Química Física II. Curso 2009-2010. Serie L02.
Problemas de una partícula

1. La función de onda de una partícula libre que se mueve en una dimensión con energía constante es $\Psi_k(x,t) = \psi_k(x)e^{-i\omega t} = Ae^{ikx}e^{-i\omega t}$, donde $\omega = E/\hbar$ y $k \in \mathbb{R}$.

   a) Dibuja las partes real e imaginaria de la onda $|k\rangle = \psi_k(x)$.
   b) ¿Cuál es la forma funcional de $|\Psi_k|^2$ o $|\psi_k|^2$?
   c) La longitud de onda λ se define como la distancia mínima tal que $\psi_k(x+\lambda) = \psi_k(x)$. Encuentra la relación entre k y λ.
   d) Demuestra que la onda $\psi_k(x)$ es función propia de $\hat{p}_x$ y de $\hat{H}$. Encuentra los valores propios de ambos operadores.
   e) Comprueba que $\psi_k(x)$ y $\psi_{-k}(x)$ representan ondas de igual energía que viajan en sentidos opuestos.
   f) Normaliza $|k\rangle$ integrando la densidad de probabilidad en el recinto arbitrario $0 \leq x \leq a$.
   g) Normaliza $|k\rangle$ en el recinto $[-a/2 \leq x \leq a/2]$ y compáralo con el resultado del apartado anterior. Calcula a continuación la integral de solapamiento $\langle k|k'\rangle$ entre dos ondas planas normalizadas en este recinto.
   h) Comprueba que si en el apartado anterior imponemos la condición de contorno periódica $\psi_k(x+a) = \psi_k(x)$, el conjunto de ondas planas se convierte en un conjunto ortonormal.

2. Los estados permitidos de una partícula de masa m encerrada en una caja 1D de lado a en la que el potencial es nulo y que está rodeada de un potencial infinito son $\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\,\mathrm{sen}(n\pi x/a)$. Compara la probabilidad de que la partícula esté en el recinto $[0{,}45a \leq x \leq 0{,}55a]$ con la de que esté en el de igual longitud $[0{,}9a \leq x \leq a]$, para $n = 1$ y $n = 10$.

3. Sea $f(x) = \frac{1}{2}\psi_1(x) + \frac{1}{2}\psi_2(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3(x)$ la función que describe en el instante $t = t_0$ el estado de una partícula de masa m encerrada en una caja de dimensión a. ¿Es $f(x)$ un estado estacionario? Normaliza $f(x)$ si es necesario. Si se realiza una medición singular de la energía de la partícula en el instante $t = t_0$, ¿qué resultados son posibles y con qué probabilidades ocurren? Calcula el valor medio de la energía en el instante $t = t_0$. Utiliza la ecuación de Schrödinger para determinar la evolución temporal de esta función de estado y determina cómo cambia con el tiempo su energía promedio.

4. Una partícula macroscópica de masa 1 g se mueve con velocidad 1 cm/s en el interior de un recinto de longitud 1 cm. Suponiendo la validez del modelo de la partícula en la caja, determina el número cuántico n que corresponde a este estado de la partícula.

5. Para la partícula en una caja 1D, determina la probabilidad de encontrar la partícula en el recinto $x_0 - \delta \leq x \leq x_0 + \delta$, y examina el comportamiento de esta probabilidad cuando δ se hace arbitrariamente peque na. Compara este resultado con el que proporciona la física clásica y verifica si se cumple el Principio de Correspondencia de Bohr.

6. Determina los valores de $\langle x\rangle$, $\langle x^2\rangle$, $\langle p_x\rangle$, $\langle p_x^2\rangle$, Δx y Δp_x para el estado $\psi_n(x)$ de una partícula en la caja 1D, y utilízalos para verificar que se cumple el principio de incertidumbre de Heisenberg. Determina también los valores esperados de las energías cinética y potencial.

7. Para una partícula en una caja cúbica son degenerados todos los estados tales que $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ sea igual a un mismo valor N. Determina el número de estados degenerados que corresponden a $N : 1, 2, 3, ..,25$ y representa este número en una gráfica. Si $g(N)$ representa la degeneración para un N determinado, encuentra y representa también la función *suma de estados* definida por:

$$G(N) = \sum_{k=1}^{N} g(k). \tag{1}$$

   Con la ayuda de un sencillo programa es fácil extender este ejercicio hasta alcanzar $N = 1000$ ó $N = 10^4$.

8. Dibuja la función de onda y la densidad de probabilidad para los primeros estados de la partícula en una caja 1D, 2D y 3D.

9. Considera el estado fundamental de la partícula en una caja cuadrada de lado a y paredes de potencial infinitas. (a) Determina la probabilidad de encontrar a la partícula en un recinto cuadrado de longitud $a/2$, situado en el centro de la caja y con sus lados paralelos a los lados de la propia caja. (b) ¿Qué pasa si este recinto se desplaza hasta que uno de sus vértices coincide con el origen? (c) Generalízalo para el interior de un recinto $x \in [x_0, x_1]$, $y \in [y_0, y_1]$. (d) Generalízalo para un recinto triangular delimitado por los vértices $\vec{r}_0 \equiv (x_0, y_0)$, $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2$.

10. Utilizando el modelo FEMO (free electron model), los electrones π de la molécula de butadieno se describen como partículas en una caja unidimensional de tamaño $2d_{C=C} + 2d_{C-C}$, siendo $d_{C=C} = 1.35$ Å y $d_{C-C} = 1.54$ Å. Obtén la frecuencia de absorción de la primera transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (experimentalmente: 4.61×10^4 cm^{-1}).

11. Considera una partícula de masa m encerrada en una caja cúbica de arista a. Calcula los valores esperados $\langle \vec{r} \rangle$ y $\langle \vec{p} \rangle$ si el sistema se encuentra en el estado fundamental.

12. Hay varias relaciones muy útiles a la hora de trabajar con los polinomios de Hermite, $H_n(\xi)$. Entre ellas está la fórmula de Rodrigues,

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{+\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2},$$

la derivada de un polinomio,

$$H'_n = 2nH_{n-1},$$

la fórmula de recurrencia entre polinomios,

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi),$$

y la expresión explícita:

$$H_n(\xi) = \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{n!}{k!(n-2k)!} (2\xi)^{n-2k},$$

donde $[x]$ representa la parte entera de x. Utiliza la fórmula de Rodrigues para obtener la constante de normalización de las soluciones del oscilador armónico: $\psi_n(\xi) = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)$. Demuestra, asimismo, que las funciones $\psi_n(\xi)$ forman un conjunto ortonormal.

13. Utiliza la fórmula de Rodrigues para determinar los polinomios de Hermite con $v = 0$–4. Comprueba que los polinomios con $v = 2, 3, 4$ satisfacen la relación de recurrencia $\xi H_{v-1}(\xi) = (v-1)H_{v-2}(\xi) + \frac{1}{2}H_v(\xi)$. Demuestra la siguiente relación de recurrencia: $H_v(\xi) = 2\xi H_{v-1}(\xi) - H'_{v-1}(\xi)$.

14. Repite el ejercicio 6 para el estado fundamental $v = 0$ del oscilador armónico 1D. Comprueba que los valores esperados de la energía cinética y potencial coinciden, en este caso. Utiliza las fórmulas de Rodrigues para generalizar el resultado a un estado arbitrario v.

15. Determina los valores promedio de las energías cinética y potencial para el estado fundamental del oscilador armónico unidimensional. Comprueba que $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ en este caso.

16. La probabilidad de hallar un oscilador armónico clásico en un punto intermedio de su recorrido se puede considerar que es inversamente proporcional a la velocidad del oscilador en ese punto: $P_{clas}(x) \simeq 1/v(x)$. Partiendo de: $x(t) = A\,\mathrm{sen}(\omega t)$, y $E = \frac{1}{2}kA^2$, donde A es la amplitud, demuestra que

$$P_{clas}(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{\frac{2E}{k} - x^2}}.$$

Compara este comportamiento con las densidades de probabilidad mecanocuánticas y determina si se cumple el Principio de Correspondencia.

17. El operador de inversión $\hat{i}$ convierte cada punto del espacio 3D en su opuesto: $\hat{i}f(x,y,z) = f(-x,-y,-z)$, donde $f(\vec{r})$ es una función cualquiera. Determina los valores propios de este operador y establece las características de sus funciones propias. En el caso de la partícula en una caja cúbica o del oscilador armónico isótropo 3D, comprueba que el operador de Hamilton conmuta con el operador de inversión, y que las funciones de onda estacionarias y separables de ambos sistemas también son funciones propias de la inversión.

18. Considera un oscilador armónico isótropo 3D, cuyo potencial es $V(x,y,z) = \frac{1}{2}k(x^2+y^2+z^2)$.

    a) Emplea la técnica de separación de variables para obtener sus funciones de estado y energías estacionarias a partir de las correspondientes al problema 1D.
    b) Escribe las funciones de onda y energías de todos los estados correspondientes a los tres primeros niveles de energía.
    c) Escribe el hamiltoniano en coordenadas esféricas, y comprueba que éste es un problema de campo central. Por tanto, se pueden encontrar funciones propias de $\hat{H}$, $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$ simultáneamente.
    d) Comprueba que las funciones del segundo apartado no son todas ellas propias de $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$. Explícalo.

19. Encuentra las funciones y valores propios del hamiltoniano $\hat{H}$ para un sistema unidimensional con $V(x) = \infty$ para $x < 0$ y $V(x) = kx^2/2$ para $x \geq 0$.

20. Integra numéricamente la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula sometida a un potencial unidimensional genérico $V(x)$. Examina los problemas particulares siguientes:

    a) La partícula en la caja de paredes infinitas.
    b) La partícula en la caja de paredes finitas.
    c) Un potencial $V(x) = \infty$ para $x < 0$ y $V(x) = kx^2/2$ para $x \geq 0$.
    d) Un potencial $V(x) = \infty$ para $x < -a/2$ o $x > +a/2$, $V(x) = V_0$ si $x \in [-b/2, +b/2]$, y $V(x) = 0$ en otro caso.

21. Determina los conmutadores entre las componentes cartesianas de los operadores $\vec{l}$, $\vec{r}$, y $\vec{p}$. Utilízalas como paso intermedio para demostrar las siguientes relaciones entre operadores de momento angular: (a) $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z$; (b) $\hat{\vec{l}} \times \hat{\vec{l}} = i\hbar\hat{\vec{l}}$; (c) $[\hat{l}_x, \hat{l}^2] = [\hat{l}_y, \hat{l}^2] = [\hat{l}_z, \hat{l}^2] = 0$.

22. Representa las funciones $Y_{lm}(\theta,\phi)$ y $|Y_{lm}(\theta,\phi)|^2$ para $l = 0, 1, 2$ de la siguiente forma: para cada (θ,ϕ), se toma el valor absoluto de la función como coordenada r; como esto corresponde a una superficie 3D, se representan sus cortes con los planos $x = 0$ y $z = 0$. Como las funciones con $m \neq 0$ son complejas, se representa sólo su parte real. Las regiones en las que la función es negativa se suelen representar en un color diferente. En ocasiones se define también el conjunto de armónicos esféricos reales,

$$S_{lm}(\theta,\phi) = \begin{cases} \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}}(Y_{lm} + Y^*_{lm}) & \text{si } m > 0, \\ Y_{l0} & \text{si } m = 0, \\ \frac{(-1)^m}{i\sqrt{2}}(Y_{l|m|} - Y^*_{l|m|}) & \text{si } m < 0. \end{cases} \tag{2}$$

    Encuentra las expresiones para estas funciones con $l = 0, 1, 2$, y represéntalas. Puedes encontrar una representación 3D en perspectiva de estas funciones en `http://web.uniovi.es/qcg/harmonics/harmonics.html`.

23. Determina si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa, e indica la razón de tu respuesta: (a) La función de estado es siempre igual a una función del tiempo multiplicada por una función de las coordenadas; (b) Tanto en Mecánica Clásica como en Mecánica Cuántica, el conocimiento del estado presente de un sistema aislado nos permite calcular el estado futuro; (c) La función de estado es siempre una función propia del hamiltoniano; (d) La función de estado

se puede escribir siempre como combinación lineal de las funciones propias del hamiltoniano; (e) Cualquier combinación lineal de funciones propias del hamiltoniano es una función propia del hamiltoniano; (f) Si la función de estado no es función propia del hamiltoniano, una medida de la propiedad A podría dar como resultado un valor que no es uno de los valores propios de $\hat{A}$; (g) La densidad de probabilidad es independiente del tiempo para un estado estacionario; (h) Si dos operadores no conmutan, no pueden tener ninguna función propia común; (i) Si dos operadores conmutan, cualquier función propia de uno de ellos debe ser función propia del otro; (j) Si dos operadores conmutan, cualquier función de estado se puede escribir como combinación lineal de funciones que son propias de ambos.

24. El comportamiento de un *punto cuántico* formado por 27 átomos de Na se puede describir aproximadamente con el modelo de la partícula en una caja cúbica con paredes de potencial infinitas. El grupo Na_{27} tiene la forma de un cubo, con una arista de 4.6 Å, y cada átomo contribuye un electrón a la nube de carga de valencia. Los electrones se pueden considerar independientes y sin interacción.

    a) Escribe la expresión de la energía y función de onda de los estados del sistema.

    b) Suponiendo que cada estado puede acomodar dos electrones de diferente espín y que los niveles se ocupan en orden de energía creciente, determina los niveles ocupados, junto con su población electrónica, y la identidad del último nivel ocupado (HOMO) y del primer nivel vacío (LUMO). Atendiendo a la regla de Hund, ¿cuál debería ser la multiplicidad de espín del estado multielectrónico fundamental?

    c) El principal rasgo espectroscópico del sistema corresponde a la excitación de un electrón desde el HOMO hasta el LUMO. Calcula la energía de la transición en J, así como su frecuencia en Hz y número de ondas en cm^{-1}.

    d) Considera un electrón situado en el LUMO. A partir de su relación con la energía cinética, calcula, en m/s, la velocidad cuadrática media del electrón: $v_{cm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

25. Haciendo uso de las ecuaciones:

$$S_{l.m}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sin^{|m|}(\theta) \sum_{j=0(1),2(3),\ldots}^{l-|m|} a_j \cos^j(\theta)$$

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} S_{l,m}(\theta) e^{im\phi}$$

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

hallar los armónicos esféricos Y_{00}, Y_{10}, $Y_{1\pm1}$, Y_{20}, $Y_{2\pm1}$, $Y_{2\pm2}$.

26. Sea la función de onda de un sistema cuántico $\Psi = \frac{1}{2}Y_{11} + \frac{1}{2}Y_{10} + \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{1-1}$. Comprueba que está normalizada. Calcula el valor esperado de los operadores $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$.

27. (a) Demostrar que los operadores $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$ son invariantes frente a la inversión de coordenadas $x \to -x$, $y \to -y$, y $z \to -z$. (b) Para los armónicos esféricos Y_{11}, Y_{21} y Y_{32} comprobar que se satisface la relación $Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta,\phi)$.

28. (a) Comprobar que las combinaciones lineales de la forma $\Psi = (Y_{lm} \pm Y_{l-m})/\sqrt{2}$ son propias del operador $\hat{l}^2$. Estas combinaciones son reales o imaginarias puras por lo que en este último caso se pueden convertir en reales multiplicando por el número complejo *i*. (b) Obtener las dos combinaciones Ψ_1 y Ψ_2 a partir de los armónicos esféricos Y_{11} y Y_{1-1} exigiendo que Ψ_1 y Ψ_2 sean reales. (c) Si un sistema de una partícula se encuentra en un estado que se puede representar por Ψ_1 o Ψ_2 ¿qué valores se obtendrían al medir la componente *z* del momento angular y con qué probabilidades?