Noether no corresponde a invariancia del lagrangiano, sino a una invariancia de la integral de la acción y existe para cualquier potencial con una simetría esférica. Se definen dos operadores de Casimir J_i^\pm que desacoplan a L_i y Z_i encontrándose 2 álgebras de Lie $so(3)$, cuya cubierta universal es $su(2)$. Así, el álgebra del átomo de hidrógeno es $(su(2) \otimes su(2))/\mathbb{Z}_2 \cong so(4)$ y según el tercer teorema de Lie le corresponde el grupo de Lie $SO(4)$, relacionado con rotaciones en 4 dimensiones. Se aplican técnicas de ascenso y descenso a las álgebras de Lie $so(3)$ generadas por J_i^\pm . Para cada eigenfunción $|j, m_+, m_-\rangle \in \text{span}(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$ simultánea de $J^{\pm 2}$, J_z^+ y J_z^- existe $j \in \{0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$ tal que $J^{\pm 2}|j, m_+, m_-\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m_+, m_-\rangle$ con $J_z^+|j, m_+, m_-\rangle = m_+\hbar|j, m_+, m_-\rangle$ y $J_z^-|j, m_+, m_-\rangle = m_-\hbar|j, m_+, m_-\rangle$. Se aplica $J^{\pm 2}$ a una eigenfunción $|j, m_+, m_-\rangle \in \text{span}(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$ para obtener las energías del átomo de hidrógeno E_n . Los eigenvalores negativos de H están en correspondencia biunívoca con los eigenvalores $j(j+1)\hbar^2$ de $J^{\pm 2}$. Para cada $j \in \{0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$ existen exactamente $(2j+1)^2 = n^2$ eigenfunciones $|j, m_+, m_-\rangle \in \text{span}(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$ simultáneas de $J^{\pm 2}$ y H , es decir, la degeneración de E_n es n^2 . El método del capítulo 2 basado en ecuaciones diferenciales tiene la ventaja teórica de mostrar los postulados de la mecánica cuántica y las hipótesis de cuantización, se pueden modelar los resultados, se obtienen las eigenfunciones, pero también los eigenvalores de H , los cálculos son más largos y tediosos. Por otro lado, el método del capítulo 3 con un enfoque algebraico muestra explícitamente las simetrías conocidas, pero también las ocultas, se obtiene una interpretación geométrica profunda, solo se obtienen los eigenvalores de H , los cálculos son más cortos y simples. En el contexto de la geometría cuántica, algunos espacios ni siquiera tienen puntos, estos se describen por C^* -álgebras complejas no conmutativas en resonancia con el Teorema de Gelfand–Naimark, el cual indica que cualquier C^* -álgebra es isométricamente *-isomórfica a una C^* -subálgebra de operadores acotados en un espacio de Hilbert. En este caso se tiene un sistema físico, el átomo de hidrógeno, el cual está coordinatizado por un álgebra de operadores L_i, Z_i . Esta álgebra de operadores tiene simetrías, las cuales están coordinatizadas por un álgebra de Lie $so(4)$ formada por dos álgebras de Lie $so(3)$, a saber, J_i^+ y J_i^- , cuya cubierta universal es $su(2) \otimes su(2)$. Esta álgebra de Lie describe una realidad física que es localmente tangente a un objeto geométrico. Este objeto geométrico es cuántico, una esfera específicamente, lo que implica que tiene simetrías clásicas localmente, pero también tiene simetrías cuánticas, ya que $so(4)$ es un álgebra de Lie no conmutativa. De este objeto cuántico pueden calcularse curvaturas, simetrías no clásicas e incluso definirse un cálculo diferencial.

1. Introducción

1.1. Motivación Física y Matemática para el Estudio del Átomo de Hidrógeno

El elemento de la tabla periódica más simple y abundante en el universo es el hidrógeno, todos los seres vivos dependen de él, de hecho la palabra hidrógeno se forma con los vocablos griegos *hydrós* (agua) y *génos* (que genera), es decir, que genera agua. El estudio de la estructura del átomo de hidrógeno es esencial, ya que su análisis se generaliza a otros átomos más masivos, siendo así la base de la tabla periódica. Además, es uno de los pocos sistemas cuánticos que tienen solución analítica exacta.

En este trabajo se muestra una aplicación de uno de los grandes éxitos de las matemáticas y la física del siglo XX d.C., la teoría de grupos y/o representaciones. Cuando Pauli, Fock, Bargmann y Wigner revelaron las simetrías ocultas del átomo de hidrógeno, el cálculo no era tomado rutinariamente por estudiantes universitarios, el álgebra lineal era relativamente nueva y el estudio de grupos y representaciones era verdaderamente esotérico, entendido por muy pocos. Así, después de décadas y en recientes años, esta historia ha escapado de la torre de marfil en la que nació, revelando una herramienta con un potencial mucho más profundo del que se pensaba. [Frank Singer, 2005]

1.2. Moléculas y Átomos

Desde edades previas al nacimiento de Platón en el siglo V a.C., surgió la idea de que la materia estaba constituida por elementos diminutos, más pequeños que cualquier grano de arena que pudieran encontrar. Se pensaba que independientemente del objeto que se eligiera, dicho objeto estaba constituido por una mezcla de estos elementos diminutos, de los cuales había un número finito.

Esta idea permaneció como una especulación hasta el siglo XIX d.C., donde Maxwell, Boltzmann y Gibbs, utilizando las técnicas de la mecánica estadística, demostraron la teoría cinética de los gases. Esta indicaba que el comportamiento de los gases podía ser explicado a través de leyes de la mecánica clásica, si se asumía que cualquier sustancia estaba constituida por un gran número de pequeñas moléculas, las cuales se movían de manera aleatoria. Sin embargo, esta teoría no convenció a todos los miembros de la comunidad científica sobre la existencia de dichas moléculas.

No fue hasta 1905 cuando Einstein estudiaba el movimiento browniano, que pudo explicar el movimiento aleatorio del polen suspendido en un líquido, solo si asumía como verdadera la hipótesis de que el líquido estaba constituido por moléculas. Además, utilizó los mismos métodos e hipótesis que la mecánica estadística, en las que se basa la teoría cinética de los gases; esto por la parte física. [Sudbery, 1986]

De la química surgió la idea de que las moléculas estaban constituidas por objetos más pequeños, ya que cualquier sustancia es una mezcla de moléculas químicamente puras, las cuales a su vez son el resultado de una combinación de elementos químicos.

A principios del siglo XIX d.C., Dalton desarrollaba las leyes de combinación química, las cuales quedan claras si se toma como verdadera la hipótesis de que las moléculas en un compuesto químico son todas iguales y están constituidas por pequeños componentes llamados átomos. Los cuales son característicos de las sustancias que se combinan para obtener el compuesto químico, a esto se le llamó la teoría atómica de la química.

Esta teoría tiene un nivel de análisis mucho más profundo que la teoría cinética del calor y presenta una perspectiva simplificada, donde el número de distintos tipos de partículas fundamentales deja de ser el enorme número de compuestos químicos y se reduce al pequeño número de elementos químicos en la tabla periódica, que hasta el día de hoy suman 118. [Giunta et al., 2021]

1.3. Electrones, Protones y Neutrones

En 1897, Thomson descubrió la primera partícula subatómica dentro de tubos de rayos catódicos, la cual llamaron electrón. Su carga es negativa, ya que al colocarse en un campo eléctrico, este se mueve en la dirección opuesta a la dirección del campo eléctrico. Ahora, como los electrones pueden producirse a partir de todos los tipos de materia ordinaria, se asumió que existen dentro de los átomos de cualquier elemento químico. Por otro lado, debido a que un átomo es eléctricamente neutro, debe existir una partícula positiva que balancee la carga de los electrones. Además, como los electrones son solo una pequeña fracción de la masa total del átomo, estas partículas positivas deben representar una gran parte de la masa del átomo.

Para explicar esto, Thomson en 1904 formuló el modelo atómico de panqué con pasas, el cual plantea la idea de un átomo que dentro tiene una nube de material con carga positiva y electrones orbitando dentro de la nube. Sin embargo, los experimentos de dispersión de Rutherford apoyado por Geiger y Marsden demostraron que este modelo era incorrecto, al encontrar experimentalmente que las partículas alfa que disparaban hacia una lámina de oro delgada tenían trayectorias en todos los ángulos, pero solo dos eran de interés, en las que las partículas atravesaban sin ninguna deflexión la lámina y en las que las partículas rebotaban de la lámina en dirección opuesta a la que habían sido enviadas, la interpretación de este resultado fue que las partículas alfa chocaban contra pequeños objetos de carga positiva dentro del átomo. Además, la distribución de las partículas alfa como función de su ángulo de deflexión concordaba con el cálculo teórico si suponían como válida la hipótesis de que las partículas alfa y los pequeños objetos con carga positiva eran partículas puntuales. En 1913 todo esto llevó al modelo atómico de sistema solar de Bohr, el cual planteaba la idea de un átomo que tenía toda su carga positiva concentrada en un pequeño núcleo alrededor del cual los electrones orbitaban, en analogía con los planetas que orbitan alrededor del sol, solo que en este caso la fuerza de gravedad fue reemplazada por la fuerza electrostática ejercida por el núcleo sobre los electrones.

A pesar de reemplazar el viejo modelo de Thomson, el modelo de Bohr tuvo dos problemas. El primero fue que la fuerza electrostática tiene una naturaleza muy diferente a la fuerza gravitacional, ya que puede ser atractiva o repulsiva y su intensidad es mucho mayor a la gravitacional cuando se

trabaja a escalas subatómicas. Por otro lado, debido a que el campo eléctrico está intrínsecamente relacionada con el campo magnético, habría oscilaciones entre ellos que provocarían que el electrón perdiera energía y cayera al núcleo. El segundo problema fue que el espectro de radiación del átomo de hidrógeno no podía predecirse con este modelo.

A principios del siglo XX d.C. Planck, Einstein, Bohr, de Broglie, Heisenberg, Born y Pauli resolvieron la mayoría de estos problemas, dando lugar al modelo atómico de Schrödinger que ajustaba ideas de mecánica clásica con ideas de mecánica cuántica. Así, la estructura átomo=núcleo+electrones fue suficiente para explicar las relaciones químicas y físicas entre los elementos de la tabla periódica y las partículas que los componen. Además, el comportamiento químico del átomo se pudo explicar puramente en términos del arreglo de sus electrones. Esta estructura mostró que una característica importante del átomo es la carga en su núcleo. Así, el hecho de que la masa de cualquier núcleo atómico es casi múltiplo entero de la masa del núcleo del átomo de hidrógeno, llevó a Rutherford en 1920 a concebir al núcleo del átomo de hidrógeno como una partícula fundamental, la cual llamaron protón, su carga es positiva y su masa es mucho mayor que la del electrón. Por otro lado, el fenómeno de radiación mostró que el núcleo debía tener una estructura interna constituida por partes más pequeñas, si no la tuviera, en lugar de hablar en términos de 118 distintos tipos de átomos se hablaría en términos de 118 distintos tipos de núcleos, lo cual no tendría sentido, ya que hay átomos del mismo elemento con núcleos distintos, uno más masivo que el otro.

Así, en 1920 Rutherford conjeturó la existencia del neutrón y en 1932 su existencia fue demostrada experimentalmente por Chadwick, esta es la partícula responsable de los isótopos y se encarga de regular intrínsecamente el equilibrio del núcleo atómico, tiene carga neutra y su masa es muy parecida a la del protón, pero ligeramente mayor.

Lo anterior solo sustenta la creencia de que toda la materia está constituida por moléculas, que dichas moléculas están hechas de átomos y dichos átomos están constituidos por electrones “orbitando” un núcleo que contiene protones y neutrones. [Sudbery, 1986]

1.4. Tipos de Fuerzas

Anteriormente, se habló de la masa y la carga eléctrica del electrón, el protón y el neutrón. Sin embargo, la manera más general en la que se estudia a estas partículas es a través de las fuerzas que actúan sobre ellas.

La fuerza de gravedad actúa sobre todas las partículas con masa, tiene un gran efecto sobre objetos macroscópicos, su alcance es infinito y decae como el inverso de la distancia entre los objetos al cuadrado, es débil en magnitud si se compara con el resto de las fuerzas, por lo que se desprecia si se trabaja con partículas subatómicas.

La fuerza eléctrica actúa sobre todas las partículas con carga, es la responsable de mantener al átomo unido y de la configuración de sus electrones, es decir, define su comportamiento químico. Así, regula

la interacción entre átomos y moléculas. Su alcance es infinito y decae como el inverso de la distancia entre los objetos al cuadrado, es más intensa en magnitud si se compara con la fuerza gravitacional y sí es tomada en cuenta si se trabaja con partículas subatómicas.

La fuerza nuclear débil actúa sobre todas las partículas, es responsable del decaimiento radioactivo, tiene un alcance subatómico, una intensidad de fuerza similar, pero menor a la fuerza eléctrica y sí es tomada en cuenta si se trabaja con partículas subatómicas.

La fuerza nuclear fuerte actúa sobre los hadrones, en particular protones y neutrones, es responsable de mantenerlos dentro del núcleo, tiene un alcance subatómico, una intensidad de fuerza mayor a todas las anteriores y sí es tomada en cuenta si se trabaja con partículas subatómicas. [Sudbery, 1986]

1.5. Derivación de la Energía Potencial de Coulomb

Como consecuencia de la sección anterior puede concluirse que si se estudia cualquier sistema atómico solo se consideran las fuerzas eléctrica, nuclear débil y nuclear fuerte. Sin embargo, el átomo de hidrógeno no es cualquier sistema atómico, ya que está formado únicamente por un protón y un electrón.

Así, se desprecian las fuerzas nuclear débil y nuclear fuerte, ya que el electrón no está involucrado directamente en procesos de decaimiento dentro del núcleo, quedando solo la fuerza eléctrica. Luego, es natural el uso de la ley de Coulomb que define la fuerza ejercida por el protón sobre el electrón:

$$\bar{F}_{pe}(\bar{r}_p, \bar{r}_e) \equiv q_e \bar{E}_p(\bar{r}_p, \bar{r}_e), \quad (1)$$

con $\bar{F}_{pe}(\bar{r}_p, \bar{r}_e)$ la fuerza electrostática que ejerce el protón sobre el electrón, q_e la carga del electrón, $\bar{E}_p(\bar{r}_p, \bar{r}_e)$ el campo electrostático debido al protón, \bar{r}_p el vector de posición del protón y \bar{r}_e el vector de posición del electrón. La ecuación (1) es válida solo cuando se cumple la condición electrostática, es decir, el campo eléctrico del protón no cambia con respecto al tiempo. Además, se desprecian las interacciones del campo eléctrico del electrón consigo mismo y el protón, también se presupone que las cargas tienen una distribución con simetría esférica. Por último se desprecia el espín del electrón y se trabaja en el límite no relativista. Ahora, se dará la forma explícita del campo electrostático debido al protón, el cual depende del vector de posición del protón \bar{r}_p que siempre está fijo y del vector de posición del electrón \bar{r}_e que puede variar, así, se tiene:

$$\bar{E}_p(\bar{r}_p, \bar{r}_e) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_p}{|\bar{r}_{pe}|^2} \hat{r}_{pe}, \quad (2)$$

con ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío, q_p la carga del protón y $\bar{r}_{pe} = \bar{r}_e - \bar{r}_p$ el vector que va del vector de posición del protón \bar{r}_p al vector de posición del electrón \bar{r}_e . Ahora, se define $\bar{r} \equiv \bar{r}_{pe}$ por lo

que $|\bar{r}| = r$ es la distancia entre el protón y el electrón. Además, como $q_p = e$ y $q_e = -e$ al sustituirse la ecuación (2) en la ecuación (1), se tiene:

$$\bar{F}_{pe}(\bar{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \hat{r}. \quad (3)$$

En este caso, el trabajo realizado por la fuerza electrostática $\bar{F}_{pe} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ para mover el electrón de un punto de referencia $\bar{r}_{ref} \in \mathbb{R}^3$ a otro punto cualquiera $\bar{r} \in \mathbb{R}^3$ a lo largo de una curva suave $C \subset \mathbb{R}^3$ parametrizada biyectivamente por la función $\bar{r} : [a, b] \rightarrow C$ tal que $\bar{r}(a) = \bar{r}_{ref}$ y $\bar{r}(b) = \bar{r}$, está dado por:

$$W_{\bar{r}(a) \rightarrow \bar{r}(b)} = \int_C \bar{F}_{pe} \cdot d\bar{r} = \int_{\bar{r}(a)}^{\bar{r}(b)} \bar{F}_{pe} \cdot d\bar{r} = \int_a^b \bar{F}_{pe} \cdot \dot{\bar{r}} dt, \quad (4)$$

como $\bar{r} = r\hat{r}$, $\hat{r} = \sin(\theta)\cos(\varphi)\hat{x} + \sin(\theta)\sin(\varphi)\hat{y} + \cos(\theta)\hat{z}$, $\hat{\theta} = \cos(\theta)\cos(\varphi)\hat{x} + \cos(\theta)\sin(\varphi)\hat{y} - \sin(\theta)\hat{z}$ y $\hat{\varphi} = -\sin(\varphi)\hat{x} + \cos(\varphi)\hat{y}$, se tiene que:

$$\begin{aligned} \dot{\bar{r}} &= \dot{r}\hat{r} + r\dot{\hat{r}} = \dot{r}\hat{r} + r((\cos(\theta)\dot{\theta}\cos(\varphi) - \sin(\theta)\sin(\varphi)\dot{\varphi})\hat{x} + (\cos(\theta)\dot{\theta}\sin(\varphi) + \sin(\theta)\cos(\varphi)\dot{\varphi})\hat{y} \\ &\quad - \sin(\theta)\dot{\theta}\hat{z}) = \dot{r}\hat{r} + r(\dot{\theta}(\cos(\theta)\cos(\varphi)\hat{x} + \cos(\theta)\sin(\varphi)\hat{y} - \sin(\theta)\hat{z}) + \sin(\theta)\dot{\varphi}(-\sin(\varphi)\hat{x} \\ &\quad + \cos(\varphi)\hat{y})) = \dot{r}\hat{r} + r(\dot{\theta}\hat{\theta} + \sin(\theta)\dot{\varphi}\hat{\varphi}), \end{aligned} \quad (5)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (5) y (3) en la ecuación (4), se obtiene:

$$W_{\bar{r}(a) \rightarrow \bar{r}(b)} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_a^b \frac{1}{r^2} \hat{r} \cdot (\dot{r}\hat{r} + r(\dot{\theta}\hat{\theta} + \sin(\theta)\dot{\varphi}\hat{\varphi})) dt,$$

ahora, debido a que $\{\hat{r}, \hat{\theta}, \hat{\varphi}\}$ es una base ortonormal y $d/dt(1/r) = -\dot{r}/r^2$, se tiene que:

$$W_{\bar{r}(a) \rightarrow \bar{r}(b)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_a^b \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \right) dt = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r(b)} - \frac{1}{r(a)} \right), \quad (6)$$

la ecuación (6) indica que la fuerza electrostática entre el protón y el electrón es conservativa, ya que depende solo del punto inicial y final. Así, al aplicarse el Teorema de Trabajo-Energía Potencial, se obtiene:

$$W_{\bar{r}_{ref} \rightarrow \bar{r}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{ref}} \right) = V(r_{ref}) - V(r), \quad (7)$$

ahora, al aplicarse el $\lim_{r_{ref} \rightarrow \infty}$ a la segunda igualdad de la ecuación (7), se obtiene:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \lim_{r_{ref} \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{r_{ref}} \right) \right) = \lim_{r_{ref} \rightarrow \infty} (V(r_{ref})) - V(r),$$

como el $\lim_{r_{ref} \rightarrow \infty} (1/r_{ref}) = 0$ y por convención el $\lim_{r_{ref} \rightarrow \infty} V(r_{ref}) = 0$, se tiene que:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \quad (8)$$

la ecuación (8) es llamada energía potencial de Coulomb. [Griffiths, 1998]

1.6. Trabajos Previos

En 1926 Wolfgang Pauli escribió el artículo “Sobre el Espectro del Hidrógeno desde el Punto de Vista de la Nueva Mecánica Cuántica”, en el que desarrolla los principios de la teoría cuántica propuestos por Heisenberg. El primer postulado es que $h\nu = E$. El segundo postulado es que $[r_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$. El tercer postulado es que el Hamiltoniano es igual a la energía $H = E$. Estos incluían una interpretación probabilística de las transiciones de niveles energéticos de los electrones, la implementación matricial de cantidades físicas y lo que hoy en día se conoce como conmutadores. Se apoya en conceptos de mecánica clásica para definir ecuaciones de movimiento, el Hamiltoniano y leyes de conservación para campo central. Como resultado se obtienen los términos de la serie de Balmer para el espectro del átomo de hidrógeno utilizando las simetrías del sistema. [Pauli, 1988]

En 1926 Erwin Schrödinger escribió el artículo “Cuantización como un Problema de Eigenvalores”, en el que discute si la hipótesis de cuantización sobre el número cuántico principal n del átomo de hidrógeno, surge de una idea física o es un requerimiento matemático. Comienza con la ecuación de Schrödinger, que es una ecuación de eigenvalores y se concentra en resolver la parte radial. Hace un extenso análisis de las singularidades de la ecuación diferencial radial y aplica condiciones de frontera para construir una solución continua, univaluada y finita. Así, define el signo de la energía y le da sentido a que $n \in \mathbb{Z}$. [Schrödinger, 1926]

En 1935 Vladimir Fock escribió el artículo “Sobre la Teoría del Átomo de Hidrógeno”, en el que muestra que la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno en el espacio de momentos es igual a la ecuación integral de las funciones esféricas en cuatro dimensiones. Así, utiliza esto para demostrar que la degeneración accidental de los niveles de energía del átomo de hidrógeno respecto al número cuántico azimutal l , está dada por el grupo de rotaciones cuatridimensionales $SO(4)$. [Fock, 1935]

En 1936 Valentine Bargmann escribió el artículo “Sobre la Teoría del Átomo de Hidrógeno. Comentarios sobre la Obra Homónima de V. Fock”, en el que demuestra que las ecuaciones matriciales en

las que Pauli basó su tratamiento del átomo de hidrógeno, cuando se interpretan en la teoría de grupos, conducen al método utilizado por Fock. En este contexto se utilizan coordenadas parabólicas para resolver la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno. [Bargmann, 1936]

2. El Problema del Átomo de Hidrógeno desde la Perspectiva Física

El objetivo central de esta sección será el cálculo de los niveles de energía (eigenvalores) y las funciones de onda (eigenfunciones) del electrón en el átomo de hidrógeno. Usualmente, al problema de los dos cuerpos de la teoría cuántica se le llama átomo hidrógeno, mientras que al problema de dos cuerpos de la gravitación newtoniana se le llama problema de Kepler. Estos problemas siempre se pueden reformular como un problema de un solo cuerpo. Es natural que se comience con \mathbb{R}^6 como el espacio de configuraciones, tres variables espaciales para cada uno de los dos cuerpos, las cuales se denotan por las variables $\bar{x} = (x_1, x_2, x_3)$ para el cuerpo con mayor masa M y por $\bar{y} = (y_1, y_2, y_3)$ para el cuerpo de menor masa m . En el caso cuántico, el operador de Schrödinger apropiado que actúa sobre $L^2(\mathbb{R}^6)$ es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\bar{x}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\bar{y}}^2 - \frac{\gamma}{|\bar{x} - \bar{y}|},$$

con $\hbar = h/2\pi$ la constante de Planck reducida, $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$ el laplaciano y γ una constante, ahora, se hace el cambio de variable $\bar{x}_{rel} = \bar{x} - \bar{y}$, obteniéndose:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{red}} \nabla_{\bar{X}_{rel}}^2 - \frac{\gamma}{|\bar{X}_{rel}|},$$

que es un operador de Schrödinger actuando sobre $L^2(\mathbb{R}^3)$, donde $1/m_{red} = 1/M + 1/m$ es la masa reducida. Ahora, en el átomo de hidrógeno $M = m_p$ la masa del protón y $m = m_e$ la masa del electrón. Además, se sabe que $M \gg m$ por lo que $1/m_{red} \approx 1/m_e$. Por otro lado, se identifica al término $-\gamma/|\bar{X}_{rel}|$ con una energía potencial de Coulomb $V(\bar{X}_{rel})$ y se define $\bar{X}_{rel} \equiv \bar{r}$. Así, al utilizarse todo lo anterior y si el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, se obtiene:

$$\hat{H}\Psi(\bar{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}(\bar{r}) \right) \Psi(\bar{r}) = E\Psi(\bar{r}), \quad (9)$$

que es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo del átomo de hidrógeno, donde $\Psi(\bar{r})$ son las funciones de onda (eigenfunciones del hamiltoniano) del electrón, $\hat{V}(\bar{r})$ la energía potencial de Coulomb del electrón, \hat{H} el hamiltoniano del electrón y E los niveles de energía (eigenvalores del hamiltoniano) del electrón. [Sontz, 2020]

2.1. Resolución de la Ecuación de Schrödinger con Energía Potencial de Coulomb

Antes de comenzar tienen que hacerse un par de consideraciones. La primera de ellas es que el problema tiene una simetría esférica, por lo que se usan coordenadas esféricas (r, θ, φ) , también se escribe el operador laplaciano en coordenadas esféricas. La segunda de ellas es que el operador $\hat{V}(r, \theta, \varphi)$ es un operador multiplicativo y al aplicarse a la función de onda se obtiene $\hat{V}(r, \theta, \varphi)\Psi(r, \theta, \varphi) = V(r, \theta, \varphi)\Psi(r, \theta, \varphi)$. Además, debido a la simetría esférica, la energía potencial de Coulomb solo depende de la coordenada radial r , por lo que $\hat{V}(r, \theta, \varphi)\Psi(r, \theta, \varphi) = V(r)\Psi(r, \theta, \varphi)$. Al considerarse todo lo anterior, la ecuación (9) se reescribe como:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right) + V(r) \right) \Psi(r, \theta, \varphi) = \hat{H}\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi), \quad (10)$$

con r la coordenada radial, θ la coordenada polar y φ la coordenada azimutal. Ahora, debido a la simetría esférica, se propone una solución separable como producto de dos funciones, una que depende solo de la coordenada radial $R(r)$ y otra que depende solo de las coordenadas polar y azimutal $Y(\theta, \varphi)$:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (11)$$

así, al sustituirse la ecuación (11) en la ecuación (10), se obtiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{Y(\theta, \varphi)}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{R(r)}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{R(r)}{r^2 \sin^2(\theta)} \left(\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right) \right) + V(r)R(r)Y(\theta, \varphi) = ER(r)Y(\theta, \varphi),$$

al multiplicarse por $-2m_e/\hbar^2$ y dividirse por $R(r)Y(\theta, \varphi)$, se obtiene:

$$\frac{1}{R(r)r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)r^2 \sin^2(\theta)} \left(\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{2m_e}{\hbar^2} V(r) = -\frac{2m_e}{\hbar^2} E,$$

al multiplicarse por r^2 , agruparse del lado izquierdo todos los términos que dependen de la coordenada radial r y del lado derecho todos los términos que dependen de las coordenadas polar θ y azimutal φ , se obtiene:

$$\left[\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right] = - \left[\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \left(\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right) \right) \right], \quad (12)$$

la única manera de que se cumpla la ecuación (12) es que ambas funciones sean iguales a una constante α , así, se obtienen las siguientes dos ecuaciones:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) = \alpha, \quad (13)$$

$$\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \left(\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right) \right) = -\alpha, \quad (14)$$

la ecuación (13) es llamada ecuación radial y la ecuación (14) es llamada ecuación angular. [Griffiths y Schroeter, 2018]

2.2. Resolución de la Ecuación Angular

Ahora, el objetivo será la resolución de la ecuación angular dada por:

$$\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = -\alpha \sin^2(\theta) Y(\theta, \varphi), \quad (15)$$

así, se propone una solución separable como producto de dos funciones, una que depende solo de la coordenada polar $\Theta(\theta)$ y otra que depende solo de la coordenada azimutal $\Phi(\varphi)$:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi), \quad (16)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (16) en la ecuación (15), se obtiene:

$$\sin(\theta)\Phi(\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\Theta(\theta)\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=-\alpha\sin^2(\theta)\Theta(\theta)\Phi(\varphi),$$

al dividirse por $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, se obtiene:

$$\frac{\sin(\theta)}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=-\alpha\sin^2(\theta),$$

nótese que esta ecuación es equivalente a la parte angular de una ecuación de Laplace 3D esférica. Por otro lado, al agruparse del lado izquierdo todos los términos que dependen de la coordenada polar θ y del lado derecho todos los términos que dependen de la coordenada azimutal φ , se obtiene:

$$\left[\frac{\sin(\theta)}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\alpha\sin^2(\theta)\right]=-\left[\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}\right], \quad (17)$$

la única manera de que se cumpla la ecuación (17) es que ambas funciones sean iguales a la misma constante, la cual se define como β , así, se obtienen las siguientes dos ecuaciones:

$$\frac{\sin(\theta)}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\alpha\sin^2(\theta)=\beta, \quad (18)$$

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=-\beta, \quad (19)$$

la ecuación (18) es llamada ecuación polar y la ecuación (19) es llamada ecuación azimutal. [Griffiths y Schroeter, 2018]

2.2.1. Resolución de la Ecuación Azimutal

Ahora, el objetivo será la resolución de la ecuación azimutal dada por:

$$\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=-\beta\Phi(\varphi), \quad (20)$$

nótese que esta ecuación es equivalente a la parte azimutal de una ecuación de Helmholtz 3D cilíndrica. Por otro lado, al agruparse del lado izquierdo todos los términos que dependen de la coordenada azimutal φ , se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \beta \Phi(\varphi) = 0,$$

ahora, como se requiere periodicidad en $\Phi(\varphi)$, si se elige $\beta = -m^2 < 0$ las soluciones son exponenciales reales, las cuales no son periódicas. Pero si se elige $\beta = m^2 \geq 0$ entonces la solución es:

$$\Phi(\varphi) = Be^{im\varphi} + Ie^{-im\varphi}, \quad (21)$$

así, para que $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ se cumpla entonces $m \in \mathbb{Z}$, por lo que la solución es:

$$\Phi(\varphi) = Be^{im\varphi}, \quad (22)$$

con $m \in \mathbb{Z}$ y $\varphi \in (0, 2\pi)$. [Boas, 2005]

2.2.2. Resolución de la Ecuación Polar

Ahora, el objetivo será la resolución de la ecuación polar dada por:

$$\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \alpha \sin^2(\theta) \Theta(\theta) = m^2 \Theta(\theta), \quad (23)$$

al resolverse la derivada parcial respecto a θ , dividirse entre $\sin^2(\theta)$ y agruparse del lado izquierdo todos los términos que dependen de la coordenada polar θ , se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} + \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)} \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} + \left(\alpha - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} \right) \Theta(\theta) = 0, \quad (24)$$

ahora, al sustituirse $s = \cos(\theta)$ y utilizarse la regla de la cadena, se obtiene:

$$(1 - s^2) \frac{\partial^2 \Theta(s)}{\partial s^2} - 2s \frac{\partial \Theta(s)}{\partial s} + \left(\alpha - \frac{m^2}{1 - s^2} \right) \Theta(s) = 0, \quad (25)$$

así, para que $\Theta(s)$ sea finita entonces $s \in (-1, 1)$. Por otro lado, al sustituirse $\Theta(s) = (1 - s^2)^{m/2} \tilde{\Theta}(s)$ y utilizarse la regla de la cadena, se obtiene:

$$(1 - s^2) \frac{\partial^2 \tilde{\Theta}(s)}{\partial s^2} - 2(m + 1)s \frac{\partial \tilde{\Theta}(s)}{\partial s} + (\alpha - m(m + 1)) \tilde{\Theta}(s) = 0, \quad (26)$$

el cual es un problema de Sturm-Liouville, por lo que se propone una solución en forma de serie de potencias $\tilde{\Theta}(s) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k s^k$. Luego, se obtiene la relación de recurrencia $a_{k+2} = (((k+m)(k+m+1) - \alpha)/((k+1)(k+2)))a_k$, así, la solución se puede separar en potencias pares e impares. Para potencias pares se busca que a partir de un $k \in 2\mathbb{N}$, $a_{k+2} = 0$, es decir, $(k+m)(k+m+1) - \alpha = 0$ por lo que α es el producto de dos números naturales consecutivos, así, a partir de un $k \in 2\mathbb{N}$ existe $l = k+m \in \mathbb{Z}$ tal que $a_{n+2} = 0$ con $\alpha = l(l+1)$. Para potencias impares se puede demostrar que la serie converge, pero no es finita en $s = \pm 1$. Ahora, al utilizarse todo lo anterior, se identifica a la ecuación (24) con la ecuación diferencial asociada de Legendre y su solución es:

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos(\theta)), \quad (27)$$

con $\theta \in (0, \pi)$, A una constante y $P_l^m(\cos(\theta))$ los polinomios asociados de Legendre definidos por:

$$P_l^m(\cos(\theta)) \equiv (-1)^m \sin^m(\theta) \frac{d^m(P_l(\cos(\theta)))}{d(\cos(\theta))^m}, \quad (28)$$

estos siempre son polinomios en la variable $\cos(\theta)$. Además, dada cualquier l si m es impar siempre tienen $\sin(\theta)$ como factor común. Por otro lado, $P_l(\cos(\theta))$ es el l -ésimo polinomio de Legendre definido por la fórmula de Rodrigues:

$$P_l(\cos(\theta)) \equiv \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l((\cos(\theta)^2 - 1)^l)}{d(\cos(\theta))^l}, \quad (29)$$

estos siempre son funciones pares, específicamente polinomios de grado l en la variable $\cos(\theta)$. Además, nótese que la fórmula de Rodrigues tiene sentido solo para $l \geq 0$ y que $P_l^m(\cos(\theta)) \neq 0$ solo para $m \leq l$, lo anterior se resume en que $l \in \{0, 1, 2, \dots\}$ y $m \in \{0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(l-2), \pm(l-1), \pm l\}$. [Asmar, 2004]

Ahora, al sustituirse las ecuaciones (27) y (22) en la ecuación (16), se obtiene:

$$Y(\theta, \varphi) = Ce^{im\varphi} P_l^m(\cos(\theta)), \quad (30)$$

finalmente, como se utilizan coordenadas esféricas, la condición de normalización para $Y(\theta, \varphi)$ es:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1, \quad (31)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (30) en la ecuación (31) se obtiene la constante de normalización $C = ((2l + 1/4\pi)((l - m)!/(l + m)!))^{1/2}$, por lo que la solución normalizada de la ecuación angular (15) es:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l + 1}{4\pi} \frac{(l - m)!}{(l + m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos(\theta)). \quad (32)$$

Además, estas soluciones son ortonormales:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = \delta_{mm'} \delta_{ll'}, \quad (33)$$

con $\delta_{xx'} = \begin{cases} 0, & \text{si } x \neq x' \\ 1, & \text{si } x = x' \end{cases}$ la delta de Kronecker. [Griffiths y Schroeter, 2018]

2.3. Resolución de la Ecuación Radial

Ahora, el objetivo será la resolución de la ecuación radial dada por:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) R(r) = l(l + 1) R(r), \quad (34)$$

nótese que esta ecuación es equivalente a la parte radial de una ecuación de Poisson 3D esférica. Por otro lado, para simplificar la ecuación (34) se propone la siguiente solución:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}, \quad (35)$$

ahora, para que se garantice la regularidad de $u(r)$ en el origen se impone la condición $u(0) = 0$, así, al sustituirse la ecuación (35) en la ecuación (34), se obtiene:

$$r \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \frac{u(r)}{r} = l(l + 1) \frac{u(r)}{r},$$

al multiplicarse por $-\hbar^2/2m_e$ y dividirse por r , se obtiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + (V(r) - E) u(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} l(l + 1) \frac{u(r)}{r^2},$$

al agruparse del lado izquierdo todos los términos con $u(r)$ y sumar $Eu(r)$, se obtiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right) u(r) = Eu(r), \quad (36)$$

ahora, se define la energía potencial efectiva $V_{eff} \equiv V(r) + \hbar^2 l(l+1)/2m_e r^2$, donde el término extra es llamado centrífugo, ya que tiende a empujar al electrón radialmente hacia afuera. Así, es conveniente que se sustituya la energía potencial de Coulomb de la ecuación (8) en la ecuación (36) y se divida entre E , para obtenerse:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e E} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r E} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2 E} \right) u(r) = u(r), \quad (37)$$

en general, la energía puede tomar dos valores, $E > 0$ que admite estados continuos (no ligados) y describe dispersión protón-electrón y $E < 0$ que admite estados discretos (ligados) como en el átomo de hidrógeno, es por esto que se trabajará con $E < 0$. Así, se define $1/k^2 \equiv -\hbar^2/2m_e E$, luego, al sustituirse en la ecuación (37), se obtiene:

$$\frac{1}{k^2} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + \left(\frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k^2 r} - \frac{l(l+1)}{k^2 r^2} \right) u(r) = u(r),$$

al agruparse del lado derecho todos los términos, excepto el término que tiene una segunda derivada parcial respecto a r , se obtiene:

$$\frac{1}{k^2} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} = \left(1 - \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k^2 r} + \frac{l(l+1)}{k^2 r^2} \right) u(r), \quad (38)$$

así, por simplicidad se define $\rho \equiv kr$ y $\rho_0 \equiv m_e e^2 / 2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k$, luego, al sustituirse en la ecuación (38), se obtiene:

$$\frac{\partial^2 u(\rho)}{\partial \rho^2} = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u(\rho), \quad (39)$$

ahora, al analizarse el comportamiento asintótico de la ecuación (39), se toma el $\lim_{\rho \rightarrow \infty}$ y se obtiene:

$$\frac{\partial^2 u(\rho)}{\partial \rho^2} = u(\rho), \quad (40)$$

la solución es directa:

$$\tilde{u}_\infty(\rho) = De^{-\rho} + Ge^\rho,$$

ahora, se descarta la parte de la solución con coeficiente G , ya que la solución $R(r)$ deja de ser regular en el infinito, así, se obtiene:

$$u_\infty(\rho) = De^{-\rho}. \quad (41)$$

Por otro lado, al analizarse el comportamiento singular de la ecuación (39), se toma el $\lim_{\rho \rightarrow 0}$ y se obtiene:

$$\frac{\partial^2 u(\rho)}{\partial \rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u(\rho), \quad (42)$$

la solución es directa:

$$\tilde{u}_0(\rho) = E\rho^{l+1} + H\rho^{-l},$$

ahora, se descarta la parte de la solución con coeficiente H , ya que la solución $R(r)$ deja de ser regular en el origen, así, se obtiene:

$$u_0(\rho) = E\rho^{l+1}, \quad (43)$$

al igual que en casos anteriores, la solución $u(\rho)$ será el producto de varias funciones, las primeras dos serán $u_\infty(\rho)$ y $u_0(\rho)$, esto para que se cumpla que el $\lim_{\rho \rightarrow \infty} u(r) = 0$ y el $\lim_{\rho \rightarrow 0} u(r) = 0$. Sin embargo, este es el comportamiento de la solución únicamente a distancias muy cercanas o muy lejanas del núcleo, es por esto que se introduce una tercera función $v(\rho)$, la cuál describirá el comportamiento de la solución en el resto de los puntos, así, al considerarse todo lo anterior, $u(r)$ tendrá la forma:

$$u(\rho) = Fe^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho), \quad (44)$$

así, al sustituirse la ecuación (44) en la ecuación (39), se obtiene:

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \left(e^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho) \right) = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) e^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho),$$

al resolverse la segunda derivada parcial con respecto a ρ y dividirse entre $e^{-\rho} \rho^l$, se obtiene:

$$\left(-2(l+1) + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right) v(\rho) + 2(l+1-\rho) \frac{\partial v(\rho)}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial^2 v(\rho)}{\partial \rho^2} = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \rho v(\rho),$$

al expandirse los términos que tienen a $v(\rho)$ y cancelarse los términos iguales de ambos lados, se obtiene:

$$-2(l+1)v(\rho) + 2(l+1-\rho) \frac{\partial v(\rho)}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial^2 v(\rho)}{\partial \rho^2} = -\rho_0 v(\rho),$$

al agruparse del lado izquierdo todos los términos, se obtiene:

$$\rho \frac{\partial^2 v(\rho)}{\partial \rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{\partial v(\rho)}{\partial \rho} + (\rho_0 - 2(l+1))v(\rho) = 0, \quad (45)$$

ahora, se propone una $v(\rho)$ en forma de serie de potencias:

$$v(\rho) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \rho^i, \quad (46)$$

así, al sustituirse la ecuación (46) en la ecuación (45), se obtiene:

$$\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\sum_{i=0}^{\infty} c_i \rho^i \right) \right) + 2(l+1-\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\sum_{i=0}^{\infty} c_i \rho^i \right) + (\rho_0 - 2(l+1)) \sum_{i=0}^{\infty} c_i \rho^i = 0,$$

al resolverse las derivadas parciales respecto a ρ y definirse $i \equiv j + 1$, se obtiene:

$$\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\sum_{j=-1}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j \right) + 2(l+1-\rho) \sum_{j=-1}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j + (\rho_0 - 2(l+1)) \sum_{j=-1}^{\infty} c_{j+1} \rho^{j+1} = 0,$$

nótese que en las dos primeras sumas el primer término es cero, por lo que el índice comenzará en $j = 0$. Además, el valor de la última suma es invariante si se recorre el índice a $j = 0$ y se resta 1 a todos los índices dentro de la suma, así, al considerarse todo lo anterior, se obtiene:

$$\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^j \right) + 2(l+1-\rho) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^j + (\rho_0 - 2(l+1)) \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0,$$

al resolverse la derivada parcial respecto a ρ y expandirse todos los términos con ρ , se obtiene:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^{j+1} + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^j + (\rho_0 - 2(l+1)) \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0,$$

ahora, se suma un cero con el término $-2(-1+1)c_{-1+1}\rho^{-1+1}$ y es incorporado en la segunda suma al recorrerse el índice a $j = -1$:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^j - 2 \sum_{j=-1}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^{j+1} + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^j + (\rho_0 - 2(l+1)) \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0,$$

nótese que el resultado de la segunda suma permanece invariante si se recorre el índice a $j = 0$ y se resta 1 a todos los índices dentro de la suma, así, al considerarse todo lo anterior, se obtiene:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)c_{j+1}\rho^j + (\rho_0 - 2(l+1)) \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0,$$

ahora, se factorizan las sumas con ρ^j y se obtiene:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left(j(j+1)c_{j+1} - 2j c_j + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} + (\rho_0 - 2(l+1))c_j \right) \rho^j = 0,$$

como ρ^j es diferente de cero para toda $j \in \mathbb{N}^+ \cup \{0\}$, lo único que puede ser cero son los coeficientes:

$$j(j+1)c_{j+1} - 2j c_j + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} + (\rho_0 - 2(l+1))c_j = 0,$$

al agruparse del lado izquierdo todos los términos con c_{j+1} y del lado derecho todos los términos con c_j , se obtiene:

$$j(j+1)c_{j+1} + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} = 2j c_j - (\rho_0 - 2(l+1))c_j,$$

al factorizarse c_{j+1} del lado izquierdo y c_j del lado derecho, también dividirse por $((j+1)(j+2l+2))$, se obtiene:

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j, \quad (47)$$

así, la función $v(\rho)$ en la ecuación (46) queda definida por la ecuación (47). Ahora, se estudia el comportamiento de los coeficientes cuando j es muy grande, es decir, se aplica el $\lim_{j \rightarrow \infty}$ a la ecuación (47), luego, se tiene que $2(j+l+1) \approx 2j$ y $(j+1)(j+2l+2) \approx j^2$ por lo que $2(j+l+1)/(j+1)(j+2l+2) \approx 2/j$, también se tiene que $(j+1)(j+2l+2) \rightarrow \infty$ por lo que $\rho_0/(j+1)(j+2l+2) \approx 0$ ya que ρ_0 es una constante, así, al considerarse todo lo anterior, se obtiene:

$$c_{j+1} = \frac{2}{j} c_j,$$

ahora, se calculan los primeros 4 términos:

$$c_1 = \frac{2^1}{1!} c_0, \quad c_2 = \frac{2}{2} c_1 = \frac{2^2}{2!} c_0, \quad c_3 = \frac{2}{3} c_2 = \frac{2^3}{3!} c_0, \quad c_4 = \frac{2}{4} c_3 = \frac{2^4}{4!} c_0,$$

nótese que hay un patrón en los índices de cada coeficiente, el cual se puede resumir en la siguiente ecuación:

$$c_j = \frac{2^j}{j!} c_0, \quad (48)$$

ahora, se toma como exacta la ecuación (48), siendo realmente una aproximación para j muy grande y se sustituye en la ecuación (46), obteniéndose:

$$v(\rho) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2\rho)^i}{i!} c_0 = c_0 e^{2\rho}, \quad (49)$$

así, al sustituirse la ecuación (49) en la ecuación (44), se obtiene:

$$u(\rho) = Fc_0e^\rho\rho^{l+1}, \quad (50)$$

nótese que la solución de la ecuación (50) no es finita, ya que sigue teniendo un comportamiento asintótico al tomarse el $\lim_{\rho \rightarrow \infty}$. Precisamente esto quería evitarse al introducirse la función $v(\rho)$, pero puede resolverse si se acota la serie de potencias de la ecuación (46). Es decir, debe existir un número natural positivo N tal que $c_M = 0$ para toda $M \geq N$ con $N \neq 0$, en particular $c_N = 0$. Ahora, si se define $n \equiv N + l$ entonces $N = n - l$ y al sustituirse en el N -ésimo coeficiente se obtiene $c_N = c_{n-l} = 0$, donde todos los coeficientes con índices menores a $n - l$ son distintos de cero. En particular $c_{N-1} = c_{n-l-1}$ es el último coeficiente distinto de cero, es por eso que se elige la cota $n - l - 1$ para que la suma termine. Así, al sustituirse la ecuación (46) en la ecuación (44) y considerarse todo lo anterior, se obtiene:

$$u(\rho) = Fe^{-\rho}\rho^{l+1} \sum_{i=0}^{n-l-1} c_i\rho^i. \quad (51)$$

Por otro lado, como c_{N-1} es el último coeficiente distinto de cero, se sustituye $j = N - 1$ en la ecuación (47), obteniéndose:

$$c_N = \frac{2(N+l) - \rho_0}{N(N+2l+1)}c_{N-1},$$

como $c_N = 0$ y $c_{N-1} \neq 0$, al multiplicarse por $N(N+2l+1)$ y dividirse por c_{N-1} , se obtiene:

$$2(N+l) - \rho_0 = 0,$$

así, al sustituirse $n = N + l$ y sumarse ρ_0 , se obtiene:

$$2n = \rho_0,$$

nótese que como $N \in \mathbb{N}^+$ y $l \in \mathbb{N}^+ \cup \{0\}$ entonces $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$. Además, como $l < n$ entonces $l \in \{0, 1, 2, \dots, n-3, n-2, n-1\}$. Por otro lado, al sustituirse $\rho_0 = m_e e^2 / 2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k$, se obtiene:

$$2n = \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k}, \quad (52)$$

al elevarse al cuadrado y sustituirse $1/k^2 = -\hbar^2/2m_e E$, se obtiene:

$$4n^2 = -\frac{m_e e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 E},$$

al multiplicarse por E y dividirse por $4n^2$, se obtiene:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2},$$

ahora, se define $E_1 \equiv -m_e e^4 / 32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 = -13.6 \text{ eV}$ llamada energía del estado base del átomo de hidrógeno, obteniéndose:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}, \quad (53)$$

la ecuación (53) es llamada fórmula de Bohr. Por otro lado, al multiplicarse por k y dividirse por $2n$ la ecuación (52), se obtiene:

$$k = \frac{m_e e^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar^2 n},$$

así, se define $a_0 \equiv 4\pi \epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$ como el radio de Bohr, obteniéndose:

$$k = \frac{1}{a_0 n},$$

ahora, al sustituirse $k = \rho/r$ y multiplicarse por r , se obtiene:

$$\rho = \frac{r}{a_0 n}, \quad (54)$$

así, se sustituye la ecuación (54) en la ecuación (51) y se expresa la serie de potencias en términos de polinomios de Laguerre, obteniéndose:

$$u(r) = F e^{-\frac{r}{a_0 n}} \left(\frac{r}{a_0 n} \right)^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0 n} \right), \quad (55)$$

con $L_q^p(2r/a_0 n)$ los polinomios asociados de Laguerre definidos por:

$$L_q^p\left(\frac{2r}{a_0n}\right) \equiv \left(-\frac{a_0n}{2}\right)^p \frac{d^p}{dr^p} \left(L_{p+q}\left(\frac{2r}{a_0n}\right)\right), \quad (56)$$

con $L_q(2r/a_0n)$ el q -ésimo polinomio de Laguerre definido por:

$$L_q\left(\frac{2r}{a_0n}\right) \equiv \left(\frac{a_0n}{2}\right)^q \frac{e^{\frac{2r}{a_0n}}}{q!} \frac{d^q}{dr^q} \left(e^{-\frac{2r}{a_0n}} \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^q\right), \quad (57)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (55) en la ecuación (35), factorizarse r/a_0n y multiplicarse por $2^l/2^l$, se obtiene:

$$R(r) = F \frac{1}{2^l} \frac{1}{a_0n} e^{-\frac{r}{a_0n}} \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0n}\right), \quad (58)$$

ahora, como se utilizan coordenadas esféricas, la condición de normalización para $R(r)$ es:

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1, \quad (59)$$

así, al sustituirse la ecuación (35) en la ecuación (59), se obtiene:

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1, \quad (60)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (55) en la ecuación (60), se obtiene la constante de normalización $F = ((2^{2l+3}/a_0n)(1/2n)((n-l-1)!/(n+l)!))^{1/2}$, por lo que la solución normalizada de la ecuación radial (34) es:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{a_0n}\right)^3 \frac{1}{2n} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} e^{-\frac{r}{a_0n}} \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0n}\right), \quad (61)$$

con $r \in (0, \infty)$. Además, estas soluciones son ortonormales:

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r) R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}. \quad (62)$$

[Griffiths y Schroeter, 2018]

2.4. Funciones de Onda del Átomo de Hidrógeno

Ahora, al sustituirse las ecuaciones (61) y (32) en la ecuación (11), se obtiene:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{a_0 n}\right)^3 \frac{2l+1}{8\pi n} \frac{(n-l-1)! (l-m)!}{(n+l)! (l+m)!}} e^{-\frac{r}{a_0 n} + im\varphi} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right) P_l^m(\cos(\theta)), \quad (63)$$

con $r \in (0, \infty)$, $\theta \in (0, \pi)$ y $\varphi \in (0, 2\pi)$. Además, estas soluciones son ortonormales:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \Psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \Psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (64)$$

es esencial mencionar que el átomo de hidrógeno también puede resolverse en coordenadas parabólicas y esferoidales, esto indica la existencia de una simetría oculta. Por otro lado, es conveniente que se escriban los números cuánticos y sus valores:

$$n \in \{1, 2, 3, \dots\} = \mathbb{N}^+, \quad (65) \quad l \in \{0, 1, 2, \dots, n-1\} = \mathbb{L}, \quad (66) \quad m \in \{0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l\} = \mathbb{M}, \quad (67)$$

$$|\mathbb{N}^+| = \aleph_0, \quad (68) \quad |\mathbb{L}| = n, \quad (69) \quad |\mathbb{M}| = 2l + 1, \quad (70)$$

nótese que los valores de m dependen de l y a su vez, los valores de l dependen de n , así, para obtenerse cualquier combinación de 3 números cuánticos se siguen los siguientes pasos. Primero se elige un valor para n , después se calculan los n valores que puede tomar l y para cada uno de estos n valores de l se calculan los $2l + 1$ valores que puede tomar m .

Es destacable el hecho de que el dominio de la solución y cada uno de los números cuánticos se obtuvo de una condición de periodicidad, regularidad, singularidad, etc. sobre las 3 soluciones de las 3 ecuaciones diferenciales ordinarias resueltas.

Ahora, al calcularse el estado base del átomo de hidrógeno, $n = 1$, se tiene que el único valor que puede tomar l es 0 y m solo puede tomar el valor de 0, así, al sustituirse en la ecuación (63), se obtiene:

$$\Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

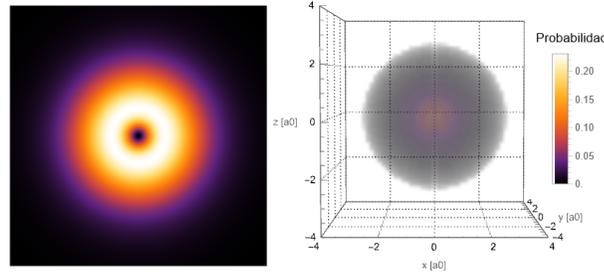


Figura 1: Gráfica de densidad de probabilidad de la eigenfunción $\Psi_{100}(r, \theta, \phi)$ en 2 dimensiones (izquierda) y 3 dimensiones (derecha). Nótese que dentro de una esfera de radio $r \approx 3a_0$ la probabilidad de encontrar al electrón es distinta de cero. Además, se observa una distribución esféricamente simétrica. [Mathematica, Version 14.0, 2024]

Por otro lado, al calcularse el primer estado excitado del átomo de hidrógeno, $n = 2$, se tiene que l puede tomar los valores $\{0, 1\}$ y m puede tomar los valores $\{0, \pm 1\}$, así, al sustituirse en la ecuación (63), se obtiene:

$$\begin{aligned} \Psi_{200}(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right), & \Psi_{21-1}(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0} - i\varphi} \left(\frac{r}{a_0}\right) \sin(\theta), \\ \Psi_{210}(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(\frac{r}{a_0}\right) \cos(\theta), & \Psi_{211}(r, \theta, \varphi) &= -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0} + i\varphi} \left(\frac{r}{a_0}\right) \sin(\theta), \end{aligned}$$

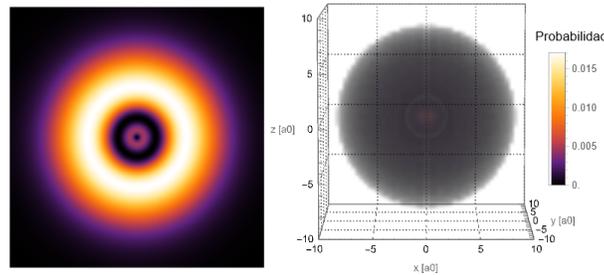


Figura 2: Gráfica de densidad de probabilidad de la eigenfunción $\Psi_{200}(r, \theta, \phi)$ en 2 dimensiones (izquierda) y 3 dimensiones (derecha). Nótese que dentro de una esfera de radio $r \approx 8a_0$ la probabilidad de encontrar al electrón es distinta de cero. Además, se observa una distribución esféricamente simétrica, pero distinta a la de $\Psi_{100}(r, \theta, \phi)$ ya que se presenta un cascarón de grosor $\Delta r \approx 1a_0$ de probabilidad cero. [Mathematica, Version 14.0, 2024]

Cabe destacar que para n y l fijos, la densidad de probabilidad de $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ es igual a la de $\Psi_{nl-m}(r, \theta, \phi)$, es decir, las eigenfunciones tienen un comportamiento simétrico respecto al número cuántico m . También es importante mencionarse que para l y m fijos, al aumentarse n por 1, aparece 1 patrón más, parecido al anterior, es decir, si el patrón original tenía 6 secciones, al aumentar n por 1, aparecerán otras 6 secciones, parecidas a las secciones originales, sumando un total de 12 secciones, luego, si se vuelve a aumentar n por 1, aparecerán otras 6 secciones, parecidas a las secciones anteriores, sumando un total de 18 secciones. Finalmente, al estudiarse con más profundidad estos patrones se puede construir la teoría de orbitales en la que se basa la tabla periódica.

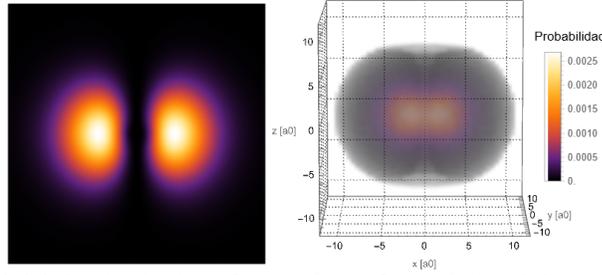


Figura 3: Gráfica de densidad de probabilidad de las eigenfunciones $\Psi_{21-1}(r, \theta, \phi)$ y $\Psi_{211}(r, \theta, \phi)$ en 2 dimensiones (izquierda) y 3 dimensiones (derecha). Nótese que la simetría esférica desaparece y en su lugar aparecen dos gajos horizontalmente simétricos donde la probabilidad de encontrar al electrón es distinta de cero. [Mathematica, Version 14.0, 2024]

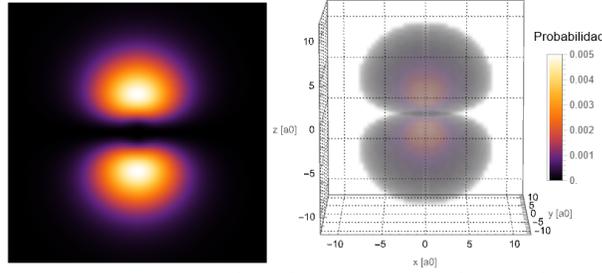


Figura 4: Gráfica de densidad de probabilidad de la eigenfunción $\Psi_{210}(r, \theta, \phi)$ en 2 dimensiones (izquierda) y 3 dimensiones (derecha). Nótese que la simetría esférica desaparece y en su lugar aparecen dos gajos verticalmente simétricos donde la probabilidad de encontrar al electrón es distinta de cero. [Mathematica, Version 14.0, 2024]

2.5. Niveles de Energía del Átomo de Hidrógeno

En resumen se tiene que los eigenvalores para el átomo de hidrógeno son:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}, \quad (71)$$

con $E_1 = -m_e e^4 / 32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 = -13.6 eV$ el eigenvalor de energía correspondiente a la eigenfunción $\Psi_{100}(r, \theta, \varphi)$ que es el estado base del átomo de hidrógeno. Nótese que hay muchas eigenfunciones que corresponden al mismo eigenvalor de energía, cuando esto sucede se dice que el eigenvalor está degenerado, así, para obtenerse dicha degeneración se calcula el número de todas las combinaciones de 3 números cuánticos que corresponden al mismo eigenvalor de energía, esto puede expresarse a través de la siguiente suma:

$$d(E_n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{(n-1)((n-1)+1)}{2} + n = n^2, \quad (72)$$

con $d(E_n)$ la degeneración del eigenvalor de energía E_n , esto significa que a cada eigenvalor de energía E_n le corresponden n^2 eigenfunciones, ya que estas combinaciones de 3 de números cuánticos las definen. Es increíble que la degeneración de la energía no sea la que tiene la parte angular, $2l+1$, sino que sea en realidad n^2 , a esto se le llama degeneración accidental y también indica la existencia de una simetría oculta, la cual será más clara en el siguiente capítulo. [Griffiths y Schroeter, 2018]

3. El Problema del Átomo de Hidrógeno desde la Perspectiva Matemática

Desde el año 1926, cuando Wolfgang Pauli publicó su famoso artículo, se observó el gran poder de las simetrías. Hoy en día estas simetrías son representadas por grupos de Lie y sus respectivas álgebras de Lie. [Pauli, 1988]

El objetivo central de esta sección será la derivación del grupo de Lie $SO(4)$ que representa la simetría oculta del átomo de hidrógeno. Luego, a través del álgebra de Lie $so(4)$ se calculará el espectro de energía del átomo de hidrógeno para energías menores que cero.

3.1. Versiones Cuánticas del Hamiltoniano, Momento Angular y Vector de Laplace-Runge-Lenz

Se sabe de mecánica clásica que el hamiltoniano H es igual a la energía del sistema E , compuesta por la energía cinética T y la energía potencial V , cuando las ecuaciones que definen las coordenadas generalizadas no dependen explícitamente el tiempo y todas las fuerzas que realizan trabajo se pueden derivar de un potencial conservativo:

$$H = E = T + V, \tag{73}$$

ahora, al agruparse todos los términos constantes de la ecuación (8) en un único término $\gamma = e^2/4\pi\epsilon_0$, se obtiene la energía potencial del electrón del átomo de hidrógeno:

$$V(r) = -\frac{\gamma}{r}, \tag{74}$$

también se tiene que la energía cinética del electrón del átomo de hidrógeno es:

$$T = \frac{1}{2}m_e v^2, \tag{75}$$

al multiplicarse por m_e/m_e , se obtiene:

$$T = \frac{p^2}{2m_e}, \tag{76}$$

con $p = m_e v$ el momento del electrón. Ahora, como el electrón del átomo de hidrógeno se describe en la aproximación electrostática con coordenadas independientes del tiempo y la energía potencial

de Coulomb es conservativa, se concluye que el hamiltoniano es igual a la energía del sistema. Así, al sustituirse las ecuaciones (76) y (74) en la ecuación (73), se obtiene:

$$H = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{\gamma}{r}, \quad (77)$$

nótese que en el contexto de mecánica cuántica, el hamiltoniano es un operador $\hat{H} = H$ que actúa sobre el espacio de Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$, que es el conjunto de funciones de cuadrado integrable sobre \mathbb{R}^3 .

En este punto, destaca el artículo “Propiedades Fundamentales de Operadores Hamiltonianos del Tipo Schrödinger” escrito por Tosio Kato en 1951, donde demuestra que para cualquier átomo, el operador hamiltoniano de Schrödinger definido sobre un espacio de Hilbert \mathcal{H} , es esencialmente autoadjunto. Como resultado, el hamiltoniano del átomo de hidrógeno definido sobre el espacio de Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ es esencialmente autoadjunto y por el teorema de descomposición espectral existe una base ortonormal completa $\{|\Psi_{nlm}\rangle\}$ para \mathcal{H} formada por eigenvectores de H con todos sus eigenvalores reales. Más aún, del capítulo anterior se conoce la forma explícita de las eigenfunciones $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ y sus eigenvalores $E_n < 0$. Así, el hamiltoniano del átomo de hidrógeno es esencialmente autoadjunto y acotado si se restringe al espacio de Hilbert $\mathcal{H} = span(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$. Todo esto se realizó sin considerarse efectos relativistas, efectos magnéticos ni la emisión de radiación por el par protón-electrón. [Kato, 1951]

Ahora, se recurre a mecánica clásica para definirse el vector de momento angular:

$$\bar{L} \equiv \bar{r} \times \bar{p}, \quad (78)$$

este vector tiene una orientación que siempre es perpendicular al plano de la órbita elíptica y por lo tanto se conserva. Nótese que en el contexto de mecánica cuántica, el vector momento angular es un operador vectorial $\hat{L} = L$ autoadjunto, que actúa sobre el espacio de Hilbert $\mathcal{H} = span(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$, por lo que también es hermitiano:

$$L_i^\dagger = (\bar{r} \times \bar{p})_i^\dagger = \epsilon_{ijk}(r_j p_k)^\dagger = \epsilon_{ijk} p_k^\dagger r_j^\dagger = \epsilon_{ijk} p_k r_j, \quad (79)$$

nótese que en el contexto de mecánica cuántica, el vector posición y momento angular son operadores vectoriales $\hat{r} = r$ y $\hat{p} = p$ autoadjuntos, que actúan sobre el espacio de Hilbert $\mathcal{H} = span(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$, por lo que también son hermitianos. Ahora, se sabe que el conmutador de r_i con p_j es:

$$[r_i, p_j] = r_i p_j - p_j r_i = i\hbar \delta_{ij}, \quad (80)$$

así, al utilizarse la ecuación (80) en la ecuación (79), se obtiene:

$$L_i^\dagger = \epsilon_{ijk}(r_j p_k - i\hbar\delta_{jk}) = \epsilon_{ijk}r_j p_k - \epsilon_{ikk}i\hbar = L_i, \quad (81)$$

también se utilizarán las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} [L_i, r_l] &= L_i r_l - r_l L_i = [\epsilon_{ijk}r_j p_k, r_l] = \epsilon_{ijk}(r_j [p_k, r_l] + [r_j, r_l] p_k) = -\epsilon_{ijk}r_j [r_l, p_k] = \\ &= -i\hbar\epsilon_{ijk}r_j \delta_{lk} = -i\hbar\epsilon_{ijl}r_j = i\hbar\epsilon_{ilj}r_j, \end{aligned} \quad (82)$$

$$\begin{aligned} [L_i, p_l] &= L_i p_l - p_l L_i = [\epsilon_{ijk}r_j p_k, p_l] = \epsilon_{ijk}(r_j [p_k, p_l] + [r_j, p_l] p_k) = \epsilon_{ijk}[r_j, p_l] p_k = \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk}p_k \delta_{jl} = i\hbar\epsilon_{ilk}p_k. \end{aligned} \quad (83)$$

Ahora, se recurre a mecánica clásica para definirse el vector de Laplace-Runge-Lenz:

$$\vec{z} \equiv \vec{p} \times \vec{L} - m_e \gamma \hat{r}, \quad (84)$$

este vector se estudió a través de la historia por Jakob Hermann, Johann Bernoulli, Pierre de Laplace, William Hamilton, Carl Runge, Wilhelm Lenz entre otros, y aparece en el estudio de dos cuerpos interactuando con una fuerza central de la forma 1 dividido por la distancia entre los cuerpos al cuadrado. Sin embargo, es destacable el trabajo “Tratado de Mecánica Celeste” escrito por Pierre de Laplace de 1798 a 1825, donde descubre este vector, demuestra que su orientación siempre es paralela al semieje mayor de la órbita elíptica y, por lo tanto, se conserva, también muestra su relación con el momento angular y la energía. Las aplicaciones de este vector son la descripción de la forma y orientación de una órbita en problemas astronómicos del tipo Kepler. [Alemi, 2009]

Por otro lado, el vector de Laplace-Runge-Lenz, se puede estudiar con el Teorema de Noether, el cual indica que una invariancia del Lagrangiano implica la conservación de una cantidad. Sin embargo, las transformaciones generadas por las componentes del vector de Laplace-Runge-Lenz no corresponden a una invariancia del Lagrangiano, sino a una invariancia de la integral de acción. Esto se enfatiza por la aparición de la función de tipo gauge que representa un cambio del propio lagrangiano conjugado con estas transformaciones. Además, el vector de Laplace-Runge-Lenz no está restringido al potencial de Kepler, sino que existe en general para cualquier potencial esféricamente simétrico y aparece naturalmente en un procedimiento variacional de la misma naturaleza que el que produce las ecuaciones de Lagrange, desde esta perspectiva, no se trata de una simetría “oculta” o “accidental”, como suele denominarse. [Struckmeier y Riedel, 2002]

Nótese que en el contexto de mecánica cuántica, el vector de Laplace-Runge-Lenz debe ser un operador vectorial $\hat{Z} = Z$ autoadjunto, que actúa sobre el espacio de Hilbert $\mathcal{H} = span(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$, por lo que también debe ser hermitiano. Claramente, el término “hermitiano” ni siquiera tiene sentido en la definición del vector de Laplace-Runge-Lenz de mecánica clásica. Así, se permitirá la aplicación de la operación \dagger en la ecuación (84), en virtud de obtenerse una idea de cómo se construye un vector de Laplace-Runge-Lenz hermitiano:

$$\bar{z}^\dagger = (\bar{p} \times \bar{L})^\dagger - m_e \gamma \hat{r}^\dagger = (\bar{p} \times \bar{L})^\dagger - m_e \gamma \hat{r}, \quad (85)$$

el término que provoca la no hermicidad es $\bar{p} \times \bar{L}$:

$$(\bar{p} \times \bar{L})_i^\dagger = \epsilon_{ijk} (p_j L_k)^\dagger = \epsilon_{ijk} L_k^\dagger p_j^\dagger = \epsilon_{ijk} L_k p_j, \quad (86)$$

ahora, al utilizarse la ecuación (83) en la ecuación (86), se obtiene:

$$(\bar{p} \times \bar{L})_i^\dagger = \epsilon_{ijk} (i\hbar \epsilon_{kjl} p_l + p_j L_k) = \epsilon_{ijk} p_j L_k - i\hbar \epsilon_{kji} \epsilon_{kjl} p_l = (\bar{p} \times \bar{L})_i - 2i\hbar \delta_{il} p_l = (\bar{p} \times \bar{L})_i - 2i\hbar p_i, \quad (87)$$

análogamente, se calcula $\bar{p} \times \bar{L}$, el cual tampoco es hermitiano:

$$(\bar{L} \times \bar{p})_i^\dagger = \epsilon_{ijk} (L_j p_k)^\dagger = \epsilon_{ijk} p_k^\dagger L_j^\dagger = \epsilon_{ijk} p_k L_j, \quad (88)$$

ahora, al utilizarse la ecuación (83) en la ecuación (88), se obtiene:

$$(\bar{L} \times \bar{p})_i^\dagger = \epsilon_{ijk} (L_j p_k - i\hbar \epsilon_{jkl} p_l) = \epsilon_{ijk} L_j p_k - i\hbar \epsilon_{jki} \epsilon_{jkl} p_l = (\bar{L} \times \bar{p})_i - 2i\hbar \delta_{il} p_l = (\bar{L} \times \bar{p})_i - 2i\hbar p_i, \quad (89)$$

así, las ecuaciones (87) y (89) indican cómo se define un vector de Laplace-Runge-Lenz hermitiano:

$$\bar{Z} \equiv \frac{1}{2} (\bar{p} \times \bar{L} - \bar{L} \times \bar{p}) - m_e \gamma \hat{r}, \quad (90)$$

el cual puede llamarse operador vectorial de Laplace-Runge-Lenz. Ahora, al utilizarse la antisimetría del producto vectorial y la ecuación (83), se escribe a $\bar{p} \times \bar{L}$ en términos de $\bar{L} \times \bar{p}$:

$$\begin{aligned}
 (\bar{p} \times \bar{L})_i &= \epsilon_{ijk} p_j L_k = \epsilon_{ijk} (L_k p_j - i\hbar \epsilon_{kjl} p_l) = i\hbar \epsilon_{kji} \epsilon_{kjl} p_l - \epsilon_{ikj} L_k p_j = 2i\hbar \delta_{il} p_l - (\bar{L} \times \bar{p})_i \\
 &= -(\bar{L} \times \bar{p})_i + 2i\hbar p_i,
 \end{aligned} \tag{91}$$

al sumarse $(\bar{p} \times \bar{L})_i$ y restarse $2i\hbar p_i$, se obtiene:

$$(\bar{p} \times \bar{L})_i - (\bar{L} \times \bar{p})_i = 2(\bar{p} \times \bar{L})_i - 2i\hbar p_i = 2((\bar{p} \times \bar{L})_i - i\hbar p_i), \tag{92}$$

así, al sustituirse la ecuación (92) en la ecuación (90), se obtiene otra forma del operador vectorial de Laplace-Runge-Lenz:

$$\bar{Z} = \bar{p} \times \bar{L} - i\hbar \bar{p} - m_e \gamma \hat{r}. \tag{93}$$

[Escanes, 2017]

3.2. Cantidades Conservadas y Relaciones de Conmutación entre Hamiltoniano, Momento Angular y Vector de Laplace-Runge-Lenz

3.2.1. Conservación del Momento Angular y Vector de Laplace-Runge-Lenz

Se sabe que cada grupo deja invariante ciertas propiedades, así, al utilizarse el Teorema de Ehrenfest se demostrará que los valores esperados de los operadores vectoriales momento angular y Laplace-Runge-Lenz permanecen invariantes a través del tiempo. [Griffiths y Schroeter, 2018]

A partir de ahora y para hacer más sencilla la lectura, se dejará de anteponer la palabra “operador” para referirse a algún observable físico. Así, se aplica el Teorema de Ehrenfest a una componente arbitraria del momento angular:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\langle \Psi | L_i | \Psi \rangle) = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [L_i, H] | \Psi \rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial L_i}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle, \tag{94}$$

ahora, como el momento angular se conserva para cualquier campo central, incluido el de la ecuación (3), la ecuación (94) se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\langle \Psi | L_i | \Psi \rangle) = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [L_i, H] | \Psi \rangle, \tag{95}$$

ahora, se utiliza la ecuación (77) para calcularse el conmutador de L_i con H :

$$[L_i, H] = \left[L_i, \frac{p^2}{2m_e} + V(r) \right] = \frac{1}{2m_e} [L_i, p^2] + [L_i, V(r)], \quad (96)$$

nótese que al aplicarse el Teorema de Eherenfest surgen varios conmutadores, como estos aparecerán con mucha frecuencia más adelante, es importante que se calculen explícitamente. Primero se calcula el conmutador de L_i con p^2 :

$$[L_i, p^2] = [L_i, p_1^2 + p_2^2 + p_3^2] = [L_i, p_1^2] + [L_i, p_2^2] + [L_i, p_3^2], \quad (97)$$

así, se calcula el conmutador de L_i con p_l^2 :

$$[L_i, p_l^2] = [L_i, p_l p_l] = [L_i, p_l] p_l + p_l [L_i, p_l], \quad (98)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (83) en la ecuación (98), se obtiene:

$$[L_i, p_l^2] = i\hbar\epsilon_{ilm} p_m p_l + i\hbar\epsilon_{ilm} p_l p_m = 2i\hbar\epsilon_{ilm} p_l p_m, \quad (99)$$

así, al sustituirse la ecuación (99) en la ecuación (97), se obtiene:

$$\begin{aligned} [L_i, p^2] &= 2i\hbar\epsilon_{i1m} p_1 p_m + 2i\hbar\epsilon_{i2m} p_2 p_m + 2i\hbar\epsilon_{i3m} p_3 p_m = 2i\hbar(\epsilon_{i1m} p_1 p_m + \epsilon_{i2m} p_2 p_m \\ &+ \epsilon_{i3m} p_3 p_m) = 2i\hbar(\epsilon_{i12} p_1 p_2 + \epsilon_{i13} p_1 p_3 + \epsilon_{i21} p_2 p_1 + \epsilon_{i23} p_2 p_3 + \epsilon_{i31} p_3 p_1 + \epsilon_{i32} p_3 p_2) \\ &= 2i\hbar(\epsilon_{i12} p_1 p_2 - \epsilon_{i12} p_1 p_2 + \epsilon_{i13} p_1 p_3 - \epsilon_{i13} p_1 p_3 + \epsilon_{i23} p_2 p_3 - \epsilon_{i23} p_2 p_3) = 0. \end{aligned} \quad (100)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de L_i con $V(r)$:

$$[L_i, V(r)] = \epsilon_{ijk} [r_j p_k, V(r)] = \epsilon_{ijk} r_j [p_k, V(r)] + \epsilon_{ijk} [r_j, V(r)] p_k = \epsilon_{ijk} r_j [p_k, V(r)], \quad (101)$$

ahora, se calcula el conmutador de p_k con $V(r)$:

$$\begin{aligned}
 [p_k, V(r)]\Psi &= (p_k V(r) - V(r) p_k)\Psi = p_k V(r)\psi - V(r) p_k \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial k} (V(r)\Psi) + i\hbar V(r) \frac{\partial \Psi}{\partial k} \\
 &= -i\hbar \frac{\partial V}{\partial r_k} \Psi - i\hbar V(r) \frac{\partial \Psi}{\partial r_k} + i\hbar V(r) \frac{\partial \Psi}{\partial r_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_k} (V(r(r_k)))\Psi = -i\hbar \frac{\partial r}{\partial r_k} \frac{\partial V}{\partial r} \Psi,
 \end{aligned} \tag{102}$$

como $|\vec{r}|^n = r^n = (r_k r_k)^{n/2}$, se tiene que:

$$\frac{\partial}{\partial r_k} (r^n) = \frac{\partial}{\partial r_k} ((r_k r_k)^{n/2}) = \frac{n}{2} (r_k r_k)^{\frac{n-2}{2}} 2r_k = nr^{n-2} r_k, \tag{103}$$

ahora, al sustituirse la ecuación (103) en la ecuación (102), se obtiene:

$$[p_k, V(r)] = -\frac{i\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} r_k, \tag{104}$$

así, al sustituirse la ecuación (104) en la ecuación (101), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 [L_i, V(r)] &= -\frac{i\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \epsilon_{ijk} r_j r_k = -\frac{i\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\epsilon_{i1k} r_1 r_k + \epsilon_{i2k} r_2 r_k + \epsilon_{i3k} r_3 r_k) = -\frac{i\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\epsilon_{i12} r_1 r_2 \\
 &+ \epsilon_{i13} r_1 r_3 + \epsilon_{i21} r_2 r_1 + \epsilon_{i23} r_2 r_3 + \epsilon_{i31} r_3 r_1 + \epsilon_{i32} r_3 r_2) = -\frac{i\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\epsilon_{i12} r_1 r_2 - \epsilon_{i12} r_1 r_2 + \epsilon_{i13} r_1 r_3 \\
 &- \epsilon_{i13} r_1 r_3 + \epsilon_{i23} r_2 r_3 - \epsilon_{i23} r_2 r_3) = 0,
 \end{aligned} \tag{105}$$

ahora, al sustituirse las ecuaciones (105) y (100) en la ecuación (96), se obtiene:

$$[L_i, H] = 0, \tag{106}$$

es decir, el valor esperado del momento angular permanece invariante a través del tiempo.

Ahora, se aplica el Teorema de Ehrenfest a una componente arbitraria del vector de Laplace-Runge Lenz:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\langle \Psi | Z_i | \Psi \rangle) = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [Z_i, H] | \Psi \rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial Z_i}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle, \tag{107}$$

así, como el vector de Laplace-Runge-Lenz se conserva para cualquier campo central, incluido el de la ecuación (3), la ecuación (107) se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\langle \Psi | Z_i | \Psi \rangle) = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [Z_i, H] | \Psi \rangle, \quad (108)$$

ahora, se utiliza la ecuación (93) para calcularse el conmutador de Z_i con H :

$$\begin{aligned} [Z_i, H] &= \left[(\bar{p} \times \bar{L})_i - i\hbar(\bar{p})_i - m_e\gamma \left(\frac{\bar{r}}{r} \right)_i, H \right] = \left[\epsilon_{ijk} p_j L_k - i\hbar p_i - m_e\gamma \frac{r_i}{r}, H \right] \\ &= \epsilon_{ijk} [p_j L_k, H] - i\hbar [p_i, H] - m_e\gamma \left[\frac{r_i}{r}, H \right] = \epsilon_{ijk} (p_j [L_k, H] + [p_j, H] L_k) \\ &\quad - i\hbar \left[p_i, \frac{p^2}{2m_e} + V(r) \right] - m_e\gamma \left[\frac{r_i}{r}, \frac{p^2}{2m_e} + V(r) \right], \end{aligned} \quad (109)$$

así, al sustituirse la ecuación (106) en la ecuación (109), se obtiene:

$$[Z_i, H] = \epsilon_{ijk} [p_j, H] L_k - i\hbar \left(\frac{1}{2m_e} [p_i, p^2] + [p_i, V(r)] \right) - m_e\gamma \left(\frac{1}{2m_e} \left[\frac{r_i}{r}, p^2 \right] + \left[\frac{r_i}{r}, V(r) \right] \right), \quad (110)$$

nótese que al aplicarse el Teorema de Eherenfest surgen varios conmutadores, como estos aparecerán con mucha frecuencia más adelante, es importante que se calculen explícitamente. Primero se calcula el conmutador de p_i con p^2 :

$$\begin{aligned} [p_i, p^2] &= [p_i, p_1^2 + p_2^2 + p_3^2] = [p_i, p_1^2] + [p_i, p_2^2] + [p_i, p_3^2] = [p_i, p_1] p_1 + p_1 [p_i, p_1] + [p_i, p_2] p_2 \\ &\quad + p_2 [p_i, p_2] + [p_i, p_3] p_3 + p_3 [p_i, p_3] = 0, \end{aligned} \quad (111)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (111) en la ecuación (110), se obtiene:

$$[Z_i, H] = \epsilon_{ijk} \left[p_j, \frac{p^2}{2m_e} + V(r) \right] L_k - i\hbar [p_i, V(r)] - m_e\gamma \left(\frac{1}{2m_e} \left[\frac{r_i}{r}, p^2 \right] + \left[\frac{r_i}{r}, V(r) \right] \right). \quad (112)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de r_i/r con $V(r)$:

$$\left[\frac{r_i}{r}, V(r)\right] = \left[r_i \frac{1}{r}, -\frac{\gamma}{r}\right] = -\gamma \left(r_i \left[\frac{1}{r}, \frac{1}{r}\right] + \left[r_i, \frac{1}{r}\right] r_i\right) = 0, \quad (113)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (113) en la ecuación (112), se obtiene:

$$[Z_i, H] = \epsilon_{ijk} \left(\frac{1}{2m_e} [p_j, p^2] + [p_j, V(r)] \right) L_k - i\hbar [p_i, V(r)] - \frac{\gamma}{2} \left[\frac{r_i}{r}, p^2 \right], \quad (114)$$

así, al sustituirse la ecuación (111) en la ecuación (114), se obtiene:

$$[Z_i, H] = \epsilon_{ijk} [p_j, V(r)] L_k - i\hbar [p_i, V(r)] - \frac{\gamma}{2} \left[\frac{r_i}{r}, p^2 \right], \quad (115)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (104) en la ecuación (115), se obtiene:

$$\begin{aligned} [Z_i, H] &= -\frac{i\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \epsilon_{ijk} r_j L_k - \frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial V}{\partial r} r_i - \frac{\gamma}{2} \left[\frac{r_i}{r}, p^2 \right] = \frac{i\hbar\gamma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) \epsilon_{ijk} r_j L_k + \frac{\hbar^2\gamma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) r_i \\ &\quad - \frac{\gamma}{2} \left[\frac{r_i}{r}, p^2 \right] = -\frac{i\hbar\gamma}{r^3} \epsilon_{ijk} r_j L_k - \frac{\hbar^2\gamma}{r^3} r_i - \frac{\gamma}{2} \left[\frac{r_i}{r}, p_l p_l \right] = -\frac{i\hbar\gamma}{r^3} \epsilon_{ijk} r_j L_k - \frac{\hbar^2\gamma}{r^3} r_i \\ &\quad - \frac{\gamma}{2} \left(\left[\frac{r_i}{r}, p_l \right] p_l + p_l \left[\frac{r_i}{r}, p_l \right] \right). \end{aligned} \quad (116)$$

Por otro lado, se analiza el término $\epsilon_{ijk} r_j L_k$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ijk} r_j L_k &= \epsilon_{ijk} r_j \epsilon_{knm} r_n p_m = \epsilon_{ijk} \epsilon_{nmk} r_j r_n p_m = (\delta_{in} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jn}) r_j r_n p_m = \delta_{in} \delta_{jm} r_j r_n p_m \\ &\quad - \delta_{im} \delta_{jn} r_j r_n p_m = r_j r_i p_j - r_j r_j p_m \delta_{im} = r_j r_i p_j - r^2 p_j \delta_{ij} = (r_i r_j - r^2 \delta_{ij}) p_j, \end{aligned} \quad (117)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (117) en la ecuación (116), se obtiene:

$$[Z_i, H] = -i\hbar\gamma \left(\frac{r_i r_j}{r^3} - \frac{\delta_{ij}}{r} \right) p_j - \frac{\hbar^2\gamma}{r^3} r_i - \frac{\gamma}{2} \left(\left[\frac{r_i}{r}, p_l \right] p_l + p_l \left[\frac{r_i}{r}, p_l \right] \right). \quad (118)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de r_i/r con p_l :

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{r_i}{r}, p_l \right] \Psi &= \left(\frac{r_i}{r} p_l - p_l \frac{r_i}{r} \right) \Psi = \frac{r_i}{r} p_l \Psi - p_l \frac{r_i}{r} \Psi = -i\hbar \frac{r_i}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r_l} + i\hbar \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{r_i}{r} \Psi \right) = -i\hbar \frac{r_i}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r_l} \\
 &+ i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{r_i}{r} \right) \Psi + \frac{r_i}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r_l} \right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{r_i}{r} \right) \Psi = i\hbar \left(\frac{\partial r_i}{\partial r_l} \frac{1}{r} + r_i \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{1}{r} \right) \right) \Psi \\
 &= i\hbar \left(\frac{\delta_{il}}{r} + r_i \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial r}{\partial r_l} \right) \Psi,
 \end{aligned} \tag{119}$$

así, al sustituirse la ecuación (103) en la ecuación (119), se obtiene:

$$\left[\frac{r_i}{r}, p_l \right] = i\hbar \left(\frac{\delta_{il}}{r} - r_i \frac{1}{r^2} \frac{r_l}{r} \right) = i\hbar \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right), \tag{120}$$

ahora, al sustituirse la ecuación (120) en la ecuación (118), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 [Z_i, H] &= -i\hbar \gamma \left(\frac{r_i r_j}{r^3} - \frac{\delta_{ij}}{r} \right) p_j - \hbar^2 \gamma \frac{r_i}{r^3} - \frac{i\hbar \gamma}{2} \left(\left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) p_l + p_l \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \right) \\
 &= -\hbar^2 \gamma \frac{r_i}{r^3} + i\hbar \gamma \left(\frac{\delta_{ij}}{r} - \frac{r_i r_j}{r^3} \right) p_j - \frac{i\hbar \gamma}{2} \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) p_l - \frac{i\hbar \gamma}{2} p_l \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \\
 &= -\hbar^2 \gamma \frac{r_i}{r^3} + \frac{i\hbar \gamma}{2} \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) p_l - \frac{i\hbar \gamma}{2} p_l \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) = -\hbar^2 \gamma \frac{r_i}{r^3} + \frac{i\hbar \gamma}{2} \left[\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3}, p_l \right].
 \end{aligned} \tag{121}$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de $\delta_{il}/r - r_i r_l/r^3$ con p_l :

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3}, p_l \right] \Psi &= \left(\left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) p_l - p_l \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \right) \Psi = -i\hbar \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \frac{\partial \Psi}{\partial r_l} \\
 &+ i\hbar \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \Psi \right) = -i\hbar \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \frac{\partial \Psi}{\partial r_l} + i\hbar \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \Psi \\
 &+ i\hbar \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \frac{\partial \Psi}{\partial r_l} = i\hbar \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3} \right) \Psi = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{\delta_{il}}{r} \right) - \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{r_i r_l}{r^3} \right) \right) \Psi \\
 &= i\hbar \left(\delta_{il} \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{\partial}{\partial r_l} (r_i r_l) \frac{1}{r^3} - r_i r_l \frac{\partial}{\partial r_l} \left(\frac{1}{r^3} \right) \right) \Psi,
 \end{aligned} \tag{122}$$

ahora, al sustituirse la ecuación (103) en la ecuación (122), se obtiene:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\delta_{il}}{r} - \frac{r_i r_l}{r^3}, p_l \right] &= i\hbar \left(-\delta_{il} \frac{r_l}{r^3} - \left(\frac{\partial r_i}{\partial r_l} r_l + r_i \frac{\partial r_l}{\partial r_l} \right) \frac{1}{r^3} + 3 \frac{r_i r_l r_l}{r^5} \right) = i\hbar \left(-\frac{r_i}{r^3} - (\delta_{il} r_l + 3r_i) \frac{1}{r^3} \right. \\ &\quad \left. + 3 \frac{r_i r_l^2}{r^5} \right) = i\hbar \left(-\frac{r_i}{r^3} - 4 \frac{r_i}{r^3} + 3 \frac{r_i}{r^3} \right) = -2i\hbar \frac{r_i}{r^3}, \end{aligned} \quad (123)$$

así, al sustituirse la ecuación (123) en la ecuación (121), se obtiene:

$$[Z_i, H] = -\hbar^2 \gamma \frac{r_i}{r^3} + \hbar^2 \gamma \frac{r_i}{r^3} = 0, \quad (124)$$

es decir, el valor esperado del vector de Laplace-Runge-Lenz permanece invariante a través del tiempo.

3.2.2. Relaciones de Conmutación entre Momento Angular y Vector de Laplace-Runge-Lenz

Se sabe que las relaciones de conmutación del hamiltoniano con el momento angular y el vector de Laplace-Runge-Lenz se reducen a leyes de conservación. Sin embargo, no se tiene información sobre las relaciones de conmutación entre el momento angular y el vector de Laplace-Runge-Lenz.

Así, se procede a calcularse el conmutador de L_i con L_j :

$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= \epsilon_{iks} \epsilon_{jqt} [r_k p_s, r_q p_t] = \epsilon_{iks} \epsilon_{jqt} (r_k [p_s, r_q p_t] + [r_k, r_q p_t] p_s) = \epsilon_{iks} \epsilon_{jqt} (r_k ([p_s, r_q] p_t \\ &\quad + r_q [p_s, p_t]) + ([r_k, r_q] p_t + r_q [r_k, p_t]) p_s) = \epsilon_{iks} \epsilon_{jqt} (r_k [p_s, r_q] p_t + r_q [r_k, p_t] p_s) = \epsilon_{iks} \epsilon_{jqt} \\ &\quad (-i\hbar \delta_{sq} r_k p_t + i\hbar \delta_{kt} r_q p_s) = i\hbar (\epsilon_{iks} \epsilon_{jqt} \delta_{kt} r_q p_s - \epsilon_{iks} \epsilon_{jqt} \delta_{sq} r_k p_t) = i\hbar (\epsilon_{iks} \epsilon_{jqk} r_q p_s \\ &\quad - \epsilon_{iks} \epsilon_{jst} r_k p_t) = i\hbar (\epsilon_{iks} \epsilon_{jts} r_k p_t - \epsilon_{isk} \epsilon_{jqk} r_q p_s) = i\hbar ((\delta_{ij} \delta_{kt} - \delta_{it} \delta_{kj}) r_k p_t - (\delta_{ij} \delta_{sq} \\ &\quad - \delta_{iq} \delta_{sj}) r_q p_s) = i\hbar (\delta_{ij} r_k p_k - r_j p_i - \delta_{ij} r_s p_s + r_i p_j) = i\hbar (r_i p_j - r_j p_i) = i\hbar (\delta_{in} \delta_{jm} \\ &\quad - \delta_{im} \delta_{jn}) r_n p_m = i\hbar \epsilon_{ijk} \epsilon_{nmk} r_n p_m = i\hbar \epsilon_{ijk} \epsilon_{knm} r_n p_m = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k. \end{aligned} \quad (125)$$

Ahora, se procede a calcularse el conmutador de L_i con Z_j :

$$\begin{aligned} [L_i, Z_j] &= \left[L_i, \frac{1}{2} ((\bar{p} \times \bar{L})_j - (\bar{L} \times \bar{p})_j) - m_e \gamma \left(\frac{\bar{r}}{r} \right)_j \right] = \left[L_i, \frac{1}{2} \epsilon_{jks} p_k L_s - \frac{1}{2} \epsilon_{jks} L_k p_s - m_e \gamma \frac{r_j}{r} \right] \\ &= \frac{1}{2} \epsilon_{jks} [L_i, p_k L_s] - \frac{1}{2} \epsilon_{jks} [L_i, L_k p_s] - m_e \gamma \left[L_i, \frac{r_j}{r} \right] = \frac{1}{2} \epsilon_{jks} ([L_i, p_k] L_s + p_k [L_i, L_s]) \\ &\quad - \frac{1}{2} \epsilon_{jks} ([L_i, L_k] p_s + L_k [L_i, p_s]) - m_e \gamma \left([L_i, r_j] \frac{1}{r} + r_j \left[L_i, \frac{1}{r} \right] \right), \end{aligned} \quad (126)$$

aquí se ha usado la definición del vector de Laplace-Runge-Lenz de la ecuación (90), así, al sustituirse las ecuaciones (83), (125) y (82) en la ecuación (126), se obtiene:

$$[L_i, Z_j] = \frac{1}{2}i\hbar\epsilon_{jks}(\epsilon_{ikm}p_m L_s + \epsilon_{isn}p_k L_n - \epsilon_{ikq}L_q p_s - \epsilon_{ist}L_k p_t) - m_e\gamma\left(i\hbar\epsilon_{iju}\frac{r_u}{r} - \frac{1}{\gamma}r_j[L_i, V(r)]\right), \quad (127)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (105) en la ecuación (127), se obtiene:

$$\begin{aligned} [L_i, Z_j] &= \frac{1}{2}i\hbar(\epsilon_{jks}\epsilon_{imk}p_m L_s - \epsilon_{jks}\epsilon_{ins}p_k L_n + \epsilon_{jks}\epsilon_{its}L_k p_t - \epsilon_{jks}\epsilon_{iqk}L_q p_s) - i\hbar m_e\gamma\epsilon_{iju}\frac{r_u}{r} \\ &= \frac{1}{2}i\hbar((\delta_{ji}\delta_{sm} - \delta_{jm}\delta_{si})p_m L_s - (\delta_{ji}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{ki})p_k L_n + (\delta_{ji}\delta_{kt} - \delta_{jt}\delta_{ki})L_k p_t - (\delta_{ji}\delta_{sq} - \delta_{jq}\delta_{si}) \\ &\quad L_q p_s) - i\hbar m_e\gamma\epsilon_{iju}\frac{r_u}{r} = \frac{1}{2}i\hbar(\delta_{ji}p_s L_s - p_j L_i - \delta_{ji}p_n L_n + p_i L_j + \delta_{ji}L_t p_t - L_i p_j - \delta_{ji}L_s p_s \\ &\quad + L_j p_i) - i\hbar m_e\gamma\epsilon_{iju}\frac{r_u}{r} = \frac{1}{2}i\hbar((p_i L_j - p_j L_i) - (L_i p_j - L_j p_i)) - i\hbar m_e\gamma\epsilon_{iju}\frac{r_u}{r} = \frac{1}{2}i\hbar((\delta_{ia}\delta_{jb} \\ &\quad - \delta_{ib}\delta_{ja})p_a L_b - (\delta_{ia}\delta_{jb} - \delta_{ib}\delta_{ja})L_a p_b) - i\hbar m_e\gamma\epsilon_{iju}\frac{r_u}{r} = \frac{1}{2}i\hbar(\epsilon_{iju}\epsilon_{abu}p_a L_b - \epsilon_{iju}\epsilon_{abu}L_a p_b) \\ &\quad - i\hbar m_e\gamma\epsilon_{iju}\frac{r_u}{r} = i\hbar\epsilon_{iju}\left(\frac{1}{2}(\epsilon_{uab}p_a L_b - \epsilon_{uab}L_a p_b) - m_e\gamma\frac{r_u}{r}\right) = i\hbar\epsilon_{iju}\left(\frac{1}{2}((\bar{p} \times \bar{L})_u - (\bar{L} \times \bar{p})_u) \right. \\ &\quad \left. - m_e\gamma\left(\frac{\bar{r}}{r}\right)_u\right) = i\hbar\epsilon_{iju}Z_u. \end{aligned} \quad (128)$$

Ahora, se procede a calcularse el conmutador de Z_i con Z_j :

$$\begin{aligned} [Z_i, Z_j] &= \left[\frac{1}{2}((\bar{p} \times \bar{L})_i - (\bar{L} \times \bar{p})_i) - m_e\gamma\left(\frac{\bar{r}}{r}\right)_i, \frac{1}{2}((\bar{p} \times \bar{L})_j - (\bar{L} \times \bar{p})_j) - m_e\gamma\left(\frac{\bar{r}}{r}\right)_j\right] \\ &= \left[\frac{1}{2}\epsilon_{iks}p_k L_s - \frac{1}{2}\epsilon_{iks}L_k p_s - m_e\gamma\frac{r_i}{r}, \frac{1}{2}\epsilon_{jqt}p_q L_t - \frac{1}{2}\epsilon_{jqt}L_q p_t - m_e\gamma\frac{r_j}{r}\right] \\ &= \frac{1}{4}\epsilon_{iks}\epsilon_{jqt}([p_k L_s, p_q L_t] - [p_k L_s, L_q p_t] - [L_k p_s, p_q L_t] + [L_k p_s, L_q p_t]) \\ &\quad + \frac{1}{2}m_e\gamma\left(\epsilon_{iks}\left(\left[L_k p_s, \frac{r_j}{r}\right] - \left[p_k L_s, \frac{r_j}{r}\right]\right) + \epsilon_{jqt}\left(\left[\frac{r_i}{r}, L_q p_t\right] - \left[\frac{r_i}{r}, p_q L_t\right]\right)\right) + m_e^2\gamma^2\left[\frac{r_i}{r}, \frac{r_j}{r}\right], \end{aligned} \quad (129)$$

nótese que se utiliza la definición del vector de Laplace-Runge-Lenz de la ecuación (90). Así, primero se calcula el conmutador de $p_k L_s$ con $p_q L_t$:

$$[p_k L_s, p_q L_t] = p_k [L_s, p_q L_t] + [p_k, p_q L_t] L_s = p_k ([L_s, p_q] L_t + p_q [L_s, L_t]) + ([p_k, p_q] L_t + p_q [p_k, L_t]) L_s, \quad (130)$$

ahora, al sustituirse las ecuaciones (83) y (125) en la ecuación (130), se obtiene:

$$[p_k L_s, p_q L_t] = i\hbar(\epsilon_{sqm} p_k p_m L_t + \epsilon_{stn} p_k p_q L_n - \epsilon_{tkv} p_q p_v L_s). \quad (131)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de $p_k L_s$ con $L_q p_t$:

$$[p_k L_s, L_q p_t] = p_k [L_s, L_q p_t] + [p_k, L_q p_t] L_s = p_k ([L_s, L_q] p_t + L_q [L_s, p_t]) + ([p_k, L_q] p_t + L_q [p_k, p_t]) L_s, \quad (132)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (83) y (125) en la ecuación (132), se obtiene:

$$[p_k L_s, L_q p_t] = i\hbar(\epsilon_{sqm} p_k L_m p_t + \epsilon_{stn} p_k L_q p_n - \epsilon_{qku} p_u p_t L_s). \quad (133)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de $L_k p_s$ con $p_q L_t$:

$$[L_k p_s, p_q L_t] = L_k [p_s, p_q L_t] + [L_k, p_q L_t] p_s = L_k ([p_s, p_q] L_t + p_q [p_s, L_t]) + ([L_k, p_q] L_t + p_q [L_k, L_t]) p_s, \quad (134)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (83) y (125) en la ecuación (134), se obtiene:

$$[L_k p_s, p_q L_t] = i\hbar(\epsilon_{kqu} p_u L_t p_s + \epsilon_{ktv} p_q L_v p_s - \epsilon_{tsm} L_k p_q p_m). \quad (135)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de $L_k p_s$ con $L_q p_t$:

$$[L_k p_s, L_q p_t] = L_k[p_s, L_q p_t] + [L_k, L_q p_t]p_s = L_k([p_s, L_q]p_t + L_q[p_s, p_t]) + ([L_k, L_q]p_t + L_q[L_k, p_t])p_s, \quad (136)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (83) y (125) en la ecuación (136), se obtiene:

$$[L_k p_s, L_q p_t] = i\hbar(\epsilon_{kqu}L_u p_t p_s + \epsilon_{ktv}L_q p_v p_s - \epsilon_{qsm}L_k p_m p_t). \quad (137)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de $L_k p_s$ con r_j/r :

$$\left[L_k p_s, \frac{r_j}{r} \right] = L_k \left[p_s, \frac{r_j}{r} \right] + \left[L_k, \frac{r_j}{r} \right] p_s, \quad (138)$$

así, al sustituirse la ecuación (120) en la ecuación (138), se obtiene:

$$\left[L_k p_s, \frac{r_j}{r} \right] = i\hbar L_k \left(\frac{r_j r_s}{r^3} - \frac{\delta_{js}}{r} \right) + \left([L_k, r_j] \frac{1}{r} - \frac{1}{\gamma} r_j [L_k, V(r)] \right) p_s, \quad (139)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (82) y (105) en la ecuación (139), se obtiene:

$$\left[L_k p_s, \frac{r_j}{r} \right] = i\hbar \left(L_k \left(\frac{r_j r_s}{r^3} - \frac{\delta_{js}}{r} \right) + \epsilon_{kjm} \frac{r_m}{r} p_s \right). \quad (140)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de $p_k L_s$ con r_j/r :

$$\left[p_k L_s, \frac{r_j}{r} \right] = p_k \left[L_s, \frac{r_j}{r} \right] + \left[p_k, \frac{r_j}{r} \right] L_s, \quad (141)$$

así, al sustituirse la ecuación (120) en la ecuación (141), se obtiene:

$$\left[p_k L_s, \frac{r_j}{r} \right] = i\hbar \left(\frac{r_j r_k}{r^3} - \frac{\delta_{jk}}{r} \right) L_s + p_k \left([L_s, r_j] \frac{1}{r} - \frac{1}{\gamma} r_j [L_s, V(r)] \right), \quad (142)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (82) y (105) en la ecuación (142), se obtiene:

$$\left[p_k L_s, \frac{r_j}{r} \right] = i\hbar \left(\left(\frac{r_j r_k}{r^3} - \frac{\delta_{jk}}{r} \right) L_s + \epsilon_{sjm} p_k \frac{r_m}{r} \right). \quad (143)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de r_i/r con $L_q p_t$:

$$\left[\frac{r_i}{r}, L_q p_t \right] = \left[\frac{r_i}{r}, L_q \right] p_t + L_q \left[\frac{r_i}{r}, p_t \right], \quad (144)$$

así, al sustituirse la ecuación (120) en la ecuación (144), se obtiene:

$$\left[\frac{r_i}{r}, L_q p_t \right] = -i\hbar L_q \left(\frac{r_i r_t}{r^3} - \frac{\delta_{it}}{r} \right) + \left([r_i, L_q] \frac{1}{r} - \frac{1}{\gamma} r_i [V(r), L_q] \right), \quad (145)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (82) y (105) en la ecuación (145), se obtiene:

$$\left[\frac{r_i}{r}, L_q p_t \right] = i\hbar \left(-L_q \left(\frac{r_i r_t}{r^3} - \frac{\delta_{it}}{r} \right) - \epsilon_{qim} \frac{r_m}{r} p_t \right). \quad (146)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de r_i/r con $p_q L_t$:

$$\left[\frac{r_i}{r}, p_q L_t \right] = \left[\frac{r_i}{r}, p_q \right] L_t + p_q \left[\frac{r_i}{r}, L_t \right], \quad (147)$$

así, al sustituirse la ecuación (120) en la ecuación (147), se obtiene:

$$\left[\frac{r_i}{r}, p_q L_t \right] = -i\hbar \left(\frac{r_i r_q}{r^3} - \frac{\delta_{iq}}{r} \right) L_t + p_q \left([r_i, L_t] \frac{1}{r} - \frac{1}{\gamma} r_i [V(r), L_t] \right), \quad (148)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (82) y (105) en la ecuación (148), se obtiene:

$$\left[\frac{r_i}{r}, p_q L_t \right] = i\hbar \left(- \left(\frac{r_i r_q}{r^3} - \frac{\delta_{iq}}{r} \right) L_t - \epsilon_{tim} p_q \frac{r_m}{r} \right). \quad (149)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de r_i/r con r_j/r :

$$\left[\frac{r_i}{r}, \frac{r_j}{r} \right] = r_i \left[\frac{1}{r}, \frac{r_j}{r} \right] + \left[r_i, \frac{r_j}{r} \right] \frac{1}{r} = r_i \left(\left[\frac{1}{r}, r_j \right] \frac{1}{r} + r_j \left[\frac{1}{r}, \frac{1}{r} \right] \right) + \left([r_i, r_j] \frac{1}{r} + r_j \left[r_i, \frac{1}{r} \right] \right) \frac{1}{r} = 0, \quad (150)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (131), (133), (135), (137), (140), (143), (146), (149) y (150) en la ecuación (129), se obtiene:

$$\begin{aligned} [Z_i, Z_j] &= \frac{i\hbar}{4} \epsilon_{iks} \epsilon_{jqt} \left(\epsilon_{sqm} p_k p_m L_t + \epsilon_{stn} p_k p_q L_n - \epsilon_{tkv} p_q p_v L_s - \epsilon_{sqm} p_k L_m p_t - \epsilon_{stn} p_k L_q p_n \right. \\ &\quad \left. + \epsilon_{qku} p_u p_t L_s - \epsilon_{kqu} p_u L_t p_s - \epsilon_{ktv} p_q L_v p_s + \epsilon_{tsm} L_k p_q p_m + \epsilon_{kqu} L_u p_t p_s + \epsilon_{ktv} L_q p_v p_s \right. \\ &\quad \left. - \epsilon_{qsm} L_k p_m p_t \right) + \frac{i\hbar}{2} m_e \gamma \left(\epsilon_{iks} \left(L_k \left(\frac{r_j r_s}{r^3} - \frac{\delta_{js}}{r} \right) + \epsilon_{kjm} \frac{r_m}{r} p_s - \left(\frac{r_j r_k}{r^3} - \frac{\delta_{jk}}{r} \right) L_s - \epsilon_{sjm} p_k \frac{r_m}{r} \right) \right. \\ &\quad \left. + \epsilon_{jqt} \left(-L_q \left(\frac{r_i r_t}{r^3} - \frac{\delta_{it}}{r} \right) - \epsilon_{qim} \frac{r_m}{r} p_t + \left(\frac{r_i r_q}{r^3} - \frac{\delta_{iq}}{r} \right) L_t + \epsilon_{tim} p_q \frac{r_m}{r} \right) \right) = \frac{i\hbar}{2} \left(\frac{1}{2} A + m_e \gamma B \right), \end{aligned} \quad (151)$$

ahora, es importante que se analice el término A de la ecuación (151):

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon_{iks}\epsilon_{jqt}(\epsilon_{sqm}p_k p_m L_t + \epsilon_{stn}p_k p_q L_n - \epsilon_{tkv}p_q p_v L_s - \epsilon_{sqm}p_k L_m p_t - \epsilon_{stn}p_k L_q p_n + \epsilon_{qku}p_u p_t L_s \\
 &\quad - \epsilon_{kqu}p_u L_t p_s - \epsilon_{ktv}p_q L_v p_s + \epsilon_{tsm}L_k p_q p_m + \epsilon_{kqu}L_u p_t p_s + \epsilon_{ktv}L_q p_v p_s - \epsilon_{qsm}L_k p_m p_t) \\
 &= \epsilon_{iks}(\epsilon_{qjt}\epsilon_{qsm}p_k p_m L_t - \epsilon_{tjq}\epsilon_{tsn}p_k p_q L_n - \epsilon_{tjq}\epsilon_{tkv}p_q p_v L_s - \epsilon_{qjt}\epsilon_{qsm}p_k L_m p_t + \epsilon_{tjq}\epsilon_{tsn}p_k L_q p_n \\
 &\quad - \epsilon_{qjt}\epsilon_{qku}p_u p_t L_s - \epsilon_{qjt}\epsilon_{qku}p_u L_t p_s + \epsilon_{tjq}\epsilon_{tkv}p_q L_v p_s + \epsilon_{tjq}\epsilon_{tsm}L_k p_q p_m + \epsilon_{qjt}\epsilon_{qku}L_u p_t p_s \\
 &\quad - \epsilon_{tjq}\epsilon_{ktv}L_q p_v p_s + \epsilon_{qjt}\epsilon_{qsm}L_k p_m p_t) = \epsilon_{iks}((\delta_{js}\delta_{tm} - \delta_{jm}\delta_{ts})p_k p_m L_t - (\delta_{js}\delta_{qn} - \delta_{jn}\delta_{qs})p_k p_q L_n \\
 &\quad - (\delta_{jk}\delta_{qv} - \delta_{jv}\delta_{qk})p_q p_v L_s - (\delta_{js}\delta_{tm} - \delta_{jm}\delta_{ts})p_k L_m p_t + (\delta_{js}\delta_{qn} - \delta_{jn}\delta_{qs})p_k L_q p_n \\
 &\quad - (\delta_{jk}\delta_{tu} - \delta_{ju}\delta_{tk})p_u p_t L_s - (\delta_{jk}\delta_{tu} - \delta_{ju}\delta_{tk})p_u L_t p_s + (\delta_{jk}\delta_{qv} - \delta_{jv}\delta_{qk})p_q L_v p_s \\
 &\quad + (\delta_{js}\delta_{qm} - \delta_{jm}\delta_{qs})L_k p_q p_m + (\delta_{jk}\delta_{tu} - \delta_{ju}\delta_{tk})L_u p_t p_s - (\delta_{jk}\delta_{qv} - \delta_{jv}\delta_{qk})L_q p_v p_s \\
 &\quad + (\delta_{js}\delta_{tm} - \delta_{jm}\delta_{ts})L_k p_m p_t) = \epsilon_{iks}((\delta_{js}p_k p_t L_t - p_k p_j L_s) - (\delta_{js}p_k p_n L_n - p_k p_s L_j) \\
 &\quad - (\delta_{jk}p_v p_v L_s - p_k p_j L_s) - (\delta_{js}p_k L_t p_t - p_k L_j p_s) + (\delta_{js}p_k L_n p_n - p_k L_s p_j) \\
 &\quad - (\delta_{jk}p_t p_t L_s - p_j p_k L_s) - (\delta_{jk}p_t L_t p_s - p_j L_k p_s) + (\delta_{jk}p_v L_v p_s - p_k L_j p_s) \\
 &\quad + (\delta_{js}L_k p_m p_m - L_k p_s p_j) + (\delta_{jk}L_t p_t p_s - L_j p_k p_s) - (\delta_{jk}L_v p_v p_s - L_k p_j p_s) \\
 &\quad + (\delta_{js}L_k p_t p_t - L_k p_j p_s)),
 \end{aligned} \tag{152}$$

así, al cancelarse los términos iguales, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon_{iks}(-\delta_{jk}p^2 L_s - \delta_{jk}p^2 L_s + \delta_{js}L_k p^2 + \delta_{js}L_k p^2 + p_k p_s L_j + p_k p_j L_s - p_k L_s p_j + p_j L_k p_s \\
 &\quad - L_k p_j p_s - L_j p_k p_s) = \epsilon_{iks}(2p^2(\delta_{js}L_k - \delta_{jk}L_s) + p_k(p_s L_j + [p_j, L_s]) + ([p_j, L_k] - L_j p_k)p_s),
 \end{aligned} \tag{153}$$

ahora, al sustituirse la ecuación (83) en la ecuación (153), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon_{iks}(2p^2(\delta_{js}L_k - \delta_{jk}L_s) + p_k(p_s L_j - i\hbar\epsilon_{sjm}p_m) + (-i\hbar\epsilon_{kjn}p_n - L_j p_k)p_s) = \epsilon_{iks}(2p^2 \\
 &\quad (\delta_{js}L_k - \delta_{jk}L_s) - i\hbar(\epsilon_{sjm}p_k p_m + \epsilon_{kjn}p_n p_s) + [p_k p_s, L_j]) = 2p^2(\epsilon_{ikj}L_k - \epsilon_{ijs}L_s) \\
 &\quad - i\hbar(\epsilon_{sik}\epsilon_{sjm}p_k p_m - \epsilon_{kis}\epsilon_{kjn}p_n p_s) + \epsilon_{iks}(p_k[p_s, L_j] + [p_k, L_j]p_s),
 \end{aligned} \tag{154}$$

así, al sustituirse la ecuación (83) en la ecuación (154), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 A &= -4p^2\epsilon_{ijk}L_k - i\hbar((\delta_{ij}\delta_{km} - \delta_{im}\delta_{kj})p_k p_m - (\delta_{ij}\delta_{sn} - \delta_{in}\delta_{sj})p_n p_s) - i\hbar\epsilon_{iks}(\epsilon_{jsu}p_k p_u \\
 &\quad + \epsilon_{jku}p_u p_s) = -4p^2\epsilon_{ijk}L_k - i\hbar(\delta_{ij}p_m p_m - p_j p_i - \delta_{ij}p_s p_s + p_i p_j) - i\hbar(\epsilon_{kis}\epsilon_{kju}p_u p_s \\
 &\quad - \epsilon_{sik}\epsilon_{sju}p_k p_u) = -4p^2\epsilon_{ijk}L_k - i\hbar((\delta_{ij}\delta_{sv} - \delta_{iv}\delta_{sj})p_v p_s - (\delta_{ij}\delta_{ku} - \delta_{iu}\delta_{kj})p_k p_u) \\
 &\quad = -4p^2\epsilon_{ijk}L_k - i\hbar(\delta_{ij}p_s p_s - p_i p_j - \delta_{ij}p_u p_u + p_j p_i) = -4p^2\epsilon_{ijk}L_k,
 \end{aligned} \tag{155}$$

ahora, es importante que se analice el término B de la ecuación (151):

$$\begin{aligned}
 B &= \epsilon_{iks} \left(L_k \left(\frac{r_j r_s}{r^3} - \frac{\delta_{js}}{r} \right) + \epsilon_{kjm} \frac{r_m}{r} p_s - \left(\frac{r_j r_k}{r^3} - \frac{\delta_{jk}}{r} \right) L_s - \epsilon_{sjm} p_k \frac{r_m}{r} \right) \\
 &+ \epsilon_{jqt} \left(-L_q \left(\frac{r_i r_t}{r^3} - \frac{\delta_{it}}{r} \right) - \epsilon_{qim} \frac{r_m}{r} p_t + \left(\frac{r_i r_q}{r^3} - \frac{\delta_{iq}}{r} \right) L_t + \epsilon_{tim} p_q \frac{r_m}{r} \right) \\
 &= \epsilon_{iks} L_k r_s \frac{r_j}{r^3} + \epsilon_{kij} \frac{L_k}{r} - \epsilon_{kis} \epsilon_{kjm} \frac{r_m}{r} p_s - \frac{r_j}{r^3} \epsilon_{iks} r_k L_s - \epsilon_{jis} \frac{L_s}{r} + \epsilon_{kis} \epsilon_{jms} p_k \frac{r_m}{r} \\
 &- \epsilon_{jqt} L_q r_t \frac{r_i}{r^3} - \epsilon_{qji} \frac{L_q}{r} + \epsilon_{qjt} \epsilon_{qim} \frac{r_m}{r} p_t + \frac{r_i}{r^3} \epsilon_{jqt} r_q L_t + \epsilon_{ijt} \frac{L_t}{r} - \epsilon_{qjt} \epsilon_{imt} p_q \frac{r_m}{r} \\
 &= 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \epsilon_{iks} L_k r_s \frac{r_j}{r^3} - (\delta_{ij} \delta_{sm} - \delta_{im} \delta_{sj}) \frac{r_m}{r} p_s - \frac{r_j}{r^3} \epsilon_{iks} r_k L_s + (\delta_{kj} \delta_{im} - \delta_{km} \delta_{ij}) p_k \frac{r_m}{r} \\
 &- \epsilon_{jqt} L_q r_t \frac{r_i}{r^3} + (\delta_{ji} \delta_{tm} - \delta_{jm} \delta_{ti}) \frac{r_m}{r} p_t + \frac{r_i}{r^3} \epsilon_{jqt} r_q L_t - (\delta_{qi} \delta_{jm} - \delta_{qm} \delta_{ji}) p_q \frac{r_m}{r} \\
 &= 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \epsilon_{iks} L_k r_s \frac{r_j}{r^3} - \left(\delta_{ij} \frac{r_s}{r} p_s - \frac{r_i}{r} p_j \right) - \frac{r_j}{r^3} \epsilon_{iks} r_k L_s + \left(p_j \frac{r_i}{r} - \delta_{ij} p_k \frac{r_k}{r} \right) \\
 &- \epsilon_{jqt} L_q r_t \frac{r_i}{r^3} + \left(\delta_{ji} \frac{r_t}{r} p_t - \frac{r_j}{r} p_i \right) + \frac{r_i}{r^3} \epsilon_{jqt} r_q L_t - \left(p_i \frac{r_j}{r} - \delta_{ji} p_m \frac{r_m}{r} \right),
 \end{aligned} \tag{156}$$

así, al cancelarse los términos iguales, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 B &= 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \frac{r_i}{r} p_j + p_j \frac{r_i}{r} - \frac{r_j}{r} p_i - p_i \frac{r_j}{r} + (\epsilon_{iks} L_k r_s r_j - \epsilon_{jqt} L_q r_t r_i) \frac{1}{r^3} \\
 &+ \frac{1}{r^3} (r_i \epsilon_{jqt} r_q L_t - r_j \epsilon_{iks} r_k L_s).
 \end{aligned} \tag{157}$$

Por un lado, se analiza el término $\epsilon_{ijk} L_j r_k$:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{ijk} L_j r_k &= \epsilon_{ijk} \epsilon_{jnm} r_n p_m r_k = -\epsilon_{jik} \epsilon_{jnm} r_n p_m r_k = -(\delta_{in} \delta_{km} - \delta_{im} \delta_{kn}) r_n p_m r_k \\
 &= -(r_i p_k r_k - r_k p_i r_k),
 \end{aligned} \tag{158}$$

así, al sustituirse las ecuaciones (158) y (117) en la ecuación (157), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 B &= 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \frac{r_i}{r} p_j + p_j \frac{r_i}{r} - \frac{r_j}{r} p_i - p_i \frac{r_j}{r} + ((r_j p_t r_t - r_t p_j r_t) r_i - (r_i p_s r_s - r_s p_i r_s) r_j) \frac{1}{r^3} \\
 &+ \frac{1}{r^3} (r_i (r_j r_q p_q - r^2 p_j) - r_j (r_i r_k p_k - r^2 p_i)) = 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \frac{r_i}{r} p_j + p_j \frac{r_i}{r} - \frac{r_j}{r} p_i - p_i \frac{r_j}{r} \\
 &+ (r_j p_t r_t r_i - r_i p_j r_t r_i - r_i p_s r_s r_j + r_s p_i r_s r_j) \frac{1}{r^3} + \frac{1}{r^3} (r_i r_j r_q p_q - r_i r^2 p_j - r_j r_i r_k p_k + r_j r^2 p_i),
 \end{aligned} \tag{159}$$

ahora, al cancelarse los términos iguales, se obtiene:

$$B = 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \frac{r_i}{r} p_j + p_j \frac{r_i}{r} - \frac{r_j}{r} p_i - p_i \frac{r_j}{r} + (r_j p_t r_t r_i - r_i p_s r_s r_j) \frac{1}{r^3} + (r_s p_i r_s r_j - r_t p_j r_t r_i) \frac{1}{r^3} + \frac{1}{r} (r_j p_i - r_i p_j). \quad (160)$$

Por un lado, se analiza el término $r_j p_t r_t r_i - r_i p_s r_s r_j$:

$$r_j p_t r_t r_i - r_i p_s r_s r_j = r_j p_t r_i r_t - r_i p_t r_j r_t = (r_j p_t r_i - r_i p_t r_j) r_t. \quad (161)$$

Por otro lado, se analiza el término $r_j p_t r_i - r_i p_t r_j$:

$$\begin{aligned} (r_j p_t r_i - r_i p_t r_j) \Psi &= -i\hbar \left(r_j \frac{\partial}{\partial r_t} (r_i \Psi) - r_i \frac{\partial}{\partial r_t} (r_j \Psi) \right) = -i\hbar \left(r_j \left(\frac{\partial r_i}{\partial r_t} \Psi + r_i \frac{\partial \Psi}{\partial r_t} \right) \right. \\ &\quad \left. - r_i \left(\frac{\partial r_j}{\partial r_t} \Psi + r_j \frac{\partial \Psi}{\partial r_t} \right) \right) = -i\hbar (r_j \delta_{it} - r_i \delta_{jt}) \Psi, \end{aligned} \quad (162)$$

así, al sustituirse la ecuación (162) en la ecuación (161), se obtiene:

$$r_j p_t r_t r_i - r_i p_s r_s r_j = -i\hbar (r_j \delta_{it} - r_i \delta_{jt}) r_t = -i\hbar (r_j r_i - r_i r_j) = 0, \quad (163)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (163) en la ecuación (160), se obtiene:

$$B = 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \frac{r_i}{r} p_j + p_j \frac{r_i}{r} - \frac{r_j}{r} p_i - p_i \frac{r_j}{r} + (r_s p_i r_s r_j - r_t p_j r_t r_i) \frac{1}{r^3} + \frac{1}{r} (r_j p_i - r_i p_j). \quad (164)$$

Por un lado, se analiza el término $r_s p_i r_s r_j - r_t p_j r_t r_i$:

$$r_s p_i r_s r_j - r_t p_j r_t r_i = r_t p_i r_j r_t - r_t p_j r_i r_t = r_t (p_i r_j - p_j r_i) r_t. \quad (165)$$

Por otro lado, se calcula el conmutador de r_t con $(p_i r_j - p_j r_i) r_t$:

$$\begin{aligned} [r_t, (p_i r_j - p_j r_i) r_t] &= [r_t, (p_i r_j) r_t] - [r_t, (p_j r_i) r_t] = [r_t, p_i r_j] r_t + p_i r_j [r_t, r_t] - [r_t, p_j r_i] r_t \\ &\quad - p_j r_i [r_t, r_t] = ([r_t, p_i r_j] - [r_t, p_j r_i]) r_t. \end{aligned} \quad (166)$$

Por un lado, se calcula el conmutador de r_i con $p_l r_m$:

$$[r_i, p_l r_m] = [r_i, p_l] r_m + p_l [r_i, r_m] = i\hbar \delta_{il} r_m, \quad (167)$$

así, al sustituirse la ecuación (167) en la ecuación (166), se obtiene:

$$[r_t, (p_i r_j - p_j r_i) r_t] = i\hbar (\delta_{ti} r_j - \delta_{tj} r_i) r_t = i\hbar (r_j r_i - r_i r_j) r_t = 0, \quad (168)$$

ahora, al utilizarse la ecuación (168) en la ecuación (165), se obtiene:

$$r_s p_i r_s r_j - r_t p_j r_t r_i = (p_i r_j - p_j r_i) r_t r_t = (p_i r_j - p_j r_i) r_t^2, \quad (169)$$

así, al sustituirse la ecuación (169) en la ecuación (164), se obtiene:

$$\begin{aligned} B &= 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \frac{r_i}{r} p_j + p_j \frac{r_i}{r} - \frac{r_j}{r} p_i - p_i \frac{r_j}{r} + (p_i r_j - p_j r_i) \frac{1}{r} + \frac{1}{r} (r_j p_i - r_i p_j) \\ &= 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r} + \frac{r_i}{r} p_j + p_j \frac{r_i}{r} - \frac{r_j}{r} p_i - p_i \frac{r_j}{r} + p_i \frac{r_j}{r} - p_j \frac{r_i}{r} + \frac{r_j}{r} p_i - \frac{r_i}{r} p_j = 4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r}, \end{aligned} \quad (170)$$

ahora, al sustituirse las ecuaciones (155) y (170) en la ecuación (151), se obtiene:

$$\begin{aligned} [Z_i, Z_j] &= \frac{i\hbar}{2} \left(\frac{1}{2} (-4p^2 \epsilon_{ijk} L_k) + m_e \gamma (4\epsilon_{ijk} \frac{L_k}{r}) \right) = -i\hbar \left(2m_e \frac{p^2}{2m_e} \epsilon_{ijk} L_k - 2m_e \frac{\gamma}{r} \epsilon_{ijk} L_k \right) \\ &= -2i\hbar m_e \left(\frac{p^2}{2m_e} - \frac{\gamma}{r} \right) \epsilon_{ijk} L_k = -2i\hbar m_e H \epsilon_{ijk} L_k. \end{aligned} \quad (171)$$

También es importante que se calcule el término $\bar{Z} \cdot \bar{L}$:

$$\bar{Z} \cdot \bar{L} = (\bar{p} \times \bar{L} - i\hbar\bar{p} - m_e\gamma\hat{r}) \cdot \bar{L} = (\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{L} - i\hbar\bar{p} \cdot \bar{L} - m_e\frac{\gamma}{r}\bar{r} \cdot \bar{L}, \quad (172)$$

nótese que se utiliza la definición del vector de Laplace-Runge-Lenz de la ecuación (93), así, primero se analiza el término $(\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{L}$:

$$(\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{L} = (\bar{p} \times \bar{L})_i L_i = \epsilon_{ijk} p_j L_k L_i = p_j \epsilon_{jki} L_k L_i = p_i (\bar{L} \times \bar{L})_i. \quad (173)$$

Por otro lado, se utiliza la ecuación (196) para analizarse el término $(\bar{L} \times \bar{L})_i$:

$$\begin{aligned} (\bar{L} \times \bar{L})_i &= \epsilon_{ijk} L_j L_k = \epsilon_{ijk} (L_k L_j + i\hbar\epsilon_{jkl} L_l) = -\epsilon_{ikj} L_k L_j + i\hbar\epsilon_{ijk}\epsilon_{ljk} L_l = -\epsilon_{ikj} L_k L_j \\ &\quad + 2i\hbar\delta_{il} L_l = -(\bar{L} \times \bar{L})_i + 2i\hbar L_i, \end{aligned} \quad (174)$$

ahora, al utilizarse la ecuación (174) en la ecuación (173), se obtiene:

$$(\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{L} = i\hbar p_i L_i = i\hbar\bar{p} \cdot \bar{L}. \quad (175)$$

Por un lado, se utiliza la ecuación (80) para analizarse el término $\bar{p} \cdot \bar{L}$:

$$\begin{aligned} \bar{p} \cdot \bar{L} &= p_i (\bar{r} \times \bar{p})_i = p_i \epsilon_{ijk} r_j p_k = \epsilon_{kij} p_i r_j p_k = \epsilon_{kij} (r_j p_i - i\hbar\delta_{ji}) p_k = (-\epsilon_{kji} r_j p_i - i\hbar\epsilon_{kjj}) p_k \\ &= -\epsilon_{kji} r_j p_i p_k = -(\bar{r} \times \bar{p})_i p_i = -\bar{L} \cdot \bar{p} = -r_j \epsilon_{jik} p_i p_k = -r_i (\bar{p} \times \bar{p})_i. \end{aligned} \quad (176)$$

Por otro lado, se analiza el término $(\bar{p} \times \bar{p})_i$:

$$(\bar{p} \times \bar{p})_i = \epsilon_{ijk} p_j p_k = \epsilon_{ijk} ([p_j, p_k] + p_k p_j) = -\epsilon_{ikj} p_k p_j = -(\bar{p} \times \bar{p})_i, \quad (177)$$

ahora, al utilizarse la ecuación (177) en la ecuación (176), se obtiene:

$$\bar{p} \cdot \bar{L} = \bar{L} \cdot \bar{p} = 0, \quad (178)$$

así, al sustituirse la ecuación (178) en la ecuación (175), se obtiene:

$$(\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{L} = 0, \quad (179)$$

ahora, al utilizarse la octava igualdad de la ecuación (176), las ecuaciones (174), (83), (178) y (179) en la ecuación (175), se obtiene:

$$\begin{aligned} (\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{L} &= -i\hbar \bar{L} \cdot \bar{p} = -i\hbar L_i p_i = -(\bar{L} \times \bar{L})_i p_i = -\epsilon_{ijk} L_j L_k p_i = -L_j \epsilon_{jki} L_k p_i \\ &= -L_j \epsilon_{jki} (p_i L_k + i\hbar \epsilon_{kil} p_l) = L_j \epsilon_{jik} p_i L_k - 2i\hbar \delta_{jl} L_j p_l = L_i (\bar{p} \times \bar{L})_i - 2i\hbar \bar{L} \cdot \bar{p} \\ &= \bar{L} \cdot (\bar{p} \times \bar{L}) = 0. \end{aligned} \quad (180)$$

Por un lado, se analiza el término $\bar{r} \cdot \bar{L}$:

$$\begin{aligned} \bar{r} \cdot \bar{L} &= r_i (\bar{r} \times \bar{p})_i = r_i \epsilon_{ijk} r_j p_k = r_i \epsilon_{ijk} (p_k r_j + i\hbar \delta_{jk}) = r_i (-\epsilon_{ikj} p_k r_j + i\hbar \epsilon_{ikk}) = -\epsilon_{jik} r_i p_k r_j \\ &\quad - (\bar{r} \times \bar{p})_i r_i = -\bar{L} \cdot \bar{r} = -r_i \epsilon_{ikj} p_k r_j = -r_i \epsilon_{ikj} (r_j p_k - i\hbar \delta_{jk}) = -r_i (-\epsilon_{ijk} r_j p_k - i\hbar \epsilon_{ikk}) \\ &= \epsilon_{kij} r_i r_j p_k = (\bar{r} \times \bar{r})_i p_i. \end{aligned} \quad (181)$$

Por otro lado, se analiza el término $(\bar{r} \times \bar{r})_i$:

$$(\bar{r} \times \bar{r})_i = \epsilon_{ijk} r_j r_k = \epsilon_{ijk} ([r_j, r_k] + r_k r_j) = -\epsilon_{ikj} r_k r_j = -(\bar{r} \times \bar{r})_i, \quad (182)$$

ahora, al utilizarse la ecuación (182) en la ecuación (181), se obtiene:

$$\bar{r} \cdot \bar{L} = \bar{L} \cdot \bar{r} = 0, \quad (183)$$

así, al sustituirse las ecuaciones (180), (178) y (183) en la ecuación (172), se obtiene:

$$\bar{Z} \cdot \bar{L} = \bar{L} \cdot (\bar{p} \times \bar{L}) - i\hbar \bar{L} \cdot \bar{p} - m_e \frac{\gamma}{r} \bar{L} \cdot \bar{r} = \bar{L} \cdot (\bar{p} \times \bar{L} - i\hbar \bar{p} - m_e \gamma \hat{r}) = \bar{L} \cdot \bar{Z} = 0. \quad (184)$$

Ahora, es importante que se calcule el término Z^2 :

$$\begin{aligned} Z^2 &= (\bar{p} \times \bar{L} - i\hbar \bar{p} - m_e \gamma \hat{r}) \cdot (\bar{p} \times \bar{L} - i\hbar \bar{p} - m_e \gamma \hat{r}) = (\bar{p} \times \bar{L})^2 - i\hbar (\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{p} \\ &\quad - m_e \gamma (\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \hat{r} - i\hbar \bar{p} \cdot (\bar{p} \times \bar{L}) - \hbar^2 \bar{p} \cdot \bar{p} + i\hbar m_e \gamma \bar{p} \cdot \hat{r} - m_e \gamma \hat{r} \cdot (\bar{p} \times \bar{L}) \\ &\quad + i\hbar m_e \gamma \hat{r} \cdot \bar{p} + m_e^2 \gamma^2 \hat{r} \cdot \hat{r}, \end{aligned} \quad (185)$$

nótese que se utiliza la definición del vector de Laplace-Runge-Lenz de la ecuación (93), así, primero se analiza el término $(\bar{p} \times \bar{L})^2$:

$$\begin{aligned} (\bar{p} \times \bar{L})^2 &= (\bar{p} \times \bar{L})_i (\bar{p} \times \bar{L})_i = \epsilon_{ijk} p_j L_k \epsilon_{imn} p_m L_n = (\delta_{jm} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{km}) p_j L_k p_m L_n = p_m L_n p_m L_n \\ &\quad - p_n L_m p_m L_n = p_m L_n p_m L_n - p_n (\bar{L} \cdot \bar{p}) L_n, \end{aligned} \quad (186)$$

ahora, al sustituirse la ecuación (178), utilizarse las ecuaciones (83) y (177) en la ecuación (186), se obtiene:

$$(\bar{p} \times \bar{L})^2 = p_m (p_m L_n + i\hbar \epsilon_{nms} p_s) L_n = p^2 L^2 + i\hbar \epsilon_{nms} p_m p_s L_n = p^2 L^2 + i\hbar (\bar{p} \times \bar{p})_n L_n = p^2 L^2. \quad (187)$$

Por un lado, se utilizan las ecuaciones (91) y (177) para analizarse el término $(\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{p}$:

$$\begin{aligned} (\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \bar{p} &= (-\bar{L} \times \bar{p} + 2i\hbar \bar{p}) \cdot \bar{p} = -(\bar{L} \times \bar{p}) \cdot \bar{p} + 2i\hbar \bar{p} \cdot \bar{p} = -(\bar{L} \times \bar{p})_i p_i + 2i\hbar p^2 \\ &= -\epsilon_{ijk} L_j p_k p_i + 2i\hbar p^2 = -L_j \epsilon_{jki} p_k p_i + 2i\hbar p^2 = -L_i (\bar{p} \times \bar{p})_i + 2i\hbar p^2 = 2i\hbar p^2. \end{aligned} \quad (188)$$

Por otro lado, se utilizan las ecuaciones (91) y (80) para analizarse el término $(\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \hat{r}$:

$$\begin{aligned}
 (\bar{p} \times \bar{L}) \cdot \hat{r} &= (-\bar{L} \times \bar{p} + 2i\hbar\bar{p}) \cdot \hat{r} = -(\bar{L} \times \bar{p}) \cdot \hat{r} + 2i\hbar\bar{p} \cdot \hat{r} = -(\bar{L} \times \bar{p})_i r_i \frac{1}{r} + 2i\hbar\bar{p} \cdot \hat{r} \\
 &= -\epsilon_{ijk} L_j p_k r_i \frac{1}{r} + 2i\hbar\bar{p} \cdot \hat{r} = -L_j \epsilon_{jki} p_k r_i \frac{1}{r} + 2i\hbar\bar{p} \cdot \hat{r} = -L_j \epsilon_{jki} (r_i p_k - i\hbar\delta_{ik}) \frac{1}{r} + 2i\hbar\bar{p} \cdot \hat{r} \\
 &= -L_j (-\epsilon_{jik} r_i p_k - i\hbar\epsilon_{jkk}) \frac{1}{r} + 2i\hbar\bar{p} \cdot \hat{r} = L_i (\bar{r} \times \bar{p})_i \frac{1}{r} + 2i\hbar\bar{p} \cdot \hat{r} = \frac{L^2}{r} + 2i\hbar\bar{p} \cdot \hat{r}.
 \end{aligned} \tag{189}$$

Por un lado, se utiliza la ecuación (177) para analizarse el término $\bar{p} \cdot (\bar{p} \times \bar{L})$:

$$\bar{p} \cdot (\bar{p} \times \bar{L}) = p_i (\bar{p} \times \bar{L})_i = p_i \epsilon_{ijk} p_j L_k = \epsilon_{kij} p_i p_j L_k = (\bar{p} \times \bar{p})_i L_i = 0. \tag{190}$$

Por otro lado, se analiza el término $\hat{r} \cdot (\bar{p} \times \bar{L})$:

$$\hat{r} \cdot (\bar{p} \times \bar{L}) = \frac{1}{r} r_i (\bar{p} \times \bar{L})_i = \frac{1}{r} r_i \epsilon_{ijk} p_j L_k = \frac{1}{r} \epsilon_{kij} r_i p_j L_k = \frac{1}{r} (\bar{r} \times \bar{p})_i L_i = \frac{L^2}{r}. \tag{191}$$

Por un lado, se utilizan las ecuaciones (104) y (80) para analizarse el término $\hat{r} \cdot \bar{p}$:

$$\begin{aligned}
 \hat{r} \cdot \bar{p} &= \frac{1}{r} \bar{r} \cdot \bar{p} = \frac{1}{r} r_i p_i = r_i \frac{1}{r} p_i = r_i \left(p_i \frac{1}{r} + \frac{i\hbar}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) r_i \right) = r_i \left(p_i \frac{1}{r} - i\hbar \frac{r_i}{r^3} \right) = (r_i p_i - i\hbar) \frac{1}{r} \\
 &= (p_i r_i + i\hbar\delta_{ii} - i\hbar) \frac{1}{r} = (p_i r_i + 3i\hbar - i\hbar) \frac{1}{r} = p_i r_i \frac{1}{r} + 2i\hbar \frac{1}{r} = \bar{p} \cdot \hat{r} + 2i\hbar \frac{1}{r},
 \end{aligned} \tag{192}$$

ahora, al sustituirse las ecuaciones (187), (188), (189), (190), (191) y (192) en la ecuación (185), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 Z^2 &= p^2 L^2 + 2\hbar p^2 - m_e \gamma \frac{L^2}{r} - 2i\hbar m_e \gamma \bar{p} \cdot \hat{r} - \hbar^2 p^2 + i\hbar m_e \gamma \bar{p} \cdot \hat{r} - m_e \gamma \frac{L^2}{r} + i\hbar m_e \gamma \bar{p} \cdot \hat{r} \\
 &\quad - 2m_e \gamma \frac{\hbar^2}{r} + m_e^2 \gamma^2 = p^2 L^2 + p^2 \hbar^2 - 2m_e \gamma \frac{L^2}{r} - 2m_e \gamma \frac{\hbar^2}{r} + m_e^2 \gamma^2 = p^2 (L^2 + \hbar^2) \\
 &\quad - 2m_e \frac{\gamma}{r} (L^2 + \hbar^2) + m_e^2 \gamma^2 = \left(2m_e \frac{p^2}{2m_e} - 2m_e \frac{\gamma}{r} \right) (L^2 + \hbar^2) + m_e^2 \gamma^2 \\
 &\quad = 2m_e H (L^2 + \hbar^2) + m_e^2 \gamma^2.
 \end{aligned} \tag{193}$$

3.3. El Álgebra de Lie $so(4)$ Generada por el Momento Angular y el Vector de Laplace-Runge-Lenz

En resumen, al juntarse las ecuaciones (106), (124), (125), (128) y (171), se obtiene:

$$[L_i, H] = 0, \quad (194) \qquad [Z_i, H] = 0, \quad (195)$$

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k, \quad (196) \qquad [L_i, Z_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}Z_k, \quad (197)$$

$$[Z_i, Z_j] = -2i\hbar m_e H \epsilon_{ijk} L_k, \quad (198)$$

Es vital recordarse que a partir de ahora se restringen todos los operadores a aplicarse sobre el espacio de Hilbert $\mathcal{H} = span(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$, donde el hamiltoniano del átomo de hidrógeno H es esencialmente autoadjunto y acotado. Además, nótese que al aplicar el Hamiltoniano a un estado $|\Psi\rangle \in span(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$ se obtiene la energía de ese estado, es decir, $H|_{span(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})} = E$, así, es indistinto el uso de H o E .

Ahora, formalmente las ecuaciones (194), (195), (196), (197) y (198) no definen un álgebra de Lie $so(4)$, pero con la restricción anterior, sí que se puede decir que al tomarse L_i y Z_i como 6 generadores, se obtienen las relaciones de conmutación del álgebra de Lie $so(4)$ módulo una constante, por más complicada que esta sea. Así, si se define el operador:

$$\tilde{Z}_i = \frac{Z_i}{\sqrt{-2m_e E}}, \quad (199)$$

el cual solo es un múltiplo especial del vector de Laplace-Runge-Lenz. Ahora, se definen los operadores:

$$J_i^\pm = \frac{1}{2}(L_i \pm \tilde{Z}_i), \quad (200)$$

así, se utilizan las ecuaciones (194), (195) y (199) para calcularse el conmutador de J_i^\pm con H :

$$[J_i^\pm, H] = \left[\frac{1}{2}(L_i \pm \tilde{Z}_i), H \right] = \frac{1}{2}[L_i, H] \pm \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} [Z_i, H] = 0, \quad (201)$$

ahora, se utilizan las ecuaciones (196), (197), (198) y (199) para calcularse el conmutador de J_i^\pm con J_j^\pm :

$$\begin{aligned}
 [J_i^\pm, J_j^\pm] &= J_i^\pm J_j^\pm - J_j^\pm J_i^\pm = \left[\frac{1}{2} \left(L_i \pm \tilde{Z}_i \right), \frac{1}{2} \left(L_j \pm \tilde{Z}_j \right) \right] \\
 &= \frac{1}{4} \left([L_i, L_j] \pm \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} [Z_i, L_j] \pm \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} [L_i, Z_j] - \frac{1}{2m_e E} [Z_i, Z_j] \right) \\
 &= \frac{1}{4} \left(i\hbar \epsilon_{ijk} L_k \pm \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} i\hbar \epsilon_{jik} Z_k \pm \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} i\hbar \epsilon_{ijk} Z_k + \frac{1}{2m_e E} i\hbar 2m_e E \epsilon_{ijk} L_k \right) \\
 &= \frac{1}{4} i\hbar \epsilon_{ijk} \left(2L_k \pm 2 \frac{Z_k}{\sqrt{-2m_e E}} \right) = i\hbar \epsilon_{ijk} \frac{1}{2} (L_k \pm \tilde{Z}_k) = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k^\pm.
 \end{aligned} \tag{202}$$

así, se utilizan las ecuaciones (196), (197), (198) y (199) para calcularse el conmutador de J_i^\pm con J_j^\mp :

$$\begin{aligned}
 [J_i^\pm, J_j^\mp] &= J_i^\pm J_j^\mp - J_j^\mp J_i^\pm = \left[\frac{1}{2} \left(L_i \pm \tilde{Z}_i \right), \frac{1}{2} \left(L_j \mp \tilde{Z}_j \right) \right] \\
 &= \frac{1}{4} \left([L_i, L_j] \pm \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} [Z_i, L_j] \mp \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} [L_i, Z_j] + \frac{1}{2m_e E} [Z_i, Z_j] \right) \\
 &= \frac{1}{4} \left(i\hbar \epsilon_{ijk} L_k \pm \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} i\hbar \epsilon_{jik} Z_k \mp \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} i\hbar \epsilon_{ijk} Z_k - \frac{1}{2m_e E} i\hbar 2m_e E \epsilon_{ijk} L_k \right) = 0.
 \end{aligned} \tag{203}$$

Por otro lado, al elevarse al cuadrado la ecuación (200), sustituirse las ecuaciones (184) y (193), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 J^{\pm 2} &= \frac{1}{4} \left(\bar{L} \pm \frac{\bar{Z}}{\sqrt{-2m_e E}} \right) \cdot \left(\bar{L} \pm \frac{\bar{Z}}{\sqrt{-2m_e E}} \right) = \frac{1}{4} \left(L^2 \pm \bar{L} \cdot \frac{\bar{Z}}{\sqrt{-2m_e E}} \pm \frac{\bar{Z}}{\sqrt{-2m_e E}} \cdot \bar{L} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\bar{Z}}{\sqrt{-2m_e E}} \cdot \frac{\bar{Z}}{\sqrt{-2m_e E}} \right) = \frac{1}{4} \left(L^2 - \frac{Z^2}{2m_e E} \right) = \frac{1}{4} \left(L^2 - (L^2 + \hbar^2) - \frac{m_e \gamma^2}{2E} \right) \\
 J^{\pm 2} &= -\frac{1}{4} \left(\hbar^2 + \frac{m_e \gamma^2}{2E} \right),
 \end{aligned} \tag{204}$$

ahora, se utiliza la ecuación (204) para calcularse el conmutador de $J^{\pm 2}$ con H :

En resumen, al juntarse las ecuaciones (201), (202) y (203), se obtiene:

$$[J_i^+, H] = 0, \quad (205)$$

$$[J_i^-, H] = 0, \quad (206)$$

$$[J_i^+, J_j^+] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k^+, \quad (207)$$

$$[J_i^-, J_j^-] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k^-, \quad (208)$$

$$[J_i^+, J_j^-] = 0, \quad (209)$$

así, al tomarse J_i^+ como 3 generadores se obtienen las relaciones de conmutación del álgebra de Lie $so(3)$ módulo una constante, independientemente al tomarse J_i^- como 3 generadores se obtienen las relaciones de conmutación del álgebra de Lie $so(3)$ módulo una constante. Es decir, se desacopló el álgebra de Lie $so(4)$ que se tenía anteriormente en las ecuaciones (194), (195), (196), (197) y (198) en un producto de álgebras de Lie $so(3)$, por lo que $so(3) \otimes so(3) \cong so(4)$. Por otro lado, como la cubierta universal de $so(3)$ es $su(2)$ entonces la cubierta universal de $so(4)$ es $su(2) \otimes su(2)$, así, $(su(2) \otimes su(2))/\mathbb{Z}_2 \cong so(4)$ con $\mathbb{Z}_2 = \{-1, 1\}$.

Ahora, es adecuado que se defina el concepto de grupo, un conjunto G con una operación binaria (producto de grupo) tal que se cumplen 4 axiomas para esta operación, el primero es cerradura, el segundo es asociatividad, el tercero es existencia del elemento identidad y el cuarto es existencia del elemento inverso. Pero esto no basta, ya que es necesaria la idea de transformación infinitesimal, así, debe definirse el concepto de grupo de Lie real, un conjunto G que es un grupo y además una variedad real de dimensión finita donde las operaciones multiplicación e inversión son funciones suaves. Finalmente, es necesario mencionarse el tercer teorema de Lie que indica que cada álgebra de Lie real de dimensión finita es el álgebra de Lie de algún grupo de Lie simplemente conexo. Con esto se concluye que al álgebra de Lie $so(4)$ le corresponde el grupo de Lie $SO(4)$, con esto es claro que la simetría oculta del átomo de hidrógeno se debe a dos simetrías del grupo $SU(2)$ cuyo producto es una simetría del grupo $SO(4)$, el cual tienen que ver con rotaciones en 4 dimensiones.

3.4. Cálculo de los Niveles de Energía del Electrón en el Átomo de Hidrógeno a través del Álgebra de Lie $so(4)$

Hasta ahora se ha obtenido el grupo de Lie $SO(4)$ que representa la simetría oculta del átomo de hidrógeno. Sin embargo, aún falta utilizarse el álgebra de Lie $so(4)$ para calcularse los niveles de energía del electrón en el átomo de hidrógeno.

Las ecuaciones (207), (208) y (209) muestran dos operadores de momento angular J_i^+ y J_i^- que se conservan y conmutan entre sí. Además, al utilizarse las ecuaciones (199), (200) y (204), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 [J_i^\pm, J_j^{\pm 2}] &= 0 \left[\frac{1}{2} \left(L_i \pm \tilde{Z}_i \right), -\frac{1}{4} \left(\hbar^2 + \frac{m_e \gamma^2}{2E} \right) \right] \\
 &= -\frac{1}{8} \left(\hbar^2 + \frac{m_e \gamma^2}{2E} \right) \left([L_i, I] \pm \frac{1}{\sqrt{-2m_e E}} [Z_i, I] \right) = 0
 \end{aligned} \tag{210}$$

$$[J^{\pm 2}, H] = \left[-\frac{1}{4} \left(\hbar^2 + \frac{m_e \gamma^2}{2E} \right), E \right] = -\frac{E}{4} \left(\hbar^2 + \frac{m_e \gamma^2}{2E} \right) [I, I] = 0, \tag{211}$$

así, se pueden aplicar técnicas de operadores de ascenso y descenso a una base ortonormal completa $\{|\Psi_{nlm}\rangle\}$ simultánea de J_i^+ y J_i^- . El propósito de esta tesis no es explicar estas técnicas del formalismo de momento angular, las cuales tienen que ver con una cota para el eigenvalor de J_z^\pm que aumenta en múltiplos enteros de \hbar mientras el eigenvalor de $J^{\pm 2}$ no, así, solo se presenta el resultado de las páginas 193 a 195 del libro “Mecánica Cuántica Moderna” escrito por Jun Sakurai en 1985. Para cada eigenfunción $|\Psi\rangle \in \text{span}(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$ simultánea de $J^{\pm 2}$, J_z^+ y J_z^- existe $j \in \{0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$ tal que $J^{\pm 2} |\Psi\rangle = j(j+1)\hbar^2 |\Psi\rangle$. Conversamente, para cada $j \in \{0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$ existen exactamente $(2j+1)^2$ eigenfunciones simultáneas de $J^{\pm 2}$, J_z^+ y J_z^- con eigenvalores $j(j+1)\hbar^2$. Más aún, el conjunto de estas eigenfunciones se puede denotar por $\{|j, m_+, m_-\rangle | m_+, m_- \in \{0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j\}\}$ tales que $J_z^+ |j, m_+, m_-\rangle = m_+ \hbar |j, m_+, m_-\rangle$ y $J_z^- |j, m_+, m_-\rangle = m_- \hbar |j, m_+, m_-\rangle$. [Sakurai y Napolitano, 2017]

Ahora, al usarse el resultado de Jun Sakurai y aplicarse $J^{\pm 2}$ a una eigenfunción $|j, m_+, m_-\rangle \in \text{span}(\{|\Psi_{nlm}\rangle\})$, se obtiene:

$$J^{\pm 2} |j, m_+, m_-\rangle = -\frac{1}{4} \left(\hbar^2 + \frac{m_e \gamma^2}{2E} \right) |j, m_+, m_-\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m_+, m_-\rangle, \tag{212}$$

por lo que:

$$-\frac{1}{4} \left(\hbar^2 + \frac{m_e \gamma^2}{2E} \right) = j(j+1)\hbar^2,$$

al multiplicarse por -4 , restarse \hbar^2 , multiplicarse por $2/m_e \gamma^2$ y calcularse el inverso, se obtiene:

$$E = -\frac{m_e \gamma^2}{2(2j+1)^2 \hbar^2},$$

así, los eigenvalores negativos del hamiltoniano del átomo de hidrógeno H están en correspondencia biunívoca con los eigenvalores $j(j+1)\hbar^2$ de $J^{\pm 2}$, también se identifican al número cuántico principal n con $2j+1$ y a la constante γ con $e^2/4\pi\epsilon_0$, por lo que:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2},$$

nótese que $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$, así, al utilizarse el resultado anterior y el de Jun Sakurai se tiene que para cada $j \in \{0, 1/2, 1/3/2, \dots\}$ existen exactamente $(2j+1)^2 = n^2$ eigenfunciones $|j, m_+, m_-\rangle \in \text{span}(\{\Psi_{nlm}\})$ simultáneas de $J^{\pm 2}$ y el hamiltoniano del átomo de hidrógeno H , es decir, la degeneración de los niveles de energía del átomo de hidrógeno E_n es n^2 . [Weinberg, 2011]

Finalmente, al sustituirse $E_1 = -m_e e^4 / 32\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0^2 = -13.6eV$, se obtiene:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}, \tag{213}$$

la cual coincide con la ecuación (53), llamada fórmula de Bohr.

En este punto, es positivo que se haga una comparación entre el método de ecuaciones diferenciales parciales del capítulo 2 y el método algebraico del capítulo 3. El método de ecuaciones diferenciales tiene la ventaja teórica de mostrar los postulados de la mecánica cuántica y las hipótesis de cuantización, se pueden modelar los resultados, se obtienen las eigenfunciones, pero también los eigenvalores del hamiltoniano para el electrón del átomo de hidrógeno, los cálculos son más largos y tediosos. Por otro lado, el método algebraico muestra explícitamente las simetrías conocidas, pero también las ocultas, se obtiene una interpretación geométrica profunda, solo se obtienen los eigenvalores del hamiltoniano para el electrón del átomo de hidrógeno, los cálculos son más cortos y simples.

4. Extensión a Geometría Cuántica

4.1. ¿Qué es la Geometría Cuántica?

A principios del siglo XX nació la mecánica cuántica y con ella también apareció una nueva área de las matemáticas, la geometría cuántica. Es el resultado de la unificación de ideas y métodos de 3 áreas de las matemáticas, la geometría diferencial, el álgebra de números complejos no conmutativa y el análisis complejo aplicado a dimensiones infinitas.

Cada geometría estudia un espacio, en el caso de geometría clásica siempre se puede entender al espacio clásico como una colección de puntos equipada con una estructura, ya sea topológica (con

conjuntos abiertos), de variedad (con atlas) o medible (con sigma-álgebras). Sin embargo, en geometría cuántica el espacio deja de ser clásico y se vuelve cuántico, en el sentido de que algunos de los espacios ni siquiera tienen puntos, es aquí donde la visión clásica de un espacio estructurado con puntos se rompe y es reemplazada por una estructura unificada que requiere de un enfoque completamente nuevo y holístico.

Se sabe que un álgebra sobre un campo F , es un espacio vectorial V sobre el campo F equipado con una operación binaria adicional (producto de álgebra) tal que se cumplen 3 axiomas para esta operación, el primero es distributividad derecha, el segundo es distributividad izquierda y el tercero es compatibilidad con escalares. Además, cuando el álgebra es conmutativa la distributividad izquierda y la derecha son equivalentes, sin embargo, en un álgebra no conmutativa no lo son. Así, los espacios cuánticos están descritos por C^* -álgebras complejas no conmutativas, cuyos elementos son operadores lineales continuos sobre un espacio de Hilbert complejo, también tienen la propiedad de ser cerradas bajo la norma topológica de operadores y bajo la operación de tomar el adjunto. Sus elementos pueden interpretarse como funciones continuas y suaves sobre estos espacios cuánticos, estas $*$ -álgebras siempre están asociadas a un espacio cuántico en resonancia con el Teorema de Gelfand–Naimark, el cual indica que cualquier C^* -álgebra es isométricamente $*$ -isomórfica a una C^* -subálgebra de operadores acotados en un espacio de Hilbert. Un caso trivial se presenta cuando estas álgebras son conmutativas, ya que se recupera toda la estructura de la geometría clásica, es decir, la geometría clásica es la parte conmutativa de la geometría cuántica.

La geometría cuántica tiene un enorme valor conceptual para el estudio de espacios clásicos, ya que las demostraciones de teoremas son más elegantes y transparentes, esto es porque las diferentes estructuras de puntos clásicos a veces dejan ocultas las simetrías más profundas. Esto no pasa en geometría cuántica, ya que se acepta trabajar *a priori* con objetos globales, que están entrelazados con la estructura geométrica más natural. Para que una geometría clásica sea transformada en una geometría no conmutativa se realizan dos pasos, la geometría clásica se traduce a un álgebra conmutativa y luego se generaliza esta álgebra conmutativa a una no conmutativa.

De manera más explícita. El primer paso consiste en que la estructura geométrica de un espacio clásico se exprese en términos de una C^* -álgebra conmutativa de funciones complejas sobre dicho espacio clásico. Nótese que la definición de la $*$ -álgebra depende del nivel geométrico en el que estemos, ya sea teoría de la medida (funciones medibles), topología (funciones continuas), geometría diferencial (funciones suaves) o geometría algebraica (funciones polinomiales). El segundo paso consiste en que las $*$ -álgebras de funciones conmutativas se reemplacen por $*$ -álgebras de funciones no conmutativas y que se expanda el concepto de espacio clásico a uno cuántico. [Durdevich, 2001]

4.2. ¿Cuál es su Relación con el Grupo de Lie $SO(4)$?

En este caso se tiene un sistema físico, el átomo de hidrógeno, el cual está coordinatizado por un álgebra de operadores L_i, Z_i . Esta álgebra de operadores tiene simetrías, las cuales están coordinatizadas por un álgebra de Lie $so(4)$ formada por dos álgebras de Lie $so(3)$, a saber, J_i^+ y J_i^- , cuya

cubierta universal es $su(2) \otimes su(2)$. Esta álgebra de Lie describe una realidad física que es localmente tangente a un objeto geométrico. Este objeto geométrico es cuántico, una esfera específicamente, lo que implica que tiene simetrías clásicas localmente, pero también tiene simetrías cuánticas, ya que $so(4)$ es un álgebra de Lie no conmutativa. El proceso que se describió fue el de geometrizar el álgebra de un problema físico, que resulta ser un espacio cuántico con propiedades cuánticas, de las cuales ya se ha hablado un poco anteriormente.

De este objeto cuántico pueden calcularse curvaturas, simetrías no clásicas e incluso definirse un cálculo diferencial. Además, se puede elevar el concepto de grupo al terreno cuántico, estos grupos cuánticos se salen del alcance de esta tesis, pero dejan la inercia de un mundo geométrico infinito que no tiene ningún punto.

Referencias

- Frank Singer, S. (2005). *Linearity, Symmetry, and Prediction in the Hydrogen Atom* (1.^a ed.). Springer.
- Sudbery, A. (1986). *Quantum Mechanics and the Particles of Nature: An Outline for Mathematicians* (1.^a ed.). Cambridge University Press.
- Giunta, C. J., Mainz, V. V., & Girolami, G. S. (2021). *150 Years of the Periodic Table: A Commemorative Symposium* (1.^a ed.). Springer.
- Griffiths, D. J. (1998). *Introduction to Electrodynamics* (3.^a ed.). Prentice Hall.
- Pauli, W. E. (1988). On the Hydrogen Spectrum from the Standpoint of the New Quantum Mechanics. En *Dynamical Groups and Spectrum Generating Algebras* (pp. 369-399). https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1142/9789814542319_0008
- Schrödinger, E. (1926). Quantization as an Eigenvalue Problem. *Annalen der Physik*, 79(361), 14. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>
- Fock, V. (1935). Zur Theorie des Wasserstoffatoms. *Z. Physik*, 98, 145-154. <https://doi.org/10.1007/BF01336904>
- Bargmann, V. (1936). Zur Theorie des Wasserstoffatoms. Bemerkungen zur Gleichnamigen Arbeit von V. Fock. *Z. Physik*, 99, 576-582. <https://doi.org/10.1007/BF01338811>
- Sontz, S. B. (2020). *An Introductory Path to Quantum Theory* (1.^a ed.). Springer.
- Griffiths, D. J., & Schroeter, D. F. (2018). *Introduction to Quantum Mechanics* (3.^a ed.). Cambridge University Press.
- Boas, M. L. (2005). *Mathematical Methods in the Physical Sciences* (3.^a ed.). Wiley.
- Asmar, N. H. (2004). *Partial Differential Equations with Fourier Series and Boundary Value Problems* (2.^a ed.). Pearson College Div.
- Mathematica, Version 14.0.* (2024). Wolfram Research, Inc. Illinois, United States. <https://www.wolfram.com/mathematica>
- Kato, T. (1951). Fundamental Properties of Hamiltonian Operators of Schrodinger Type. *Transactions of the American Mathematical Society*, 70(2), 195-211. <https://doi.org/10.2307/1990366>
- Alemi, A. (2009). Laplace-Runge-Lenz Vector. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:51779324>

- Struckmeier, J., & Riedel, C. (2002). Noether's Theorem and Lie Symmetries for Time-Dependent Hamilton-Lagrange Systems. *Phys. Rev. E*, 66, 066605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.066605>
- Escanes, S. (2017). *Laplace-Runge-Lenz Vector* (Bachelor's Thesis). Autonomous University of Barcelona.
- Sakurai, J. J., & Napolitano, J. (2017). *Modern Quantum Mechanics* (2.^a ed.). Cambridge University Press.
- Weinberg, S. J. (2011). The SO(4) Symmetry of the Hydrogen Atom. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:53362620>
- Durdevich, M. (2001). Quantum Geometry and New Concept of Space, 1-16. <https://www.matem.unam.mx/~micho/papers/qgeom.pdf>