

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2009-2010 SERIE L01.  
POSTULADOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

1. Para una partícula restringida a moverse en una dimensión,  $x \in \mathbb{R}$ , ¿cuáles de las siguientes funciones son aceptables como funciones de onda?  $\psi(x) = x^2, e^{-x}, e^{-x^2}, \cos x, e^{ix}, \cos(ax)e^{bx^2}, (x^2 - a)e^{ibx+cx^2}$ .
2. Normaliza las siguientes funciones en el intervalo que se indica: (a)  $\psi_1(x) = e^{-x}$  en  $x \in [0, \infty)$ ; (b)  $\psi_2(\theta) = \cos \theta$  en  $\theta \in [0, \pi]$ ; (c)  $\psi_3(\phi) = e^{i\phi}$  en  $\phi \in [0, 2\pi]$ . Representa la densidad de probabilidad de las tres funciones.
3. ¿Cuáles de los siguientes operadores son lineales? (a)  $3x^2 d^2/dx^2$ , (b)  $()^2$ , (c)  $\exp$ , (d)  $\int dx$ , (e)  $()^{-1}$ .
4. ¿Cuáles de los siguientes operadores son hermíticos? (a)  $d/dx$ , (b)  $id/dx$ , (c)  $\vec{\nabla}$ , (d)  $i\vec{\nabla}$ , (e)  $\nabla^2$ .
5. Considera el operador  $\hat{P}_z$  que transforma cualquier función  $f$  en el número complejo  $z$ . Es decir:  $\hat{P}_z f = z$ . Comprueba que, si  $z \neq 0$ ,  $\hat{P}_z$  no es un operador lineal. Comprueba que  $\hat{P}_0$  es el operador nulo  $\hat{O}$  y demuestra que este operador carece de operador inverso.
6. Un operador lineal  $\hat{\alpha}$  es invertible si la única función que tiene como imagen a la función nula es la propia función nula. Es decir:  $\hat{\alpha}f = 0 \Leftrightarrow f = 0$ .
  - a) Demuestra que un operador sólo puede tener un operador inverso.
  - b) Demuestra que un operador y su inverso conmutan.
  - c) Demuestra que invertir un operador es una involución, es decir, que el inverso del inverso es el propio operador.
7. Sea  $z = 2 + 3i$ . Expresa el número en forma polar,  $|z|e^{i\phi}$ . Determina  $z^*$ ,  $z^2$ ,  $|z|^2$ , y  $e^z$ .
8. (a) Encuentra el cuadrado del operador  $\hat{A} = d/dx + \hat{x}$ . (b) Si  $\hat{D} = d/dx$  demuestra que  $(\hat{D} + \hat{x})(\hat{D} - \hat{x}) = \hat{D}^2 - \hat{x}^2 - 1$ . (c) Demuestra que  $(\hat{A} + \hat{B})^2 = (\hat{B} + \hat{A})^2$  para cualesquiera dos operadores (lineales o no lineales). (d) ¿Bajo qué condiciones  $(\hat{A} + \hat{B})^2$  es igual a  $\hat{A}^2 + 2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}^2$ ?
9. La función  $\psi(x) = \pi^{-1/4}e^{-x^2/2}$  está normalizada en el intervalo  $x \in \mathbb{R}$ . Evalúa  $\hat{p}_x\psi(x)$ ,  $\hat{p}_x^2\psi(x)$ ,  $\hat{x}\hat{p}_x\psi(x)$ ,  $\hat{p}_x\hat{x}\psi(x)$ ,  $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})\psi(x)$ , y  $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi(x)$ .
10. Determina cuáles de las siguientes funciones son propias del operador  $d^2/dx^2$  y obtén el valor propio si ha lugar:  $Ae^{ax}$ ,  $x^2$ ,  $\sin(x)$ ,  $\sin(ax) + \cos(ax)$ .
11. Demuestra que la función  $\cos(ax)\cos(by)\cos(cz)$  es función propia del operador  $\nabla^2$ . ¿Cuál es su valor propio?
12. Determina los valores propios de un operador lineal y hermítico tal que  $\hat{\sigma}^2 = \hat{1}$  (operador de involución). ¿Cuáles serían los valores propios si el operador fuese tal que  $\hat{\sigma}^2 = \hat{\sigma}$  (operador idempotente)?
13. Resuelve la ecuación de valores y vectores propios del operador momento lineal en una y en tres dimensiones.
14. El operador *transformada de Laplace*  $\hat{\mathcal{L}}$  se define por  $\hat{\mathcal{L}}f(x) = \int_0^\infty e^{-px}f(x)dx$ , donde  $p$  es una constante positiva. (a) ¿Es  $\hat{\mathcal{L}}$  lineal? (b) Evalúa  $\hat{\mathcal{L}}(1)$ . (c) Evalúa  $\hat{\mathcal{L}}e^{ax}$  suponiendo que  $p > a$ .
15. Definimos el operador de *traslación*  $\hat{T}_h$  como:  $\hat{T}_h f(x) = f(x+h)$ . (a) ¿Es  $\hat{T}_h$  lineal? (b) Evalúa  $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2$ .

16. Definimos el operador  $e^{\hat{A}}$  por la ecuación

$$e^{\hat{A}} = \hat{1} + \hat{A} + \frac{\hat{A}^2}{2!} + \frac{\hat{A}^3}{3!} + \dots$$

Demostrar que  $e^{\hat{D}} = \hat{T}_1$ , donde  $\hat{D} = d/dx$  y  $\hat{T}_1$  es el operador traslación definido en el problema anterior.

17. Sea un operador  $\hat{K}$  cuyas funciones propias forman el conjunto ortonormal  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |9\rangle\}$  tales que el valor propio asociado a la función propia  $|n\rangle$  es el número de letras que tiene el número cardinal  $n$  en español. Es decir:  $\hat{K}|1\rangle = 3|1\rangle$ ,  $\hat{K}|2\rangle = 3|2\rangle$ ,  $\hat{K}|3\rangle = 4|3\rangle$ ,  $\hat{K}|4\rangle = 6|4\rangle$ , etc.

- ¿Cuál es el espectro de valores propios y cuál es la degeneración de cada valor?
- Supongamos que el sistema está en el estado  $|13579\rangle = |I\rangle = N[|1\rangle + |3\rangle + |5\rangle + |7\rangle + |9\rangle]$ . Calcula  $N$  para que  $|i\rangle$  esté normalizado. ¿Qué valores y con qué probabilidad se pueden obtener al medir el observable  $K$  en este estado? Calcula el valor esperado de  $K$ .
- Repítelo para los estados  $|2468\rangle = |2\rangle + |4\rangle + |6\rangle + |8\rangle$ ,  $|368\rangle = |3\rangle + |6\rangle + |8\rangle$ ,  $|111399\rangle = 3|1\rangle + |3\rangle + 2|9\rangle$  y  $|Z\rangle = 2,5|1\rangle + 1,3|4\rangle + 0,7|5\rangle$ .

18. Un dado ordinario es un cubo regular cuyas caras están marcadas por los números 1 a 6. En un dado justo las seis caras tienen igual probabilidad de salir en una tirada. Sin embargo, considera los siguientes dados, contruidos ajustando las probabilidades de cada cara a conveniencia de un cierto tahir:

| Dado  | $p_1$  | $p_2$  | $p_3$  | $p_4$  | $p_5$  | $p_6$  |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $D_0$ | $1/6$  | $1/6$  | $1/6$  | $1/6$  | $1/6$  | $1/6$  |
| $D_1$ | $1/3$  | 0      | $1/3$  | 0      | $1/3$  | 0      |
| $D_2$ | $2/9$  | $2/9$  | $2/9$  | $1/9$  | $1/9$  | $1/9$  |
| $D_3$ | $3/10$ | $1/10$ | $1/10$ | $1/10$ | $1/10$ | $3/10$ |
| $D_4$ | $4/14$ | $2/14$ | $1/14$ | $1/14$ | $2/14$ | $4/14$ |
| $D_5$ | $1/12$ | $2/12$ | $3/12$ | $3/12$ | $2/12$ | $1/12$ |

Determina, para cada uno de estos dados, las siguientes cuestiones:

- a) Usando los conceptos de la teoría de la medida en mecánica cuántica, cuáles pueden ser los resultados de una medida individual y cuál es el valor promedio de una medición.
- b) Calcula los coeficientes de cada estado propio en el estado del dado, si las probabilidades vienen dadas por el cuadrado complejo de los coeficientes.

19. Comprobar las siguientes propiedades de los conmutadores:

- a)  $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$ ,
- b)  $[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0$ ,
- c)  $[k\hat{A}, \hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$ ,
- d)  $[\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$ ,
- e)  $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$ ,
- f)  $[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$ ,
- g)  $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$  (regla de Leibniz),
- h)  $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]$  (regla de Leibniz),
- i)  $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$  (identidad de Jacobi).

20. Evaluar los conmutadores siguientes: (a)  $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ ; (b)  $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$ ; (c)  $[\hat{x}, \hat{p}_y]$ ; (d)  $[\hat{x}, V(x, y, z)]$ ; (e)  $[\hat{x}, \hat{T}]$ ; (f)  $[\hat{x}, \hat{H}]$ ; (g)  $[\hat{p}_x, \hat{p}_y]$ ; (h)  $[\hat{p}_x, V(x, y, z)]$ ; (i)  $[\hat{p}_x, \hat{T}]$ ; (j)  $[\hat{p}_x, \hat{H}]$ .

21. Partiendo de la expresión clásica  $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$  construye el operador momento angular de una partícula en coordenadas cartesianas. Calcula, a continuación, los conmutadores de  $\{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}$  y los de  $\{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}$  con  $\{\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z\}$ . Utiliza los conmutadores anteriores para determinar  $[\hat{l}_x, \hat{l}_y]$  y  $[\hat{l}^2, \hat{l}_z]$ .
22. Sean  $\hat{\alpha}$  y  $\hat{\beta}$  dos operadores hermíticos. (a) Demuestra que el operador producto  $\hat{\alpha}\hat{\beta}$  es hermítico sí y sólo si  $\hat{\alpha}$  y  $\hat{\beta}$  conmutan. (b) Demuestra que  $\frac{1}{2}(\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})$  es siempre hermítico.
23. Sea  $\hat{\alpha}$  un operador hermítico. Demuestra que  $\langle \hat{\alpha}^2 \rangle = \int |\hat{\alpha}\psi|^2 dq$  y, por lo tanto,  $\langle \hat{\alpha}^2 \rangle \geq 0$ .
24. Utiliza el hecho de que  $\hat{D}_x = d/dx$  es un operador antihermítico para demostrar que  $\int f(x)f'(x)dx = 0$  siempre que  $f(x)$  sea una función bien comportada real y  $f'(x)$  su derivada.
25. Uno de los estados permitidos del oscilador armónico 1D viene representado por la siguiente función de onda:

$$\psi(q) = \frac{(2q^3 - 3q)e^{-q^2/2}}{\sqrt{3\sqrt{\pi}}}$$

donde  $q$  representa una coordenada escalada y adimensional que varía entre  $-\infty$  y  $+\infty$ .

- a) Representa gráficamente esta función. Utiliza GNUPLOT y OCTAVE para comparar el uso de ambos programas.
- b) Determina las regiones de máxima densidad de probabilidad.
- c) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar a la partícula en el punto  $q = 0$ ? ¿Y en  $q = 2$ ?
- d) ¿Cómo se puede determinar la probabilidad de encontrar al oscilador en el rango  $q \in [1, 3]$ ?
- e) Puedes utilizar la función `quad()` de OCTAVE para obtener una buena estimación numérica de una integral definida. Usando esta rutina, comprueba que la función de onda que estamos examinando está normalizada, y calcula la probabilidad del apartado anterior.
- f) Calcula los valores esperados de  $q$ ,  $q^2$ , y la incertidumbre asociada.

Considera la integral definida  $\int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx$ . Una excelente estimación numérica se puede obtener con OCTAVE mediante la sencilla orden:

```
format long
y = quad("x**3*exp(-x**2)", 0, inf)
--> y = 0.5000000000000000
```

La función `quad(integrando", lim_inf, lim_sup)` emplea una sofisticada colección de técnicas para asegurar la precisión de la integral numérica. Es importante que la variable de integración sea `x`, para que sea reconocida por `quad()`. En el caso de integrandos más complejos, es conveniente crear una función que evalúe el integrando para puntos arbitrarios y pasar a `quad()` el puntero (*function handle*) de la misma, como podemos ver en el siguiente ejemplo:

```
# Declaracion de la funcion que calcula el integrando
function y = pepe(x)
    y = x**3 * exp(-x**2);
endfunction
integral = quad("pepe", 0, +inf)
--> integral = 0.5000000000000000
```

26. Medidas repetidas de la propiedad  $A$  en un determinado sistema resultan únicamente en dos posibles valores:  $a_1$  y  $a_2$ . Si no hay estados propios degenerados, ¿cómo tiene que ser la función de onda de este sistema?

27. La resolución de un microscopio está limitada por la longitud de onda de la radiación utilizada en la observación: unos 400 nm en el caso de la luz visible. El microscopio electrónico trata de superar esta limitación focalizando sobre la muestra un haz de electrones con una velocidad cercana a  $1.5 \times 10^8$  m/s. (a) ¿Cuál es la longitud de onda de un electrón en dicho haz? ¿Es esta longitud de onda suficientemente pequeña para obtener resolución atómica (digamos 0.2 nm o menor)? (b) Si la longitud de onda limita la resolución del microscopio electrónico y deseas una incertidumbre en la posición de  $1.0 \text{ \AA}$ , ¿cuál es la incertidumbre mínima en el momento lineal que debes esperar?
28. Cuando una molécula absorbe un fotón se conservan tanto la energía como el momento lineal. Si una molécula de  $\text{H}_2$  a 300 K absorbe un fotón ultravioleta de 100 nm, calcula el cambio en su velocidad,  $\Delta v$ , y compáralo con la velocidad térmica media de la molécula, estimada en  $v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m}$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $m$  la masa de la molécula.
29. Normaliza las funciones  $f_1 = e^{-x^2/2}$  y  $f_2 = x^2 e^{-x^2/2}$ , donde  $x \in \mathbb{R}$ . Construye, a partir de estas funciones, un conjunto ortonormal. Puedes utilizar OCTAVE y la función `quad()` para obtener las integrales necesarias. También puedes utilizar las integrales siguientes:

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-bx^2} dx = \frac{n!}{2b^{n+1}}, \quad \int_0^\infty x^{2n} e^{-bx^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{n}{b^{2n+1}}}, \quad \text{si } b > 0.$$

30. Sea  $\Phi(1, 2, 3) = \phi_{1s}\alpha(1)\phi_{1s}\beta(2)\phi_{2s}\alpha(3)$  una función de onda multielectrónica para el átomo de Li, donde  $\phi_i(n)$  representa el orbital  $i$ -ésimo ocupado por el electrón  $n$ , y donde  $\alpha = |s = 1/2, m_s = +1/2\rangle$ , y  $\beta = |s = 1/2, m_s = -1/2\rangle$  representan los dos estados de espín de un electrón. Determina la acción de los operadores de intercambio  $\hat{P}_{12}$ ,  $\hat{P}_{23}$ , y  $\hat{P}_{31}$  sobre esta función. ¿Cumple esta función el principio de antisimetría de Pauli?
31. Sean  $\{\psi_1, \psi_2, \dots\}$  un conjunto ortonormalizado de funciones monoelectrónicas (*espinorbitales*). Utilízalos para construir las funciones de 1, 2, 3, 4, ... electrones independientes tales que: (1) se cumplan los principios de antisimetría y exclusión de Pauli, (2) en el sistema de  $N$  electrones sean los  $N$  primeros espinorbitales los ocupados y vacíos los restantes. Escribe las funciones resultantes: (a) completamente desarrolladas, (b) usando los operadores de intercambio de electrones, y (c) en forma de determinantes. Normaliza las funciones multielectrónicas.
32. ¿Es  $\Phi(1, 2, 3) = \det\{\phi_{1s}\alpha(1)\phi_{1s}\beta(2)\phi_{1s}\alpha(3)\}$  una función de onda apropiada para los electrones del Li?
33. Escribe las condiciones que debe cumplir un operador hermítico,  $\hat{a}$ , en la notación funcional de Schrödinger y en la notación de Dirac. Escribe el conjugado de  $c\hat{a}|\psi\rangle$ . Escribe el conjugado de  $\hat{a}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$  y repítelo si  $\hat{a}$  es hermítico. Sean  $\hat{a}|A\rangle = a|A\rangle$  y  $\hat{a}|B\rangle = b|B\rangle$  con  $a \neq b$ : calcula  $\langle A|B\rangle$  si  $\hat{a}$  es hermítico.
34. Sea  $\{|f_1\rangle, |f_2\rangle, \dots\}$  un conjunto completo de estados del sistema. Sean  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$ , y  $\hat{\gamma}$  tres operadores tales que  $\hat{\alpha}\hat{\beta} = \hat{\gamma}$ . Construye la representación matricial de los tres operadores en la base formada por el conjunto completo, y demuestra que estas matrices cumplen  $\mathbf{AB} = \mathbf{C}$ .