

Problemes de Química Quàntica

Josep Planelles

Problemes de
Química Quàntica

Josep Planelles



UNIVERSITAT
JAUME·I

DEPARTAMENT DE QUÍMICA, FÍSICA I ANALÍTICA

■ Codi assignatura IA23

Edita: Publicacions de la Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions
Campus del Riu Sec. Edifici Rectorat i Serveis Centrals. 12071 Castelló de la Plana
<http://www.tenda.uji.es> e-mail: publicacions@uji.es

Col·lecció Sapientia, 38
www.sapientia.uji.es
Primera edició corregida, 2011

ISBN: 978-84-693-4124-7



Publicacions de la Universitat Jaume I és una editorial membre de l'UNE, cosa que en garanteix la difusió de les obres en els àmbits nacional i internacional. www.une.es



Aquest text està subjecte a una llicència Reconeixement-NoComercial-CompartirIgual de Creative Commons, que permet copiar, distribuir i comunicar públicament l'obra sempre que especifique l'autor i el nom de la publicació i sense objectius comercials, i també permet crear obres derivades, sempre que siguin distribuïdes amb aquesta mateixa llicència.
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/deed.ca>

A Aurelia

Índex

Pròleg	5
1 Introducció als postulats de la teoria quàntica	6
2 Models analíticament resolubles	18
3 Sistemes polielectrònics i mètodes aproximats	42
4 Àtoms	54
5 Molècules	61
6 Qüestions i problemes complementaris	73

Pròleg

Aquest llibre recull, resolta, la col·lecció completa de problemes del manual *Noves notes de Química Quàntica*. La col·lecció de problemes seleccionats, més de 200 problemes resolts, és prou extensa perquè està pensada com a material de suport en estudis de grau, on la presencialitat es redueix i el treball no presencial creix significativament. Una resolució exhaustiva, i per tant l'enteniment de tots els problemes inclosos, permetria pal·liar la brevetat de la presencialitat i fer que, en acabar el curs, l'estudiant tingués un bagatge de Química Quàntica més que respectable. Tot i que una part dels problemes són simplement exercicis, hi ha molts altres que comporten una reflexió/ensenyament addicional. La idea, com indicava en el pròleg al manual *Noves notes de Química Quàntica*, és atendre la diversitat de l'estudiantat, incloent-hi també aquelles estudiants més interessats (facilitant-los que pugen aprofundir en Química Quàntica més que els mínims requerits en els estudis de grau). En funció del curs i el temps disponible, es podrà triar un subconjunt de problemes a ser discutits en seminaris. Com cal respectar la relativament reduïda presencialitat dels estudis de grau, és essencial que les classes de problemes comporten discussió i no exposició (per aquest motiu s'ha escrit aquest solucionari) i, sobretot, cal no oblidar l'eina addicional de tutories, on l'estudiant pot acudir a discutir privadament tots els dubtes que li poden sorgir.

Castelló de la Plana, Juliol 2011

Capítol 1

Introducció als postulats de la teoria quàntica

1. Efecte fotoelèctric: en il·luminar una superfície metàl·lica amb llum de diferents longituds d'ona i mesurar els potencials que detenen els electrons arrancats, s'obté la següent taula de valors:

$\nu(10^{14} \text{ Hz})$	8.191	7.402	6.876	6.093	5.491	5.178
V(V)	1.48	1.15	0.93	0.62	0.36	0.24

Representeu el potencial vs. la freqüència i determineu la freqüència lliard, el potencial d'extracció i la constant de Planck.

Solució: L'equació de l'efecte fotoelèctric és $h\nu = W_0 + eV$ amb $W_0 = eV_0 = h\nu_0$ on W_0 és el treball d'extracció, V_0 el potencial d'extracció i ν_0 la freqüència lliard d'extracció. Si reescrivim l'equació en la forma

$$V = \frac{h}{e}\nu - \frac{h\nu_0}{e} = a\nu - b$$

i fem un ajust de mínims quadrats de les dades¹ obtenim els valors $a = 4,1157 \cdot 10^{-15}$ i $b = 1,8944$ amb una correlació $r^2 = 0.99988$.

El valor $b = \frac{h\nu_0}{e}$ és directament el potencial d'extracció expressat en volts i, per tant, també el treball d'extracció si aquest s'expressa en electró-volts. A partir del coneixement del valor de la càrrega de l'electró, que assumim coneguda $e = 1.6 \cdot 10^{-19}C$, i el valor de la pendent b podem calcular $\nu_0 = 4.6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$. A partir d'aquests valors podem determinar la constant de Planck $h = 6.59 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

¹Cal tenir en compte que si expressem les freqüències en Hz cal multiplicar per 10^{14} , com s'indica en la llegenda de la taula de l'enunciat.

2. Considereu la funció no normalitzada $f(x) = e^{-x^2}$. Normalitzeu-la sabent que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$.

Solució: Des de

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} e^{-x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\pi} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}$$

concloem que la constant de normalització és $(2/\pi)^{1/4}$ i, per tant, que la funció normalitzada és $F(x) = (2/\pi)^{1/4} e^{-x^2}$.

3. Comproveu que l'operador x és hermític sobre un domini de funcions quadràticament integrables (i.e. aquelles que $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx < \infty$).

Solució: La posició x és un nombre real, aleshores $x = x^*$ i és immediat que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_i(x)^* x f_j(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [x f_i(x)]^* f_j(x) dx \quad (1.1)$$

4. Utilitzeu un conjunt de funcions quadràticament integrables i comproveu que \hat{p} és hermític. És hermític en considerar-lo un operador definit en l'espai expandit pel conjunt de funcions (e^{ikx})? Demostreu que l'operador d/dx no és hermític.

Solució: Comprovem primer que $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x)^* \hat{p} \psi_2(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{p} \psi_1(x)]^* \psi_2(x) dx$, on $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$.

Anomenem I_1 i I_2 a aquestes integrals. Partim de I_1 i integrem per parts,

$$I_1 = (-i\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x)^* \frac{d\psi_2(x)}{dx} dx = (-i\hbar) [\psi_1(x)^* \psi_2(x)]_{-\infty}^{\infty} - (-i\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x) d\psi_1(x)^*$$

com per hipòtesi les funcions són quadràticament integrables, cal que $\psi_1(\pm\infty) = \psi_2(\pm\infty) = 0$. Aleshores, el claudator en l'equació anterior és zero i, per tant, I_1 és simplement el segon membre, que reescrivim en la forma

$$I_1 = (i\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x) \frac{d\psi_1(x)^*}{dx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left[(-i\hbar) \frac{d\psi_1(x)}{dx} \right]^* \psi_2(x) dx = I_2$$

amb la qual cosa queda demostrada la primera part del problema.

En segon lloc, cal comprovar que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_1x} \hat{p} e^{ik_2x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{p} e^{ik_1x}]^* e^{ik_2x} dx$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_1x} (-i\hbar) \frac{d}{dx} e^{ik_2x} dx = (-i\hbar)(ik_2) \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k_2-k_1)x} dx = \hbar k_2 I$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[(-i\hbar) \frac{d}{dx} e^{ik_1x} \right]^* e^{ik_2x} dx = [(-i\hbar)(ik_1)]^* \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k_2-k_1)x} dx = \hbar k_1 I$$

on el símbol I en les expressions anteriors representa un valor indeterminant (la integral que apareix no té un valor definit en els límits infinits d'integració). Veiem doncs que per comprovació directa no trobem cap resposta. Cercarem una via alternativa treballant entre límits finits i, en la darrera etapa, fent el pas al límit infinit.

En primer lloc normalitzarem les funcions. Com resulta que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{ikx} dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L e^{-ikx} e^{ikx} dx = \lim_{L \rightarrow \infty} (2L) = \infty,$$

definim $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{ikx}$ i comprovem que per a qualsevol L :

$$\int_{-L}^L \psi(x)^* \psi(x) dx = \int_{-L}^L \frac{1}{2L} e^{-ikx} e^{ikx} dx = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L dx = \frac{2L}{2L} = 1$$

Per tant,

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L \psi(x)^* \psi(x) dx = \lim_{L \rightarrow \infty} 1 = 1$$

Ja tenim doncs la funció normalitzada per a qualsevol L . Ara calculem, per a un valor L qualsevol i $k_1 \neq k_2$, el producte escalar

$$\int_{-L}^L \psi_1(x)^* \psi_2(x) dx = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L e^{i(k_2-k_1)x} dx = \frac{1}{2L} \left[\frac{e^{i(k_2-k_1)x}}{i(k_2-k_1)} \right]_{-L}^L = \frac{\sin(k_2-k_1)L}{(k_2-k_1)L}$$

Calculem ara el límit:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L \psi_1(x)^* \psi_2(x) dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin(k_2-k_1)L}{(k_2-k_1)L} = 0.$$

Hem comprovat, per tant, que les funcions $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{ikx}$, ($k \in \mathcal{R}$) són ortonormals.

Per estudiar l'hermiticitat de \hat{p} calculem les integrals següents, que també anomenem I_1 i I_2 :

$$I_1 = \int_{-L}^L \psi_1(x)^* \hat{p} \psi_2(x) dx = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L e^{-ik_1x} (-i\hbar)(ik_2) e^{ik_2x} dx = \hbar k_2 \int_{-L}^L \psi_1(x)^* \psi_2(x) dx$$

$$I_2 = \int_{-L}^L [\hat{p} \psi_1(x)]^* \psi_2(x) dx = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L [(-i\hbar)(ik_1) e^{ik_1 x}]^* e^{ik_2 x} dx = \hbar k_1 \int_{-L}^L \psi_1(x)^* \psi_2(x) dx$$

Ara fem el pas al límit,

$$\mathcal{I}_1 = \lim_{L \rightarrow \infty} I_1 = \hbar k_2 \delta(k_2 - k_1)$$

$$\mathcal{I}_2 = \lim_{L \rightarrow \infty} I_2 = \hbar k_1 \delta(k_2 - k_1)$$

on $\delta(k_2 - k_1)$ és zero si $k_1 \neq k_2$ i val la unitat si $k_1 = k_2$. Tenim doncs que si $k_1 \neq k_2$, aleshores $\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2 = 0$, i si $k_1 = k_2 = k$, aleshores $\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2 = \hbar k$. I ara sí que podem dir, en rigor, que \hat{p} és hermític quan actua sobre el domini d'ones planes i les seues combinacions lineals.

Per contestar la tercera part del problema, adonem-nos que la presència del nombre imaginari i davant de la derivada és clau en la determinació de l'hermiticitat de \hat{p} , atès que la conjugació $i^* = -i$ ens proporciona el necessari signe menys. Sense el nombre imaginari no podem establir la igualtat:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x)^* \frac{d\psi_2(x)}{dx} dx = [\psi_1(x)^* \psi_2(x)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x) d\psi_1(x)^* = - \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d\psi_1(x)}{dx} \right]^* \psi_2(x) dx$$

El signe menys davant de la darrera integral impedeix que l'operador d/dx siga hermític.

5. Comproveu que $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$.

Solució:

$$\begin{aligned} \int f_1(x)^* \hat{A}\hat{B} f_2(x) dx &= \int f_1(x)^* \hat{A} \chi(x) dx = \int [\hat{A}^+ f_1(x)]^* \hat{B} f_2(x) dx \\ &= \int \zeta(x)^* \hat{B} f_2(x) dx = \int [\hat{B}^+ \zeta(x)]^* f_2(x) dx \\ &= \int [\hat{B}^+ \hat{A}^+ f_1(x)]^* f_2(x) dx \end{aligned}$$

però per definició

$$\int f_1(x)^* (\hat{A}\hat{B}) f_2(x) dx = \int [(\hat{A}\hat{B})^+ f_1(x)]^* f_2(x) dx \rightarrow (\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$$

6. Considereu un operador qualsevol \hat{O} . Demostreu que $\hat{O}^+ \hat{O}$ és hermític i que $\langle \Phi | \hat{O}^+ \hat{O} | \Phi \rangle \geq 0$.

Solució: Des de $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$ i tenint en compte que l'adjunt de l'adjunt d'un operador és el mateix operador,² és immediat que $(\hat{O}^+ \hat{O})^+ = \hat{O}^+ \hat{O}$, cosa que evidencia el caràcter autoadjunt d'aquest producte d'operadors. El valor mitjà no negatiu

²En efecte, $\langle \Phi_1 | A | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | B | \Phi_1 \rangle^* = \langle \Phi_1 | C | \Phi_2 \rangle$ on $B = A^+$ i $C = B^+$. De les igualtats anteriors concloem que $A = C$. Per tant, $C = A = B^+ = (A^+)^+$, i.e. $A = (A^+)^+$.

d'aquest operador el comprovem directament:

$$\langle \Phi | \hat{O}^+ \hat{O} | \Phi \rangle = \int \Phi^* \hat{O}^+ \hat{O} \Phi \, dv = \int [\hat{O} \Phi]^* [\hat{O} \Phi] \, dv = \int |\hat{O} \Phi|^2 \, dv \geq 0$$

7. Considereu dos operadors hermítics \hat{A} , \hat{B} definitis sobre un domini de funcions integrables. Demostreu que l'operador $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ és hermític si $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$.

Solució: Tenint en compte l'hermiticitat dels operadors \hat{A} , \hat{B} podem escriure:

$$\int \psi_1(x)^* \hat{A}\hat{B} \psi_2(x) \, dx = \int [\hat{A}\psi_1(x)]^* \hat{B}\psi_2(x) \, dx = \int [\hat{B}\hat{A}\psi_1(x)]^* \psi_2(x) \, dx$$

A més a més, si $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, la darrera integral es pot escriure $\int [\hat{A}\hat{B}\psi_1(x)]^* \psi_2(x) \, dx$, cosa que demostra l'hermiticitat de $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$.

8. Considereu els operadors hermítics $\hat{x} = x$ i $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ definitis sobre un domini de funcions integrables. Demostreu que $\hat{A} = \frac{1}{2}(x\hat{p} + \hat{p}x)$ és hermític.

Solució: Un operador és hermític si coincideix amb el seu adjunt. Aleshores hi ha prou en comprovar que $\hat{A}^+ = \hat{A}$:

$$\hat{A}^+ = \left[\frac{1}{2}(x\hat{p} + \hat{p}x) \right]^+ = \frac{1}{2}(\hat{p}x + x\hat{p}) = \hat{A}$$

9. Comproveu que $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$.

Solució:

$$\begin{aligned} [\hat{p}, \hat{x}]\phi &= -i\hbar \frac{d}{dx}(x\phi) + i\hbar x \frac{d\phi}{dx} \\ &= -i\hbar\phi - i\hbar x \frac{d\phi}{dx} + i\hbar x \frac{d\phi}{dx} \\ &= -i\hbar\phi \end{aligned} \quad (1.2)$$

10. Comproveu que $[\widehat{\Delta p}, \widehat{\Delta x}] = -i\hbar$, on $\widehat{\Delta A} = \hat{A} - \langle A \rangle$.

Solució:

$$\begin{aligned} [\widehat{\Delta p}, \widehat{\Delta x}] &= [\hat{p} - \langle p \rangle, \hat{x} - \langle x \rangle] \\ &= [\hat{p}, \hat{x}] - [\langle p \rangle, \hat{x}] - [\hat{p}, \langle x \rangle] + [\langle p \rangle, \langle x \rangle] \\ &= -i\hbar - 0 - 0 + 0 \\ &= -i\hbar \end{aligned} \quad (1.3)$$

11. Demostreu el principi de Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$. Ajuda: calculeu el mínim de la funció $F = |\alpha \Delta p + i \Delta x|^2 \geq 0$.

Solució:

$$\begin{aligned} F &= (\alpha \widehat{\Delta p} + i \widehat{\Delta x})(\alpha \widehat{\Delta p} - i \widehat{\Delta x}) \\ &= \alpha^2 \widehat{\Delta p}^2 + \widehat{\Delta x}^2 - i\alpha(\widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x} - \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p}) \\ &= \alpha^2 \widehat{\Delta p}^2 + \widehat{\Delta x}^2 - \alpha \hbar \end{aligned} \quad (1.4)$$

Escrivim ara el valor mitjà $\langle F \rangle$ de la magnitud definida positiva F i calculem el seu mínim:

$$\begin{aligned}\langle F \rangle &= \alpha^2 \Delta p^2 + \Delta x^2 - \alpha \hbar \geq 0 \\ d\langle F \rangle / d\alpha = 0 &= 2\alpha \Delta p^2 - \hbar \\ d^2 \langle F \rangle / d\alpha^2 &= 2\Delta p^2 \geq 0 \\ &\rightarrow \alpha_{min} = \frac{\hbar}{2} \Delta p^{-2}\end{aligned}\tag{1.5}$$

aleshores, el menor valor possible³ de la mitjana de F és:

$$\langle F \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \Delta p^{-4} \Delta p^2 + \Delta x^2 - \frac{\hbar^2}{2} \Delta p^{-2} \geq 0$$

multiplicant per Δp^2 tenim:

$$-\frac{\hbar^2}{4} + \Delta x^2 \Delta p^2 \geq 0$$

d'on deriva directament el principi de Heisenberg⁴: $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

12. Calculeu els estats estacionaris i energies associades d'una partícula confinada en una caixa de longitud L i potencial zero.

Solució: D'acord amb l'enunciat $V(x) = 0$. Per tant, l'equació d'autovalors $\hat{\mathcal{H}}\psi(x) = E\psi(x)$ és simplement,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

Per ser una equació diferencial de segon ordre, aquesta equació presenta dues solucions particulars. La solució general serà una combinació lineal d'aquestes solucions particulars, i obtindrem la solució concreta del nostre problema en aplicar les condicions de contorn sobre aquesta solució general. En aquest cas, les condicions de contorn indiquen el confinament de la partícula dins de la caixa. Per tant, la probabilitat de trobar la partícula fora de la caixa (i en particular, en les parets d'aquesta) serà zero. Això es tradueix en dir que $\psi(x=0) = \psi(x=L) = 0$.

Les solucions particulars de l'equació les trobem per inspecció: les funcions $\sin kx$ i $\cos kx$ presenten segona derivada proporcional a la funció i amb signe canviat.⁵ Per tant, la solució general serà:

$$\psi(x) = a \sin kx + b \cos kx$$

³Aquest valor ha de ser necessàriament positiu per ser el valor mitjà del quadrat d'un mòdul.

⁴Cal adonar-se'n que de la demostració es deriva que:

$$\Delta p = [\langle (\hat{p} - \langle p \rangle)^2 \rangle]^{1/2} \quad \Delta x = [\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle]^{1/2}.$$

⁵En lloc de la parella $(\sin kx, \cos kx)$ de solucions particulars podem utilitzar la parella (e^{ikx}, e^{-ikx}) . Una parella de funcions és combinació lineal de l'altra i, independent de la parella de solucions particular triada, el resultat al qual aplegaríem és òbviament el mateix.

Des de la condició $\psi(0) = 0$ concloem que $b = 0$. De moment tenim doncs que $\psi(x) = a \sin kx$. Si apliquem ara la segona condició de contorn trobem que:

$$\psi(L) = a \sin kL = 0 \quad \rightarrow \quad kL = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

Si substituïm la funció $\psi(x) = a \sin \frac{n\pi x}{L}$ en l'equació d'autovalors trobem el valor de l'energia

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

Procedim ara a normalitzar la funció. A partir de $\sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$ és immediat que:

$$\int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{L}{2}$$

Per tant, la funció normalitzada és $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$.

13. Apliqueu la regla de quantificació de Sommerfeld-Wilson $\oint p dx = nh$ a una partícula confinada en una caixa monodimensional de longitud L . Deduïu l'equació per a les energies permeses d'aquesta partícula confinada. Mostreu que la relació de DeBroglie condueix al mateix resultat.

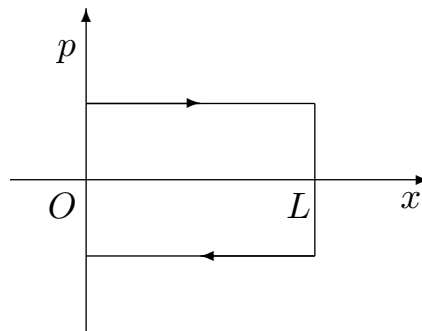


Figura 1.1: Representació en l'espai de fases (p, x) del moviment lliure d'una partícula confinada en una caixa de longitud L .

Solució: A la vista de la figura 1.1 és immediat que $\oint p dx = 2pL$. Per tant, $p = \frac{nh}{2L}$. Com la partícula no està sotmesa a cap potencial, $E = p^2/2m$. Si substituïm p trobem:

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2,$$

que coincideix amb el resultat obtingut en el problema anterior.

Aquest mateix resultat el podem obtenir a partir de la relació de DeBroglie. En efecte, les ones estacionàries presenten amplitud zero en els extrems de la caixa. Açò únicament és possible si la longitud L de la caixa és múltiple enter de la semilongitud d'ona: $L = n\frac{\lambda}{2}$. Si tenim en compte la relació de DeBroglie, $p = \frac{h}{\lambda}$, trobem que $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$, que és el resultat que hem trobat aplicant la regla de quantificació de Sommerfeld-Wilson. La resta del problema és doncs idèntic.

14. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a un rotor rígid de moment d'inèrcia I . Deduïu l'equació per a les energies permeses d'aquest rotor.

Solució: Els estats estacionaris d'un rotor que descriu una determinada òrbita vénen caracteritzats per un moment angular $L = pr$ constant. Si tenim en compte que l'element dx de desplaçament es pot ficar en termes de l'angle rotat i el radi, $dx = r d\theta$, la aplicació de la regla de quantificació de Sommerfeld-Wilson ens porta directament a que:

$$\oint p dx = nh = \int_0^{2\pi} p r d\theta = \int_0^{2\pi} L d\theta = L \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi L$$

d'on $L = n\hbar$. Ara substituïm L en la fórmula de l'energia de rotació $E = \frac{L^2}{2I}$ i trobem que:

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}$$

15. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a l'oscil·lador harmònic simple (una partícula de massa m sotmesa a una força $F = -kx$). Deduïu l'equació per a les energies permeses d'aquest oscil·lador harmònic. (Ajuda: feu el canvi $x = a \sin \theta$ per a resoldre la integral $\int \sqrt{a^2 - x^2} dx$.)

Solució: L'energia d'un oscil·lador harmònic simple és $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2$. Si cerquem estats estacionaris ens restringim a estats on E és una constant, de manera que podem escriure p en funció de la coordenada x , a partir de la fórmula anterior, i procedir a integrar (efectuant el canvi de variable que es suggereix a l'enunciat). Ara be, si reescrivim la fórmula de l'energia en la forma:

$$\left(\frac{p}{\sqrt{2mE}} \right)^2 + \left(\frac{x}{\sqrt{2E/k}} \right)^2 = 1$$

trobem la fórmula d'una el·lipse de radis $r_1 = \sqrt{2mE}$, $r_2 = \sqrt{2E/k}$ i àrea $A = \pi r_1 r_2$. Com l'àrea A és precisament igual a $\oint p dx$, ens estalviem de fer la integral i directament escrivim que:

$$A = nh = \pi \sqrt{2mE} \sqrt{2E/k} = 2\pi E \sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi E \frac{1}{\omega} = \frac{E}{\nu},$$

d'on obtenim l'equació per a les energies permeses de l'oscil·lador harmònic: $E = nh\nu$.

16. Imagineu que Φ_1 i Φ_2 són dues funcions pròpies reals **no** ortogonals de l'Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ amb el mateix valor propi. A partir d'aquestes funcions, construïu altres dues funcions pròpies de l'Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ amb el mateix valor propi però que siguin ortogonals entre si.

Solució: En primer lloc demostrarem que qualsevol combinació lineal de dues funcions pròpies d'un operador que tinguen el mateix valor propi, és també pròpia i té també el mateix valor propi. En efecte,

$$\hat{\mathcal{H}}(a\Phi_1 + b\Phi_2) = (aE\Phi_1 + bE\Phi_2) = E(a\Phi_1 + b\Phi_2).$$

Ara cercarem les dues funcions ortogonals requerides com combinació lineal de les dues funcions pròpies inicials. Assumirem que aquestes funcions pròpies inicials estan normalitzades. En cas contrari, en una primera etapa, podríem porcedir a normalitzar-les de manera que $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = 1$.

Hi ha diverses manera de trobar dos vectors (o dues funcions) ortogonals. En el cas de dos vectors de la mateixa longitud, pot ser la més immediata deriva del fet conegut que la seua suma és perpendicular a la seua resta, com es pot immediatament entreveure en un dibuix. Nosaltres ho demostrarem algebraicament. Definim doncs dues noves funcions $\psi_1 = \Phi_1 + \Phi_2$ i $\psi_2 = \Phi_1 - \Phi_2$ i calculem el seu producte escalar:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle (\Phi_1 + \Phi_2) | (\Phi_1 - \Phi_2) \rangle = \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle - \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_2 | \Phi_1 \rangle$$

Si tenim en compte que $\langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle = 1$ i que $\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | \Phi_1 \rangle$, hem demostrat l'ortogonalitat.⁶ Aquesta parella (ψ_1, ψ_2) no està normalitzada i és una entre les moltíssimes parelles ortogonals amb el mateix valor propi que podríem trobar. Més endavant, en un altre problema, trobarem funcions ortogonals seguint el procediment de Schmidt que bàsicament consisteix a definir $\psi_1 = \Phi_1$ i $\psi_2 = \Phi_2 - \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle \Phi_1$. És a dir, usar la primera funció normalitzada i restar de la segona la component (és a dir la projecció) de la primera. La comprovació de l'ortogonalitat és, com en el cas anterior, immediata.

17. Imagineu que $\{\phi_i\}$ és un conjunt complet de funcions pròpies de dos operadors lineals \hat{R} i \hat{P} . Demostreu que $[\hat{R}, \hat{P}] = 0$.

Solució: Escrivim un funció arbitrària en termes del conjunt complet $\{\phi_i\}$: $\chi = \sum_i c_i \phi_i$. Aleshores comprovem la commutació $[\hat{R}, \hat{P}] = 0$:

$$[\hat{R}, \hat{P}]\chi = \sum_i c_i [\hat{R}, \hat{P}]\phi_i = \sum_i c_i (r_i p_i - p_i r_i) \phi_i = 0.$$

⁶Si les funcions són complexes, aleshores $\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | \Phi_1 \rangle^*$ i les dues noves funcions que cal definir són $\psi_1 = \Phi_1 + \Phi_2^*$, $\psi_2 = \Phi_1 - \Phi_2^*$. La resta del problema es resol de manera idèntica. En el cas del procediment de Schmidt les funcions ortogonals es defineixen de la mateixa manera que en el cas real.

18. Diem que els observables $A, B \dots L$ formen un conjunt **complet** d'observables que commuten si tenen un *única* conjunt complet de funcions pròpies comunes. Les variables dinàmiques representades per observables d'un conjunt complet d'observables que commuten poden ser definides amb absoluta precisió i formen un conjunt complet de variables compatibles. Si es realitza la mesura simultània de totes les variables, la funció d'ona ha de ser pròpia dels operadors $\hat{A}, \hat{B} \dots \hat{L}$ amb valors propis $a, b \dots l$ (resultats de les mesures). Com que tan sols existeix una funció pròpia amb aquesta propietat concloem que el conjunt $(a, b, \dots l)$ defineix completament la funció d'ona del sistema. És a dir, defineix completament l'estat dinàmic del sistema.

Demostreu que el moment lineal \hat{p} , per ell mateix, constitueix un conjunt complet d'observables que commuten.⁷

Solució: Qualsevol magnitud física és funció de la coordenada i del moment, $A = A(p, x)$. Si imposem $[\hat{A}, \hat{p}] = 0$, com la determinació del moment inevitablement altera la coordenada, alteraria també A . En conseqüència hem de concloure que $A = A(p)$. En altres paraules, p determina unívocament A , i.e., en mesurar p tenim coneixement exacte del valor propi a de l'observable A . Per tant, mesurar p equival a mesurar A .

19. La funció d'estat $\Psi(x, t)$ pot expandir-se en termes del conjunt complet de funcions $(u_n(x))$ pròpies de l'hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}(p, x)$:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \phi_n(t) u_n(x)$$

on c_n són constants. Determineu la forma de les funcions $\phi_n(t)$ per substitució de $\Psi(x, t)$ en l'equació de Schrödinger. Quines condicions han de complir els coeficients c_n si volem que $\Psi(x, t)$ siga un estat estacionari?

Solució: Substituïm la funció en l'equació de Schrödinger $i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi(x, t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n c_n u_n(x) \frac{d\phi_n(t)}{dt} &= \sum_n c_n \phi_n(t) \mathcal{H} u_n(x) = \sum_n c_n \phi_n(t) E_n u_n(x) \\ \rightarrow \sum_n c_n u_n(x) \left(i\hbar \frac{d\phi_n(t)}{dt} - E_n \phi_n(t) \right) &= 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d\phi_n(t)}{\phi_n(t)} = \frac{E_n}{i\hbar} dt \\ &\rightarrow \phi_n(t) = e^{-iE_n t/\hbar} \end{aligned}$$

La condició d'estacionarietat implica que únicament són diferent de zero el coeficients c_n de les funcions $u_n(x)$ amb la mateixa energia.

⁷Açò és cert sempre que la partícula no tinga espín.

20. Per a $t = 0$ la funció d'ona d'un sistema definit per un hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}(p, x)$ resulta ser:

$$\Psi(x, 0) = \sqrt{\frac{1}{5}}u_1(x) + \sqrt{\frac{1}{2}}u_2(x) + c_3u_3(x).$$

- (a) Determineu c_3 .
 (b) Determineu $\Psi(x, t)$.
 (c) Determineu el valor mitjà d'energia $\langle E \rangle$, per a $t = 0$ i $t = 1 \text{ sec}$.
 Són idèntics els resultats? Per què?

Solució: A partir de la condició d'ortonormalitat de funcions pròpies d'un operador hermític, $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$ i de la normalització de la funció d'ona, tenim que:

$$1 = \int |\Psi(x, t)|^2 dx = \frac{1}{5} + \frac{1}{2} + |c_3|^2 \rightarrow c_3 = \sqrt{\frac{3}{10}}$$

La funció és:

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{1}{5}} u_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + \sqrt{\frac{1}{2}} u_2(x)e^{-iE_2t/\hbar} + \sqrt{\frac{3}{10}} u_3(x)e^{-iE_3t/\hbar}$$

El valor mitjà de l'energia en un temps t :

$$\langle E \rangle = \langle \Psi(x, t)^* | \mathcal{H} | \Psi(x, t) \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j E_j \langle u_i | u_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i$$

que resulta independent de t . Fixem-nos que si un estat és no estacionari, en un temps t_1 podem mesurar una energia E_i diferent de la que hem mesurat en el temps anterior t_0 i que $\langle E \rangle$ no és un valor que es mesura en un temps t , $\langle E \rangle$ és la mitjana d'un hipotètic conjunt infinit de mesures efectuades. Per això no pot ser mai una funció del temps.

21. Coneixem les sol·lucions de l'equació d'autovalors $\hat{\mathcal{H}}\phi = E\phi$. Què podem dir de les autofuncions i els autovalors d'un altre hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}} + V_o$, on V_o és un valor constant?

Solució:

$$(\hat{\mathcal{H}} + V_o)\phi = \hat{\mathcal{H}}\phi + V_o\phi = E\phi + V_o\phi = (E + V_o)\phi = E'\phi$$

Podem dir que tenen idèntiques autofuncions i que els valors propis difereixen en la constant V_o .

22. Considereu el conjunt complet de funcions (x^n) definides a l'interval $(-1, 1)$. Els tres primers membres del conjunt són $1, x$ i x^2 . Construïu tres funcions ortonormals g_1, g_2 i g_3 . Comenceu amb $g_1 = 1/\sqrt{2}$ i deriueu les expressions per a g_2 i g_3 utilitzant el mètode d'ortogonalització

successiva (Schmidt).

Solució: Procedim en primer lloc a normalitzar les funcions no ortogonals de partida:

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 1 dx &= 2 \rightarrow f_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \int_{-1}^1 x^2 dx &= \left[\frac{x^3}{3} \right]_{-1}^1 \rightarrow f_2 = \sqrt{\frac{3}{2}} x \\ \int_{-1}^1 x^4 dx &= \left[\frac{x^5}{5} \right]_{-1}^1 \rightarrow f_3 = \sqrt{\frac{5}{2}} x^2\end{aligned}$$

Ara calculem tots els productes escalars:

$$\begin{aligned}\langle f_1 | f_1 \rangle &= \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} dx = 1 \\ \langle f_1 | f_2 \rangle &= \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{2}} x dx = 0 \\ \langle f_1 | f_3 \rangle &= \frac{\sqrt{5}}{3} \\ \langle f_2 | f_2 \rangle &= 1 \\ \langle f_2 | f_3 \rangle &= 0 \\ \langle f_3 | f_3 \rangle &= 1\end{aligned}$$

Ara apliquem el mètode d'ortogonalització successiva:

$$\begin{aligned}g_1 &= f_1 \\ g_2 &= f_2 - \langle f_2 | g_1 \rangle g_1 = f_2 - \langle f_2 | f_1 \rangle g_1 = f_2 - 0 f_1 = f_2 \\ g_3 &= f_3 - \langle f_3 | g_1 \rangle g_1 - \langle f_3 | g_2 \rangle g_2 = f_3 - \langle f_3 | f_1 \rangle g_1 - \langle f_3 | f_2 \rangle g_2 = \\ &= \frac{\sqrt{5}}{2} x^2 - \frac{\sqrt{5}}{3} \frac{1}{\sqrt{2}} - 0 = \sqrt{\frac{5}{2}} \left(x^2 - \frac{1}{3} \right)\end{aligned}$$

Finalment procedim a normalitzar les funcions obtingudes. El procediment seguit fa que g_1 i g_2 estiguen ja normalitzades per ser iguals a f_1 i f_2 , que previament havíem normalitzat. Calculem la norma de g_3 :

$$\int_{-1}^1 \frac{5}{2} \left(x^2 - \frac{1}{3} \right)^2 dx = \frac{4}{9}$$

Per tant, $g_3 = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} \left(x^2 - \frac{1}{3} \right)$

Capítol 2

Models analíticament resolubles

1. Calculeu els valors mitjans $\langle \hat{p}_x \rangle$ i $\langle \hat{p}_x^2 \rangle$ per a qualsevol estat de la partícula en una caixa 1D. Observeu la relació de cada valor mitjà amb l'energia i comenteu-ne els resultats.

Solució: Recordem la fórmula de l'energia $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$. Calculem ara els valors mitjans que indica l'enunciat:

$$\int_0^L \frac{2}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} (-i\hbar \frac{d}{dx}) \sin \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{2}{L} (-i\hbar) \int_0^L \frac{n\pi}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx = 0$$
$$\int_0^L \frac{2}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} (-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}) \sin \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{L^2} \int_0^L \frac{2}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{\hbar^2 \pi^2}{L^2} n^2$$

Comprovem que $\langle \hat{p}_x^2 \rangle$ no és altra cosa que dues voltes la massa per l'energia, mentre que $\langle \hat{p}_x \rangle$ és zero, atès que la partícula, en el seu rebot continu de paret a paret, va (clàssicament) la meitat del temps en una direcció i la meitat del temps en la direcció contrària.

2. Calculeu la força que exerceix una partícula ubicada en una caixa unidimensional en xocar contra la paret. Comproveu que retrobeu l'equació clàssica de Newton $F = \frac{dp}{dt}$. Ajuda: recordeu que $dE = FdL$.

Solució: El treball que es realitza quan una força F desplaça la paret de la caixa una quantitat diferencial dL implica una variació d'energia $dE = FdL$. Per tant, la força que s'exerceix sobre la paret podem calcular-la com la variació d'energia per unitat de longitud $F = \frac{dE_n}{dL}$, on $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$.

A partir de l'energia E_n i de que $E = \frac{p^2}{2m}$ obtenim els valors de p que pot tenir la partícula: $p = \frac{\hbar\pi}{L}n$. La mecànica clàssica ens diu que si derivem el moment respecte del temps: $\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{dL} \frac{dL}{dt} = \frac{dp}{dL}v = \frac{dp}{dL} \frac{p}{m}$, hauríem d'obtenir la força. Tot seguit comprovem que la força $F = \frac{dE_n}{dL}$ la podem també calcular com la variació del moment respecte del temps $\frac{dp_n}{dt}$:

$$F = \frac{dE}{dL} = -\frac{\hbar^2\pi^2}{mL^3}n^2$$

$$F = \frac{dp}{dt} = -\frac{\hbar\pi}{L^2}n \frac{dL}{dt} = -\frac{\hbar\pi}{L^2}n \frac{p}{m} = -\frac{\hbar^2\pi^2}{mL^3}n^2$$

3. Considereu una partícula en una caixa cúbica. Considereu un mol de gas de partícules en aquesta caixa. Trobeu la coneguda fórmula $PV = RT$ a partir que $E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$.

Ajuda: Escriviu l'energia en funció del volum de la caixa i recordeu que, en un procés adiabàtic, la pressió P és menys la derivada de l'energia respecte del volum $P = -(\frac{\partial E}{\partial V})_Q$. Penseu que *escalfar* un sistema és sotmetre'l a l'acció de radiació, la qual provoca transicions i canvia la població dels diferents nivells d'energia (allò que hom sent a les mans en ficar-les davant l'estufa és l'acció de la radiació infraroja). Aleshores, si no introduïm calor, no alterem la població dels diferents nivells energètics. Finalment cal tenir present que l'energia del gas és energia cinètica que i l'energia cinètica mitjana molar $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}RT$.

Solució: Seguint les indicacions de l'enunciat, escrivim l'energia en funció del volum de la caixa:

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}}r^2$$

on $r^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. L'energia d'una caixa on hi ha un nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A de partícules, amb una població per nivell que anomenem $p(E_r)$, de manera que $\sum p(E_r) = \mathcal{N}_A$, vindrà donada per $\mathcal{E} = \sum p(E_r)E_r$.

Si derivem l'energia respecte del volum a calor constant, i.e., sense canviar la població dels diferents nivells,

$$P = -(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V})_Q = -\sum p(E_r) \frac{\partial E_r}{\partial V} = \sum p(E_r) \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} r^2 \frac{2}{3} V^{-5/3}$$

Aleshores,

$$PV = \sum p(E_r) \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} r^2 \frac{2}{3} V^{-2/3} = \frac{2}{3} \sum p(E_r) \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} r^2 = \frac{2}{3} \sum p(E_r) E_r = \frac{2}{3} \frac{3}{2} RT$$

$$\rightarrow PV = RT$$

4. Els anomenats diagrames de correlació són excepcionalment útils per a discutir propietats físiques de molècules. Obtenim un diagrama de correlació quan el potencial en el qual es mouen els electrons canvia de forma que el sistema passa de manera contínua d'una a una altra configuració. Estudieu la correlació entre estats i els seus encreuaments quan una caixa bidimensional quadrada de dimensions $2L \times 2L$ es deforma contínuament fins a formar una caixa rectangular de dimensions $4L \times L$ (noteu que la deformació no canvia la superfície de la caixa).

Solució: Escrivim l'energia de la partícula en una caixa 2D en la forma

$$E(n_x, n_y) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left(\frac{n_x^2}{(L_x/L)^2} + \frac{n_y^2}{(L_y/L)^2} \right) = E_0 \left(\frac{n_x^2}{(L_x/L)^2} + \frac{n_y^2}{(L_y/L)^2} \right)$$

Volem mantenir constant l'àrea de la caixa a un valor $A = 4L^2$, deformant una caixa quadrada $2L \times 2L$ fins obtenir un rectangle $4L \times L$. Si anomenem $L_x = zL$ y $L_y = z'L$, cal que $z z' L^2 = 4L^2$, i.e. $z' = 4/z$. Substituint en la fórmula anterior obtenim:

$$E(n_x, n_y, z)/E_0 = \frac{n_x^2}{z^2} + \frac{n_y^2}{16} z^2$$

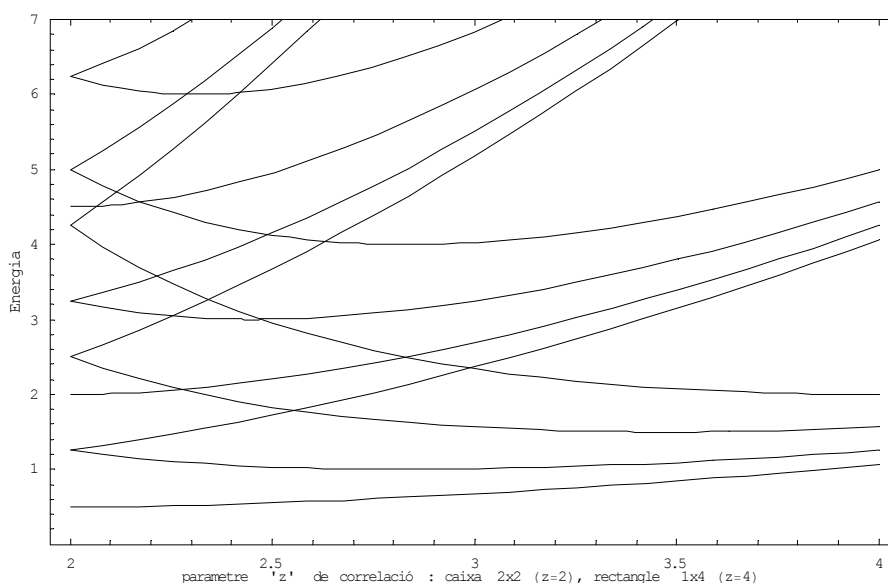


Figura 2.1: Diagrama de correlació de nivells d'energia d'una partícula confinada en una caixa quadrada $2L \times 2L$ ($z = 2$) i un rectangle $4L \times L$ ($z = 4$).

En la figura 2.1 representem l'evolució de l'energia $E(n_x, n_y, z)/E_0$ dels 15 estats de menor energia en la caixa quadrada $2L \times 2L$ a mesura que la deformem, i.e. que fem créixer z . En deformar la caixa es trenquen les degeneracions que hi havia en la caixa quadrada, de manera que un dels dos estats que estaven degenerats, aquell amb

$n_y < n_x$ es fa més estable mentre que l'altre estat, amb $n_y > n_x$, s'inestabilitza. Els estats més baixos del rectangle $4LxL$ corresponen a números quàntics petits en la direcció de confinament fort (y). Aquest motiu provoca els creuaments d'estats que mostra la figura 2.1 a mesura que es deforma la caixa.

5. Sabem que si l'aniquilador b actua sobre la funció de l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic $\Psi_0(\xi)$, com no pot baixar-li el número quàntic, dóna zero. Trobeu la fórmula de Ψ_0 a partir de: $b\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \frac{d}{d\xi})\Psi_0 = 0$. Normalitzeu la funció obtinguda.

Solució: A partir de l'enunciat,

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi_0}{d\xi} = -\xi\Psi_0 &\rightarrow \frac{d\Psi_0}{\Psi_0} = -\xi d\xi \\ \rightarrow \ln \Psi_0 = -\xi^2/2 &\rightarrow \Psi_0 = Ne^{-\xi^2/2} \end{aligned}$$

Per a normalitzar tenim en compte que podem calcular indirectament la integral $I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} dx$ calculant primer el seu quadrat:

$$I_0^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-r^2} r dr d\theta = \pi$$

Aleshores tenim que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ne^{-\xi^2/2} Ne^{-\xi^2/2} d\xi = 1 \rightarrow 1 = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = N^2 \sqrt{\pi}$$

Per tant, $\Psi_0 = (\pi)^{-1/4} e^{-\xi^2/2}$.

6. A partir del valor expectació $\langle v|b^+b|v\rangle$, on $|v\rangle$ representa la funció Ψ_v de l'oscil·lador harmònic, tenint en compte que b^+ és l'adjunt de b , comproveu que $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$. Anàlogament, a partir del valor expectació $\langle v|bb^+|v\rangle$, comproveu que $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$.

Solució:

$$\begin{aligned} \langle v|b^+b|v\rangle &= \langle v|(\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2})|v\rangle \\ &= \langle v|(\frac{(v+1/2)\hbar\omega}{\hbar\omega} - \frac{1}{2})|v\rangle \\ &= v\langle v|v\rangle \\ &= v \end{aligned}$$

Escrivim $b|v\rangle = k|v-1\rangle$, on k és la constant que cal determinar, i tenim en compte que b^+ és adjunt de b . Aleshores escrivim:

$$\begin{aligned} \langle v|b^+b|v\rangle &= [\langle v|b^+] [b|v\rangle] \\ &= k^2 \langle v-1|v-1\rangle = k^2 \end{aligned}$$

La comparació dels dos resultats ens fa concloure que $k^2 = v$ i, per tant, que $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$. La segona part de l'exercici es resol de manera semblant.

7. A partir del resultat del problema anterior comproveu que $\Psi_v = \frac{1}{\sqrt{v!}}(b^+)^v\Psi_0$.

Solució: En el problema anterior demostrem que $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$. Comencem aplicant b^+ sobre $\Psi_0 \equiv |0\rangle$ i iterem el procés:

$$\begin{aligned} b^+|0\rangle &= \sqrt{0+1}|1\rangle = |1\rangle \\ (b^+)^2|0\rangle &= b^+(b^+|0\rangle) = b^+|1\rangle = \sqrt{2}|2\rangle \\ (b^+)^3|0\rangle &= b^+(b^+)^2|0\rangle = b^+\sqrt{2}|2\rangle = \sqrt{2}\sqrt{3}|3\rangle \\ (b^+)^4|0\rangle &= b^+(b^+)^3|0\rangle = b^+\sqrt{2\cdot 3}|3\rangle = \sqrt{2\cdot 3\cdot 4}|4\rangle \\ &\dots \\ (b^+)^v|0\rangle &= \sqrt{v!}|v\rangle \end{aligned}$$

Per tant, $|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{v!}}(b^+)^v|0\rangle$.

8. A partir de l'equació d'autovalors $\hat{\mathcal{H}}\Psi_0 = E_0\Psi_0$ i de $\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega(b^+b + \frac{1}{2})$ comproveu que $E_0 = 1/2 \hbar\omega$.

Solució:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}\Psi_0 &= \hbar\omega(b^+b + \frac{1}{2})\Psi_0 \\ &= \hbar\omega(b^+b\Psi_0 + \frac{\Psi_0}{2}) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega\Psi_0 \end{aligned}$$

9. A partir del resultat del problema anterior, $E_0 = 1/2 \hbar\omega$, i l'equació $\hat{\mathcal{H}}(b^+\Psi_v) = (E_v + \hbar\omega)(b^+\Psi_v)$, comproveu que $E_v = (v + 1/2) \hbar\omega$.

Solució: De l'enunciat tenim que, en particular,

$$\hat{\mathcal{H}}(b^+\Psi_0) = (E_0 + \hbar\omega)(b^+\Psi_0) = (1/2 \hbar\omega + \hbar\omega)(b^+\Psi_0) = \hbar\omega(1 + 1/2)(b^+\Psi_0)$$

anomenem $\Psi_1 = b^+\Psi_0$ i $E_1 = \hbar\omega(1 + 1/2)$ i iterem:

$$\hat{\mathcal{H}}(b^+\Psi_1) = (E_1 + \hbar\omega)(b^+\Psi_1) = ((1 + 1/2) \hbar\omega + \hbar\omega)(b^+\Psi_1) = \hbar\omega(2 + 1/2)(b^+\Psi_1)$$

$$\hat{\mathcal{H}}(b^+\Psi_2) = (E_2 + \hbar\omega)(b^+\Psi_2) = ((2 + 1/2) \hbar\omega + \hbar\omega)(b^+\Psi_2) = \hbar\omega(3 + 1/2)(b^+\Psi_2)$$

...

$$\hat{\mathcal{H}}(b^+\Psi_{v-1}) = (E_{v-1} + \hbar\omega)(b^+\Psi_{v-1}) = ((v-1+1/2) \hbar\omega + \hbar\omega)(b^+\Psi_{v-1}) = \hbar\omega(v+1/2)(b^+\Psi_{v-1})$$

i.e. $\hat{\mathcal{H}}\Psi_v = \hbar\omega(v + 1/2)\Psi_v = E_v\Psi_v$. En altres paraules, $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$.

10. Comproveu que l'aplicació de l'equació $\Psi_v = (b^+)^v \Psi_0$ sobre la funció $\Psi_0 = C e^{-\xi^2/2}$ genera les funcions pròpies de l'oscil·lador:

$$\Psi_v(\xi) = C_v H_v(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

on C_v és la constant de normalització i H_v el polinomi de l'Hermite:

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ H_1(\xi) &= 2\xi & H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 & \dots & \end{aligned}$$

Solució: Partirem de la funció de l'estat fonamental no normalitzada $\Psi_0 = e^{-\xi^2/2}$ i trobarem les primeres funcions excitades. Farem ús de l'operador de creació no normalitzat $b^+ = -\frac{d}{d\xi} + \xi$ amb la finalitat de no arrossegar constants.

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= b^+ \Psi_0 = \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right) e^{-\xi^2/2} = 2\xi e^{-\xi^2/2} \\ \Psi_2 &= (b^+)^2 \Psi_0 = b^+ \Psi_1 = \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right) 2\xi e^{-\xi^2/2} = (4\xi^2 - 2) e^{-\xi^2/2} \\ \Psi_3 &= (b^+)^3 \Psi_0 = b^+ \Psi_2 = \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right) (4\xi^2 - 2) e^{-\xi^2/2} = (8\xi^3 - 12\xi) e^{-\xi^2/2} \end{aligned}$$

etc.

11. Demostreu que no hi ha cap solució de l'oscil·lador harmònic que no siga alguna de les trobades a l'exercici anterior. Ajuda: imagineu que existeix una funció Ψ **no** expressable en la forma $(b^+)^k \Psi_0$, associada amb un valor propi E' , $E'_n > E' > E'_{n-1}$. Demostreu, en primer lloc, que $b^n \Psi = 0$. Demostreu, després, que si $b^n \Psi = 0$, aleshores $\Psi \propto \Psi_{n-1}$, amb la qual cosa queda completat l'exercici.

Solució: Farem la demostració per reducció a l'absurd. Imaginem l'existència d'una funció Ψ de manera que $\Psi \neq (b^+)^k \Psi_0$. Aquesta funció estarà associada amb un autovalor E' que haurà de ser necessàriament distint de qualsevol dels autovalors trobats a l'exercici anterior (per què?). Escrivim $E'_n > E' > E'_{n-1}$. Demostrarem en primer lloc que $b^n \Psi = 0$.

A partir de la desigualtat $E'_n > E' > E'_{n-1}$ inferim que $n\hbar\omega > E' > (n-1)\hbar\omega$. En particular, $E' - n\hbar\omega < 0$.

Si Ψ és una funció pròpia lligada a l'autovalor E' cal que $\hbar\omega b^+ b \Psi = E' \Psi$. Multipliquem tots dos membres de l'equació per b : $\hbar\omega b b^+ (b \Psi) = E' (b \Psi)$. Apliquem la regla de commutació, $[b, b^+] = 1$, amb la qual cosa $\hbar\omega b^+ b (b \Psi) = (E' - \hbar\omega) (b \Psi)$. Repetim n voltes aquesta operació fins obtenir: $\hbar\omega b^+ b (b^n \Psi) = (E' - n\hbar\omega) (b^n \Psi)$. Aquesta darrera equació presenta la paradoxa d'haver trobat un valor propi més baix que E'_0

(que és el mínim valor possible). La contradicció s'evita si $b^n\Psi = 0$.

En segon lloc demostrarem, per inducció, que si $b^n\Psi = 0$, aleshores $\Psi \propto \Psi_{n-1}$:

- Suposem que $n = 1$. Açò equival a dir $b\Psi = 0$, cosa que significa, excepte potser un factor constant, que $\Psi = \Psi_0$.
- Suposem que $n = 2$. Això equival a dir $b^2\Psi = b(b\Psi) = 0$, cosa que significa que $b\Psi = \Psi_0$. Multipliquem aquesta expressió per b^+ . Tenim que $b^+b\Psi = b^+\Psi_0 \propto \Psi_1$. Si comparem aquesta equació amb la de valors propis de Ψ_1 concloem que $\Psi \propto \Psi_1 \propto b^+\Psi_0$.
- Suposem que $n = 3$. Açò equival a dir $b^3\Psi = b(b^2\Psi) = 0$, cosa que significa que, excepte un possible factor de normalització $b^2\Psi = \Psi_0$. Multipliquem aquesta expressió per b^+ . Tenim que $b^+b(b\Psi) = b^+\Psi_0 \propto \Psi_1$. Si comparem aquesta equació amb la de valors propis de Ψ_1 concloem que $b\Psi \propto \Psi_1$. Multipliquem aquesta expressió per b^+ i obtenim que $b^+b\Psi \propto b^+\Psi_1 \propto \Psi_2$.
- En general, si $b^n\Psi = 0$, aleshores $\Psi \propto \Psi_{n-1}$. Amb açò queda demostrada la necessitat que qualsevol valor propi de l'oscil·lador siga de la forma $(b^+)^k\Psi_0$.

12. Determineu el valor mitjà del moment lineal de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v , $\langle v|\hat{p}|v\rangle$. Determineu també el valor mitjà de la posició $\langle v|\xi|v\rangle$. Ajuda: calculeu aquestes integrals escrivint \hat{p} i ξ en termes d'operadors de creació / aniquilació.

Solució: Aquest problema és immediat per raons de simetria. Tant l'operador \hat{p} (i.e., l'operador derivada) com l'operador posició ξ són senars, per això les integrals seran zero. Però l'enunciat ens demana que fem ús dels operadors b i b^+ . De la seua definició és immediat trobar que,

$$\frac{d}{d\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(b - b^+) \quad \xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b + b^+)$$

Escrivim $\hat{p} = -i\frac{d}{d\xi}$. Aleshores, com l'acció de b/b^+ sobre $|v\rangle$ és baixar/pujar v en una unitat i $\langle v|v \pm 1\rangle = 0$, tenim que

$$\langle v|\hat{p}|v\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}\langle v|(b - b^+)|v\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\langle v|b|v\rangle - \langle v|b^+|v\rangle) = -\frac{i}{\sqrt{2}}(0 - 0) = 0$$

Anàlogament,

$$\langle v|\xi|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\langle v|(b + b^+)|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0 + 0) = 0$$

13. Determineu el valor mitjà de l'energia cinètica de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v . Determineu també el valor mitjà de l'energia potencial. Ajuda: feu ús dels operadors de creació / aniquilació.

Solució: Tenim que $\hat{T} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{d\xi^2} = -\frac{1}{2}\frac{d}{d\xi}\frac{d}{d\xi}$. escrivint la derivada en termes de b i b^+ resulta:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\frac{1}{2}(b - b^+)(b - b^+) = -\frac{1}{4}(b^2 + (b^+)^2 - bb^+ - b^+b) = -\frac{1}{4}(b^2 + (b^+)^2 - 2b^+b - 1)$$

on hem fet servir la regla de commutació $[b, b^+] = 1$. Ara escrivim

$$\begin{aligned}\langle v|\hat{T}|v\rangle &= -\frac{1}{4}(\langle v|b^2|v\rangle + \langle v|(b^+)^2|v\rangle - 2\langle v|b^+b|v\rangle - 1\langle v|v\rangle) \\ &= -\frac{1}{4}(0 + 0 - 2v - 1) = \frac{1}{2}(v + \frac{1}{2})\end{aligned}$$

que és la meitat de l'energia total.

Anàlogament per al potencial: $V = \frac{1}{2}\xi^2 = \frac{1}{2}\frac{1}{2}(b+b^+)(b+b^+) = \frac{1}{4}(b^2+(b^+)^2+2b^+b+1)$. Per tant,

$$\langle v|V|v\rangle = \frac{1}{2}(v + \frac{1}{2})$$

que dóna l'altra meitat (òbviament $\langle v|(\hat{T} + V)|v\rangle = E$).

14. Determineu la desviació quadràtica mitjana de la posició de l'oscil·lador harmònic en un estat definit per Ψ_v . Ajuda: feu ús dels operadors de creació / aniquilació.

Solució: La desviació quadràtica de la posició és $\sigma^2 = \xi^2 - \langle \xi \rangle^2$. Com hem vist en un problema anterior que $\langle \xi \rangle = 0$, aleshores $\langle v|\sigma^2|v\rangle = \langle v|\xi^2|v\rangle = 2\langle v|V|v\rangle$, amb la qual cosa, del problema anterior, $\langle v|\sigma^2|v\rangle = (v + 1/2)$.

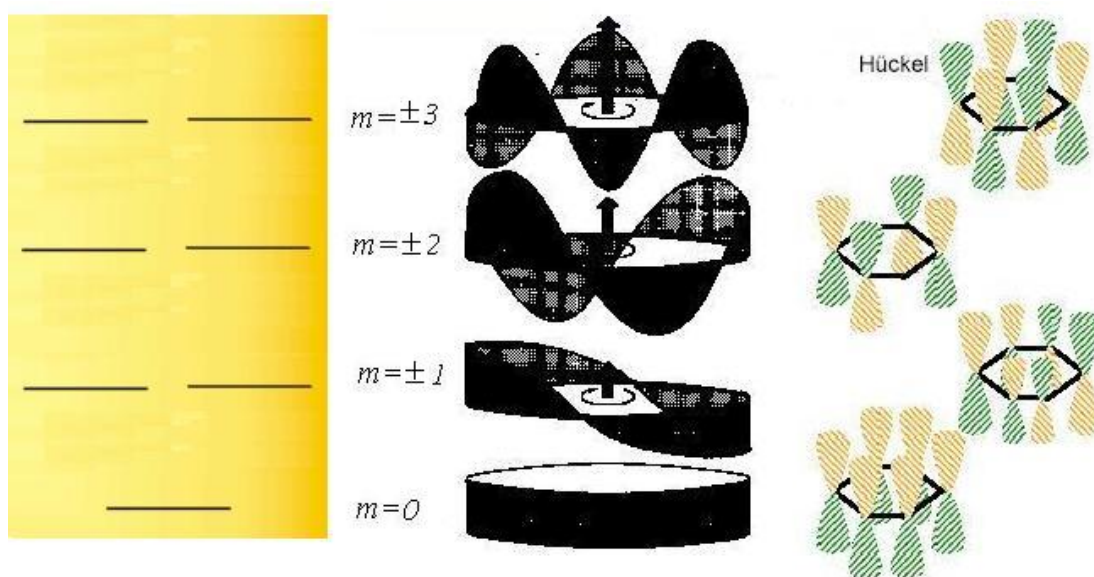


Figura 2.2: Nivells d'energia i part real dels estats estacionaris menys energètics de la partícula en un anell. A la dreta s'inclouen els orbitals moleculars π de la molècula de benzè a efectes de comparació.

15. La substitució electrofílica dels composts π -electrònics pot ser discutida en termes de pèrdua d'energia d'activació en la formació dels anomenats

intermedis de Wheland. Aquesta inestabilització energètica deriva de la localització d'un parell d'electrons π en el nou enllaç σ format. Discutiu la distinta reactivitat del benzè i hexatriè sobre la base d'un model d'anell (vegeu figura (2.2)) i un model de caixa monodimensional, de la mateixa longitud i que contenen 6 electrons independents. Els esmentats electrons ocupen doblement els tres estats més baixos tant de la caixa (hexatriè) com de l'anell (benzè). En formar-se l'intermedi, l'anell es trenca per a formar dues caixes de longituds L i $5L$ amb 4 i 2 electrons respectivament ($6L$ és la longitud de l'anell). De la mateixa manera, la caixa també es trenca per a donar lloc a dues caixes de longitud L i $5L$ amb 4 i 2 electrons respectivament (substitució sobre un extrem). Alternativament la caixa es pot trencar per a donar lloc a tres caixes de longitud $2.5L$, $2.5L$ i L amb 2, 2 i 2 electrons respectivament (substitució sobre els carbonis centrals de l'hexatriè).

Solució: La velocitat de reacció ve determinada per la diferència energètica entre l'estat de transició i el reactiu de partida, que estimarem aproximadament com la diferència entre l'intermedi de Wheland i el reactiu de partida. D'acord amb l'enunciat, descriurem aquests intermedis i reactius amb models de caixes i anells. Escrivim les fórmules de l'energia d'una caixa E_C i d'un anell E_A :

$$E_C = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \quad ; \quad E_A = \frac{\hbar^2 M^2}{2I} = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2m\pi^2 r^2}$$

Escrivim aquestes mateixes fórmules en a.u. ($\hbar = m = 1$), a la vegada que fem que la longitud $2\pi r$ de l'anell siga la mateixa que la de la caixa (L):

$$E_C = \frac{\pi^2}{2L^2} n^2 \quad ; \quad E_A = \frac{\pi^2}{2L^2} (2M)^2$$

on $n = 1, 2, 3 \dots$ i $M = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$

Calculem ara les energies per a tots els models que necessitem per a discutir les reactivitats requerides. Farem ús de nomenclatures com per exemple $E_C(6L, 6e)$, que fa referència a l'energia d'una caixa de longitud $6L$ amb sis electrons. Cal tenir present que cada estat pot ser poblat amb dos electrons, un amb espín $1/2$ i l'altre amb espín $-1/2$. Per qüestió de brevetat, anomenarem α a la fracció $\frac{\pi^2}{2L^2}$. Amb tot això, les energies són:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= E_C(6L, 6e) = \frac{\pi^2}{2L^2} \frac{1}{6^2} [1^2 + 2^2 + 3^2] \cdot 2 = \frac{28}{36} \alpha \\ \varepsilon_2 &= E_C(5L, 4e) = \alpha \frac{1}{5^2} [1^2 + 2^2] \cdot 2 = \frac{2}{5} \alpha \\ \varepsilon_3 &= E_C\left(\frac{5}{2}L, 2e\right) = \alpha \left(\frac{2}{5}\right)^2 [1^2] \cdot 2 = \frac{8}{25} \alpha \\ \varepsilon_4 &= E_C(L, 2e) = \alpha [1^2] \cdot 2 = 2\alpha \\ \varepsilon_5 &= E_A(6L, 6e) = \alpha \frac{1}{6^2} [0^2 + (2 \cdot 1)^2 + (2 \cdot (-1))^2] \cdot 2 = \frac{16}{36} \alpha \end{aligned}$$

L'energia per a la substitució en un extrem de l'hexatriè serà $E_1 = \varepsilon_2 + \varepsilon_4 - \varepsilon_1$, l'energia per a la substitució electrofílica en el centre $E_2 = 2\varepsilon_3 + \varepsilon_4 - \varepsilon_1$. Finalment, la substitució en un anell $E_3 = \varepsilon_2 + \varepsilon_4 - \varepsilon_5$. Si substituïm els valors calculats abans per als ε_i obtenim $E_1 = 1.62\alpha$, $E_2 = 1.86\alpha$ i $E_3 = 1.96\alpha$. Per tant, $E_3 > E_2 > E_1$ que vol dir que la substitució en l'anell és la més difícil, mentre que en l'extrem de l'hexatriè és la més fàcil.

16. Estudieu el moviment d'una partícula restringida a moure's dins d'un disc de radi r . Feu ús de coordenades polars. Separeu variables. Comproveu que aquella part de la funció d'ona que depèn de l'angle coincideix amb la funció d'ona de la partícula en un anell estudiada en aquesta secció. La part radial dóna lloc a una equació diferencial de Bessel, la solució de la qual la podeu trobar en llibres de matemàtiques. També la podeu obtenir amb un programa de càlcul simbòlic (e.g. Mathematica).

Solució: Utilitzem coordenades polars (r, θ) . Si anomenem \vec{u}_r i \vec{u}_θ dos vectors unitaris en la direcció radial i angular, respectivament, el radivector de desplaçament infinitesimal $d\vec{r}$ podrà expressar-se $d\vec{r} = dr\vec{u}_r + r d\theta\vec{u}_\theta$. Per tant, anomenant \dot{x} a la derivada temporal de la variable x , el quadrat del vector velocitat, suma del quadrat de les components d'aquest vector, serà $|\dot{\vec{r}}|^2 = \dot{r}^2 + r^2\omega^2$, on $\omega = \dot{\theta}$. Així doncs l'energia cinètica queda:

$$T = \frac{1}{2}m|\dot{\vec{r}}|^2 = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{1}{2}mr^2\omega^2 = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L_z^2}{2I}$$

on $L_z = mr^2\omega$.

Sabem que l'operador associat amb L_z és $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{d}{d\theta}$. Calcularem l'operador associat a $T_r = \frac{1}{2}m\dot{r}^2$ a partir de $-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2})$, fent el pas a cilíndriques sota la condició de θ constant. Tenim que si θ és constant:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial \psi}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}\right) \end{aligned}$$

Per tant podem escriure que

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) = \left[\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2\right] \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left[\left(\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial y^2}\right)\right] \frac{\partial}{\partial r}$$

Des de $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, calculem $\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}$, $\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} = \frac{r-x^2/r}{r^2}$ i, de manera semblant, les derivades respecte la y , que insertat en l'equació anterior ens porta a:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

L'operador Hamiltonià quedarà doncs en la forma $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}_z^2$. La corresponent equació d'autovalors $\mathcal{H}\Psi(r, \theta) = E\Psi(r, \theta)$, és de variables separables:

$\Psi(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$, on $\Theta(\theta)$ és una funció pròpia de \hat{L}_z . És a dir, $\Theta(\theta) = e^{iM\theta}$. Si insertem $\Psi(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$ en l'equació d'autovalors, apliquem l'operador L_z i multipliquem per l'esquerra per $e^{-iM\theta}$, trobem finalment que:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{M^2}{r^2} \right) R = 0$$

Aquesta és l'equació diferencial de Bessel (per a detalls vegeu e.g. cap. 11 de G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, San Diego 1985). Podem fer ús del Mathematica, com seggureix l'enunciat. Abans però maquillarem l'equació: com sabem que l'energia no pot ser negativa, diem $\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2$. Aleshores si escrivim:

$$DSolve[D[\Psi[r], \{r, 2\}] + \frac{1}{r} D[\Psi[r], \{r, 1\}] + (k^2 - \frac{M^2}{r^2}) \Psi[r] == 0, Psi, r]$$

el programa ens respon: $BesselJ[M, kr]C[1] + BesselY[M, kr]C[2]$.

Podem comprovar que $BesselY[M, kr]$ és singular en $r = 0$ per a qualsevol M (podem preguntar el valor de $BesselY$ en $r = 0$ particularitzant valors de M . Per exemple, si escrivim $BesselY[M, 0]/.M \rightarrow 0$ trobem com a resposta: $-\infty$. Anàlogament podem comprovar altres valors de M). Per tant, cal que $C[2] = 0$ i la solució és simplement $R(r) = BesselJ[M, kr]$.

Podem ara aplicar la condició frontera que diu que la partícula no pot escapar del disc i que, per tant, la funció ha de ser zero si el radi és igual (o major) que el radi r_0 del disc: $\Psi[r_0] = 0$. Aquesta condició ens permetrà trobar els valors de l'energia. Ho exemplificarem en el cas particular dels estats associats amb $M = 0$. En aquest cas la funció radial és $R(r) = BesselJ[0, kr]$. Suposem un disc de radi una unitat atòmica. Si escrivim $Plot[BesselJ[0, k], \{k, 0, 10\}]$ podrem obtenir una primera aproximació gràfica als valors de k que fan zero aquesta funció en $r = r_0 = 1$ a.u. En aquest rang de valors de k apareixen 3 nodes al voltant de $k = 2, 5, 8$. Afinem cada solució trobant amb precisió el punt de tall. Així, amb $FindRoot[BesselJ[0, k] == 0, \{k, 2\}]$ trobem $k = 2.40483$, amb $FindRoot[BesselJ[0, k] == 0, \{k, 5\}]$ trobem $k = 5.52008$ i amb $FindRoot[BesselJ[0, k] == 0, \{k, 8\}]$ trobem $k = 8.65373$, etc. Des de cada valor de k podem trobar les corresponents energies.

De manera anàloga, podem trobar les energies associades amb $M = 1$. En primer lloc representariem $Plot[BesselJ[1, k], \{k, 0, 10\}]$ que ens dóna una aproximació inicial a les solucions. Aquestes solucions les afinariem després amb ordres com ara $FindRoot[BesselJ[1, k] == 0, \{k, 3\}]$ que ens fa obtenir valors de k més precisos. En aquest cas, $k = 3.43174$.

Finalment podem dibuixar les funcions radials, amb ordres com ara:

$$Plot[\{BesselJ[0, 2.40483 r], BesselJ[0, 5.52008 r], BesselJ[0, 8.65373 r]\}, \{r, 0, 1\}]$$

que ens representaria les tres primeres funcions associades amb $M = 0$.

17. Estudieu el moviment d'una partícula restringida a moure's dins d'una esfera de radi r . Feu ús de coordenades esfèriques. Separeu variables. La

part radial torna a ser una equació diferencial de Bessel. Comproveu que la part angular és igual a la funció de les rotacions en tres dimensions que estudiarem en la següent secció.

Solució: En aquest cas $T = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{L^2}{2I}$, on L^2 és quadrat del moment angular (i no de la seua component z). L'operador associat amb L^2 l'anomenem \widehat{L}^2 i té com autofuncions els harmònics esfèrics $Y_{\ell,M}(\theta, \phi)$ i com autovalors $\ell(\ell+1)\hbar^2$. Com ara que tenim un problema 3D, el càlcul de l'operador associat a $\widehat{T}_r = \frac{1}{2}m\dot{r}^2$ caldrà fer-lo a partir de $-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$, fent el pas a esfèriques sota la condició de θ i ϕ constants. El procediment és completament anàleg al del problema anterior i està desenvolupat en les notes de teoria. El resultat que s'obté és:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\widehat{L}^2}{2mr^2}$$

La part radial únicament difereix del cas anterior 2D en el factor 2 multiplicant la primera derivada parcial respecte de r .

L'equació d'autovalors d'aquest Hamiltonià és també de variables separables: $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{\ell,M}(\theta, \phi)$. La inserció d'aquesta funció en l'equació d'autovalors, després d'una poca àlgebra, ens permet obtenir l'equació de la part radial.

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]R = 0$$

Les solucions també són funcions tipus Bessel i podem fer ús del Mathematica per a trobar les energies i representar les funcions radials, de manera similar a com hem fet en el problema anterior.

18. La mecànica quàntica estableix que un sistema amb un moment angular de mòdul $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ únicament podrà tenir unes poques orientacions respecte un eix arbitrari z definides per l'angle $\theta = \arccos \frac{m}{\sqrt{\ell(\ell+1)}}$, on $m = -\ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, \ell$. Per exemple, si $\ell = 1$ els únics angles possibles són $\theta = 0$, $\theta = -45$ i $\theta = 45$. Cap altra orientació serà possible. Aquest és un resultat sorprenent, completament desconegut en el món macroscòpic (com sorprenent i desconeguda en el món macroscòpic és la quantificació de l'energia). Amb la finalitat de comprovar que la mecànica quàntica també reproduïx els experiments del món macroscòpic i que la mateixa teoria que en el microcosmos prediu quantificació, també pot explicar la continuïtat aparent d'orientacions del moment angular en el macrocosmos, considerem un objecte de massa 1 Kg que presenta un moviment orbital estacionari de radi 1 m a la velocitat angular $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$, és a dir, que té un moment angular de mòdul $|L| = 1 \text{ J} \cdot \text{s}$. Calculeu el nombre quàntic ℓ d'aquest estat estacionari i comproveu que la diferència $\Delta\theta$ entre dues possibles orientacions consecutives és inapreciable experimentalment ($\Delta\theta \approx 0$). En altres paraules, que el valor

enorme del nombre quàntic que presenten els objectes en el món macroscòpic en condicions usuales *oculta la quantificació*. En aquest cas, oculta la quantificació en l'orientació del moment angular.

Solució: D'acord amb l'enunciat, el mòdul del moment angular és la unitat en sistema MKS. La mecànica quàntica estableix que $L^2 = \ell(\ell + 1) \hbar^2$. Comparant els resultats tenim que:

$$1^2 = 1 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \ell(\ell + 1) \quad \rightarrow \quad \ell = 9.5 \cdot 10^{33}$$

Per tant, dues orientacions permeses consecutives presenten una diferència d'angle que no podria ser mesurada amb els aparells més exactes que poguérem disposar. Així, per a un estat definit pel nombre quàntic $\ell = 9.5 \cdot 10^{33}$, la diferència entre les orientacions que corresponen a $m = 0$ i $m = 1$ és zero, dintre de la precisió de qualsevol calculadora.

19. Comproveu l'hermiticitat dels operadors \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z i \widehat{L}^2 .

Solució: Recordem que els operadors \hat{p}_x , \hat{p}_y , \hat{p}_z , x , y , z són hermítics, és a dir, $\hat{p}_x^+ = \hat{p}_x$, $\hat{p}_y^+ = \hat{p}_y$, etc. i que l'adjunt del producte d'operadors és el producte dels adjunts en ordre invers: $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$. Calculem l'adjunt de $\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y$:

$$\hat{L}_x^+ = \hat{p}_z y - \hat{p}_y z = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = \hat{L}_x$$

Anàlogament comprovaríem \hat{L}_y y \hat{L}_z . Per comprovar l'hermiticitat de l'operador \widehat{L}^2 tenim present que $\widehat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$. Per tant, comprovarem l'hermiticitat de cada element d'aquesta suma. Tenim que $\hat{L}_x^2 = \hat{L}_x \hat{L}_x$ és hermític perquè \hat{L}_x ho és. De la mateixa manera concloem que \hat{L}_y^2 i \hat{L}_z^2 ho són, i per tant, també \widehat{L}^2 ho és.

20. Demostreu que $\hat{L}_\pm \Psi(\ell, m) = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)} \Psi(\ell, m \pm 1)$.

Solució: Treballarem en a.u. ($\hbar = 1$ a.u.). Des de la definició $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ i del caràcter hermític de \hat{L}_x i \hat{L}_y resulta immediat que $\hat{L}_\pm^\dagger = \hat{L}_\mp$. Tenim que $L_\pm |\ell, m\rangle = \lambda_\pm |\ell, m \pm 1\rangle$. Si volem calcular λ_\pm resulta convenient escriure $\hat{L}_+ \hat{L}_- = \widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z$, $\hat{L}_- \hat{L}_+ = \widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z$ i calcular el valor mitjà de $\hat{L}_+ \hat{L}_-$:

$$\begin{aligned} \langle \ell m | \hat{L}_+ \hat{L}_- | \ell m \rangle &= \lambda_- \langle \ell m | \hat{L}_+ | \ell m - 1 \rangle \\ &= \lambda_- \langle \ell m - 1 | \hat{L}_- | \ell m \rangle^* \\ &= |\lambda_-|^2 \langle \ell m - 1 | \ell m - 1 \rangle^* \\ &= |\lambda_-|^2 \end{aligned}$$

però tenim també que:

$$\begin{aligned} \langle \ell m | \hat{L}_+ \hat{L}_- | \ell m \rangle &= \langle \ell m | (\widehat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hat{L}_z) | \ell m \rangle \\ &= \ell(\ell + 1) - m(m - 1) \text{ a.u.} \end{aligned}$$

Aleshores $\lambda_- = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m - 1)}$. Anàlogament $\lambda_+ = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m + 1)}$.

21. Considereu la funció $\Psi(\mathbf{r}) = (x + y + 3z)f(r)$. És pròpia de \widehat{L}^2 ? En cas afirmatiu, indiqueu el valor ℓ associat. En cas negatiu, indiqueu els possibles ℓ que hom pot obtenir en mesurar L^2 . Quines són les probabilitats de les diferents m ?

Solució: Com $\widehat{L}^2(\theta, \phi)$ no és funció de r , si $g(x, y, z) = (x + y + 3z)$ és pròpia de \widehat{L}^2 també ho serà $\Psi(\mathbf{r}) = (x + y + 3z)f(r)$.

$$\hat{L}_x = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}); \quad \hat{L}_x g(x, y, z) = (-i\hbar)[3y - z]; \quad \hat{L}_x^2 g(x, y, z) = \hbar^2(y + 3z)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}); \quad \hat{L}_y g(x, y, z) = (-i\hbar)[z - 3x]; \quad \hat{L}_y^2 g(x, y, z) = \hbar^2(x + 3z)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}); \quad \hat{L}_z g(x, y, z) = (-i\hbar)[x + y]; \quad \hat{L}_z^2 g(x, y, z) = \hbar^2(x + y)$$

Per tant,

$$\widehat{L}^2 g(x, y, z) = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)g(x, y, z) = 2\hbar^2(x + y + 3z) \rightarrow \ell(\ell + 1) = 2 \rightarrow \ell = 1$$

Com $\hat{L}_z g(x, y, z) \neq g(x, y, z)$ i $\ell = 1$ seran possibles els valors $m = 0 \pm 1$ i podrem escriure $g(x, y, z)$ com una combinació lineal de

$$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \quad ; \quad Y_{1,\pm 1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

Si volem treballar amb nombres reals substituïm $Y_{1,\pm 1}$ per les combinacions següents:

$$\frac{Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{2} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi \quad ; \quad \frac{Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{2} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$$

En coordenades esfèriques $z = r \cos \theta$, $x = r \sin \theta \cos \phi$ i $y = r \sin \theta \sin \phi$. Podem escriure doncs que

$$\begin{aligned} z &= r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,0} \\ x &= r \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/2} \frac{Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{2} \\ y &= r \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/2} \frac{Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{2i} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow (x + y + 3z) &= r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) + \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) + 3Y_{1,0} \right] \\ &= r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \left[\frac{1-i}{\sqrt{2}}Y_{1,1} + \frac{1+i}{\sqrt{2}}Y_{1,-1} + 3Y_{1,0} \right] \end{aligned}$$

Com $|\frac{1\pm i}{\sqrt{2}}|^2 = 1$, tenim que les probabilitats relatives de trobar $m = 0$, $m = 1$ i $m = -1$ són proporcionals a: 1, 1, 9.

22. Demostreu que $(m' - m - 1)\langle \ell, m' | \hat{L}_+ | \ell m \rangle = 0$.

Solució: Sabem que $\hat{L}_+ | \ell m \rangle = \lambda | \ell m + 1 \rangle$, per tant,

$$\langle \ell m' | \hat{L}_+ | \ell m \rangle = \lambda \langle \ell m' | \ell m + 1 \rangle = \lambda \delta_{m', m+1}$$

és a dir, $\langle \ell m' | \hat{L}_+ | \ell m \rangle$ és sempre zero excepte si $m' = m + 1$. Però si $m' = m + 1$ aleshores qui és zero és el factor $(m' - m - 1)$.

De manera formal podem escriure que:

$$\begin{aligned} (m' - m - 1)\langle \ell, m' | \hat{L}_+ | \ell m \rangle &= (1 - \delta_{m', m+1})\delta_{m', m+1} \\ &= \delta_{m', m+1} - \delta_{m', m+1}^2 \\ &= \delta_{m', m+1} - \delta_{m', m+1} = 0 \end{aligned}$$

23. Demostreu que $\langle \ell m | \mathbf{L} | \ell m \pm 1 \rangle = \frac{1}{2}(\mathbf{i} \pm i \mathbf{j}) \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)}$.

Ajuda: demostreu primer que $\lambda_{\pm}^2 = (\ell \mp m)(\ell \pm m + 1) = \ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)$.

Solució: Comprovem primer que:

$$\lambda_{\pm}^2 = (\ell \mp m)(\ell \pm m + 1) = \ell^2 \pm \ell m + \ell \mp \ell m - m^2 \mp m = \ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)$$

En segon lloc fem notar que λ és real. Això serà important en la deducció següent:

$$\begin{aligned} \langle \ell m | \hat{L}_x | \ell m \pm 1 \rangle &= \langle \ell m | \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) | \ell m \pm 1 \rangle \\ &= \langle \ell m \pm 1 | \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) | \ell m \rangle^* \\ &= \frac{1}{2} \langle \ell m \pm 1 | [\lambda_+ | \ell m + 1 \rangle^* + \lambda_- | \ell m - 1 \rangle^*] \\ &= \frac{1}{2} \lambda_{\pm} \end{aligned}$$

Aquesta component va en la direcció del vector unitari \vec{i} . De manera similar,

$$\begin{aligned} \langle \ell m | \hat{L}_y | \ell m \pm 1 \rangle &= \frac{1}{2i} \langle \ell m | (\hat{L}_+ - \hat{L}_-) | \ell m \pm 1 \rangle \\ &= -\frac{1}{2i} \langle \ell m \pm 1 | (\hat{L}_+ - \hat{L}_-) | \ell m \rangle^* \\ &= -\frac{1}{2} \langle \ell m \pm 1 | [\lambda_+ | \ell m + 1 \rangle^* - \lambda_- | \ell m - 1 \rangle^*] \\ &= \pm \frac{i}{2} \lambda_{\pm} \end{aligned}$$

Aquesta component va en la direcció del vector unitari \vec{j} . Finalment,

$$\langle \ell m | \hat{L}_z | \ell m \pm 1 \rangle = 0$$

Per tant,

$$\langle \ell m | \mathbf{L} | \ell m \pm 1 \rangle = \frac{1}{2}(\vec{i} \pm i \vec{j}) \lambda_{\pm}.$$

24. Trobeu les tres autofuncions de \hat{L}_x corresponents al valor $\ell = 1$ del moment angular total. Ajuda: Aquestes autofuncions hauran de ser combinacions lineals de $|1, 1\rangle, |1, 0\rangle$ i $|1, -1\rangle$.

Soluci3: Escrivim $\Psi = a|10\rangle + b|11\rangle + c|1-1\rangle$. Tenim que $\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)$ i que $\hat{L}_\pm|\ell m\rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m\pm 1)}|\ell m \pm 1\rangle$. Amb aix3:

$$\begin{aligned}\hat{L}_+|1-1\rangle &= \sqrt{2}|10\rangle & \hat{L}_-|10\rangle &= \sqrt{2}|1-1\rangle \\ \hat{L}_+|10\rangle &= \sqrt{2}|11\rangle & \hat{L}_-|11\rangle &= \sqrt{2}|10\rangle\end{aligned}$$

Per tant,

$$\hat{L}_x|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle + |1-1\rangle); \quad \hat{L}_x|11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|10\rangle; \quad \hat{L}_x|1-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|10\rangle$$

Amb tota aquesta informaci3, reescrivim l'equaci3 de valors propis $\hat{L}_x\Psi = \lambda\Psi$:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x(a|10\rangle + b|11\rangle + c|1-1\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[a(|11\rangle + |1-1\rangle) + (b+c)|10\rangle] \\ &= \lambda(a|10\rangle + b|11\rangle + c|1-1\rangle)\end{aligned}$$

Comparant segon i tercer membre tenim que:

$$\begin{aligned}(-\lambda)a + \frac{1}{\sqrt{2}}b + \frac{1}{\sqrt{2}}c &= 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}a + (-\lambda)b + 0c &= 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}a + 0b + (-\lambda)c &= 0\end{aligned}$$

La soluci3 del sistema indeterminat l'obtenim igualant a zero el determinant dels coeficients

$$\begin{bmatrix} -\lambda & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\lambda & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\lambda \end{bmatrix} = 0 \rightarrow \lambda(\lambda^2 - 1) = 0 \rightarrow \lambda = 0 \pm 1.$$

$$\begin{aligned}\lambda = 0 &\rightarrow a = 0; b = -c \rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle - |1-1\rangle) \\ \lambda = 1 &\rightarrow b = \frac{a}{\sqrt{2}} = c \rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|10\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle + |1-1\rangle)\right) \\ \lambda = -1 &\rightarrow b = -\frac{a}{\sqrt{2}} = c \rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|10\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle + |1-1\rangle)\right)\end{aligned}$$

25. Considereu les anomenades matrius de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Comproveu que les matrius $s_x = \frac{1}{2}\sigma_x$, $s_y = \frac{1}{2}\sigma_y$ i $s_z = \frac{1}{2}\sigma_z$, es comporten com representacions matricials de l'operador d'esp3n, i.e., $[s_x, s_y] = i s_z$,

$[s_y, s_z] = i s_x$, $[s_z, s_x] = i s_y$ i que $s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$ commuta amb qualsevol de les seues components. Calculeu els autovalors i autovectors de les matrius de Pauli.

Solució:

$$\begin{aligned}\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2i & 0 \\ 0 & -2i \end{pmatrix} = 2i \sigma_z \\ &\rightarrow \frac{1}{4}(\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x) = \frac{1}{2} i \sigma_z \\ &\rightarrow [s_x, s_y] = i s_z\end{aligned}$$

i anàlogament comprovarem les altres commutacions cícliques.

$$\begin{aligned}\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &\rightarrow s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Com veiem s^2 és proporcional a la matriu unitat, la qual òbviament commuta amb qualsevol matriu 2x2.

Respecte els autovalors de σ_z i s^2 : tenim que com σ_z és diagonal, els autovalors són precisament els valors que trobem a la diagonal: 1, -1. Com $s_z = \frac{1}{2}\sigma_z$, els autovalors de s_z seran $\pm 1/2$. Anàlogament, s^2 és diagonal amb autovalor 3/4. Podem escriure $3/4 = 1/2(1/2 + 1)$ i determinar el nombre quàntic $s = 1/2$.

Respecte els autovectors associats a aquests autovalors: com les matrius són diagonals, els autovectors seran els vectors unitaris:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Calculem els autovalors de les altres dues matrius de Pauli (els autovalors de σ_z just hem indicat que són ± 1):

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} : \quad \begin{bmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{bmatrix} = 0 \quad \rightarrow \lambda = \pm 1 \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} : \quad \begin{bmatrix} -\lambda & -i \\ i & -\lambda \end{bmatrix} = 0 \quad \rightarrow \lambda = \pm 1\end{aligned}$$

Veiem que les tres matrius de Pauli i, per tant, les tres components de l'espín, tenen els mateixos autovalors, cosa que vol dir que si mesurem una component d'espín trobarem els mateixos possibles valors ($\pm 1/2$), independentment de la direcció triada.

A partir dels autovalors ($\lambda = \pm 1$) trobem els autovectors de σ_x i σ_y (els de σ_z els hem calculat abans):

$$\sigma_x : \begin{bmatrix} \mp 1 & 1 \\ 1 & \mp 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \rightarrow a = \pm b; \quad \text{vectors : } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}; \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_y : \begin{bmatrix} \mp 1 & -i \\ i & \mp 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \rightarrow a = \pm i b; \quad \text{vectors : } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}; \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$$

26. Demostreu que el moment angular total està ben definit. És a dir, que els seus components compleixen les regles de commutació cíclica, i commuten amb el quadrat del mòdul:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z; \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x; \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$

$$[\widehat{J^2}, \hat{J}_x] = [\widehat{J^2}, \hat{J}_y] = [\widehat{J^2}, \hat{J}_z] = 0$$

Solució: Calcularem la primera commutació. Els càlculs de les altres és similar i es deixa com exercici per al lector.

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= [\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}] \\ &= [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1y}] + [\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{2y}] + [\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{2y}] \\ &= i\hbar \hat{J}_{1z} + 0 + 0 + i\hbar \hat{J}_{2z} \\ &= i\hbar(\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) = i\hbar \hat{J}_z. \end{aligned}$$

27. Demostreu que:

$$[\hat{J}_x, \widehat{J_1^2}] = [\hat{J}_y, \widehat{J_1^2}] = [\hat{J}_z, \widehat{J_1^2}] = [\widehat{J^2}, \widehat{J_1^2}] = 0$$

$$[\hat{J}_x, \widehat{J_2^2}] = [\hat{J}_y, \widehat{J_2^2}] = [\hat{J}_z, \widehat{J_2^2}] = [\widehat{J^2}, \widehat{J_2^2}] = 0.$$

Solució: Comprovarem la primera commutació. La resta es deixa com exercici per al lector.

$$[\hat{J}_x, \widehat{J_1^2}] = [(\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}), \widehat{J_1^2}] = [\hat{J}_{1x}, \widehat{J_1^2}] + [\hat{J}_{2x}, \widehat{J_1^2}] = 0 + 0 = 0$$

28. Comproveu, però, que $[\widehat{J^2}, \hat{J}_{1z}] \neq 0$.

Solució: Escrivim i/o calculem en primer lloc alguns commutadors que ens seran útil després (treballem en a.u., és a dir, fem que $\hbar = 1$):

$$[\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1z}] = -i\hat{J}_{1y}$$

$$\begin{aligned} [\hat{J}_{1x}^2, \hat{J}_{1z}] &= \hat{J}_{1x}\hat{J}_{1x}\hat{J}_{1z} - \hat{J}_{1z}\hat{J}_{1x}\hat{J}_{1x} = \hat{J}_{1x}(\hat{J}_{1z}\hat{J}_{1x} - i\hat{J}_{1y}) - (\hat{J}_{1x}\hat{J}_{1z} + i\hat{J}_{1y})\hat{J}_{1x} \\ &= -i(\hat{J}_{1x}\hat{J}_{1y} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{1x}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1z}] &= \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x}\hat{J}_{1z} - \hat{J}_{1z}\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} = \hat{J}_{2x}(\hat{J}_{1x}\hat{J}_{1z} - \hat{J}_{1z}\hat{J}_{1x}) = \hat{J}_{2x}(-i\hat{J}_{1y}) \\ &= -i\hat{J}_{2x}\hat{J}_{1y} \end{aligned}$$

$$[\hat{J}_{1y}, \hat{J}_{1z}] = i\hat{J}_{1x}$$

$$\begin{aligned} [\hat{J}_{1y}^2, \hat{J}_{1z}] &= \hat{J}_{1y}\hat{J}_{1y}\hat{J}_{1z} - \hat{J}_{1z}\hat{J}_{1y}\hat{J}_{1y} = \hat{J}_{1y}(\hat{J}_{1z}\hat{J}_{1y} + i\hat{J}_{1x}) - (\hat{J}_{1y}\hat{J}_{1z} - i\hat{J}_{1x})\hat{J}_{1y} \\ &= i(\hat{J}_{1y}\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{1x}\hat{J}_{1y}) \end{aligned}$$

$$[\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y}, \hat{J}_{1z}] = \hat{J}_{2y}[\hat{J}_{1y}, \hat{J}_{1z}] = i\hat{J}_{2y}\hat{J}_{1x}$$

Ara calculem $[\widehat{J^2}, \hat{J}_{1z}] = [\widehat{J_x^2}, \hat{J}_{1z}] + [\widehat{J_y^2}, \hat{J}_{1z}] + [\widehat{J_z^2}, \hat{J}_{1z}]$. El tercer commutador és òbviament zero. Hem de calcular els altres dos. Comencem pel primer:

$$\begin{aligned} [\widehat{J_x^2}, \hat{J}_{1z}] &= [(\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x})^2, \hat{J}_{1z}] \\ &= [\widehat{J_{1x}^2}, \hat{J}_{1z}] + [\widehat{J_{2x}^2}, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x}, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_{2x}\hat{J}_{1x}, \hat{J}_{1z}] \\ &= -i(\hat{J}_{1x}\hat{J}_{1y} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{1x}) + 0 - i\hat{J}_{2x}\hat{J}_{1y} - i\hat{J}_{2x}\hat{J}_{1y} \\ &= -i\{(\hat{J}_{1x} + 2\hat{J}_{2x})\hat{J}_{1y} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{1x}\} \end{aligned}$$

Anàlogament,

$$\begin{aligned} [\widehat{J_y^2}, \hat{J}_{1z}] &= [(\hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y})^2, \hat{J}_{1z}] \\ &= [\widehat{J_{1y}^2}, \hat{J}_{1z}] + [\widehat{J_{2y}^2}, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y}, \hat{J}_{1z}] + [\hat{J}_{2y}\hat{J}_{1y}, \hat{J}_{1z}] \\ &= i(\hat{J}_{1y}\hat{J}_{1x} + \hat{J}_{1x}\hat{J}_{1y}) + 0 + i\hat{J}_{2y}\hat{J}_{1x} + i\hat{J}_{2y}\hat{J}_{1x} \\ &= i\{\hat{J}_{1x}(\hat{J}_{1y} + 2\hat{J}_{2y}) + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{1x}\} \end{aligned}$$

la suma dels dos queda:

$$[\widehat{J_x^2}, \hat{J}_{1z}] + [\widehat{J_y^2}, \hat{J}_{1z}] = 2i(\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y} - \hat{J}_{2x}\hat{J}_{1y}) \neq 0$$

Per tant, atès que $[\widehat{J_z^2}, \hat{J}_{1z}] = 0$, trobem que, com volíem mostrar,

$$[\widehat{J^2}, \hat{J}_{1z}] = 2i(\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y} - \hat{J}_{2x}\hat{J}_{1y}) \neq 0.$$

29. Calculeu les mitjanes $\langle x \rangle$ i $\langle r \rangle$ d'un electró situat en l'orbital 1s de l'àtom d'hidrogen. Proporcioneu una explicació que harmonitze els resultats que heu obtingut. Recordeu que les corresponents parts radials i angulars normalitzades corresponents a l'orbital 1s són, en a.u., $R_{10}(r) = 2e^{-r}$ i $Y_{00} = (2\sqrt{\pi})^{-1}$.

Solució: Recordem que $x = r \sin \theta \cos \phi$ i que $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$.

$$\langle x \rangle = \int \Phi_{1s}^* x \Phi_{1s} dv = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty r e^{-2r} r^2 dr \int_0^\pi \sin^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi = \frac{1}{\pi} \frac{3}{8} 2 \cdot 0 = 0$$

$$\langle r \rangle = \int \Phi_{1s}^* r \Phi_{1s} dv = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty r e^{-2r} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{\pi} \frac{3}{8} 2 \cdot 2\pi = \frac{3}{2}$$

El problema té simetria esfèrica. La variable x pot tenir valors positius i negatius. Per això el seu valor mitjà és zero. El radi és sempre positiu i, per tant, té un valor mitjà positiu. Calculem $\langle |x| \rangle$, tenint en compte que $x = r \sin \theta |\cos \phi|$ (no escrivim $|\sin \theta|$ perquè entre zero i π tenim que $|\sin \theta| = \sin \theta$):

$$\begin{aligned} \langle |x| \rangle &= \int \Phi_{1s}^* |x| \Phi_{1s} dv = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty r e^{-2r} r^2 dr \int_0^\pi \sin^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\cos \phi| d\phi \\ &= \frac{1}{\pi} \cdot \frac{3}{8} \cdot 2 \cdot 4 \cdot \int_0^{\pi/2} \cos \phi d\phi = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{3}{8} \cdot 2 \cdot 4 \cdot 1 = \frac{3}{\pi} \end{aligned}$$

Que, com observem, no és zero (però òbviament tampoc coincideix amb $\langle r \rangle$).

30. La part radial d'un orbital 1s hidrogenoide en un àtom de número atòmic Z és la funció exponencial $R_{10}(r) = 2(Z^3/a_0^3)^{1/2} \exp(-Zr/a_0)$. Construïu la funció de distribució radial i trobeu una expressió per a la distància des del nucli més probable que es trobarà l'electró. Quin és el valor en el cas que el nucli de l'hidrogenoide siga: (a) d'heli, (b) de fluor?

Solució: La funció de distribució radial és $P(r) = R^2 r^2 = 4 \frac{Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-2Zr/a_0}$. El màxim el trobem per derivació i igualació a zero:

$$\frac{P(r)}{dr} = \left(2r - \frac{2Z}{a_0} r^2 \right) e^{-2Zr/a_0} = 0 \quad \rightarrow \quad r_p = \frac{a_0}{Z}$$

Troblem que $r_p(He)$ ($Z = 2$) és major que $r_p(F)$ ($Z = 9$) atès la seua menor càrrega nuclear.

31. Calculeu la probabilitat de trobar l'electró en un orbital 1s (part radial) fora de la primera òrbita de Bohr (a_0). Vegeu la funció en el problema

anterior. Recordeu que $Y_{00} = (2\sqrt{\pi})^{-1}$.

Solució:

$$\begin{aligned} P(r > a_o) &= \int_{a_o}^{\infty} R^2 r^2 dr = \frac{Z^3}{a_o^3} 4 \int_{a_o}^{\infty} r^2 e^{-2Zr/a_o} dr \\ &= 4 \int_{a_o}^{\infty} \left(\frac{rZ}{a_o}\right)^2 e^{-2Zr/a_o} d\left(\frac{rZ}{a_o}\right) = 4 \int_Z^{\infty} y^2 e^{-2y} dy \end{aligned}$$

Calculem la darrera integral per parts (faran falta dues iteracions). Finalment obtenim que $P(r > a_o) = (1 + 2Z(1 + Z)) e^{-2Z}$, que si $Z = 1$ es converteix en $P(r > a_o) = 5 e^{-2} = 0.67$. Per tant, la probabilitat que ens demana el problema és del 67%.

32. Quin és el *punt* més probable en què es trobarà un electró que ocupa un orbital $2p_z$ de l'àtom d'hidrogen ($\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} r e^{-(Zr)/(2a_o)} \cos \theta$). Calculeu també el radi més probable.

Solució: Cal calcular el màxim de $|\Psi_{2p_z}|^2 = N^2 r^2 e^{-(Zr)/a_o} \cos^2 \theta$, on N agrupa les constants que hi ha en la fórmula de Ψ_{2p_z} .

$$\begin{aligned} \frac{\partial |\Psi_{2p_z}|^2}{\partial r} &= N^2 (2r - r^2 \frac{Z}{a_o}) e^{-(Zr)/a_o} \cos^2 \theta = 0 \quad \rightarrow r = \frac{2a_o}{Z} \\ \frac{\partial |\Psi_{2p_z}|^2}{\partial \theta} &= -N^2 r^2 e^{-(Zr)/a_o} 2 \sin \theta \cos \theta = 0 \quad \rightarrow \theta = \frac{n\pi}{2}; \quad n = 0, 1, 2 \end{aligned}$$

La substitució de $r = \frac{2a_o}{Z}$ en la segona derivada parcial segons r fa que aquesta siga negativa (màxim), la substitució de $\theta = \frac{n\pi}{2}$ amb $n = 0, 2$ en l'altra segona derivada parcial fa que aquesta siga negativa (màxim), mentre que la substitució de $\theta = \frac{n\pi}{2}$ amb $n = 1$ la fa positiva (mínim). Per tant, hi ha dos punts amb probabilitat màxima: $(r = \frac{2a_o}{Z}, \theta = 0)$ i $(r = \frac{2a_o}{Z}, \theta = \pi)$.

Per calcular el radi més probable cal calcular primer la densitat de probabilitat radial:

$$P(r)dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{2p_z}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

A partir d'aquesta integral, que és immediata, obtenim

$$P(r) = Nr^4 e^{-Zr/a_o}$$

on N agrupa totes les constants. El radi més probable és aquell que fa màxima la probabilitat, i per tant fa zero la seua derivada: $dP(r)/dr = 0$. Efectuant la derivada i igualant a zero obtenim aquest radi $r = 4a_o/Z$.

33. Plantegeu i discutiu el problema de l'àtom d'hidrogen en un món bidimensional.

Solució: l'Hamiltonià del sistema tindrà simetria axial, per tant serà convenient usar coordenades polars (r, θ) . L'operador energia cinètica serà idèntic al que, en un problema anterior, hem calculat per a la partícula confinada en un disc. La diferència és que ara caldrà afegir ara un terme d'energia potencial d'atracció nucli-electró per a completar l'Hamiltonià:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \hat{L}_z^2 + V(r)$$

L'equació d'autovalors és de variables separables. La separació de variables condueix, com en el cas de la partícula lliure confinada dins d'un disc, a una equació radial i una equació angular la qual és idèntica a la que vam trobar en el moviment sobre un anell. Com en el cas del disc, l'equació radial inclou el número quàntic m i no és immediata de resoldre. Va més enllà dels nostres objectius entrar en més detalls. Indicarem però que els autovalors d'energia depenen d'un número quàntic n i que les autofuncions depenen d'aquest n i també del número quàntic m associat a la rotació. Per això, com en el cas de l'hidrogen 3D, podem trobar estats degenerats. Per a més detalls sobre aquest problema vegeu: B. Zaslav and M.E. Zandler, *Am. J. Phys.* 25 (1967) 1118.

34. Considereu la fórmula de l'energia de la partícula en un anell. Substituïu el moment d'inèrcia en termes del radi de l'anell i aquest radi en termes de la longitud de l'anell. Compareu el resultat amb el de l'energia de la partícula en una caixa.

Solució:

$$E = \frac{\hbar^2 M^2}{2I} = \frac{\hbar^2 M^2}{2mr^2} = \frac{2\hbar^2 \pi^2 M^2}{2^2 m \pi^2 r^2} = \frac{2\hbar^2 \pi^2 M^2}{mL^2} = 4 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} M^2$$

La fórmula trobada és molt similar (però no idèntica) a la de la partícula en una caixa: l'energia és inversament proporcional a la longitud L al quadrat i creix com el quadrat d'un número quàntic amb valors enters. La possibilitat de rotació a dretes i esquerres introdueix una degeneració en l'anell que no pot estar en la caixa, per això mentre que $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ en la caixa, $M = 0 \pm 1 \pm 2, \dots$ en l'anell.

Per tal d'aprofundir més en la comparació entre caixa i anell acudim a la figura 2.2. Imaginem que *tallem* l'anell i el convertim en una caixa 1D. En *tallar* la funció d'ona associada a $M = 0$, $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, observem que aquesta funció *tallada* presentaria una probabilitat finita en els extrems de la caixa resultant. Per això no seria un estat acceptable i caldria rebutjar-lo. Les funcions associades a $M = \pm 1$, en ser *tallades*, presentarien nodes en les fronteres (vegeu figura 2.2), però també un node al bell mig de la caixa (seria l'estat excitat $n = 2$ de la nova caixa amb energia $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} 2^2$). Exactament l'energia d'aquest estat en l'anell: $4 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (\pm 1)^2$. Anant més al detall, si

combinem linealment les funcions de l'anell associades a $M = \pm 1$, $e^{i\phi}$ i $e^{-i\phi}$, obtenim $F_1 = \sin \phi$ i $F_2 = \cos \phi$. Si considerem que *el tall* es realitza en $\phi = 0 = 2\pi$, observem que F_1 és zero en $\phi = 0$ i en $\phi = 2\pi$, que són les noves fronteres, però F_2 no. Per aquest motiu aquesta segona funció no seria un estat acceptable, mentre que la primera sí.

La figura 2.2 també ens suggereix que el nivell $M = \pm 2$ de l'anell correlaciona amb un de la caixa descrit per una funció amb 3 nodes i, per tant un nombre quàntic $n = 4$. Podem comparar les energies: $4 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (\pm 2)^2$ en l'anell i $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} 4^2$ en la caixa. Idèntiques. Respecte de les funcions d'ona, de manera semblant a allò que hem vist adés, tenim que les funcions $e^{\pm 2i\phi}$ de l'anell podrien donar lloc a $F_1 = \sin 2\phi$ i $F_2 = \cos 2\phi$ en la caixa. La primera dóna compliment a les condicions de contorn de la caixa oberta, mentre que la segona no i caldria rebutjar-la. I podríem procedir així amb la resta de nivells.

Si contemplem la correlació a l'inrevés, i.e., pensant que unim els extrems d'una caixa 1D, ens adonem de seguida que les funcions amb n senar donarien lloc a interferències destructives en formar-se l'anell i haurien de ser rebutjades, mentre que les associades amb n parell troben correspondència amb els estats de l'anell.

La discussió anterior no ha de considerar-se com una identificació de caixa amb anell, que són dos problemes diferents amb característiques molt distintes. Únicament volem ficar de relleu que la resposta energètica al diferent grau de confinament és similar en un i altre problema.

35. Considereu les energies $E = \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2mL^2$ que pot assolir una partícula confinada en una caixa de longitud L . Imagineu que triem caixes de longituds peculiars. Triem, per exemple, L en funció de l'energia. Considerem tres casos (a) L constant (b) L de manera que $E = kL^2/2$ i (c) L de manera que $E = -1/L$. Substituiu L en funció de l'energia, indiqueu quines energies estarien permeses en cada cas i compareu els resultats amb els coneguts espectres d'energia de la caixa, oscil·lador i àtom d'hidrogen, que mostrem en la figura 2.3.

Solució:

$$(a) E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2.$$

$$(b) E^2 = \frac{k}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} n^2 = \frac{1}{4} \hbar^2 \pi^2 \omega^2 n^2 \rightarrow E = \frac{\pi}{2} \hbar \omega n, \text{ on hem definit } \omega^2 = k/m.$$

$$(c) -\frac{1}{E} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} n^2 \rightarrow E = -\frac{2m}{\hbar^2 \pi^2} \frac{1}{n^2}$$

Els resultats ens permeten interpretar qualitativament la diferent estructura de l'espectre d'energia dels problemes model d'oscil·lador i àtom d'hidrogen estudiats en aquest capítol, considerant que els potencials d'un i altre poden ser vistos com caixes

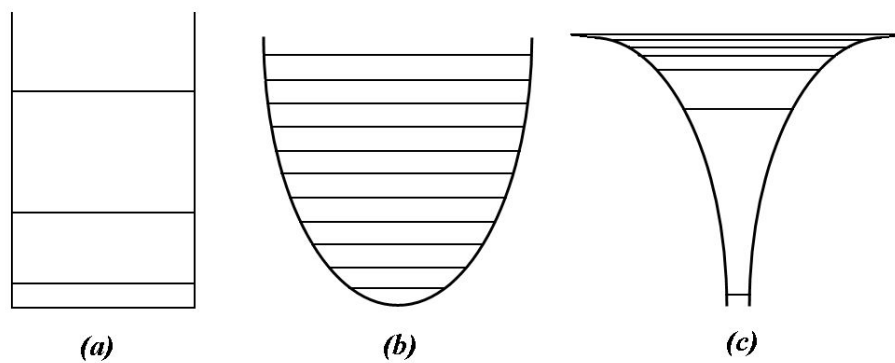


Figura 2.3: Espectre d'energia de (a) caixa (b) oscil·lador i (c) àtom d'hidrogen.

que canvien la longitud a mesura que creix l'energia. En altres paraules, els confinaments d'oscil·lador i àtom d'hidrogen no són iguals per a tots els estats, sinó que confinen menys els estats de major energia. Podem dir que obtenim diferent espectre d'energies per als diferents perfils de confinament.

Capítol 3

Sistemes polieletrònics i mètodes aproximats

1. Assumiu la funció aproximada de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen $\Phi = Ne^{-kr}$. Calculeu el valor òptim de k .

Solució: Recordem que $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$. Calculem la constant de normalització:

$$1 = N^2 \int_0^{\infty} r^2 e^{-2kr} dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = N^2 \frac{1}{4k^3} 2 \cdot 2\pi = N^2 \frac{\pi}{k^3}$$

Per tant $N = \sqrt{k^3/\pi}$. Com la funció no presenta dependència amb els angles, d'ara en avant no escriurem la integral $\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$. Directament escriurem 4π .

Calculem $\langle \xi \rangle = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle$, on $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} - 1/r$.

$$\langle \xi \rangle = 4\pi \int_0^{\infty} \frac{k^3}{\pi} e^{-kr} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \right] e^{-kr} r^2 dr = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} - k$$

Derivant ara $\langle \xi \rangle$ respecte del paràmetre k i igualant a zero trobem el valor òptim $k = m/\hbar^2$.

2. Utilitzeu el mètode de multiplicadors indeterminats de Lagrange per deduir l'equació del mètode de les variacions lineals: $\mathbf{HC} = \xi \mathbf{SC}$. Considereu doncs la funció $\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i$ i calculeu $\xi = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle$ sota la restricció $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$.

Solució: Construïm el funcional $F = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle - \lambda (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1)$:

$$F = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle - \lambda (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) = \sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij} - \lambda \left(\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij} - 1 \right)$$

on $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. Derivem ara respecte de c_k^* on $k = 1, 2, 3, \dots$:

$$\frac{\partial F}{\partial c_k^*} = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_j c_j H_{kj} - \lambda \sum_j c_j S_{kj} = 0$$

El conjunt d'equacions obtingudes es poden agrupar en forma matricial: $\mathbf{HC} = \lambda \mathbf{SC}$.

Per determinar λ multipliquem per l'esquerra l'equació anterior per \mathbf{C}^+ :

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{HC} = \lambda \mathbf{C}^+ \mathbf{SC}$$

Ara recordem que, per hipòtesi, Φ està normalitzada i que per tant $\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij} =$

$\mathbf{C}^+ \mathbf{SC} = 1$. Per tant, $\mathbf{C}^+ \mathbf{HC} = \lambda$.

Per una altra banda, calculem la mitjana de l'energia $\xi = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle$:

$$\xi = \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij} = \mathbf{C}^+ \mathbf{HC}$$

Identifiquem doncs la mitjana de l'energia ξ amb λ i obtenim l'equació requerida: $\mathbf{HC} = \xi \mathbf{SC}$.

3. (a) Considereu la funció variacional $\Phi = \sqrt{\frac{a^5}{3\pi}} r e^{-ar}$, on a és el paràmetre que s'ha d'optimitzar. Apliqueu el principi variacional per al cas de l'àtom d'hidrogen i trobeu el valor òptim $a = 3/2$ i l'energia òptima $-3/8$ a.u.

(b) La funció 1s és $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$. El solapament $\langle \psi | \Phi \rangle = \int_0^\infty \psi^* \Phi r^2 dr = 0.9975$, cosa que evidencia que Φ conté majoritàriament la funció 1s. Demostreu que Φ ha de contenir contribucions de funcions del continu, i.e. funcions corresponents a hidrogen ionitzat amb energia positiva.

Ajuda: Escriviu Φ en termes de les funcions pròpies normalitzades de l'hidrogen, $\Phi = \sum c_i \psi_i$ i tingueu en compte que l'energia $\xi = \sum c_i^2 E_i$.

Solució: En primer lloc comprovem que la funció està normalitzada. A partir que $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$, efectivament, comprovem que:

$$\int_0^\infty \frac{a^5}{3\pi} r^2 e^{-2ar} r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{a^5}{3\pi} \frac{4!}{(2a)^5} 2 \cdot 2\pi = 1$$

Ara apliquem el mètode variacional. Recordem que la part radial de l'operador energia cinètica en coordenades esfèriques i unitats atòmiques és $\hat{T} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$. Escrivim

$$\langle \xi \rangle = 4\pi \int_0^\infty \frac{a^5}{3\pi} r e^{-kr} \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \right] r e^{-kr} r^2 dr = \frac{a(a-3)}{6}$$

Derivant ara $\langle \xi \rangle$ respecte del paràmetre a i igualant a zero trobem el valor òptim $a = 3/2$. L'energia òptima serà doncs $\langle \xi \rangle = \frac{a(a-3)}{6} = -3/8$.

Considerem ara la segona part del problema. Si escrivim $\Phi = \sum c_i \psi_i$, la mitjana de l'energia $\langle \xi \rangle = -3/8 a.u.$ podrà ser escrita:

$$\langle \xi \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i$$

A partir que $\langle \psi | \Phi \rangle = \int_0^\infty \psi^* \Phi r^2 dr = 0.9975$, que $\Phi = \sum c_i \psi_i$ i tenint en compte l'ortonormalitat dels orbitals ψ_i de l'hidrogen, concloem que $c_1 = 0.9975$. Per tant, recordant que l'energia de l'estat fonamental de l'hidrogen és $-1/2 a.u.$ podem escriure que:

$$-\frac{3}{8} = 0.9975^2 \left(-\frac{1}{2}\right) + \sum_{i \geq 2} |c_i|^2 E_i \quad \rightarrow \quad \sum_{i \geq 2} |c_i|^2 E_i = 0.1225$$

Com l'energia de tots els estats lligats de l'àtom d'hidrogen és negativa, $E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$, i la suma anterior és positiva, ha d'haver contribuït a la funció d'ona variacional d'estats amb energia positiva. Aquests estats són estats ionitzats (no lligats), en els quals l'electró està a distància infinita del nucli i presenta energia positiva. No hi ha quantificació en aquesta regió de l'espectre energètic, per això aquests estats també s'anomenen estats del continu.

4. Si ε_1 és l'autovalor més baix de l'operador \hat{H} i ε_2 el segon més baix, demostreu que $\langle \Phi | \hat{H}^2 | \Phi \rangle \geq (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \varepsilon_1 \varepsilon_2 \langle \Phi | \Phi \rangle$, on Φ és una funció qualsevol que compleix condicions frontera.

Ajuda: Escriviu Φ en termes de la base ortonormal $\{\psi_i\}$ de funcions pròpies de \hat{H} , $\Phi = \sum c_i \psi_i$. Calculeu separatament $\langle \Phi | \hat{H}^2 | \Phi \rangle$, $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ i $\langle \Phi | \Phi \rangle$, substituïu i agrupeu els termes per a cada i .

Solució:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H}^2 | \Phi \rangle &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H}^2 | \psi_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 \varepsilon_i^2 \\ \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 \varepsilon_i \\ \langle \Phi | \Phi \rangle &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 \end{aligned}$$

Ara calculem $F = \langle \Phi | \hat{H}^2 | \Phi \rangle - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \langle \Phi | \Phi \rangle$:

$$F = \sum_i |c_i|^2 [\varepsilon_i^2 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\varepsilon_i + \varepsilon_1 \varepsilon_2] = \sum_i |c_i|^2 X_i$$

Reordenem el claudàtor en la fórmula anterior:

$$X_i = [\varepsilon_i \varepsilon_i - \varepsilon_1 \varepsilon_i - \varepsilon_i \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_2] = \varepsilon_i(\varepsilon_i - \varepsilon_1) - \varepsilon_2(\varepsilon_i - \varepsilon_1) = (\varepsilon_i - \varepsilon_2)(\varepsilon_i - \varepsilon_1)$$

Tenim que:

si $i = 1$ aleshores, $X_i = 0$ perquè $\varepsilon_i - \varepsilon_1 = 0$.

si $i = 2$ aleshores, $X_i = 0$ perquè $\varepsilon_i - \varepsilon_2 = 0$.

si $i \geq 2$ aleshores, $X_i > 0$ perquè $\varepsilon_i - \varepsilon_2 > 0$ i $\varepsilon_i - \varepsilon_1 > 0$.

Per tant podem tenir que $X_i \geq 0$. Com també succeeix que $|c_i|^2 \geq 0$ per a qualsevol i , tenim que $F \geq 0$, i.e.,

$$\langle \Phi | \hat{H}^2 | \Phi \rangle \geq (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \varepsilon_1 \varepsilon_2 \langle \Phi | \Phi \rangle$$

5. Anomenem (ϕ_1, ϕ_2) i (ψ_1, ψ_2) dues bases ortonormals reals del mateix espai, relacionades per la matriu \mathbf{M} :

$$\begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{bmatrix}$$

A partir de l'equació del canvi de base comproveu que podem escriure que:

$$\begin{bmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix}$$

Comproveu que els determinants de Slater constituïts amb una base o un altra són idèntics, excepte, potser, en el signe. Finalment, mostreu que $\langle E \rangle$ és invariant sota una transformació ortogonal de les funcions ocupades.¹

Solució: La primera de les comprovacions la realitzarem efectuant el producte matricial. Acudint a la matriu del canvi de base veiem per exemple que el primer element del vector columna de l'esquerra és el producte de la primera fila de la matriu \mathbf{M} pel vector columna que té a la dreta:

$$\psi_1 = M_{11} \phi_1 + M_{12} \phi_2$$

¹En el cas que les funcions siguin complexes hi ha invariància sota transformacions unitàries.

Aquest mateix resultat el trobem en la segona de les equacions. Així l'element (1,1) de la primera matriu és producte de primera fila per primera columna:

$$\psi_1(\tau_1) = M_{11} \phi_1(\tau_1) + M_{12} \phi_2(\tau_1)$$

Que és el mateix resultat, excepte per l'etiqueta de la variable de la funció, que obtenim per a l'element (1,2). Element que és producte de la primera fila per segona columna:

$$\psi_1(\tau_2) = M_{11} \phi_1(\tau_2) + M_{12} \phi_2(\tau_2)$$

De la mateixa forma podem comprovar la resta d'elements.

Comprovem ara que:

$$\text{Det} \begin{bmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{bmatrix} = \text{Det} \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \text{Det} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix} = \pm \text{Det} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix}$$

I que,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \text{Det} \begin{bmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{bmatrix} | \hat{\mathcal{H}} | \text{Det} \begin{bmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) \end{bmatrix} \rangle \\ &= \langle \pm \text{Det} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix} | \hat{\mathcal{H}} | \pm \text{Det} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix} \rangle \\ &= \langle \text{Det} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix} | \hat{\mathcal{H}} | \text{Det} \begin{bmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) \end{bmatrix} \rangle \end{aligned}$$

Hem mostrat doncs que l'energia i la funció d'ona depenen de l'espai lineal de funcions generat pels orbitals ocupats però no dels mateixos orbitals. Una altra base del mateix espai dona lloc a la mateixa funció d'ona (excepte pot ser un irrellevant factor de fase) i la mateixa energia.

6. Calculeu els orbitals moleculars π i les energies que proporciona el mètode de Hückel per al radical al·lil, CH_2CHCH_2 .

Solució: Construïm la matriu Hamiltoniana Hückel. Calculem el determinant associat, l'igualem a zero i trobem les solucions per a l'energia. En el determinant, la variable x representa $(\alpha - E)/\beta$.

$$\text{Det} \begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} = x^3 - 2x = 0$$

Les solucions, $x = 0$, $x = \pm\sqrt{2}$, ens donen les energies: $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$, $E = \alpha$ i $E = \alpha - \sqrt{2}\beta$. Per a cada un d'aquests valors de x trobem els autovectors associats també a partir de la matriu Hückel:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Aquest procediment dona lloc a un sistema lineal i homogeni d'equacions amb infinites solucions. Per això cal afegir-hi la condició de normalització per trobar una solució única. Per exemple, per a $x = -\sqrt{2}$ ($E = \alpha + \sqrt{2}\beta$) trobem $a = c$, $b = \sqrt{2}c$. La condició de normalització $a^2 + b^2 + c^2 = 1$ ens proporciona finalment l'autovector normalitzat $\frac{1}{2} [1 \quad \sqrt{2} \quad 1]$. De manera similar, per a $E = \alpha$ i $E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ trobem, respectivament, $\frac{1}{\sqrt{2}} [1 \quad 0 \quad -1]$ i $\frac{1}{2} [1 \quad -\sqrt{2} \quad 1]$.

7. Calculeu, amb el mètode de Hückel, els orbitals moleculars π i energies del butadiè.

Solució: El determinant de la matriu Hamiltoniana Hückel és en aquest cas,

$$\text{Det} \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

amb solucions $x = -1.61803$, $x = -0.618034$, $x = 0.618034$ i $x = 1.61803$. Els autovectors associats són, respectivament:

$$\begin{bmatrix} 0.3718 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3718 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0.6015 \\ 0.3718 \\ -0.3718 \\ -0.6015 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0.6015 \\ -0.3718 \\ -0.3718 \\ 0.6015 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0.3718 \\ -0.6015 \\ 0.6015 \\ -0.3718 \end{bmatrix}$$

8. Calculeu, amb el mètode de Hückel, els orbitals moleculars π i energies del benzè.

Solució: El determinant de la matriu Hamiltoniana Hückel és en aquest cas,

$$\text{Det} \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} = x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

amb solucions $x = -2$, $x = -1$, $x = -1$, $x = 1$, $x = 1$, $x = 2$. Trobar les solucions a mà és un exercici d'àlgebra molt laboriós i és recomanable l'ús de programes de càlcul simbòlic, com ara Mathematica, Mappel, etc. Amb Mathematica, una vegada construïda la matriu anterior que anomenarem m , l'ordre $\text{Det}[m]$ ens proporciona el polinomi $x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4$ i l'ordre $\text{Solve}[x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 == 0, x]$, les solucions.

Observem que hi ha degeneració. Per aquest motiu, els autovectors associats als autovalors doblement degenerats estaran indeterminats, en el sentit que si trobem dos vectors, qualsevol altres dos que siguin combinació lineal d'ells seran també solució. Amb el Mathematica podem trobar els autovectors (no normalitzats) amb l'ordre

Eigenvectors[m]:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

9. El terme d'interacció espín-orbital per a l'àtom d'hidrogen és $\hat{\mathcal{H}}_{S.O.} = \zeta(r) \hat{L} \cdot \hat{S}$, on $\zeta(r) = \frac{1}{2} \frac{1}{c^2} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{c^2} \frac{1}{r^3}$. Obteniu l'equació de l'energia en termes dels nombres quàntics j, ℓ, s . Ajuda: Feu ús de funcions $|j, \ell, s\rangle$.

Solució: Fins a primer ordre de pertorbació, l'energia és $E = E_0 + \langle \hat{\mathcal{H}}_{S.O.} \rangle$. D'acord amb l'ajuda, considerem l'estat descrit per la funció $|j, \ell, s\rangle$, pròpia del moment angular \hat{J}^2 , del moment angular orbital \hat{L}^2 i del moment angular d'espín \hat{S}^2 . Anomenem $E^{(0)}(n, \ell)$ l'energia sense incloure el terme d'interacció espín-orbital i $E^{(1)}$ a la pertorbació de primer ordre. Tenim que:

$$E^{(1)} = \langle \hat{\mathcal{H}}_{S.O.} \rangle = \langle j, \ell, s | \hat{\mathcal{H}}_{S.O.} | j, \ell, s \rangle = \langle j, \ell, s | \zeta(r) \hat{L} \cdot \hat{S} | j, \ell, s \rangle$$

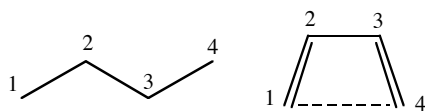
Si tenim en compte que $2\hat{L}\hat{S} = \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2$, que $\hat{J}^2 |j, \ell, s\rangle = j(j+1) |j, \ell, s\rangle$, $\hat{L}^2 |j, \ell, s\rangle = \ell(\ell+1) |j, \ell, s\rangle$ i que $\hat{S}^2 |j, \ell, s\rangle = s(s+1) |j, \ell, s\rangle$,

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle j, \ell, s | \zeta(r) \frac{1}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] | j, \ell, s \rangle \\ &= \frac{1}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] \langle \zeta(r) \rangle \end{aligned}$$

Com $\zeta(r)$ no conté la variable espín el resultat η d'integrar $\langle \zeta(r) \rangle$ sols serà funció de n i ℓ . Escrivim doncs $\langle \zeta(r) \rangle = \eta(n, \ell)$. Amb tot això tenim que fins a primer ordre de pertorbació, l'energia és:

$$E(n, \ell, s, j) = E^{(0)}(n, \ell) + \frac{\eta(n, \ell)}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]$$

10. Dins del marc de la teoria Hückel, fent ús de la teoria perturbacional fins a primer ordre i considerant una integral de ressonància addicional $\beta_{14} = \beta' = \delta\beta \sin \frac{\theta}{2}$, descriu el comportament conformacional del butadiè, des d'una conformació *trans* ($\theta = 0$) fins a una configuració *cis* ($\theta = \pi$):



Solució: Les matrius Hamiltonianes d'ordre zero \mathbf{H}_o i de pertorbació \mathbf{H}' per al butadiè, expressades en base atòmica, són:

$$\mathbf{H}_o = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}; \quad \mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta' & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Hem trobat en un problema anterior que la diagonalització de \mathbf{H}_o ens proporciona els següents autovalors i autovectors d'ordre zero:

$$\mathbf{C}_1^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.3718 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3718 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_2^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.6015 \\ 0.3718 \\ -0.3718 \\ -0.6015 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_3^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.6015 \\ -0.3718 \\ -0.3718 \\ 0.6015 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_4^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.3718 \\ -0.6015 \\ 0.6015 \\ -0.3718 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_1^{(0)} = \alpha + 1.618\beta \quad \epsilon_2^{(0)} = \alpha + 0.618\beta \quad \epsilon_3^{(0)} = \alpha - 0.618\beta \quad \epsilon_4^{(0)} = \alpha - 1.618\beta$$

Els elements \tilde{H}'_{ii} de pertorbació entre estats d'ordre zero $\mathbf{C}_i^{(0)}$ seran:

$$\begin{aligned} \tilde{H}'_{ii} &= \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_i \rangle = \langle \sum_k (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \chi_k | \hat{\mathcal{H}}' | \sum_l (\mathbf{C}_i^{(0)})_l \chi_l \rangle \\ &= \sum_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \langle \chi_k | \hat{\mathcal{H}}' | \chi_l \rangle (\mathbf{C}_i^{(0)})_l = \sum_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_k \mathbf{H}'_{kl} (\mathbf{C}_i^{(0)})_l \\ &= \mathbf{C}_i^{(0)\dagger} \mathbf{H}' \mathbf{C}_i^{(0)} \end{aligned}$$

De seguida veiem que:

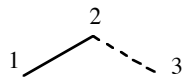
$$[a \quad b \quad c \quad d] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta' & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = 2ad\beta'$$

Per la qual cosa tenim que:

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{(1)} &= 2 \cdot 0.3718 \cdot 0.3718 \cdot \beta' &= 0.277\beta' \\ \epsilon_2^{(1)} &= 2 \cdot 0.6015 \cdot (-0.6015) \cdot \beta' &= -0.725\beta' \\ \epsilon_3^{(1)} &= 2 \cdot 0.6015 \cdot 0.6015 \cdot \beta' &= 0.725\beta' \\ \epsilon_4^{(1)} &= 2 \cdot 0.3718 \cdot (-0.3718) \cdot \beta' &= -0.277\beta' \end{aligned}$$

L'energia π de l'estat fonamental és $E_\pi = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 = 4\alpha + 4.472\beta - 0.896\delta\beta \sin(\theta/2)$, té un mínim a $\theta = 0$ (transbutadiè) i un màxim a $\theta = \pi$.

11. Dins del marc de la teoria Hückel, fent ús de la teoria pertorbacional fins a segon ordre feu una estimació de les energies orbitals del radical al·lil a partir del coneixement dels resultats per a l'etilè, i la consideració d'una integral addicional de ressonància $\beta_{23} = \beta$.



Solució: Les matrius Hamiltonianes \mathbf{H}_o i \mathbf{H}' per a aquest problema, expressades en base atòmica, són:

$$\mathbf{H}_o = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 \end{bmatrix}$$

Els valors i vectors propis de la matriu \mathbf{H}_o són els de l'etilè més un centre aïllat:

$$\mathbf{C}_1^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_2^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_3^{(0)} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_1^{(0)} = \alpha + \beta \quad \epsilon_2^{(0)} = \alpha - \beta \quad \epsilon_3^{(0)} = \alpha$$

Els elements de pertorbació de primer ordre són $\tilde{H}'_{ii} = \mathbf{C}_i^{(0)\dagger} \mathbf{H}' \mathbf{C}_i^{(0)}$.

De seguida veiem que: $[a \quad b \quad c] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = 2bc\beta$

Per la qual cosa tenim $\epsilon_1^{(1)} = \epsilon_1^{(2)} = \epsilon_1^{(3)} = 0$. Cal acudir, en aquest cas, almenys al segon ordre de pertorbació. La correcció de segon ordre

$$\epsilon_i^{(2)} = - \sum_{j \neq i} \frac{|\tilde{H}'_{ij}|^2}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}}$$

fa intervenir elements de matriu $\tilde{H}'_{ij} = \mathbf{C}_i^{(0)\dagger} \mathbf{H}' \mathbf{C}_j^{(0)}$. Aleshores, abans de continuar, és convenient recalculer \mathbf{H}' en la base $\mathbf{C}_i^{(0)}$, atès que aquests darrers són els elements de matriu que intervenen en la fórmula de les correccions de segon ordre.

$$\tilde{\mathbf{H}}' = \begin{bmatrix} \mathbf{C}_1^{(0)} \\ \mathbf{C}_2^{(0)} \\ \mathbf{C}_3^{(0)} \end{bmatrix} [\mathbf{H}'] \begin{bmatrix} \mathbf{C}_1^{(0)} & \mathbf{C}_2^{(0)} & \mathbf{C}_3^{(0)} \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{bmatrix}$$

$$\rightarrow \tilde{\mathbf{H}}' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & -\beta \\ \beta & -\beta & 0 \end{bmatrix}$$

El càlcul de la correcció de segon ordre a les distintes energies orbitals és ara immediat:

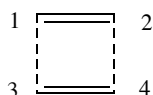
$$\epsilon_1^{(2)} = - \frac{\beta^2/2}{\alpha - (\alpha + \beta)} = \frac{\beta}{2}$$

$$\epsilon_2^{(2)} = - \frac{\beta^2/2}{\alpha - (\alpha - \beta)} = -\frac{\beta}{2}$$

$$\epsilon_3^{(2)} = -\frac{\beta^2/2}{(\alpha + \beta) - \alpha} - \frac{\beta^2/2}{(\alpha - \beta) - \alpha} = 0$$

Aleshores, $\epsilon_1 = \alpha + (3/2)\beta$, $\epsilon_2 = \alpha - (3/2)\beta$ i $\epsilon_3 = \alpha$. Les solucions exactes de l'al·lil són (comproveu-ho): $\epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$, $\epsilon_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta$ i $\epsilon_3 = \alpha$. Noteu que $\sqrt{2} \approx 1.4 \approx 3/2$.

12. Fent ús de la teoria pertorbacional de primer ordre per a estats degenerats, feu una estimació dels orbitals π i de les energies orbitals Hückel del ciclobutadiè



a partir del coneixement dels resultats per a l'etilè, i la consideració de dues integrals addicionals de ressonància $\beta_{13} = \beta_{24} = \beta$.

Solució: Les matrius Hamiltonianes \mathbf{H}_o i \mathbf{H}' per a aquest problema, expressades en base atòmica, són:

$$\mathbf{H}_o = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}; \quad \mathbf{H}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

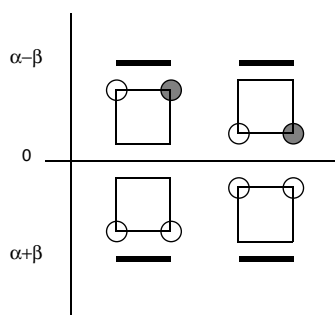
La matriu \mathbf{H}_o representa dos etilens no interactuants. Les solucions per a cada subsistema són $\epsilon_{\pm} = \alpha \pm \beta$ i $\psi_{\pm} = 1/\sqrt{2}(\phi_1 \pm \phi_2)$.

Si considerem el sistema en la seua globalitat, escrivim aquestes mateixes solucions de la forma següent:

$$\mathbf{C}_1^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_2^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_3^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_4^{(0)} = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_1^{(0)} = \alpha + \beta \quad \epsilon_2^{(0)} = \alpha - \beta \quad \epsilon_3^{(0)} = \alpha + \beta \quad \epsilon_4^{(0)} = \alpha - \beta$$

Plasmem de manera gràfica aquests resultats:



Escrivim ara \mathbf{H}' en la base molecular $\mathbf{C}_i^{(0)}$:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{H}}' = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{H}' \mathbf{C} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \\ &= \beta \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

Fixem-nos que, en aquest cas molt particular, la matriu $\tilde{\mathbf{H}}'$ (operador $\hat{\mathcal{H}}'$ projectat sobre la base molecular) coincideix amb la matriu \mathbf{H}' (operador $\hat{\mathcal{H}}'$ projectat sobre la base d'orbitals atòmics).

Si tornem sobre el problema no pertorbat, observem que hi ha dues degeneracions en les energies orbitals, corresponents als autovectors $(\mathbf{C}_1^{(0)}, \mathbf{C}_3^{(0)})$ i $(\mathbf{C}_2^{(0)}, \mathbf{C}_4^{(0)})$, que caldrà tractar separatament. Construïm, doncs, a partir de $\tilde{\mathbf{H}}'$, dues submatrius, les quals cal que diagonalitzem:

$$\begin{bmatrix} \tilde{H}'_{11} & \tilde{H}'_{13} \\ \tilde{H}'_{31} & \tilde{H}'_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{bmatrix} \quad i \quad \begin{bmatrix} \tilde{H}'_{22} & \tilde{H}'_{24} \\ \tilde{H}'_{42} & \tilde{H}'_{44} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{bmatrix}$$

Tenim, doncs, el mateix problema de diagonalització repetit dues vegades. La solució passa per igualar a zero el determinant:

$$\begin{vmatrix} -\epsilon^{(1)} & \beta \\ \beta & -\epsilon^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad \epsilon_{\pm}^{(1)} = \pm\beta; \quad W_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix}$$

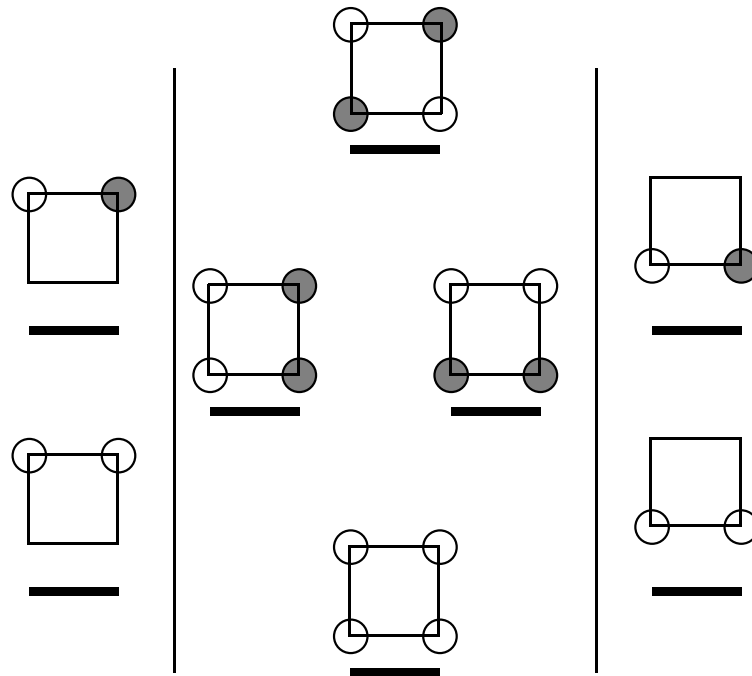
Aleshores, les energies, incloent-hi la pertorbació, són:

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \alpha - 2\beta \\ \epsilon_2 &= \alpha & \epsilon_3 &= \alpha \\ \epsilon_4 &= \alpha + 2\beta\end{aligned}$$

Per la seua banda, els orbitals associats resulten ser:

$$\begin{aligned}C_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1^{(0)} + C_3^{(0)}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}; & C_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (C_2^{(0)} + C_4^{(0)}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}; \\ C_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1^{(0)} - C_3^{(0)}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}; & C_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (C_2^{(0)} - C_4^{(0)}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

resultat que coincideix amb la solució exacta (!). La senzillesa del problema tractat fa que trobem pertorbacionalment el resultat exacte, cosa virtualment impossible en problemes més complexos. Afegim, a continuació, la representació diagramàtica dels resultats obtinguts:



Capítol 4

Àtoms

1. Imagineu un anell 1D molt petit de manera que la separació entre nivells siga molt gran. Imaginem-lo poblat amb quatre electrons. Com que els estats estan molt separats, ens fixem únicament en el nivell parcialment ocupat (el qual és doblement degenerat). Imaginem que els electrons interaccionen amb un potencial $V = \lambda\delta(\phi_1 - \phi_2)$ en lloc del potencial coulòmbic (podem considerar que aquest potencial és una espècie de potencial de coulòmbic de molt curt abast). Considereu vàlid l'ús de la teoria de pertorbacions. Demostreu que el triplet és més estable que el singlet.

Ajuda: La part orbital simetritzada és $\Psi_{\pm} = N[e^{i(\phi_1 - \phi_2)} \pm e^{-i(\phi_1 - \phi_2)}]$, on N és la constant de normalització (per què?).

Solució: Les funcions d'espín triplet ($\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$) són simètriques, mentre que la del singlet és antisimètrica ($\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$). Per tant, el principi de Pauli obliga a que la part orbital associada al triplet siga l'antisimètrica Ψ_- , mentre que l'associada al singlet siga la simètrica Ψ_+ .

Respecte de l'energia: si rebutgem la repulsió de Coulomb tenim que singlet i triplet estan degenerats (l'energia és simplement la suma de les energies dels dos estats de partícula independent degenerats, tant per al singlet com per al triplet). Si incloem el terme de Coulomb podria trencar-se aquesta degeneració. A nivell de pertorbacions de primer ordre i considerant la repulsió descrita pel potencial $V = \lambda\delta(\phi_1 - \phi_2)$ (on $\lambda > 0$ per ser un terme de repulsió) tenim:

$$E_{\pm}^{(1)} = \langle \Psi_{\pm} | \lambda \delta(\phi_1 - \phi_2) | \Psi_{\pm} \rangle = \lambda \langle \Psi_{\pm} | \delta(\phi_1 - \phi_2) | \Psi_{\pm} \rangle$$

Anomenem $x_1 = \phi_1 + \phi_2$, $x_2 = \phi_1 - \phi_2$. Aleshores, $\Psi_{\pm} = N[e^{ix_2} \pm e^{-ix_2}]$ i $\delta(\phi_1 - \phi_2) = \delta(x_2)$. L'element de volum $d\phi_1 d\phi_2 = J dx_1 dx_2$, on J és el jacobià de la transformació

de coordenades.¹ En aquest cas, $J = 1/2$. Aleshores tenim que:

$$E_{\pm}^{(1)} = \frac{1}{2} \lambda N^2 \int [e^{ix_2} \pm e^{-ix_2}]^2 \delta(x_2) dx_2 \int dx_1$$

Des de la definició del delta de Dirac, $\int f(x)\delta(x)dx = f(0)$, concloem que $E_{-}^{(1)} = 0$ mentre que $E_{+}^{(1)} > 0$. Per tant, veiem que el terme de Coulomb desestabilitza el singlet respecte del triplet, com indica l'enunciat.

2. Particularitzeu l'operador de moment angular \hat{J}_{\pm} al cas del moment angular d'espín. Demostreu que:

$$\hat{S}_{\pm} \Xi(S, M) = \hbar \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)} \Xi(S, M \pm 1)$$

i que, en particular, $\hat{S}_{+}\alpha = \hat{S}_{-}\beta = 0$, $\hat{S}_{+}\beta = \hbar\alpha$ i $\hat{S}_{-}\alpha = \hbar\beta$.

Solució: Tot i ser reiteratiu, resoldrem aquest exercici amb tot detall. En primer lloc recordem que si dos operadors \hat{A} i \hat{B} tenen la propietat que per a qualsevol parell de funcions acceptables ϕ_1 i ϕ_2 succeeix que $\langle \phi_1 | \hat{A} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{B} | \phi_1 \rangle^*$, diem que són operadors adjunts l'un de l'altre: \hat{A} és l'adjunt de \hat{B} i escrivim $\hat{A} = \hat{B}^{\dagger}$. De la mateixa manera \hat{B} és l'adjunt de l'operador \hat{A} i escrivim $\hat{B} = \hat{A}^{\dagger}$.

Anomenem autoadjunt o hermític a un operador \hat{C} , sempre que $\hat{C} = \hat{C}^{\dagger}$, és a dir, sempre que: $\langle \phi_1 | \hat{C} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{C} | \phi_1 \rangle^*$. Des de la definició $\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ i del caràcter hermític de \hat{J}_x i \hat{J}_y resulta immediat que $\hat{J}_{\pm}^{\dagger} = \hat{J}_{\mp}$.

Al segon capítol vam demostrar que $J_{\pm}|j, m\rangle = \lambda_{\pm}|j, m \pm 1\rangle$. Si volem calcular λ_{\pm} resulta convenient escriure que:

$$\begin{aligned} \hat{J}_{+}\hat{J}_{-} &= \widehat{J^2} - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z \\ \hat{J}_{-}\hat{J}_{+} &= \widehat{J^2} - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z \end{aligned}$$

i calcular el valor mitjà de $\hat{J}_{+}\hat{J}_{-}$:

$$\begin{aligned} \langle jm | \hat{J}_{+}\hat{J}_{-} | jm \rangle &= \lambda_{-} \langle jm | \hat{J}_{+} | jm - 1 \rangle \\ &= \lambda_{-} \langle jm - 1 | \hat{J}_{-} | jm \rangle^* \\ &= |\lambda_{-}|^2 \langle jm - 1 | jm - 1 \rangle^* \\ &= |\lambda_{-}|^2 \end{aligned}$$

però tenim també que:²

$$\begin{aligned} \langle jm | \hat{J}_{+}\hat{J}_{-} | jm \rangle &= \langle jm | (\widehat{J^2} - \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z) | jm \rangle \\ &= j(j+1) - m_j(m_j - 1) \text{ a.u.} \end{aligned}$$

¹El jacobià és el determinant de la matriu m de derivades: $m_{ij} = \partial\phi_i/\partial x_j$. En el cas de la transformació de coordenades cartesianes a esfèriques aquest determinant resulta ser $r^2 \sin \theta$, per això, l'element de volum en esfèriques és $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$.

²Recordeu que en unitats atòmiques $\hbar = 1$.

aleshores:

$$\lambda_- = \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}$$

anàlogament:³

$$\lambda_+ = \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j + 1)}$$

La particularització per a funcions amb espín 1/2 dóna lloc a $\hat{S}_+\alpha = \hat{S}_-\beta = 0$, $\hat{S}_+\beta = \alpha$ i $\hat{S}_-\alpha = \beta$.

3. L'operador d'espín total de dues partícules ve expressat per $\widehat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+ - \hbar \hat{S}_z$. Amb $\hat{S}_z = \hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2)$, $\hat{S}_\pm = \hat{S}_\pm(\sigma_1) + \hat{S}_\pm(\sigma_2)$. Comproveu que les funcions d'espín simètriques/antisimètriques de dos electrons són pròpies de \widehat{S}^2 amb valor propi $2/0 \hbar^2$, respectivament.

Solució: Treballarem en unitats atòmiques, i.e., $\hbar = 1$. Per tant, $\widehat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+ - \hat{S}_z$, $\hat{S}_z(\sigma)\alpha(\sigma) = \frac{1}{2}\alpha(\sigma)$, etc.

Hem de comprovar que:

$$\begin{aligned} \widehat{S}^2 [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] &= 2[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \\ \widehat{S}^2 [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] &= 0 \end{aligned}$$

En la resta del problema simplificarem la nomenclatura: σ_i l'escriurem simplement i . Calculem els termes per separat:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_z(1) + \hat{S}_z(2)] [\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)] &= [\hat{S}_z(1)\alpha(1)]\beta(2) + \alpha(1)\hat{S}_z(2)\beta(2) \pm \\ &\quad \left([\hat{S}_z(1)\beta(1)]\alpha(2) + \beta(1)\hat{S}_z(2)\alpha(2) \right) \\ &= \frac{1}{2} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(1)\beta(2) \pm \\ &\quad [-\beta(1)\alpha(2) + \beta(1)\alpha(2)] \} \\ &= \frac{1}{2} \{ 0 \pm 0 \} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2)] [\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)] &= [\hat{S}_-(1)\alpha(1)]\beta(2) + \alpha(1)\hat{S}_-(2)\beta(2) \pm \\ &\quad \left([\hat{S}_-(1)\beta(1)]\alpha(2) + \beta(1)\hat{S}_-(2)\alpha(2) \right) \\ &= \{ \beta(1)\beta(2) + 0 \pm [0 + \beta(1)\beta(2)] \} \\ &= \beta(1)\beta(2) \pm \beta(1)\beta(2) \end{aligned}$$

³ λ_\pm pot presentar un factor de fase complex de mòdul unitat (vegeu e.g., p. 138 de Pilar F.L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968)

Aquesta equació ens diu doncs que:

$$\begin{aligned}\hat{S}_- [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] &= 0 \\ \hat{S}_- [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] &= 2\beta(1)\beta(2)\end{aligned}$$

Calculem finalment:

$$\begin{aligned}[\hat{S}_+(1) + \hat{S}_+(2)] 2\beta(1)\beta(2) &= 2 \left[[\hat{S}_+(1)\beta(1)]\beta(2) + \beta(1)\hat{S}_+(2)\beta(2) \right] \\ &= 2 [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}$$

Si ordenem tots els resultats obtinguts tenim que \hat{S}_z (i per tant \hat{S}_z^2) en actuar sobre $\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)$ dóna zero. Per tant l'acció de $\widehat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$ sobre aquest parell de funcions és la mateixa que l'acció de $\hat{S}_+\hat{S}_-$. A més a més, com $\hat{S}_-[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0$ també $\hat{S}_+\hat{S}_-[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0$, és a dir:

$$\widehat{S}^2[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0$$

Finalment hem trobat $\hat{S}_-[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 2\beta(1)\beta(2)$ i que $\hat{S}_+2\beta(1)\beta(2) = 2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$, per tant:

$$\widehat{S}^2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

que són les dues comprovacions que s'indica que fem en l'enunciat del problema.

4. En unitats atòmiques $\widehat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z$. Per a un sistema de N partícules: $\hat{S}_z = \sum_i^N \hat{S}_z(i)$, $\hat{S}_x = \sum_i^N \hat{S}_x(i)$, etc. Comproveu que la funció de tres electrons $\psi = 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$ és pròpia de \widehat{S}^2 i \hat{S}_z amb valors propis $S = 1/2$, $M_S = 1/2$.

Solució:

Apliquem en primer lloc l'operador: $\hat{S}_z = \hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2) + \hat{S}_z(\sigma_3)$ sobre la funció ψ del problema:

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\psi &= [\hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2) + \hat{S}_z(\sigma_3)](2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \\ &= 2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)\alpha\alpha\beta - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\alpha\beta\alpha - \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\beta\alpha\alpha \\ &= \frac{1}{2}(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) = \frac{1}{2}\psi\end{aligned}$$

A partir d'aquest resultat podem dir que:

$$\hat{S}_z^2\psi = \hat{S}_z\hat{S}_z\psi = \hat{S}_z\frac{1}{2}\psi = \frac{1}{4}\psi$$

Calculem ara l'acció de $\hat{S}_-\hat{S}_+$ sobre ψ . Considerem en primer lloc l'acció de \hat{S}_+ :

$$\begin{aligned}\hat{S}_+\psi &= [\hat{S}_+(\sigma_1) + \hat{S}_+(\sigma_2) + \hat{S}_+(\sigma_3)](2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \\ &= (0 + 0 - \alpha\alpha\alpha + 0 - \alpha\alpha\alpha + 0 + 2\alpha\alpha\alpha + 0 + 0) \\ &= 0\end{aligned}$$

Aleshores $\hat{S}_- \hat{S}_+ \psi = 0$. Podem calcular ara l'acció de \widehat{S}^2 :

$$\begin{aligned}\widehat{S}^2 \psi &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z) \psi \\ &= 0 + \frac{1}{4} \psi + \frac{1}{2} \psi \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \psi\end{aligned}$$

5. Fent ús de l'operador de projecció $\hat{P}_k = \prod_{i \neq k} \frac{\widehat{S}^2 - \lambda_i}{\lambda_k - \lambda_i}$, on λ_j són els autovalors de \widehat{S}^2 , projecteu la funció de dos electrons $\alpha(1)\beta(2)$ sobre $S = 0$. Comproveu que la projecció és pròpia de \widehat{S}^2 i \hat{S}_z . Feu la projecció també sobre $S = 1$.

Solució:

L'operador d'espín implicat en la fórmula de l'operador de projecció és $\widehat{S}^2 = (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z)$. Estudiem en primer lloc l'acció de \hat{S}_z sobre $\alpha(1)\beta(2)$:

$$[\hat{S}_z(\sigma_1) + \hat{S}_z(\sigma_2)]\alpha(1)\beta(2) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)\alpha(1)\beta(2) = 0$$

És immediat que $\hat{S}_z^2 \alpha(1)\beta(2) = 0$. Calculem l'acció de l'operador $\hat{S}_- \hat{S}_+$:

$$\begin{aligned}[\hat{S}_- \hat{S}_+] \alpha(1)\beta(2) &= [\hat{S}_-(\sigma_1) + \hat{S}_-(\sigma_2)][\hat{S}_+(\sigma_1) + \hat{S}_+(\sigma_2)]\alpha(1)\beta(2) \\ &= [\hat{S}_-(\sigma_1) + \hat{S}_-(\sigma_2)](0 + \alpha(1)\alpha(2)) \\ &= \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\end{aligned}$$

Amb tot això:

$$\widehat{S}^2 \alpha(1)\beta(2) = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

Acudim ara a la fórmula de l'operador de projecció i, per substitució directa, tenim que:

$$\begin{aligned}\hat{P}(S=1) &= \frac{\widehat{S}^2}{2} \\ \hat{P}(S=0) &= -\frac{\widehat{S}^2 - 2}{2}\end{aligned}$$

aleshores tenim que:

$$\begin{aligned}\hat{P}(S=1)\alpha(1)\beta(2) &= \frac{1}{2}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \hat{P}(S=0)\alpha(1)\beta(2) &= \frac{1}{2}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\end{aligned}$$

Si incloem els factors de normalització, tenim finalment:

$$\begin{aligned}|S=1, M=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ |S=0, M=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\end{aligned}$$

6. Calculeu els termes de la configuració p^2 .

Solució: En el cas de la part orbital ($\ell = 1$) tenim el producte $1 \otimes 1 = 2 \oplus [1] \oplus 0$, on el claudàtor indica part antisimètrica. En la part d'espín anàlogament $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus [0]$. El principi de Pauli obliga a que la funció d'ona siga antisimètrica. Aleshores, $L = 2, 0$ es combinarà amb $S = 0$ i $L = 1$ amb $S = 1$. Amb la nomenclatura ^{2S+1}X , on $X = S, P, D \dots$ si $L = 0, 1, 2, \dots$ trobem els termes: $^1D, ^3P$ i 1S .

Comptem el nombre de microestats: $\Omega(^1D) = 1 \cdot 5 = 5$, $\Omega(^3P) = 3 \cdot 3 = 9$ i $\Omega(^1S) = 1 \cdot 1 = 1$. Total $5 + 9 + 1 = 15$ microestats. Si els calculem a partir de la fórmula $\Omega = \frac{(\text{forats} + \text{electrons})!}{\text{forats!} \text{electrons!}} = \frac{6!}{4!2!} = 15$, òbviament trobem el mateix resultat.

7. Calculeu els termes de la configuració p^2d^8 .

Solució: En aquest cas tenim dues subcapes obertes. La impossibilitat de tenir els quatre números quàntics iguals sols restringeix les ocupacions dins de cada subcapa. Calculem doncs els acoblaments separatament per subcapes i després acoblem les subcapes. Del problema anterior, els acoblaments corresponents a p^2 són ($S = 0, L = 0$), ($S = 0, L = 2$) i ($S = 1, L = 1$) amb un total de 15 microestats. Els acoblaments en el cas d^8 és idèntic al del cas d^2 , per motiu de l'anomenada simetria forat-electró. El nombre de microestats és $\frac{10!}{8!2!} = 45$. El nombre quàntic de moment angular dels orbitals d és $\ell = 2$. La configuració d^2 genera doncs un acoblament orbital $2 \otimes 2 = 4 \oplus [3] \oplus 2 \oplus [1] \oplus 0$. L'espín, $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus [0]$. La combinació antisimètrica de la part orbital i d'espín dona lloc a: ($S = 0, L = 4$), ($S = 1, L = 3$), ($S = 0, L = 2$), ($S = 1, L = 1$) i ($S = 0, L = 0$). Si comptem de nou els microestats de d^2 trobem un total de $9 + 3 \cdot 7 + 5 + 3 \cdot 3 + 1 = 45$. Per tant tenim $15 \cdot 45 = 675$ microestats en la configuració p^2d^8 .

Ara hem de procedir al acoblament de subcapes. Cal acoblar ($S = 0, L = 2$), ($S = 0, L = 0$) i ($S = 1, L = 1$) amb cada ($S = 0, L = 4$), ($S = 1, L = 3$), ($S = 0, L = 2$), ($S = 1, L = 1$) i ($S = 0, L = 0$):

($S = 0, L = 2$) amb ($S = 0, L = 4$):

espín: $0 \otimes 0 = 0$, orbital: $2 \otimes 4 = 6 \oplus 5 \oplus 4 \oplus 3 \oplus 2$, termes: $^1D, ^1F, ^1G, ^1H$ i 1I .

microestats: $5 + 7 + 9 + 11 + 13 = 45$.

($S = 0, L = 2$) amb ($S = 1, L = 3$):

espín: $0 \otimes 1 = 1$, orbital: $2 \otimes 3 = 5 \oplus 4 \oplus 3 \oplus 2 \oplus 1$, termes: $^3P, ^3D, ^3F, ^3G$ i 3H .

microestats: $3 \cdot (3 + 5 + 7 + 9 + 11) = 105$.

($S = 0, L = 2$) amb ($S = 0, L = 2$):

espín: $0 \otimes 0 = 0$, orbital: $2 \otimes 2 = 4 \oplus 3 \oplus 2 \oplus 1 \oplus 0$, termes: $^1S, ^1P, ^1D, ^1F$ i 1G

microestats: $1 + 3 + 5 + 7 + 9 = 25$.

($S = 0, L = 2$) amb ($S = 1, L = 1$):

espín: $0 \otimes 1 = 1$, orbital: $2 \otimes 1 = 3 \oplus 2 \oplus 1$, termes: $^3P, ^3D, ^3F$

microestats: $3 \cdot (3 + 5 + 7) = 45$.

$(S = 0, L = 2)$ amb $(S = 0, L = 0)$:
espín: $0 \otimes 0 = 0$, orbital: $2 \otimes 0 = 2$, termes: 1D
microestats: 5.

$(S = 0, L = 0)$ amb $(S = 0, L = 4)$:
espín: $0 \otimes 0 = 0$, orbital: $0 \otimes 4 = 4$, termes: 1G
microestats: 9.

$(S = 0, L = 0)$ amb $(S = 1, L = 3)$:
espín: $0 \otimes 1 = 1$ orbital: $0 \otimes 3 = 3$, termes: 3F
microestats: $3 \cdot 7 = 21$.

$(S = 0, L = 0)$ amb $(S = 0, L = 2)$:
espín: $0 \otimes 0 = 0$, orbital: $0 \otimes 2 = 2$, termes: 1D
microestats: 5.

$(S = 0, L = 0)$ amb $(S = 1, L = 1)$:
espín: $0 \otimes 1 = 1$, orbital: $0 \otimes 1 = 1$, termes: 3P
microestats: $3 \cdot 3 = 9$.

$(S = 0, L = 0)$ amb $(S = 0, L = 0)$:
espín: $0 \otimes 0 = 0$, orbital: $0 \otimes 0 = 0$, termes 1S
microestats: 1.

$(S = 1, L = 1)$ amb $(S = 0, L = 4)$:
espín: $1 \otimes 0 = 1$, orbital: $1 \otimes 4 = 5 \otimes 4 \otimes 3$, termes: ${}^3F, {}^3G$ i 3H
microestats: $3 \cdot (7 + 9 + 11) = 81$.

$(S = 1, L = 1)$ amb $(S = 1, L = 3)$:
espín: $1 \otimes 1 = 2 \oplus 1 \oplus 0$, orbital: $1 \otimes 3 = 4 \otimes 3 \otimes 2$, termes: ${}^{5,3,1}D, {}^{5,3,1}F$ i ${}^{5,3,1}G$
microestats: $9 \cdot (5 + 7 + 9) = 189$.

$(S = 1, L = 1)$ amb $(S = 0, L = 2)$:
espín: $1 \otimes 0 = 1$, orbital: $1 \otimes 2 = 3 \otimes 2 \otimes 1$, termes: ${}^3P, {}^3D$ i 3F
microestats: $3 \cdot (3 + 5 + 7) = 45$.

$(S = 1, L = 1)$ amb $(S = 1, L = 1)$:
espín: $1 \otimes 1 = 2 \oplus 1 \oplus 0$, orbital: $1 \otimes 1 = 2 \otimes 1 \otimes 0$, termes: ${}^{5,3,1}S, {}^{5,3,1}P$ i ${}^{5,3,1}D$
microestats: $9 \cdot (1 + 3 + 5) = 81$.

$(S = 1, L = 1)$ amb $(S = 0, L = 0)$:
espín: $1 \otimes 0 = 1$, orbital: $1 \otimes 0 = 1$, termes 3P
microestats: $3 \cdot 3 = 9$.

Suma de microestats: $45+105+25+45+5+9+21+5+9+1+81+189+45+81+9=675$.

Capítol 5

Molècules

1. Calculeu l'espectre π -electrònic teòric Hückel del radical al·lil, així com la contribució π al moment dipolar de l'estat fonamental i primer estat excitat. Dades: $d_{C-C} = 1.4 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-C-C} = 120^\circ$, $|e^-| = 4.8D/\text{\AA}$, $\beta = 2.4 \text{ eV}$.

Solució:

- L'aplicació del mètode Hückel condueix a les següents energies i orbitals moleculars:

$$E_1 = \sqrt{2}\beta \quad E_2 = 0 \quad E_3 = -\sqrt{2}\beta$$

$$\begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/\sqrt{2} \\ 1/2 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1/2 \\ -1/\sqrt{2} \\ 1/2 \end{bmatrix}$$

- Les configuracions i energies configuracionals (en unitats β) són:

$$\begin{aligned} \Psi_6 &= |\phi_2\phi_3^2\rangle & -2\sqrt{2} \\ \Psi_5 &= |\phi_2^2\phi_3\rangle & -\sqrt{2} \\ \Psi_4 &= |\phi_1\phi_3^2\rangle & -\sqrt{2} \\ \Psi_3 &= |\phi_1\phi_2\phi_3\rangle & 0 \\ \Psi_2 &= |\phi_1^2\phi_3\rangle & \sqrt{2} \\ \Psi_1 &= |\phi_1\phi_2^2\rangle & \sqrt{2} \\ \Psi_0 &= |\phi_1^2\phi_2\rangle & 2\sqrt{2} \end{aligned}$$

- Propietats de l'estat fonamental $\Psi_0 = |\phi_1^2\phi_2\rangle$ (anomenem B a l'àtom central):

$$q_A = q_B = q_C = 1$$

$$P_{AB} = P_{BC} = 0.71; P_{AC} = 0$$

$$\mu_x = \mu_y = \mu_z = 0$$

- Propietats de l'estat $\Psi_1 = |\phi_1\phi_2^2\rangle$

$$q_A = q_C = 1.25; q_B = 0.5$$

$$P_{AB} = P_{BC} = 0.35; P_{AC} = -0.75$$

$$\mu_x = \mu_z = 0; \mu_y = 1.68D$$

- Possibles transicions espectrals des de l'estat fonamental.

configuració	orbitals	Energia (β)	$\bar{\nu}$ (\AA)
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\phi_1 \rightarrow \phi_2$	$\sqrt{2}$	3653
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\phi_2 \rightarrow \phi_3$	$\sqrt{2}$	3653
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\phi_1 \rightarrow \phi_3$	$2\sqrt{2}$	1826
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\phi_1\phi_2 \rightarrow \phi_3^2$	$3\sqrt{2}$	1218
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$	$\phi_1^2 \rightarrow \phi_2\phi_3$	$3\sqrt{2}$	1218
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_6$	$\phi_1^2 \rightarrow \phi_3^2$	$4\sqrt{2}$	913

- Regles de selecció (estan prohibides aquelles transicions per a les quals el moment de transició val zero).

$$\mu_x(\phi_1 \rightarrow \phi_2) = \mu_x(\phi_2 \rightarrow \phi_3) = -4.1D$$

$$\mu_x(\phi_1 \rightarrow \phi_3) = 0$$

$$\mu_y(\phi_1 \rightarrow \phi_2) = \mu_y(\phi_2 \rightarrow \phi_3) = 0$$

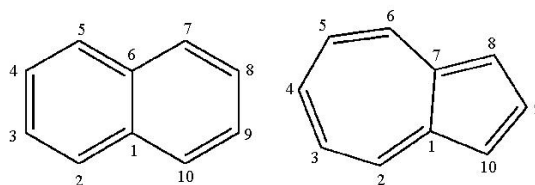
$$\mu_y(\phi_1 \rightarrow \phi_3) = -1.68D$$

$$\mu_z(\phi_i \rightarrow \phi_j) = 0 \quad \forall i, j$$

Hi haurà, aleshores, absorció a 3653 \AA amb polarització X (perquè $\mu_y = \mu_z = 0$), 1826 \AA amb polarització Y ($\mu_x = \mu_z = 0$) i a 913 \AA amb polarització Y ($\mu_x = \mu_z = 0$).

Amb ajuda d'un programa de llenguatge simbòlic (Mathematica o Maple) podreu diagonalitzar fàcilment matrius reals simètriques. Aleshores no us serà gens difícil la realització dels següents exercicis.

2. La protonació de compostos aromàtics produeix efectes sobre la seua transició fonamental. Mostreu que hi ha un efecte batocròmic (corriment al roig) si protonem naftalè. Mostreu que hi ha un efecte hipsocròmic (corriment al blau) si protonem azulè. Interpreteu aquests resultats amb l'ajut del mètode Hückel. Considereu la protonació en el carboni 10, que és la més reactiva enfront de substitucions electrofíliques (vegeu per exemple el problema següent).



Solució:

D'acord amb l'enunciat considerarem la protonació en el carboni 10. Calculem primer les energies dels orbitals HOMO i LUMO del naftalè. La matriu Hückel corresponent, \mathbf{H} , és tota zero excepte la diagonal, on presenta un valor α , i els elements $(\mathbf{H}_{i,j})$, on i i j són les etiquetes d'àtoms veïns (i.e., àtoms entre els quals hi ha enllaç), que presenta un valor β . Podem reescriure aquesta matriu en la forma $\mathbf{H} = \alpha \mathbf{I} + \beta m$, on \mathbf{I} és la matriu unitat i la matriu m és tota zero, excepte els elements $m_{i,j}$ entre àtoms veïns que valen la unitat.

$$m = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Troblem les energies orbitals igualant a zero el determinant de la matriu $\mathbf{X} = x \mathbf{I} + m$, on $x = (\alpha - E)/\beta$. L'ordre Mathematica `Solve[Det[\mathbf{X}] == 0, x]` ens proporciona directament les solucions per a la x , i per tant per a les energies orbitals $E = \alpha - x\beta$. En particular, les energies del HOMO i LUMO són respectivament¹ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.618034\beta$ i $\varepsilon_6 = \alpha - 0.618034\beta$. Per tant la transició HOMO \rightarrow LUMO té una energia $\Delta = -1.23607\beta = 1.23607|\beta|$ (recordem que la integral β és negativa).

La protonació del naftalè en la posició 10 comporta que dos electrons π desapareixen i es trenquen els enllaços $C_9 - C_{10}$ i $C_1 - C_{10}$, que vol dir que eliminem la darrera fila i darrera columna de la matriu \mathbf{X} anterior. Ara hi ha 8 electrons π i la nova matriu \mathbf{X} , que presenta dimensions (9 x 9), és doncs:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix}$$

Les energies del HOMO i LUMO resulten ser $\varepsilon_4 = \alpha + \beta$ i $\varepsilon_5 = \alpha$, respectivament. Per tant, la transició HOMO \rightarrow LUMO presenta una energia $\Delta = |\beta|$.

En resum, abans de protonar l'energia de transició és $1.23607|\beta|$ i després de la protonació disminueix fins $|\beta|$, cosa que s'anomena efecte batocròmic.

¹Utilitzem E per a referir-nos a energia en general i ε_i per a referir-nos a l'energia concreta de l'orbital ϕ_i .

Considerem ara l'azulè. Procedint de manera anàloga construïm primer la matriu \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix}$$

Amb l'ordre Mathematica $Solve[Det[\mathbf{X}] == 0, x]$ trobem les energies d'HOMO i LUMO: $\varepsilon_5 = \alpha + 0.47726\beta$ i $\varepsilon_6 = \alpha - 0.400392\beta$. La transició apareix doncs a $\Delta = 0.877652|\beta|$.

La protonació de l'azulè en la posició 10 comporta també que dos electrons π desapareixen i es trenquen els enllaços $C_9 - C_{10}$ i $C_1 - C_{10}$. La nova matriu \mathbf{X} és doncs,

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix}$$

Les energies d'HOMO i LUMO són ara $\varepsilon_4 = \alpha + 0.807171\beta$ i $\varepsilon_5 = \alpha - 0.337931\beta$. Per tant la transició HOMO \rightarrow LUMO té una energia $\Delta = 1.1451|\beta|$. En aquest cas, abans de protonar l'energia de transició és $0.877652|\beta|$ i després de la protonació creix fins $1.1451|\beta|$, cosa que s'anomena efecte hipsocròmic.

3. Quina posició del naftalè és més reactiva enfront de substitucions electrofíliques?

Solució:

Serà més reactiva la posició que comporte l'intermediat protonat més estable. Cal trobar, doncs, les energies dels dos possibles intermediats protonats.

L'ordre Mathematica $Eigensystem[m]$ ens proporciona els autovectors i autovalors d'una matriu numèrica m . Anàlogament, $Eigenvalues[m]$ i $Eigenvectors[m]$ ens proporcionen els autovectors i autovalors, respectivament. Si els resultats no són nombres enters o racionals, convé escriure $N[Eigensystem[m]]$, $N[Eigenvalues[m]]$ i

$N[\text{Eigenvectors}[m]]$ que ens proporcionen les solucions reals aproximades amb unes poques xifres decimals.

Com els valors α i β no els coneixem (de fet, volem trobar els autovalors en termes d'aquests paràmetres) tornem sobre l'equació $\mathbf{H}\mathbf{C} = E\mathbf{C}$ d'autovalors:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = [\alpha\mathbf{I} + \beta m]\mathbf{C} = E\mathbf{C} \rightarrow m\mathbf{C} = -\left(\frac{\alpha - E}{\beta}\right)\mathbf{I}\mathbf{C} = -x\mathbf{C}$$

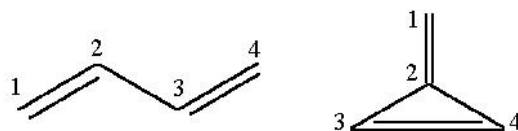
Com $\mathbf{H} = \alpha\mathbf{I} + \beta m$, els autovectors de \mathbf{H} i m són els mateixos, mentre que els autovectors estan relacionats ($E = \alpha - x\beta$). Aleshores, en lloc de calcular els autovectors i autovalors de \mathbf{H} calcularem els de m , que és una matriu que únicament té zeros i uns. Si tan sols estem interessats en autovalors podem també procedir alternativament, com en problemes anteriors, a construir la matriu \mathbf{X} i executar l'ordre $\text{Solve}[\text{Det}[\mathbf{X}] == 0, x]$.

Si efectuem la protonació en el carboni C_{10} tenim 8 electrons π i una matriu Hückel (9 x 9) que està explicitada en el problema 2. Les energies dels orbitals ocupats són $\varepsilon_1 = \alpha + 2.14896\beta$, $\varepsilon_2 = \alpha + 1.54336\beta$ i $\varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \alpha + \beta$ (doblement degenerat). L'energia total és doncs $E = 8\alpha + 11.3846\beta$.

Si efectuem la protonació en el carboni C_9 tenim una nova matriu Hückel (9 x 9), la construcció de la qual la deixem a càrrec del lector. Com tenim 8 electrons, les energies dels orbitals ocupats són ara: $\varepsilon_1 = \alpha + 2.22158\beta$, $\varepsilon_2 = \alpha + 1.41421\beta$, $\varepsilon_3 = \alpha + 1.23992\beta$ i $\varepsilon_4 = \alpha + 0.726062\beta$, i, per tant, l'energia total $E = 8\alpha + 11.2035\beta$.

El nostre estudi teòric ens indica que la protonació en el carboni 10 dóna lloc a l'intermediat més estable i per tant serà la posició més reactiva.

4. La transició fonamental del butadiè no es veu sensiblement afectada per la presència de dissolvents polars. Tanmateix, aquesta influència és molt notòria en el cas del metilè-ciclepropè. Interpreteu aquests resultats amb l'ajut del mètode Hückel. Calculeu el moment de transició i la polarització de la transició fonamental del metilè-ciclepropè.



Solució:

La transició fonamental és la HOMO-LUMO. Per tant els resultats experimentals ens suggereixen que, en el cas del butadiè, aquests dos estats presenten una distribució de càrrega similar, mentre que en el cas del metilè-ciclepropè la distribució ha de ser diferent. La càrrega que l'electró presenta en cada àtom A quan ocupa un determinat

orbital normalitzat ve donada pel quadrat del coeficient de l'orbital atòmic de l'àtom A en l'esmentat orbital. Calculem primer el cas del butadiè. La matriu Hückel és

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}; \quad m = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Els orbitals i energies associades són:

$$\mathbf{C}_1 = \begin{bmatrix} 0.3718 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3718 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_2 = \begin{bmatrix} 0.6015 \\ 0.3718 \\ -0.3718 \\ -0.6015 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_3 = \begin{bmatrix} 0.6015 \\ -0.3718 \\ -0.3718 \\ 0.6015 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_4 = \begin{bmatrix} 0.3718 \\ -0.6015 \\ 0.6015 \\ -0.3718 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_1 = \alpha + 1.618\beta \quad \epsilon_2 = \alpha + 0.618\beta \quad \epsilon_3 = \alpha - 0.618\beta \quad \epsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$$

El quadrat dels coeficients d'HOMO (\mathbf{C}_2) i LUMO (\mathbf{C}_3) és idèntica:

$$[0.361803 \quad 0.138197 \quad 0.138197 \quad 0.361803]$$

No és d'estranyar doncs que dissolvents polars i no polars interaccionen en la mateixa extensió amb els orbitals HOMO i LUMO, de manera que en variar de dissolvent alterem en la mateixa extensió l'energia d'HOMO i LUMO i la diferència d'energies, que correspon a l'energia de transició, no canvia.

En el cas del metilè-ciclepropè, la matriu Hückel és

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & \beta \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix}; \quad m = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Els orbitals i energies associades són:

$$\mathbf{C}_1 = \begin{bmatrix} 0.281845 \\ 0.611628 \\ 0.522721 \\ 0.522721 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_2 = \begin{bmatrix} -0.815225 \\ -0.253623 \\ 0.36816 \\ 0.36816 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_3 = \begin{bmatrix} 0. \\ 0. \\ -0.707107 \\ 0.707107 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}_4 = \begin{bmatrix} 0.505937 \\ -0.74939 \\ 0.302028 \\ 0.302028 \end{bmatrix}$$

$$\epsilon_1 = \alpha + 2.17009\beta \quad \epsilon_2 = \alpha + 0.311108\beta \quad \epsilon_3 = \alpha - \beta \quad \epsilon_4 = \alpha - 1.48119\beta$$

El quadrat dels coeficients de HOMO (\mathbf{C}_2) i LUMO (\mathbf{C}_3) és ara molt diferent:

$$HOMO : \begin{bmatrix} 0.664591 \\ 0.0643245 \\ 0.135542 \\ 0.135542 \end{bmatrix} \quad LUMO : \begin{bmatrix} 0.0 \\ 0.0 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{bmatrix}$$

En el cas de l'orbital HOMO l'àtom C_1 acumula quasi el 70% de la càrrega, cosa que fa preveure una forta interacció amb el dissolvent polar, mentre que en el cas de l'orbital LUMO la càrrega està més repartida i la interacció previsible amb un dissolvent polar és menor. Aleshores, el canvi de dissolvent afectarà la diferència d'energia HOMO-LUMO i per tant l'energia de la transició espectroscòpica.

5. La transició fonamental de l'azulè està acompanyada per transferència de càrrega des de l'anell de cinc carbonis fins a l'anell de set carbonis. Comproveu-ho. Calculeu el moment de transició i la polarització d'aquesta transició. Dades: Geometria de l'azulè (la taula ve donada en unitats a , on $a = 1.4 \text{ \AA}$ és la longitud de l'enllaç $C - C$):

C_n	x	y
C_1	0	-0.5
C_2	-0.783	-1.12
C_3	-1.758	-0.9
C_4	-2.192	0
C_5	-1.758	0.9
C_6	-0.783	1.12
C_7	0	0.5
C_8	0.951	0.81
C_9	1.539	0
C_{10}	0.951	-0.81

Solució:

Per a contestar la primera part del problema calculem els orbitals HOMO i LUMO. Procedim a construir la matriu m de l'azulè i trobar els seus autovectors. Aquesta matriu és tota zero, excepte els elements $m_{i,j}$ entre àtoms veïns que valen la unitat. Com l'azulè té 10 electrons π , l'orbital HOMO serà el cinquè més estable i el LUMO el sisè. D'acord amb la numeració que hi ha en la figura del problema 2, els coeficients dels orbitals HOMO i LUMO *normalitzats* resulten ser:

HOMO	LUMO
0.259079	0.290436
-0.160119	-0.469936
-0.335497	-0.102278
0.	0.510887
0.335497	-0.102278
0.160119	-0.469936
-0.259079	0.290436
-0.542846	0.0632111
0.	-0.315746
0.542846	0.0632111

Per estimar la quantitat de càrrega sobre l'heptàgon calculem la suma $S_1 = c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2$ i per estimar la quantitat de càrrega sobre el pentàgon calculem la suma $S_2 = c_8^2 + c_9^2 + c_{10}^2$. Aquestes sumes per al HOMO resulten ser $S_1 = 0.276393$ i $S_2 = 0.589363$, mentre que per al LUMO són $S_1 = 0.723607$ i $S_2 = 0.107687$. Així, en passar de l'HOMO al LUMO l'heptàgon passa de tenir una fracció de càrrega 0.276393 a una 0.723607, mentre que el pentàgon passa des de 0.589363 a 0.107687, cosa que

reflexa una transferència de càrrega des del pentàgon a l'heptàgon.²

El moment de transició HOMO-LUMO ($\phi_5 \rightarrow \phi_6$) el calculem segons

$$\mu_{56} = |e^-| \sum_A c_{5A}^* c_{6A} \vec{r}_A$$

Per calcular la polarització hem de calcular les components d'aquest vector:

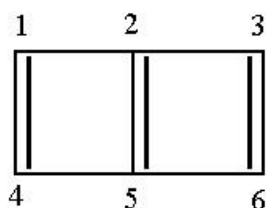
$$\begin{aligned} \mu_{56}^{(x)} &= |e^-| \sum_A c_{5A}^* c_{6A} x_A \\ \mu_{56}^{(y)} &= |e^-| \sum_A c_{5A}^* c_{6A} y_A \end{aligned}$$

on la suma s'estén a tots els àtoms A de la molècula i c_{5A} , c_{6A} són el coeficients dels orbitals HOMO i LUMO en l'àtom A .

Incorporant els coeficients i la geometria en aquestes fórmules trobem $\mu_{56}^{(x)} = 0$ i $\mu_{56}^{(y)} = -0.36 |e^-| a = -2.4 D$ per als moments de transició,³ cosa que indica polarització y .

La direcció de transferència de càrrega i el moment de transició trobats són perpendiculars. Aquest és sempre el cas si els orbitals que participen en la transició presenten diferent simetria respecte el plànol de simetria que conté la direcció de transferència de càrrega. Si els orbitals implicats presenten igual simetria respecte a aquest plànol, per una pura qüestió d'àlgebra, transferència de càrrega i moment de transició seran paral·lels.

6. Calculeu l'espectre teòric del 1,4 deshidrobenzè. La longitud d'enllaç $C - C$ és $a = 1.4 \text{ \AA}$, la càrrega de l'electró $|e^-| = 4.8D/\text{\AA}$ i el valor de la integral $\beta = 1.4 \text{ eV}$.



² $S_1 + S_2$ no suma el 100% de la càrrega perquè no hem sumat la càrrega situada en els àtoms C_1 i C_7 , àtoms que pertanyen simultàniament a heptàgon i pentàgon.

³El signe menys no té un significat especial, atès que la fase dels orbitals és arbitrària i un canvi de signe en un dels dos orbitals fa canviar la direcció de $\mu_{56}^{(y)}$. Per obtenir el moment en debyes, insertem la càrrega de l'electró en unitats debye per àngstrom: $|e^-| = 4.8D/\text{\AA}$.

Solució:

Construïm en primer lloc la matriu m de Hückel i la diagonalitzem. Els autovalors i autovectors normalitzats que obtenim són:

$$\varepsilon_1 = 2.41421 \quad \varepsilon_2 = 1. \quad \varepsilon_3 = 0.414214 \quad \varepsilon_4 = -0.414214 \quad \varepsilon_5 = -1. \quad \varepsilon_6 = -2.41421$$

$$\begin{bmatrix} 0.353553 \\ 0.5 \\ 0.353553 \\ 0.353553 \\ 0.5 \\ 0.353553 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -0.5 \\ 0. \\ -0.5 \\ 0.5 \\ 0. \\ 0.5 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -0.353553 \\ -0.5 \\ -0.353553 \\ 0.353553 \\ 0.5 \\ 0.353553 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0.353553 \\ -0.5 \\ 0.353553 \\ 0.353553 \\ -0.5 \\ 0.353553 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0. \\ -0.5 \\ -0.5 \\ 0. \\ 0.5 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -0.353553 \\ 0.5 \\ -0.353553 \\ 0.353553 \\ -0.5 \\ 0.353553 \end{bmatrix}$$

Les configuracions dels estats de menor energia i la corresponent energia són les següents:

$$\begin{aligned} \Psi_4 &= |\phi_1^2 \phi_2 \phi_3^2 \phi_5\rangle & 6\alpha + 5.65685\beta \\ \Psi_3 &= |\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3 \phi_5\rangle & 6\alpha + 6.24264\beta \\ \Psi_2 &= |\phi_1^2 \phi_2 \phi_3^2 \phi_4\rangle & 6\alpha + 6.24264\beta \\ \Psi_1 &= |\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3 \phi_4\rangle & 6\alpha + 6.82843\beta \\ \Psi_0 &= |\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2\rangle & 6\alpha + 7.65685\beta \end{aligned}$$

La zona menys energètica de l'espectre implica les transicions des de l'estat fonamental a aquestes configuracions de menor energia:

configuració	orbitals	Energia (β)	$\bar{\nu}$ (\AA)
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\phi_3 \rightarrow \phi_4$	0.8284	6239
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\phi_2 \rightarrow \phi_4$	1.4142	3653
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\phi_3 \rightarrow \phi_5$	1.4142	3653
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\phi_2 \rightarrow \phi_5$	2.000	2583

El càlcul de la probabilitat de transició i polarització d'aquesta implica el càlcul de:

$$\mu_{i,j}^{(z)} = |e^-| \sum_A c_{iA}^* c_{jA} z_A$$

on la suma s'estén a tots els àtoms A de la molècula, z representa la coordenada (x o y per ser la molècula plana i estar situada en el plànol XY) i c_{iA} , c_{jA} són el coeficients en l'àtom A dels orbitals de partida i arribada.

Per a definir les coordenades atòmiques assumim l'origen (0,0) sobre l'àtom 5 i, d'acord amb l'enunciat, que tots els enllaços tenen la mateixa longitud a :

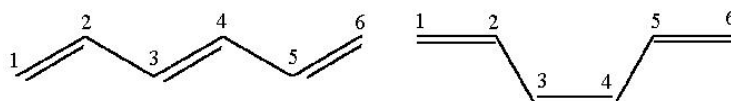
	x	y
C_1	-1	1
C_2	0	1
C_3	1	1
C_4	-1	0
C_5	0	0
C_6	1	0

Amb la geometria i els coeficients dels orbitals calculem els moments de transició. Per al càlcul de $\mu^{(x)}$ i $\mu^{(y)}$ en debye (D) tenim en compte que la càrrega de l'electró $|e^-| = 4.8D/\text{\AA}$, i que $a = 1.4 \text{\AA}$,

configuració	orbitals	$\mu^{(x)}$ (D)	$\mu^{(y)}$ (D)
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\phi_3 \rightarrow \phi_4$	0	0
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\phi_2 \rightarrow \phi_4$	4.76	0
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\phi_3 \rightarrow \phi_5$	4.76	0
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\phi_2 \rightarrow \phi_5$	0	-3.36

En resum, en la part baixa de l'espectre hi ha una primera transició molt intensa a 3653 Å polaritzada X i a 2583 Å un segon senyal menys intens polaritzat Y.

7. Compareu els espectres teòrics d'absorció del trans-trans-trans i del trans-cis-trans hexatriè.



Solució:

L'estructura π -electrònica de les dues molècules és idèntica. Aleshores presentaran idèntiques energies i orbitals. Allò que canvia és la geometria i, pot ser més important encara, la simetria.

Construïm la matriu m de Hückel i la diagonalitzem. Els autovalors i autovectors normalitzats que obtenim són:

$$\varepsilon_1 = 1.80194 \quad \varepsilon_2 = 1.24698 \quad \varepsilon_3 = 0.445042 \quad \varepsilon_4 = -0.445042 \quad \varepsilon_5 = -1.24698 \quad \varepsilon_6 = -1.80194$$

$$\begin{bmatrix} 0.23192 \\ 0.417907 \\ 0.521121 \\ 0.521121 \\ 0.417907 \\ 0.23192 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -0.417906 \\ -0.521121 \\ -0.231921 \\ 0.231921 \\ 0.521121 \\ 0.417906 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0.521121 \\ 0.231921 \\ -0.417907 \\ -0.417907 \\ 0.231921 \\ 0.521121 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -0.521121 \\ 0.231921 \\ 0.417907 \\ -0.417907 \\ -0.231921 \\ 0.521121 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0.417906 \\ -0.521121 \\ 0.231921 \\ 0.231921 \\ -0.521121 \\ 0.417906 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -0.23192 \\ 0.417907 \\ -0.521121 \\ 0.521121 \\ -0.417907 \\ 0.23192 \end{bmatrix}$$

Les configuracions dels estats de menor energia i la corresponent energia són les següents:

$$\begin{aligned} \Psi_4 &= |\phi_1^2 \phi_2 \phi_3^2 \phi_5\rangle & 6\alpha + 4.49396\beta \\ \Psi_3 &= |\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3 \phi_5\rangle & 6\alpha + 5.2959\beta \\ \Psi_2 &= |\phi_1^2 \phi_2 \phi_3^2 \phi_4\rangle & 6\alpha + 5.2959\beta \\ \Psi_1 &= |\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3 \phi_4\rangle & 6\alpha + 6.09783\beta \\ \Psi_0 &= |\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2\rangle & 6\alpha + 6.98792\beta \end{aligned}$$

La zona menys energètica de l'espectre implica les transicions des de l'estat fonamental a aquestes configuracions de menor energia:

configuració	orbitals	Energia (β)	$\bar{\nu}$ (\AA)
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\phi_3 \rightarrow \phi_4$	0.89	5804
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\phi_2 \rightarrow \phi_4$	1.692	3053
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\phi_3 \rightarrow \phi_5$	1.692	3053
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\phi_2 \rightarrow \phi_5$	2.494	2071

Per a definir les geometries assumim que tots els enllaços tenen la mateixa longitud a i que els angles són de 120° :

	TTT		TCT	
	x	y	x	y
C_1	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
C_2	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
C_3	$\sqrt{3}$	0	$\frac{3}{2}$	0
C_4	$\frac{3\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	0
C_5	$2\sqrt{3}$	0	3	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
C_6	$\frac{5\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	4	$\frac{\sqrt{3}}{2}$

Amb la geometria i els coeficients dels orbitals calculem els moments de transició. Per al càlcul de $\mu^{(x)}$ i $\mu^{(y)}$ en debye (D) tenim en compte que la càrrega de l'electró $|e^-| = 4.8D/\text{\AA}$, i que $a = 1.4 \text{\AA}$,

configuració	orbitals	TTT		TCT	
		$\mu^{(x)}$ (D)	$\mu^{(y)}$ (D)	$\mu^{(x)}$ (D)	$\mu^{(y)}$ (D)
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$	$\phi_3 \rightarrow \phi_4$	7.98	1.68	7.75	0
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$	$\phi_2 \rightarrow \phi_4$	0	0	0	1.13
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$	$\phi_3 \rightarrow \phi_5$	0	0	0	1.13
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$	$\phi_2 \rightarrow \phi_5$	0.65	1.68	1.41	0

8. Ordeneu per dificultat les substitucions electrofíliques de benzè i les diverses possibles substitucions de l'hexatriè.

Solució: La velocitat de reacció ve determinada per la diferència energètica entre l'estat de transició i el reactiu de partida, que estimarem aproximadament com la diferència entre l'intermedi de Wheland i el reactiu de partida. Aleshores construïm i diagonalitzem la matriu Hückel dels diversos compostos.

Benzè, 6 electrons, 3 orbitals ocupats, $E_{Ben} = 6\alpha + 8\beta$.

La protonació de del benzè dóna lloc a una cadena de 5 carbonis amb 4 electrons π i dos orbitals ocupats, $E_2 = 4\alpha + 5.4641\beta$, més un carboni amb dos electrons $E_3 = 2\alpha$.

Per tant, l'energia d'activació $E_a = E_2 + E_3 - E_{Ben} = -2.5359\beta$.

Hexatriè 6 electrons, 3 orbitals ocupats, $E_{Hex} = 6\alpha + 6.98792\beta$.

La protonació de l'hexatriè en el carboni C_6 dóna lloc a una cadena de 5 carbonis amb 4 electrons, $E_2 = 4\alpha + 5.4641\beta$, més un carboni amb dos electrons $E_3 = 2\alpha$. Per tant, l'energia d'activació $E_a = E_2 + E_3 - E_{Hex} = -1.52382\beta$.

La protonació de l'hexatriè en el carboni C_5 dóna lloc a una cadena de 4 carbonis amb 4 electrons $E_2 = 4\alpha + 4.47214\beta$, un carboni amb dos electrons $E_3 = 2\alpha$, més un catió no poblat. Per tant, l'energia d'activació $E_a = E_2 + E_3 - E_{Hex} = -2.51578\beta$.

La protonació de l'hexatriè en el carboni C_4 dóna lloc a una cadena de 3 carbonis amb 2 electrons $E_2 = 4\alpha + 2.82843\beta$, un carboni amb dos electrons $E_3 = 2\alpha$ més una cadena de 2 carbonis amb 2 electrons $E_4 = 2\alpha + 2\beta$. Per tant, l'energia d'activació $E_a = E_2 + E_3 + E_4 - E_{Hex} = -2.15949\beta$.

Cal recordar que la integral β és negativa, per tant, des de menys a més reactiu tenim:

Compost	E_a
Benzè	2.5359
hexatriè en C_5	2.51578
hexatriè en C_4	2.15949
hexatriè en C_6	1.52382

Capítol 6

Qüestions i problemes complementaris

En aquest capítol s'inclouen una sèrie de problemes complementaris, la majoria dels quals els he extret d'exàmens que he proposat en tercer curs de la Llicenciatura en Química de la Universitat Jaume I.

1. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)
 - (a) La funció d'estat és sempre una funció pròpia de l'Hamiltonià.
 - (b) Qualsevol combinació lineal de funcions pròpies de l'Hamiltonià és una funció pròpia de l'Hamiltonià.
 - (c) Si la funció d'estat no és pròpia de l'operador \hat{A} , aleshores, una mesura de la propietat A podria donar lloc a un resultat que no seria una de les vèlues pròpies d' \hat{A} .
 - (d) Si dos operadors no commuten, no poden tenir cap funció pròpia comuna.
 - (e) La funció d'estat de sistemes estacionaris no conté la variable temps.

Solució:

- (a) Fals. La funció d'ona d'estats no estacionaris no és pròpia de l'Hamiltonià.
- (b) Fals. Únicament és cert en el cas de combinació lineal de funcions pròpies *degenerades*. Pensem que si $\hat{H}\phi_1 = E_1\phi_1$, $\hat{H}\phi_2 = E_2\phi_2$ i $E_1 \neq E_2$, aleshores és impossible que $\hat{H}(a\phi_1 + b\phi_2) = (aE_1\phi_1 + bE_2\phi_2)$ siga proporcional a $(a\phi_1 + b\phi_2)$.

- (c) Fals. La mesura de la propietat A sempre dóna lloc a una entre les vèlues pròpies de l'operador \hat{A} . Si la mesura s'efectua sobre un sistema en un estat ϕ_i propi de l'operador \hat{A} i associat al valor propi a_i , sabem segur que el resultat serà a_i . Si, contràriament, el sistema es troba en un estat ψ no propi de l'operador \hat{A} , aleshores ja no podem predir quin, entre els autovalors de \hat{A} , serà el resultat. Però si que sabem que, atès que el conjunt de funcions pròpies de l'operador \hat{A} és *complet*, podem expressar ψ com una combinació lineal de les funcions pròpies de l'operador \hat{A} : $\psi = \sum_i c_i \phi_i$, on c_i són els coeficients de la mescla. Doncs bé, tot i no estar segurs de quin valor propi de l'operador \hat{A} trobarem, si que sabem almenys quina és la probabilitat que resulte un valor concret a_i . Aquesta és $|c_i|^2$.
- (d) Fals. Si dos operadors no commuten, no poden tenir cap *conjunt complet* de funcions pròpies comunes. Com a contraexemple podem mencionar que \hat{L}_x i \hat{L}_z no commuten, no obstant això, l'harmònic esfèric $Y_{00}(\theta, \phi)$ és propi dels dos operadors. En altres paraules, malgrat que \hat{L}_x i \hat{L}_z no commuten, si el mòdul del moment angular és zero, són zero totes les seues components, malgrat que els operadors associats no commuten.
- (e) Fals. La funció d'ona sempre és una funció de les coordenades i el temps $\Phi(x, t)$. En el cas d'estats estacionaris la funció és factoritzable $\Phi(x, t) = \phi(x) \cdot g(t)$. Però òbviament continua funció de les coordenades i el temps.

2. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)

- (a) Les funcions pròpies d'un operador hermític són sempre ortogonals.
- (b) El principi de Heisenberg impossibilita el coneixement exacte del moment lineal d'una partícula confinada a una caixa de longitud L .
- (c) El principi de Heisenberg impossibilita el coneixement exacte de la posició d'una partícula confinada a una caixa de longitud L .
- (d) Si dos operadors commuten, de segur que el coneixement simultani exacte de les magnituds físiques associades és possible en qualsevol sistema.

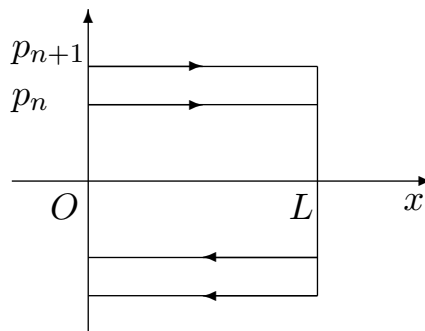
Solució:

- (a) Fals. Únicament podem assegurar que són ortogonals les funcions pròpies associades amb valors propis diferents. Si un autovalor presenta una degeneració n sempre *podrem triar* n funcions pròpies ortogonals associades amb aquest autovalor (com també, alternativament, podem triar n funcions pròpies no ortogonals).
- (b) Cert. Sense fer cap mesura de la posició sabem que la màxima imprecisió en la coordenada és la pròpia longitud L de la caixa (la partícula està dins la caixa, no sabem en quin lloc). Si el moment és conegut exactament, aleshores $\Delta p = 0$. Per tant, $\Delta p \Delta x = 0 \cdot L = 0$, en contra del principi de Heisenberg.

- (c) Fals. La màxima imprecisió en el moment és $\Delta p = \infty$. Si determinem la posició exactament tindrem que $\Delta x = 0$, per tant, $\Delta p \Delta x = \infty \cdot 0$ que per ser una quantitat indeterminada pot donar compliment al principi de Heisenberg.
- (d) Fals. L'enunciat oblida les condicions de contorn. Per exemple, malgrat que \hat{p} i \hat{T} commuten, no podem conèixer simultàniament l'energia cinètica i el moment lineal de la partícula en una caixa (sabem el mòdul de p però no la seua direcció).
3. (juny 98) L'equació que determina l'energia d'un oscil·lador harmònic monodimensional en l'espai de fases (p, q) , $E(p, q) = \frac{p^2}{2m} + 2\pi^2 m \nu^2 q^2$, té la forma d'una el·lipse. La regla de quantificació de Sommerfeld-Wilson determina que l'àrea $A = (\oint p dx)_{n+1} - (\oint p dx)_n$ entre dues el·lipses consecutives val, precisament, la constant de Planck h . Sabeu que la fórmula de l'energia dels estats estacionaris de l'oscil·lador harmònic és $E = h\nu(n + \frac{1}{2})$, $n=0,1,2,3,\dots$, mentre que la de la partícula a una caixa és $E = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$, $n=1,2,3,\dots$. En un cas E és quadràtica respecte n (partícula confinada) mentre que en l'altre cas és lineal (oscil·lador).

Demostreu que, malgrat aquestes diferències, l'àrea que hi ha entre dues trajectòries permeses consecutives a l'espai de fases de la partícula a una caixa també val h . Demostreu que això mateix també és cert per al problema de la partícula a un anell (rotor) ($E = \frac{\hbar^2}{2I}m^2$, $m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$).

Solució: La figura mostra dues trajectòries permeses consecutives a l'espai de fases



de la partícula a una caixa. L'àrea que hi ha entre dues és el doble que el rectangle que va des de p_n a p_{n+1} en alçada i de zero a L en amplada. Aquest rectangle té un àrea $A_s = (|p_{n+1}| - |p_n|)L$. Per a determinar p_n i p_{n+1} escrivim l'energia de la partícula en la caixa:

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad \rightarrow \quad |p_n| = \sqrt{2mE} = \frac{hn}{2L}$$

Per tant, l'àrea $A = 2A_s$ que hi ha entre dues trajectòries permeses consecutives és:

$$A = 2 \left(\frac{h(n+1)}{2L} - \frac{hn}{2L} \right) L = h$$

En el cas del rotor $\oint p dx = \oint p r d\theta = \oint L d\theta = 2\pi L$. Per tant l'àrea A que hi ha entre dues trajectòries permetides consecutives serà

$$A = 2\pi L_{n+1} - 2\pi L_n$$

Però $E_m = \frac{L_m^2}{2I} = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$, per tant, $L_m = m\hbar$ i l'àrea A resulta

$$A = 2\pi(L_{n+1} - L_n) = 2\pi[(n+1)\hbar - n\hbar] = 2\pi\hbar = h.$$

4. Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson, $\oint p dx = nh$, i justifiqueu el postulat de Bohr de quantificació del moment angular.

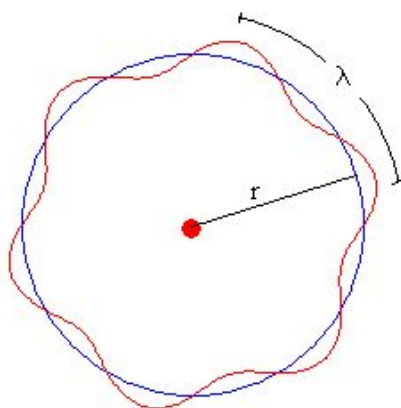
Solució:

Les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson indiquen que $\oint p dx = nh$. En el cas d'una partícula que efectua un moviment circular al voltant de l'origen de coordenades tenim que $\oint p dx = \oint p r d\theta = \oint L d\theta = 2\pi L$. Per tant, $2\pi L = nh$, és a dir $L = n\hbar$, que és el postulat de Bohr.

5. Deduïu el postulat de Bohr $L_z = n\hbar$ a partir de la relació de De Broglie

Solució:

La longitud a de l'òrbita d'una partícula que efectua un moviment circular de radi r ($a = 2\pi r$) ha de ser un múltiple enter de la longitud d'ona λ de la seua ona associada. D'altra forma es produeixen interferències destructives i desapareix l'ona, i per tant la partícula (és a dir, es tracta d'una òrbita prohibida).



Tenim doncs que $n\lambda = a$. Des de la relació de De Broglie, $p = \frac{h}{\lambda}$, trobem el postulat de Bohr:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{a} n = \frac{h}{2\pi r} n \quad \rightarrow \quad p r = L = \frac{h}{2\pi} n = n\hbar$$

6. Un fotó de longitud d'ona $\lambda=250$ nm és absorbit per una molècula en repòs que presenta una massa de 10^{-24} Kg. Calculeu la velocitat de la molècula després de l'absorció del fotó.

Solució:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.6 \cdot 10^{-34}}{250 \cdot 10^{-9}} = 2.64 \cdot 10^{-27} \text{ Kg m/s} = 10^{-24} \cdot v \rightarrow v = 2.64 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

7. Les primeres línies de la sèrie de Balmer de l'espectre de l'hidrogen són 656.46, 486.27, 434.17, 410.29 nm. Trobeu l'energia d'ionització de l'hidrogen.

Ajuda: La sèrie de Balmer és la segona (és a dir, transicions des de $n = 2$).

Dades: $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J s; $c = 2.998 \cdot 10^8$ m/s; $1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m.

Solució:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \rightarrow R_H = \frac{hc}{\lambda \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)}$$

Per a les diferents parelles (n, λ) , (3, 656.46), (4, 486.27), (5, 434.17) i (6, 410.29) trobem un valor R_H molt semblant. La mitjana d'aquests valors és $R_H = 1.097 \cdot 10^7 hc$.

L'energia d'ionització és la transició des de $n = 1$ fins $n \rightarrow \infty$:

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = R_H = 1.097 \cdot 10^7 hc = 2.179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

8. (Problema d'aprofundiment: aquest no ha aparegut en cap examen!) Considereu el problema de la partícula a una caixa monodimensional de longitud unitat i potencial zero. Calculeu l'autovalor exacte d'energia corresponent a l'estat fonamental de l'esmentat problema. Calculeu l'autovalor del quadrat de l'operador Hamiltonià. Considereu ara la funció aproximada no normalitzada $\Psi_0 = x(1-x)$ corresponent a l'estat fonamental. Calculeu el valor mitjà de l'operador Hamiltonià i del seu quadrat. Compareu aquests resultats amb els anteriors.

En lloc de calcular les integrals com ho heu fet adés, expandiu primer la funció $\Psi_0 = x(1-x)$ en la base completa de funcions normalitzades $\phi_n(x) = \sqrt{2} \sin(n\pi x)$ i calculeu les integrals $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle$. A partir d'aquestes i dels coeficients de l'expansió de la funció $\Psi_0 = x(1-x)$ en aquesta base, calculeu el valor mitjà de l'operador Hamiltonià i del seu quadrat. Tot seguit, tenint en compte que $\hat{\mathcal{H}}$ és hermític i que les funcions que treballem són reals, considereu que: $\langle \psi | \hat{\mathcal{H}}^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \langle \psi \hat{\mathcal{H}} | \hat{\mathcal{H}} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \xi \rangle = \langle \xi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \langle \hat{\mathcal{H}} \psi | \hat{\mathcal{H}} \psi \rangle$. Aleshores, amb la funció

normalitzada $\Psi_0 = Nx(1-x)$, calculeu el valor mitjà del quadrat de l'operador Hamiltonià utilitzant l'expressió: $\langle \hat{\mathcal{H}}\Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}\Psi_0 \rangle$. Us sorprenen els resultats? En cas afirmatiu, contesteu les següents preguntes: Què és un operador hermític? És correcte definir un operador per la seua fórmula, independentment del seu rang i domini? Què són les condicions de contorn?

Si encara no ho teniu clar, considereu l'operador energia cinètica en una dimensió $\hat{T} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}$. Considereu l'espai vectorial de polinomis de la forma $Q_{n+2}(x) = x(1-x)P_n(x)$, on $P_n(x)$ és un polinomi de grau n . Comproveu l'hermiticitat de \hat{T} i de $\widehat{T^2}$. Considereu després l'espai expandit per les funcions circulars $\{\sin(n\pi x)\}$ amb $n \leq 10$. Comproveu l'hermiticitat de \hat{T} i de $\widehat{T^2}$.

Ara segurament ja estareu en disposició de contestar correctament la pregunta següent: $\hat{T} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}$ representa sempre la magnitud física energia cinètica?

Solució: Treballarem en unitats atòmiques ($\hbar = 1$, $m_e = 1$). D'acord amb l'enunciat assumim que $L = 1$. Aleshores, l'autovalor exacte de l'estat fonamental de la partícula confinada en una caixa és $E_0 = \frac{\pi^2}{2}$. L'autovalor del quadrat de l'operador Hamiltonià és igual al quadrat de l'autovalor de l'Hamiltonià: $\frac{\pi^4}{4}$.

Considerem ara la funció aproximada $\Psi_0 = Nx(1-x)$. Calculem la constant de normalització: $N^2 \int_0^1 [x(1-x)]^2 dx = 1$. Des d'aquesta integral immediata trobem $N = \sqrt{30}$. Calculem ara $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$, $\langle \hat{\mathcal{H}}^2 \rangle$, on $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}$:

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle = 30 \int_0^1 x(1-x) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \right] x(1-x) dx = 5$$

El valor trobat, $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = 5$ és proper al valor exacte $E_0 = \frac{\pi^2}{2} = 4.9348$.

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}^2 | \Psi_0 \rangle = 30 \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{1}{4} \frac{d^4}{dx^4} \right] x(1-x) dx = 0$$

Comparem aquest resultat, $\langle \hat{\mathcal{H}}^2 \rangle = 0$, amb $E_0^2 = \frac{\pi^4}{4} = 24.3523$. La compració és, a primera vista, sorprenent.

Seguint les indicacions de l'enunciat, escriurem ara $\Psi_0 = \sqrt{30}x(1-x)$ en termes de la base completa de funcions de la caixa $\sqrt{2}\sin(n\pi x)$.

$$\Psi_0 = \sum_0^{\infty} c_n \sqrt{2} \sin(n\pi x)$$

L'ortonormalitat de la base $\{\sqrt{2} \sin(n\pi x)\}$ ens permet calcular els coeficients de la suma:

$$c_n = \langle \sqrt{2} \sin(n\pi x) | \Psi_0 \rangle = \sqrt{30} \sqrt{2} \int_0^1 \sin(n\pi x) x(1-x) dx$$

Per calcular la integral acudim al Mathematica (o integrem per parts dues vegades a mà) i obtenim que:

$$c_n = \frac{\sqrt{30}}{\sqrt{2}} \left[\frac{4}{n^3 \pi^3} - \frac{4 \cos(n\pi) + 2n\pi \sin(n\pi)}{n^3 \pi^3} \right]$$

És immediat comprovar que aquesta expressió es fa zero si n és parell i es converteix en $\frac{8\sqrt{15}}{n^3 \pi^3}$ si n és senar. Aleshores escrivim:

$$\Psi_0 = \sum_{n=1, n \text{ senar}}^{\infty} \frac{8\sqrt{30}}{n^3 \pi^3} \sin(n\pi x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3 \pi^3} \sin[(2n+1)\pi x]$$

Seguint les indicacions de l'enunciat ara tornem a calcular $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$ i $\langle \hat{\mathcal{H}}^2 \rangle$. Abans però calcularem l'acció de $\hat{\mathcal{H}}$ i $\hat{\mathcal{H}}^2$ sobre l'expansió anterior:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}\Psi_0 &= \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \right] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3 \pi^3} \sin[(2n+1)\pi x] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3 \pi^3} \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{2} \sin[(2n+1)\pi x] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^2\Psi_0 &= \left[\frac{1}{4} \frac{d^4}{dx^4} \right] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3 \pi^3} \sin[(2n+1)\pi x] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3 \pi^3} \frac{(2n+1)^4 \pi^4}{4} \sin[(2n+1)\pi x] \end{aligned}$$

L'ortonormalitat de la base $\{\sqrt{2} \sin(n\pi x)\}$ simplificarà molt el càlcul de $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$ i $\langle \hat{\mathcal{H}}^2 \rangle$. En efecte,

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle &= \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3\pi^3} \frac{8\sqrt{30}}{(2m+1)^3\pi^3} \frac{(2n+1)^2\pi^2}{2} \times \\
&\quad \times \int_0^1 \sin[(2n+1)\pi x] \sin[(2m+1)\pi x] dx \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3\pi^3} \right]^2 \frac{(2n+1)^2\pi^2}{2} \frac{1}{2} \\
&= 5
\end{aligned}$$

La suma infinita del darrer pas l'hem calculada amb Mathematica. Com era d'esperar, el valor obtingut és idèntic al que havíem obtingut integrant directament Ψ_0 sense expandir-la prèviament. Calculem ara el quadrat:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\mathcal{H}}^2 \rangle &= \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3\pi^3} \frac{8\sqrt{30}}{(2m+1)^3\pi^3} \frac{(2n+1)^4\pi^4}{4} \times \\
&\quad \times \int_0^1 \sin[(2n+1)\pi x] \sin[(2m+1)\pi x] dx \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{8\sqrt{30}}{(2n+1)^3\pi^3} \right]^2 \frac{(2n+1)^4\pi^4}{4} \frac{1}{2} \\
&= 30
\end{aligned}$$

En aquest cas trobem un resultat, $\langle \hat{\mathcal{H}}^2 \rangle = 30$, que contrasta amb el valor nul trobat abans, quan la integral havia sigut calculada sense expandir prèviament Ψ_0 en la base *completa* de funcions sinusoidals. Però, tot i tenir present que, en general, el quadrat de la mitjana i la mitjana dels quadrats no coincideix, el fet que $\langle \hat{\mathcal{H}}^2 \rangle = 30$ no siga radicalment diferent del quadrat de $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = 5$ fa pensar que pot ser aquest segon valor i no el primer està ben calculat. Si repassem els càlculs però trobem que tots dos han estat ben calculats. Aleshores, on està el motiu que fa que dos valors que haurien de ser iguals siguin diferents?

L'enunciat del problema de nou ens dóna la clau, en fer-nos estudiar l'hermiticitat dels operadors. Aprofitant l'hermiticitat de l'operador $\hat{\mathcal{H}}$, podríem intentar calcular $\langle \hat{\mathcal{H}}^2 \rangle$ de dues maneres: $\int \Psi_0^* \hat{\mathcal{H}}^2 \Psi_0 dx$ i també $\int [\hat{\mathcal{H}}\Psi_0]^* \hat{\mathcal{H}}\Psi_0 dx$. Si fem el càlcul de la primera forma, com la quarta derivada d'un polinomi de grau dos és zero tenim que:

$$\int \Psi_0^* \hat{\mathcal{H}}^2 \Psi_0 dx = \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{1}{4} \frac{d^4 x(1-x)}{dx^4} \right] dx = 0$$

Però si calculem de la segon manera, com $-\frac{1}{2} \frac{d^2 x(1-x)}{dx^2} = 1$ trobem que

$$\int [\hat{\mathcal{H}}\Psi_0]^* \hat{\mathcal{H}}\Psi_0 dx = \int_0^1 \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2 x(1-x)}{dx^2} \right]^2 dx = 1$$

Aquesta contradicció de resultats no apareix si en lloc d'utilitzar polinomis de grau 2, usem funcions tipus $\sin kx$, com és immediat de comprovar i es deixa com exercici al lector.

Aleshores concloem que $\hat{\mathcal{H}}^2$, definit sobre un espai de polinomis de grau dos, no és hermític, mentre que sí que ho és si es defineix sobre l'espai de funcions tipus $\sin kx$. I això té importants implicacions físiques: si un operador no és hermític no pot representar una magnitud física. Per això, quan calculem $\hat{\mathcal{H}}^2$ sobre polinomis de grau dos, el resultat que obtenim, matemàticament impecable, no representa el quadrat de l'energia, mentre que quan es calcula sobre una expansió de funcions $\sin kx$, el resultat, igualment impecable matemàticament, sí que representa el quadrat d'aquesta energia. No hi ha contradicció en els resultats obtinguts, simplement que la determinació del quadrat de l'energia que hem fet integrant directament és incorrecta.

A manera de conclusió, direm que cal comprovar l'hermiticitat dels operadors abans de treballar amb ells sobre un determinat espai lineal de funcions. La definició d'un operador no es limita únicament a la fórmula, també inclou el domini de les funcions sobre les quals actua i les condicions de contorn d'aquestes funcions.

Es deixa com exercici per al lector que comprovi l'hermiticitat/falta d'hermiticitat de $\hat{\mathcal{H}}$ i de $\hat{\mathcal{H}}^2$ en l'espai vectorial de polinomis de la forma $Q_{n+2}(x) = x(1-x)P_n(x)$, on $P_n(x)$ és un polinomi de grau n .

9. Demostreu, a partir de l'equació de Schrödinger, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi$, l'anomenada equació quàntica de moviment:

$$\frac{d}{dt} \langle \Phi_1 | \hat{O} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | [\hat{O}, \hat{\mathcal{H}}] | \Phi_2 \rangle$$

Solució:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Phi_1 | \hat{O} | \Phi_2 \rangle &= \langle \frac{\partial \Phi_1}{\partial t} | \hat{O} | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_1 | \hat{O} | \frac{\partial \Phi_2}{\partial t} \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | \hat{\mathcal{H}} \hat{O} | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | \hat{O} \hat{\mathcal{H}} | \Phi_2 \rangle \\ &= \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | [\hat{O}, \hat{\mathcal{H}}] | \Phi_2 \rangle \end{aligned}$$

10. Demostreu que si l'energia potencial V és real i $\Psi(x, t)$ és una funció d'estat, i.e., $\Psi(x, t)$ dona compliment l'equació de Schrödinger dependent del temps, aleshores la funció $\Psi(x, -t)^*$ és també solució de l'esmentada equació (aquesta simetria s'anomena invariància sota la inversió temporal). Demostreu també que, per al cas d'estats estacionaris, la invariància sota la inversió temporal implica que si V és real i $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x, t) = E\Psi(x, t)$ aleshores també $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x, t)^* = E\Psi(x, t)^*$. Finalment, demostreu que les

funcions pròpies no degenerades de $\hat{\mathcal{H}}$ són reals si V és real.

Solució: Si $V(x)$ és real, el complex conjugat de l'equació d'estat,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t)$$

és

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, t)^* + V(x) \Psi(x, t)^*$$

equació que *no* és l'equació d'estat (hi ha un signe negatiu en el terme de la derivada temporal). Si en lloc de $\Psi(x, t)^*$ introduïm $\Psi(x, -t)^*$, com

$$\frac{\partial \Psi(x, -t)^*}{\partial t} = -\frac{\partial \Psi(x, t)^*}{\partial t}$$

trobem que

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, -t)^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, -t)^* + V(x) \Psi(x, -t)^*$$

Per tant concloem que $\Psi(x, -t)^*$ és funció d'estat.

En el cas de l'equació d'autovalors, com no hi ha cap operador complex, el complex conjugat de

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) = E \Psi(x, t)$$

és directament:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, t)^* + V(x) \Psi(x, t)^* = E \Psi(x, t)^*$$

Finalment, com $\Psi(x, t)$ i $\Psi(x, t)^*$ són degenerades i linealment independents, cal que $\Psi(x, t)$ siga real, i per tant igual a $\Psi(x, t)^*$, perquè siga una funció pròpia no degenerada.

11. La inversa d'un operador \hat{A} és aquell operador \hat{A}^{-1} que té la propietat que $\hat{A}^{-1} \hat{A} f(x) = f(x)$. Així, la inversa de l'operador posició x és $1/x$, atès que $\frac{1}{x} x f(x) = f(x)$. Anàlogament, la inversa de l'operador moment $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ serà $\hat{p}^{-1} = \frac{i}{\hbar} \int dx$. En efecte,

$$\hat{p}^{-1} \hat{p} f(x) = \hat{p}^{-1} (-i\hbar) \frac{df(x)}{dx} = \frac{i}{\hbar} (-i\hbar) \int \frac{df(x)}{dx} dx = \int df(x) = f(x)$$

El valor mitjà d'un operador i l'invers del de la seua inversa poden ser completament diferents.

- (a) Comproveu, en el cas de l'estat fonamental de la partícula en una caixa de longitud $L = 1$, que $\langle \frac{1}{x} \rangle \neq \langle x \rangle^{-1}$. Nota: Tot i que $\langle \frac{1}{x} \rangle$ en el cas de l'estat fonamental de la caixa té solució analítica, aquesta no és gens trivial de determinar. Calculeu doncs aquesta integral numèricament.
- (b) Si una funció és pròpia del moment \hat{p} , hauria també de ser pròpia de \hat{p}^{-1} , atès que si coneixem exactament p coneixem exactament $1/p$. Considereu la funció e^{ikx} pròpia del moment \hat{p} . Mostreu que també és pròpia de \hat{p}^{-1} i que els autovalors són inversos l'un de l'altre.
- (c) Havíem dit que el valor mitjà d'un operador i l'invers del de la seua inversa poden ser completament diferents. Calculeu, en el cas de l'estat fonamental de la partícula en una caixa de longitud $L = 1$, $\langle \hat{p} \rangle^{-1}$ i $\langle \hat{p}^{-1} \rangle$ i compareu resultats. Raoneu i justifiqueu el valor $\langle \hat{p}^{-1} \rangle$ que trobeu.

Solució:

(a) Tenim que: $\langle x \rangle = 2 \int_0^1 x \sin^2(\pi x) dx = \frac{1}{2}$. Per tant, $\langle x \rangle^{-1} = 2$.

Per una altra banda, $\langle \frac{1}{x} \rangle = 2 \int_0^1 \frac{1}{x} \sin^2(\pi x) dx = 2.43765$.

Com veiem, no coincideix amb el valor 2 obtingut abans.

(b) Per una banda calculem $\hat{p}e^{ikx} = (-i\hbar)\frac{d}{dx}e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$.

Per altra $\hat{p}^{-1}e^{ikx} = \frac{i}{\hbar} \int e^{ikx} dx = \frac{i}{\hbar} \frac{1}{ik} e^{ikx} = \frac{1}{\hbar k} e^{ikx}$

Comprovem doncs que els autovalors són inversos l'un de l'altre.

(c) Calculem ara

$$\langle \hat{p} \rangle = (-i\hbar)2 \int_0^1 \sin(\pi x) \frac{d \sin(\pi x)}{dx} dx = -i\pi\hbar \int_0^1 \sin(2\pi x) dx = 0$$

La seua inversa és infinita. Calculem però

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}^{-1} \rangle &= \frac{i}{\hbar} 2 \int_0^1 \sin(\pi x) \int \sin(\pi x') dx' dx \\ &= \frac{i}{\hbar} 2 \int_0^1 \sin(\pi x) \frac{-1}{\pi} \cos(\pi x) dx \\ &= \frac{-i}{\hbar \pi} \int_0^1 \sin(2\pi x) dx = 0 \end{aligned}$$

Observem en aquest cas una discrepància supina entre $\langle \hat{p} \rangle^{-1}$ i $\langle \hat{p}^{-1} \rangle$. Raonem tot seguit que els dos valors obtinguts són aquells que cal esperar. En el cas del moment, la mitjana ha de ser zero perquè la partícula rebota de paret a paret a velocitat constant (i per tant a moment constant). Com la meitat del temps va cap a la dreta (moment positiu) i la meitat cap a l'esquerra (moment negatiu), la mitjana cal que siga zero. Però és que aquest mateix raonament aplica a la inversa del moment. En efecte, la partícula rebota de paret a paret a moment constant i per tant també és constant la inversa d'aquest moment, i, de la mateixa manera, com la meitat del temps la partícula va cap a la dreta (inversa de moment positiva) i la meitat del temps cap a l'esquerra (inversa de moment negativa), la mitjana cal que siga també zero.

12. Demostreu que $m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \langle \hat{p} \rangle$. Amb aquesta finalitat demostreu abans que:

$$(a) \quad \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, x] \rangle$$

$$(b) \quad [\hat{\mathcal{H}}, x] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}$$

Solució: Tenim present l'equació de Schrödinger, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi$, que ens permet substituir derivades temporals de les funcions per l'acció de l'Hamiltonià sobre aquestes.

(a) Abordem el càlcul de $\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \Phi | x | \Phi \rangle$, tenint present que l'operador x no inclou la variable t i que per tant $\frac{\partial x}{\partial t} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Phi | x | \Phi \rangle &= \langle \frac{\partial \Phi}{\partial t} | x | \Phi \rangle + \langle \Phi | \frac{\partial x}{\partial t} | \Phi \rangle + \langle \Phi | x | \frac{\partial \Phi}{\partial t} \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}}x | \Phi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Phi | x\hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Phi | [\hat{\mathcal{H}}, x] | \Phi \rangle \end{aligned}$$

(b) Escrivim $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}$:

$$[\hat{\mathcal{H}}, x] = [\hat{T} + \hat{V}(x), x] = [\hat{T}, x] + [\hat{V}(x), x] = [\hat{T}, x]$$

perquè l'operador d'energia potencial $\hat{V}(x)$ és únicament funció de les coordenades i per tant commuta amb x . Calculem doncs

$$\begin{aligned} [\hat{T}, x] F(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2}, x \right] F(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 x F(x)}{dx^2} - x \frac{d^2 F(x)}{dx^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{m} \frac{dF(x)}{dx} = -\frac{i\hbar}{m} (-i\hbar) \frac{d}{dx} F(x) \end{aligned}$$

Per tant, $[\hat{T}, x] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}$ i aleshores també $[\hat{\mathcal{H}}, x] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}$.

A partir d'aquests dos resultats, ja resulta immediat que:

$$m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = m \frac{i}{\hbar} \langle \Phi | [\hat{\mathcal{H}}, x] | \Phi \rangle = \frac{m i}{\hbar} \frac{(-i\hbar)}{m} \langle \Phi | \hat{p} | \Phi \rangle = \langle \hat{p} \rangle$$

13. Demostreu que $[\hat{p}, \hat{V}(x)] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$; $[\hat{p}, \hat{T}] = 0$

Solució:

La segona igualtat, $[\hat{p}, \hat{T}] = 0$, és immediata perquè, excepte constants multiplicatives, \hat{p} és una primera derivació i \hat{T} és una segona. Independent de l'ordre, l'aplicació consecutiva dels dos operadors és la mateixa tercera derivació. Calculem ara $[\hat{p}, \hat{V}(x)]F(x)$:

$$[\hat{p}, \hat{V}(x)] F(x) = (-i\hbar) \left\{ \frac{d(V(x)F(x))}{dx} - V(x) \frac{dF(x)}{dx} \right\} = (-i\hbar) F(x) \frac{dV(x)}{dx}$$

Per tant, $[\hat{p}, \hat{V}(x)] = (-i\hbar) \frac{dV(x)}{dx}$

14. L'operador $e^{\hat{A}}$ té significat d'expansió en sèrie Taylor: $e^{\hat{A}} = \sum_n \frac{1}{n!} \hat{A}^n$. Mostreu que si $\hat{A}|a\rangle = \lambda_a|a\rangle$, aleshores $|a\rangle$ és també autofunció de l'operador $e^{\hat{A}}$. Determineu-ne l'autovalor.

Solució:

$$e^{\hat{A}}|a\rangle = \sum_n \frac{1}{n!} \hat{A}^n |a\rangle = \sum_n \frac{1}{n!} \lambda_a^n |a\rangle = e^{\lambda_a} |a\rangle$$

L'autovalor és doncs e^{λ_a} .

15. Imagineu la funció $f(x) = 3 \cos x + 4$. Aquesta funció pot expandir-se en la base completa infinito-dimensional dels polinomis: $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n$. Calculeu c_0 , c_1 i c_2 .

Solució: La sèrie polinòmica d'una funció expandida al voltant de $x = 0$ és:

$$f(x) = f(0) + x f'(0) + \frac{x^2}{2!} f''(0) + \dots$$

En el cas concret de la funció $\cos x$ tenim que:

$$\cos x = \cos 0 + x(-\sin 0) + \frac{x^2}{2!}(-\cos 0) + \dots = 1 - \frac{x^2}{2} + \dots$$

Per tant,

$$3 \cos x + 4 = 3\left(1 - \frac{x^2}{2} + \dots\right) + 4 = 7 + 0x - \frac{3}{2}x^2 + \dots = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots$$

d'on identifiquem $c_0 = 7$, $c_1 = 0$ i $c_2 = -3/2$.

16. Considereu la sèrie Taylor $f(x+a) = f(x) + a f'(x) + \frac{a^2}{2!} f''(x) + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^k}{k!} f^{(k)}(x)$ i, en particular, la sèrie $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$. Definim l'operador de translació $\hat{T}_a(x)$ per la seua actuació sobre les funcions $f(x)$:

$\hat{T}_a(x)f(x) = f(x+a)$. Demostreu que l'operador $e^{\hat{O}_a}$, on $\hat{O}_a = a \frac{d}{dx}$, amb a una constant, és un operador de translació.

Solució:

$$e^{a \frac{d}{dx}} f(x) = \sum_0^{\infty} \frac{a^k}{k!} \frac{d^k}{dx^k} f(x) = \sum_0^{\infty} \frac{a^k}{k!} f^{(k)}(x) = f(x+a)$$

17. Un important resultat de l'àlgebra bosònica (àlgebra de creadors i aniquiladors de l'oscil·lador harmònic) és el següent:

$$[b^n, (b^+)^m] = \sum_{k=1}^n k! C_k^n C_k^m (b^+)^{m-k} b^{n-k}$$

on $C_q^p = \binom{p}{q}$ si $p \geq q$ i $C_q^p = 0$ si $p < q$. Demostreu el cas particular $m = 1$ de la fórmula anterior.

Solució: El cas particular que cal demostrar és:

$$[b^n, b^+] = \sum_{k=1}^n k! \binom{n}{k} \binom{1}{k} (b^+)^{1-k} b^{n-k}$$

D'acord amb l'enunciat $\binom{p}{q} = 0$ si $p < q$. Per tant, de tota la suma anterior únicament ens quedem amb el terme $k = 1$, i.e., cal demostrar que:

$$[b^n, b^+] = nb^{n-1}$$

Tenim en compte la commutació $[b, b^+] = 1$, d'on $b^+b = bb^+ - 1$,

$$\begin{aligned} [b^n, b^+] &= b^n b^+ - b^+ b^n = b^n b^+ - (bb^+ - 1)b^{n-1} = b^n b^+ - bb^+ b^{n-1} + b^{n-1} \\ &= b^n b^+ - b(bb^+ - 1)b^{n-2} + b^{n-1} = b^n b^+ - b^2 b^+ b^{n-2} + 2b^{n-1} \\ &= b^n b^+ - b^2(bb^+ - 1)b^{n-3} + 2b^{n-1} = b^n b^+ - b^3 b^+ b^{n-3} + 3b^{n-1} \\ &\dots \\ &= b^n b^+ - b^n b^+ + nb^{n-1} = nb^{n-1} \end{aligned}$$

18. Siga \hat{A} un operador, $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$. Siga \hat{B} un altre operador tal que $[\hat{A}, \hat{B}] = k\hat{B}$, amb $k \in R$. Demostreu que $\Phi = \hat{B}\Psi_i$ és funció pròpia de l'operador \hat{A} amb valor propi $a_i + k$, és a dir, que \hat{B} actua a manera d'operador de creació sobre els autovectors de l'operador \hat{A} .

Solució: $\hat{A}\Phi = \hat{A}\hat{B}\Psi_i = (\hat{B}\hat{A} + k\hat{B})\Psi_i = \hat{B}\hat{A}\Psi_i + k\hat{B}\Psi_i = (a_i + k)\hat{B}\Psi_i = (a_i + k)\Phi$.

19. Un important resultat de l'aplicació exponencial és: $e^a e^b = e^{a+b}$. Recordeu que $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$. Demostreu que cal que $[a, b] = 0$ perquè siga cert que $e^a e^b = e^{a+b}$. Seguiu el següent procediment: (a) demostreu que perquè siga cert que $a^2 + b^2 + 2ab = (a+b)^2$ cal que $[a, b] = 0$. De manera semblant podríeu demostrar (**NO** es demana que ho demostreu ara!) que també cal que $[a, b] = 0$ perquè siga cert que $a^3 + b^3 + 3ab^2 + 3a^2b = (a+b)^3$. I perquè, en general, $\sum_{k=0}^s \binom{s}{k} a^k b^{s-k} = (a+b)^s$. (b) utilitzeu el resultat general anterior per a concloure que $e^a e^b = e^{a+b}$ sempre que $[a, b] = 0$.

Solució: Tenim que $(a+b)^2 = a^2 + ab + ba + b^2$. Si $[a, b] = \lambda$, aleshores $ab = ba + \lambda$ i $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 - \lambda$. Únicament si $\lambda = 0$ tenim que $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$. L'enunciat ens diu que anàlogament $(a+b)^s = \sum_k \binom{s}{k} a^k b^{s-k}$ si i únicament si $[a, b] = 0$.

Partim d'aquests resultats i, sota la hipòtesi que $[a, b] = 0$, calculem:

$$e^a e^b = \sum_k \frac{a^k}{k!} \sum_{\ell} \frac{b^{\ell}}{\ell!} = \sum_{k, \ell} \frac{1}{k!} \frac{1}{\ell!} a^k b^{\ell}$$

Definim $s = k + \ell$, i multipliquem i dividim per $s!$, aleshores tenim que

$$\begin{aligned} e^a e^b &= \sum_s \sum_k \frac{1}{k!} \frac{1}{(s-k)!} \frac{s!}{s!} a^k b^{(s-k)} = \sum_s \frac{1}{s!} \sum_k \frac{s!}{k!(s-k)!} a^k b^{(s-k)} \\ &= \sum_s \frac{1}{s!} \sum_k \binom{s}{k} a^k b^{(s-k)} = \sum_s \frac{1}{s!} (a+b)^s = e^{a+b} \end{aligned}$$

Amb la qual cosa queda demostrat que si $[a, b] = 0$, aleshores $e^a e^b = e^{a+b}$.

20. Calculeu els commutadors: $[\hat{p}, x], [\hat{p}^2, x], [\hat{p}^3, x], [\hat{p}^4, x], [\hat{p}^k, x]$.
(Us resultarà més fàcil si els calculeu en l'ordre que s'indica).

A partir dels resultats obtinguts, calculeu el commutador $[\hat{T}_a, x]$, on \hat{T}_a és l'operador de translació: $\hat{T}_a = e^{a \frac{d}{dx}}$.

Ajuda: $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$.

Solució:

$$\begin{aligned} [\hat{p}, x] &= \hat{p}x - x\hat{p} = -i\hbar \left[\frac{d}{dx}, x \right] = -i\hbar \\ [\hat{p}^2, x] &= \hat{p}^2x - x\hat{p}^2 = \hat{p}(\hat{p}x) - (x\hat{p})\hat{p} = \hat{p}(x\hat{p} - i\hbar) - (\hat{p}x + i\hbar)\hat{p} = -2i\hbar\hat{p} \\ [\hat{p}^3, x] &= \hat{p}^3x - x\hat{p}^3 = \hat{p}(\hat{p}^2x) - (x\hat{p})\hat{p}^2 = \hat{p}(x\hat{p}^2 - 2i\hbar\hat{p}) - (\hat{p}x + i\hbar)\hat{p}^2 = -3i\hbar\hat{p}^2 \\ [\hat{p}^4, x] &= \hat{p}^4x - x\hat{p}^4 = \hat{p}(\hat{p}^3x) - (x\hat{p})\hat{p}^3 = \hat{p}(x\hat{p}^3 - 3i\hbar\hat{p}^2) - (\hat{p}x + i\hbar)\hat{p}^3 = -4i\hbar\hat{p}^3 \end{aligned}$$

Anàlogament,

$$[\hat{p}^k, x] = -k i \hbar \hat{p}^{k-1}$$

Calculem ara la segon part del problema:

$$\begin{aligned}
 [\hat{T}_a, x] &= \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{ia}{\hbar}\right)^k \frac{1}{k!} [\hat{p}^k, x] = \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{ia}{\hbar}\right)^k \frac{1}{k!} (-i\hbar k) \hat{p}^{k-1} \\
 &= -\sum_{k=1}^{\infty} \frac{i^{k+1} a^k}{\hbar^{k-1} (k-1)!} \hat{p}^{k-1} = a \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(ia/\hbar)^m}{m!} \hat{p}^m \\
 &= a e^{ia\hat{p}/\hbar} \\
 &= a \hat{T}_a
 \end{aligned}$$

21. Considereu una ona estacionària clàssica amb una dependència temporal harmònica: $y(x, t) = f(x) \cos \omega t$.

- Substituiu aquesta ona en l'equació clàssica del moviment ondulatori, $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$, i trobeu l'equació clàssica de l'ona estacionària, $\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$
- Substituiu la relació de De Broglie en aquesta equació.... Quina equació resulta?

Ajudes: $v = \frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda\omega}{2\pi}$; $p = \sqrt{2m(E - V)}$.

Solució: Substituïm $y(x, t) = f(x) \cos \omega t$ en cada membre de l'equació clàssica del moviment ondulatori:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 f(x) \cos \omega t}{\partial t^2} &= -\omega^2 f(x) \cos \omega t \\
 v^2 \frac{\partial^2 f(x) \cos \omega t}{\partial x^2} &= v^2 \cos \omega t \frac{d^2 f(x)}{dx^2}
 \end{aligned}$$

Si igulem els dos resultats i tenim en compte que $v = \lambda/T = \lambda\nu = \lambda\omega/2\pi$ trobem que $\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$.

Si amb la relació de DeBroglie, $p = h/\lambda$ escrivim λ en funció de p i, a la vegada escrivim $p = \sqrt{2m(E - V)}$ trobem l'equació estacionària de Schrödinger:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 f(x)}{dx^2} &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) \\
 &= -\frac{4\pi^2}{h^2} p^2 f(x) \\
 &= -\frac{1}{\hbar^2} 2m(E - V) f(x)
 \end{aligned}$$

d'on és immediat deduir l'equació estacionària de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + Vf(x) = Ef(x)$$

22. Un electró està confinat a una caixa monodimensional de 20 Å. Calculeu el nombre de nivells entre 1 i 5 eV i la freqüència $\nu(cm^{-1})$ de la radiació que s'emetria en fer-se una transició entre els estats més alt i més baix de l'interval 1 a 5 eV esmentat. (Dades: càrrega de l'electró $1.6022 \cdot 10^{-19} C$, massa de l'electró $9.11 \cdot 10^{-31} Kgr$, $h = 6.6 \cdot 10^{-34} J \cdot sec.$)

Solució: Des de la fórmula de l'energia de la partícula en una caixa trobem que $n = \frac{\sqrt{8mE_n L^2}}{h}$. Recodem que $1eV = 1.6022 \cdot 10^{-19} C \cdot V = 1.6022 \cdot 10^{-19} J$. Per tant, una energia e eV resulta ser $1.6022 \cdot 10^{-19} \cdot e$ Jouls en sistema MKS. Calculem el nombre quàntic corresponent a una energia e_n eV, és a dir, $1.6022 \cdot 10^{-19} \cdot e$ J:

$$n = \frac{[8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} (20 \cdot 10^{-10})^2 (1.6022 \cdot 10^{-19} e_n)]^{1/2}}{6.6 \cdot 10^{-34}}$$

Si particularitzem per a $e_n = 1$ i $e_n = 5$ eV trobem $n = 3.27$ i $n = 7.32$, respectivament. Per tant, com n ha de ser enter, els nivells que trobem entre 1 i 5 eV d'energia són $n = 4, 5, 6, 7$. Cal calcular doncs la transició des del nivell $n = 7$ al $n = 4$. L'energia del fotó que s'emet en efectuar aquesta transició, $h\nu = hc\bar{\nu}$, ha de ser igual a la diferència d'energia entre els nivells de partida i arribada $E_7 - E_4 = \frac{h^2}{8mL^2} (7^2 - 4^2)$. Aleshores, el senyal apareixerà a un nombre d'ones $\bar{\nu}$:

$$\bar{\nu} = \frac{h}{8mcL^2} (7^2 - 4^2) = 2.51 \cdot 10^4 cm^{-1}$$

23. Calculeu el nombre quàntic d'una bola de 10 gr que es mou a una velocitat de 10 m/s, confinada en una caixa monodimensional de longitud 1 m.

Solució: L'energia d'aquesta bola seria $E = p^2/2m = mv^2/2 = 10^{-2} \cdot 10^2/2 = 0.5J$. Per tant el corresponent nombre quàntic serà:

$$n = \frac{\sqrt{8mE_n L^2}}{h} = n = \frac{\sqrt{8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.5 \cdot 1^2}}{6.6 \cdot 10^{-34}} = 3 \cdot 10^{32}$$

24. Quina és la precisió màxima amb la qual podem determinar el moment lineal d'un electró confinat a una caixa monodimensional de longitud $L = 10^{-10}$ m?

Ajuda: Principi de Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$, amb $\Delta z = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$. Estimeu la precisió com el doble de la desviació quadràtica.

Dades: $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J s.

Solució: Estimeu la precisió $I(z)$ d'una magnitud aleatòria z com aproximadament el doble de la seua desviació quadràtica $\Delta z = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$. Des del principi de Heisenberg tenim que $\Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x}$ i per tant $I(p) \geq \frac{\hbar}{\Delta x}$. Per tant, la mínima imprecisió (i.e. màxima precisió) en la determinació del moment és $I_m(p) = \frac{\hbar}{\Delta x_M}$, on Δx_M

representa la màxima desviació quadràtica possible de la posició. Sense tenir necessitat de calcular, sabem que l'error en la determinació de la posició ha de ser menor que la longitud L de la caixa (quan no sabem on està la partícula almenys sabem que està dins la caixa). Per tant podem dir que $\Delta x_M = L/2$. En conseqüència $I_m(p) = \frac{2\hbar}{L} = 2.1 \cdot 10^{-24} \text{ Kg m/s}$.

25. Considereu una partícula en una caixa monodimensional, en l'estat quàntic n -èsim. Calculeu l'expressió que proporciona la probabilitat de trobar la partícula en la primera quarta part de la caixa ($0 \leq x \leq L/4$). Particularitzeu-ho per a $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$. Determineu el valor particular n per al qual aquesta probabilitat és màxima. Determineu el límit clàssic $n \rightarrow \infty$ d'aquesta probabilitat i discutiu breument si el resultat és clàssicament esperable.

Solució: La funció d'ona de l'estat n és $\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$. Aleshores,

$$P = \int_0^{L/4} \Psi_n(x)^2 dx = \frac{2}{L} \int_0^{L/4} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2 \sin \frac{n\pi}{2}}{n\pi} \right)$$

que particularitzat per a $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ dona lloc a: 0.0908451, 0.25, 0.303052, 0.25, 0.218169, 0.25, 0.272736, 0.25. Com observem, trobem un màxim relatiu a $n = 3$ i un altre a $n = 7$ i trobem un mínim relatiu a $n = 5$. No cal fer més càlculs per adonar-se que el màxim relatiu a $n = 3$ és el màxim absolut, ja que, a mesura que n creix, la probabilitat oscil·la arribant-se cada vegada més al valor 0.25. El límit clàssic, corresponent a $n \rightarrow \infty$, és 0.25 perquè el denominador de $\frac{\sin \frac{n\pi}{2}}{n\pi}$ es fa infinit mentre que el numerador està acotat, cosa que fa zero aquesta fracció. Per una altra banda, el resultat assolit és clàssicament esperable atès que la probabilitat clàssica de trobar la partícula en qualsevol lloc de la caixa és la mateixa.

26. El límit ($n \rightarrow \infty$) de la funció de la partícula a una caixa, $\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{n\pi}{L} x)$, és una constant $\Psi = C$. Calculeu C i indiqueu el significat físic de $|C|^2$.

Solució: Determinem C des de la condició de normalització:

$$\int_0^L |C|^2 dx = 1 \quad \rightarrow \quad C = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

$|C|^2$ és la densitat de probabilitat de trobar la partícula en una determinada posició.

27. La funció $\Psi(x)$ d'un cert estat d'una partícula en una caixa monodimensional de longitud L és $\Psi(x) = N \sin^5(\frac{\pi x}{L})$. Indiqueu els possibles valors

d'energia observables en aquest estat (en unitats d'energia $E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$) i la seua respectiva probabilitat d'observació.

Ajuda: $\sin^5 A = \frac{1}{16} (\sin 5A - 5 \sin 3A + 10 \sin A)$

Solució: Com $\sin^5 A = \frac{1}{16} (\sin 5A - 5 \sin 3A + 10 \sin A)$, els possibles valors són $n = 1$, $n = 3$ i $n = 5$ i les probabilitats són proporcionals a 10^2 , 5^2 i 1^2 .

28. Un sistema està descrit per la funció $\Psi = Ne^{-ax^4}$ i té energia $E = 0$. Quina és la forma del potencial $V(x)$?

Solució: Insertant la funció i l'energia en l'equació d'autovalors de l'Hamiltonià tenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2(Ne^{-ax^4})}{dx^2} + (Ne^{-ax^4})V = 0 \quad \rightarrow \quad V = \frac{2\hbar^2}{m}(4a^2 x^6 - 3ax^2)$$

29. $\Psi = e^{-\frac{x^2}{2}}$ és l'autoestat d'un sistema amb energia $1/2$ u.e. ($\hbar = m = 1$):

- (a) Trobeu el potencial $V(x)$ a què està sotmés el sistema.
 (b) Indiqueu si aquest sistema pot presentar algun estat estacionari de menor energia que aquest estat $\Psi = e^{-\frac{x^2}{2}}$. Justifiqueu la resposta.

Solució:

- (a) De manera anàloga al problema anterior:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 e^{-x^2/2}}{dx^2} + e^{-x^2/2} V(x) = \frac{1}{2} e^{-x^2/2} \quad \rightarrow \quad V = \frac{x^2}{2}$$

- (b) La resposta és negativa ja que l'estat $\Psi = e^{-\frac{x^2}{2}}$ no presenta nodes i, per tant, ha de ser el fonamental.

30. (juny 98) Un sistema està descrit per la funció $\Phi = N \sin \theta e^{-r^2}$ i té energia $E = 0$. Quina és la forma del potencial $V(r, \theta)$ si $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$?

Solució: L'equació d'autovalors en a.u. per a l'autovalor $E = 0$ és $-\frac{1}{2} \nabla^2 \Phi + V\Phi = 0$ que reescrivim $\nabla^2 \Phi - 2V\Phi = 0$. En coordenades esfèriques tenim doncs,

$$\frac{\partial^2 (N \sin \theta e^{-r^2})}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial (N \sin \theta e^{-r^2})}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 (N \sin \theta e^{-r^2})}{\partial \theta^2} = 2V(N \sin \theta e^{-r^2})$$

Efectuant les derivades trobem

$$(N \sin \theta e^{-r^2}) \left[(4r^2 - 2) - 2 - \frac{1}{r^2} \right] = 2V(N \sin \theta e^{-r^2})$$

D'on $V = 2(r^2 - 1) - \frac{1}{2r^2}$.

31. Un sistema està descrit per la funció $\Psi = Ne^{-ax^2}$ i té energia $E = 0$. Determineu la forma del potencial $V(x)$.

Solució: Per comoditat treballarem en a.u. L'equació d'autovalors per a l'autovalor $E = 0$ és:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2[e^{-ax^2}]}{dx^2} + e^{-ax^2} V(x) = 0 \quad \rightarrow \quad V = 2a^2 x^2 - a$$

32. El primer postulat de la mecànica quàntica afirma que l'estat $\Psi(r, t)$ d'un sistema ha de ser solució de l'equació de Schrödinger: $\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, on $\hat{\mathcal{H}}$ és l'Hamiltonià del sistema.

- (a) Comproveu que l'estat no estacionari $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{1s}e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_z}e^{it/8}$ (que està escrit en unitats atòmiques: $\hbar = m_e = e = 1$) és solució de l'esmentada equació de Schrödinger.
- (b) Calculeu l'energia mitjana d'aquest estat.

Ajuda: l'energia dels estats estacionaris de l'hidrogen és $E = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$ a.u.

Solució:

- (a) Ho comprovem calculant cada membre de l'equació de Schrödinger i mostrant que donen el mateix resultat:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{1s}e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_z}e^{it/8} \right) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{1s} \left(\frac{i}{2} \right) e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_z} \left(\frac{i}{8} \right) e^{it/8} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{2} \right) \Psi_{1s} e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{8} \right) \Psi_{2p_z} e^{it/8} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{1s}e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_z}e^{it/8} \right) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{\mathcal{H}}\Psi_{1s}]e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{\mathcal{H}}\Psi_{2p_z}]e^{it/8} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{2} \right) \Psi_{1s} e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{8} \right) \Psi_{2p_z} e^{it/8} \end{aligned}$$

- (b) L'energia mitjana $\langle E \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i$ d'aquest estat és:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{8} \right) = -\frac{5}{16} \text{ a.u.}$$

33. Fiqueu un contraexemple que invalide la següent afirmació:
 "Si la magnitud física F és compatible amb la magnitud física G i la magnitud física G ho és amb la magnitud física H, aleshores la magnitud física F serà compatible amb la magnitud física H."

Solució: La component z del moment angular \hat{L}_z és compatible amb el quadrat del mòdul \hat{L}^2 , el quadrat del mòdul \hat{L}^2 és compatible amb la component x del moment angular \hat{L}_x . No obstant això, la component z del moment angular \hat{L}_z *no* és compatible amb la component \hat{L}_x del moment angular.

34. Siguen ϕ_1 i ϕ_2 les funcions d'una partícula en una caixa monodimensional de longitud unitat amb $n = 1$ i $n = 2$, respectivament. Si hi ha un electró en cadascun d'aquests orbitals, les parts espacials del triplet ψ_- i singlet ψ_+ són:

$$\psi_- = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1); \quad \psi_+ = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1)$$

Imagineu que la partícula 1 està dins d'un interval dx al voltant de $x = 0.25$ i la partícula 2 dins d'un interval dx al voltant de $x = 0.255$. Mostreu que $\psi_-(x_1 = 0.25; x_2 = 0.255)$ és molt petita, mentre que $\psi_+(x_1 = 0.25; x_2 = 0.255)$ és gran. Justifiqueu el diferent resultat que s'assoleix basant-se en el principi de Pauli.

Solució: La funció d'ona d'una partícula en una caixa monodimensional de longitud unitat és $\phi_n(x) = \sqrt{2} \sin n\pi x$. Aleshores,

$$\psi_{\pm}(x_1, x_2) = \sqrt{2}(\sin \pi x_1 \sin 2\pi x_2 \pm \sin \pi 2x_1 \sin \pi x_2)$$

Substituint valors tenim que $\psi_-(0.25, 0.255) = -0.0161$ i $\psi_+(0.25, 0.255) = 2.0151$. Quan els electrons formen un singlet tenen diferent coordenada d'espín. Per tant, el principi de Pauli no impedeix que la resta de coordenades espacials siguin iguals. El cas del triplet és el contrari i el principi de Pauli impedeix que les coordenades espacials puguin ser idèntiques. A aquesta aparent repulsió entre partícules s'anomena repulsió de Fermi i a la zona al voltant d'una partícula on cap altra pot accedir-hi, forat de Fermi.

35. Per al cas d'una partícula confinada a una caixa bidimensional de longituds (L_x, L_y) , calculeu la probabilitat de trobar l'esmentada partícula dins un interval $\{0 < x < \frac{L_x}{3}; \frac{L_y}{4} < y < \frac{L_y}{2}\}$ quan el seu estat està definit pels nombres quàntics $(n_x = 1; n_y = 2)$

Solució: La funció d'ona és $\phi = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin \frac{\pi x}{L_x} \sin \frac{2\pi y}{L_y}$. Calculem la probabilitat:

$$P = \frac{4}{L_x L_y} \int_0^{L_x/3} \sin^2 \frac{\pi x}{L_x} dx \int_{L_y/4}^{L_y/2} \sin^2 \frac{2\pi y}{L_y} dy = 0.0489$$

on hem usat la relació trigonomètrica $\sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$ per a poder efectuar les integrals.

36. Demostreu que $\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v'} \rangle = \delta_{v, v' \pm 1}$ (regla de selecció vibracional).

Solució: En termes d'operadors de creació/anihilació, $b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\frac{d}{d\xi} + \xi)$, $b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\frac{d}{d\xi} + \xi)$, la coordenada ξ resulta $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b)$. Recordem que $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$ i $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$. Aleshores,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v'} \rangle &= \langle \Psi_v | \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b) | \Psi_{v'} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle \Psi_v | b^+ | \Psi_{v'} \rangle + \langle \Psi_v | b | \Psi_{v'} \rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{v'+1} \langle \Psi_v | \Psi_{v'+1} \rangle + \sqrt{v'} \langle \Psi_v | \Psi_{v'-1} \rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{v'+1} \delta_{v, v'+1} + \sqrt{v'} \delta_{v, v'-1}] \\ &\propto \delta_{v, v' \pm 1} \end{aligned}$$

La integral és zero, excepte si els nombres quàntics dels estats implicats difereixen en una unitat.

37. Per simple inspecció, indiqueu perquè $(2 + \xi - 2\xi^2)e^{-\xi^2/2}$ no pot ser una funció pròpia de l'oscil·lador harmònic.

Solució:

Com el potencial $V = \frac{1}{2}\xi^2$ és invariant sota la inversió de la coordenada, també l'Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$ ho és. Aleshores, les funcions pròpies han de presentar simetria de paritat (és a dir, han de ser parelles o senars). Com $(2 + \xi - 2\xi^2)$ mescla monomis parells i senars, el conjunt no presenta simetria de paritat i per tant no pot ser una de les funcions pròpies de l'oscil·lador harmònic.

38. (set. 98) L'operador de creació $b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - \frac{d}{dx})$ permet trobar qualsevol estat de l'oscil·lador harmònic a partir del coneixement de l'estat fonamental, $\Psi_0 = \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-x^2/2}$. Determineu Ψ_2 .

Solució: Recordem que $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$. Aleshores,

$$b^+ b^+ |0\rangle = \sqrt{1 \cdot 2} |2\rangle = \sqrt{2} |2\rangle \quad \rightarrow \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (b^+)^2 |0\rangle$$

Efectuem el càlcul:

$$\begin{aligned}
 |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}b^+b^+|0\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(x - \frac{d}{dx}\right)\left(x - \frac{d}{dx}\right)\pi^{-\frac{1}{4}}e^{-x^2/2} \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}\pi^{1/4}}\left(x - \frac{d}{dx}\right)\left(xe^{-x^2/2} - \frac{de^{-x^2/2}}{dx}\right) \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}\pi^{1/4}}(4x^2 - 2)e^{-x^2/2}
 \end{aligned}$$

39. Calculeu els autovalors d' $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + bx$. Ajuda: Escriviu primer l'Hamiltonià en forma adimensional treient $\hbar\omega$ factor comú. Feu després el canvi $\xi = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}x$. Finalment, porteu l'Hamiltonià resultant a la forma purament quadràtica (recordeu que $(ay+b)^2 - b^2 = a^2y^2 + 2aby$).

Solució: Escrivim l'Hamiltonià en forma adimensional:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left[-\frac{1}{\hbar\omega} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{\hbar\omega} \frac{k}{2} x^2 + \frac{b}{\hbar\omega} x \right]$$

Recordem que $\omega = \sqrt{k/m}$. Aleshores podem escriure que:

$$\frac{1}{\hbar\omega} \hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2 + \frac{b}{\hbar\omega} x$$

ara fem el canvi $\xi = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}x$

$$\frac{1}{\hbar\omega} \hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2 + \frac{b}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \xi = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2 + \beta \xi$$

on $\beta = \left(\frac{b^2}{\hbar m \omega^3}\right)^{1/2}$.

Per portar l'Hamiltonià resultant a la forma purament quadràtica sumem i restem β^2 i reordenem:

$$\frac{1}{\hbar\omega} \hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} [\xi^2 + 2\beta\xi + \beta^2 - \beta^2] = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} (\xi + \beta)^2 - \frac{\beta^2}{2}$$

Ara fem el canvi $y = \xi + \beta$ i obtenim:

$$\frac{1}{\hbar\omega} \hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} y^2 - \frac{\beta^2}{2} \rightarrow \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar\omega} + \frac{\beta^2}{2} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} y^2 = \hat{H}_y$$

El resultat és doncs un Hamiltonià \hat{H}_y idèntic al de l'oscil·lador harmònic en unitats efectives que presenta autovalors coneguts: $(v + 1/2)$. Com $\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left(\hat{H}_y - \frac{\beta^2}{2}\right)$, aleshores els valors propis de $\hat{\mathcal{H}}$ seran:

$$\varepsilon_v = \hbar\omega \left(v + 1/2 - \frac{\beta^2}{2}\right)$$

40. La freqüència de vibració de ${}^1\text{HBr}$ és $\nu = 4.99 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Calculeu la freqüència de vibració del ${}^3\text{HBr}$, sota la hipòtesi que la força d'enllaç és idèntica en ambdues molècules. (Massa atòmica del Br 79.9 uma.)

Solució: Sabem que $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$. La hipòtesi de igual força d'enllaç implica igualtat en les constants de força, i.e., implica que $k_1 = k_2$. Aleshores,

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Particularitzant, escrivim que:

$$\nu({}^3\text{HBr}) = 4.99 \cdot 10^{14} \sqrt{\frac{1}{3}} = 2.88 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

on hem fet ús de l'aproximació $\mu = \frac{M \cdot m}{M+m} \approx m$ si $M \gg m$.

41. Hi ha algun valor de β per al qual $\Psi(x) = \left(\frac{\beta^3}{9\pi}\right)^{\frac{1}{4}}(4\beta x^3 - 3x)e^{-\beta x^2}$ és una autofunció de l'Hamiltonià de l'oscil·lador harmònic? Descriu (i apliqueu) un procediment que permeti esbrinar si hi ha algun β per al qual $\Psi(x)$ siga autofunció de l'esmentat Hamiltonià. En cas afirmatiu, substituïu β en l'anterior funció $\Psi(x)$ i determineu quin seria el seu nombre quàntic.

Solució: Plantegem l'equació d'autovalors i cerquem el valor de β que fa possible l'equació.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right] \left(\frac{\beta^3}{9\pi}\right)^{\frac{1}{4}}(4\beta x^3 - 3x)e^{-\beta x^2} = E \left(\frac{\beta^3}{9\pi}\right)^{\frac{1}{4}}(4\beta x^3 - 3x)e^{-\beta x^2}$$

Una vegada efectuades les derivacions passem tot a un mateix membre igualant a zero. Extraem factor comú $e^{-\beta x^2}$ i les diverses potències de x :

$$e^{-\beta x^2} \left[\left(\frac{\beta^3 E}{3\pi} - \frac{7\beta^4 \hbar^2}{3m\pi} \right) x + \left(-\frac{4\beta^4 E}{9\pi} - \frac{\beta^3 k}{6\pi} + \frac{34\beta^5 \hbar^2}{9m\pi} \right) x^3 + \left(\frac{2\beta^2 k}{9\pi} - \frac{8\beta^6 \hbar^2}{9m\pi} \right) x^5 \right]$$

Igualant a zero cada un dels tres parèntesis obtenim:

(a) des del primer parèntesis $E = \frac{7\hbar^2 \beta}{m}$

(b) des del tercer $\beta = \frac{\sqrt{km}}{2\hbar}$

(c) portant aquest valor de β al resultat d'energia obtingut des del primer parèntesis o acudint al segon parèntesis trobem $E = \frac{7}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \hbar$.

Si tenim en compte que $\sqrt{\frac{k}{m}} = \omega$ i escrivint $\frac{7}{2} = 3 + \frac{1}{2}$, concloem que $E = (3 + \frac{1}{2})\hbar\omega$ i que el nombre quàntic de la funció és $v = 3$.

42. Calculeu la integral $\langle v|2i\hat{p}x|v\rangle$, on $|v\rangle$ representa un estat de l'oscil·lador harmònic. (Recordeu que, en a.u., $\hbar = 1$)

Solució: Com l'enunciat no indica el valor de la freqüència característica $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ d'aquest oscil·lador no podem escriure la seua funció d'ona particular i, per tant, allò que podem fer és escriure coordenada i moment en termes coordenades adimensionals (ξ) i procedir al càlcul en aquestes coordenades.

Com suggereix l'enunciat, treballarem en unitats atòmiques on $\hat{p} = -i\frac{d}{dx}$. La relació entre coordenades és la següent: $x = a\xi$, on $a = (\frac{\hbar}{m\omega})^{1/2}$. Per la seua banda $\hat{p} = -i\frac{d}{dx} = -\frac{i}{a}\frac{d}{d\xi}$. Aleshores,

$$2i\hat{p}x = 2i\left(-\frac{i}{a}\right)a\frac{d}{d\xi}\xi = 2\frac{d}{d\xi}\xi$$

Tot seguit escrivim coordenades i derivades en termes de creadors/aniquiladors,

$$2\frac{d}{d\xi}\xi = 2\frac{1}{2}(b - b^+)(b + b^+) = [b^2 - (b^+)^2 - b^+b + bb^+]$$

Amb aquest resultat i sabent que $[b, b^+] = 1$ tenim:

$$\begin{aligned}\langle v|2i\hat{p}x|v\rangle &= \langle v|[b^2 - (b^+)^2 - b^+b + bb^+]|v\rangle \\ &= \langle v|(bb^+ - b^+b)|v\rangle \\ &= \langle v|[b, b^+]|v\rangle \\ &= \langle v|v\rangle = 1\end{aligned}$$

on hem tingut en compte que $\langle v|(b^+)^2|v\rangle = \langle v|b^2|v\rangle = 0$ perquè en crear/aniquilar fem créixer/minvem el nombre quàntic v de $|v\rangle$, i aleshores ens trobem amb integrals $\langle v|v \pm 2\rangle$ que són zero per ortogonalitat de funcions pròpies associades a valors propis diferents.

Un darrer comentari és que el resultat obtingut és independent de la freqüència característica ω , cosa que deriva del fet que $x = a\xi$ a la vegada que $\frac{d}{dx} = \frac{1}{a}\frac{d}{d\xi}$.

43. El punt de retorn d'un sistema és aquella vàlua de la coordenada per a la qual l'energia cinètica és zero i, aleshores, l'energia total és igual a l'energia potencial. Clàssicament no es pot traspasar aquest punt (una pedra llançada cap amunt amb una energia E no pot anar més enllà d'una alçada $h = E/mg$). Però quànticament sí que es pot. (a) Calculeu l'expressió del punt clàssic de retorn per a un oscil·lador harmònic a un estat Φ_n . (b) Calculeu la probabilitat de trobar l'oscil·lador més enllà del punt de retorn ξ_{TP} quan aquest oscil·lador es troba a l'estat

fonamental $\Phi_0 = \pi^{-1/4} e^{-\xi^2/2}$.

Dades: Es defineix la funció error $Erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$. A la taula següent hi ha alguns valors d'aquesta funció que podeu utilitzar. Podeu aproximar altres valors mitjançant interpolació lineal.

x	0	1/2	1	3/2	2
Erf	0	0.5205	0.8427	0.9661	0.9953

Solució: En el punt de retorn la vàlua de l'energia potencial clàssica V_{TP} coincideix amb l'energia total. Per tant, en l'estat $|v\rangle$, d'energia $E = (v + 1/2)$, l'energia potencial clàssica del punt de retorn, $V_{TP} = \frac{1}{2} \xi_{TP}^2$, igualada a aquesta energia, dona lloc a $\xi_{TP} = \sqrt{2(v + 1/2)}$. En el cas de l'estat fonamental, $v = 0$, la coordenada del punt de retorn és $\xi_{TP} = 1$.

La probabilitat de trobar l'oscil·lador més enllà del punt de retorn ξ_{TP} quan aquest oscil·lador es troba a l'estat fonamental vindrà donada per:

$$P = 2 \int_{\xi_{TP}}^{\infty} \Phi_0^2 d\xi = 2 \int_1^{\infty} \pi^{-1/2} e^{-\xi^2} d\xi = 1 - Erf(1) = 0.1573$$

on hem inclòs el factor 2 perquè cal sumar les probabilitats en la part positiva i també en la part negativa de l'eix de coordenades. Cal acabar remarcant que trobem que hi ha més del 15% de probabilitat de trobar el sistema més enllà del punt de retorn.

44. Sabem que $[\widehat{L}^2, \widehat{L}_x] = 0$ i que $[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0$. Vol dir això que podrà haver coneixement simultani de dues components del moment angular? Expliqueu breument la resposta.

Solució: No, per a tenir coneixement simultani de les dues components L_x i L_z del moment angular cal que els operadors associats commuten, però $[\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar\widehat{L}_y \neq 0$. La commutació de \widehat{L}^2 amb \widehat{L}_z i \widehat{L}_x no garanteix la commutació de \widehat{L}_z amb \widehat{L}_x .

45. Demostreu que la funció $\Phi_{\ell,m}(\vec{r}) = x^2 + y^2 - 2z^2$ és pròpia de \widehat{L}^2 i \widehat{L}_z amb valors propis $\ell(\ell + 1)\hbar^2$ i $m\hbar$, respectivament. Quins són els valors de ℓ i m ? Prenent la funció anterior $\Phi_{\ell,m}(\vec{r})$ com a punt de partida trobeu, amb l'operador \widehat{L}_+ , una altra funció pròpia de \widehat{L}^2 i \widehat{L}_z amb igual ℓ i una unitat major de m .

Solució: Com $\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2$, calculem primer l'acció dels operadors associats a les coordenades sobre $\Phi_{\ell,m} = x^2 + y^2 - 2z^2$ i sumem després:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}); & \hat{L}_x\Phi_{\ell,m} &= 6i\hbar yz; & \hat{L}_x^2\Phi_{\ell,m} &= -6\hbar^2(z^2 - y^2) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}); & \hat{L}_y\Phi_{\ell,m} &= -6i\hbar xz; & \hat{L}_y^2\Phi_{\ell,m} &= 6\hbar^2(x^2 - z^2) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}); & \hat{L}_z\Phi_{\ell,m} &= 0; & \hat{L}_z^2\Phi_{\ell,m} &= 0\end{aligned}$$

Per tant $m = 0$ i,

$$\begin{aligned}\widehat{L}^2\Phi_{\ell,m} &= (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)\Phi_{\ell,m} = 6\hbar^2(x^2 + y^2 - 2z^2) = 6\hbar^2\Phi_{\ell,m} \\ &\rightarrow \ell(\ell + 1) = 6 \quad \rightarrow \ell = 2\end{aligned}$$

Ara calculem la funció $\Phi_{\ell,m+1} = \hat{L}_+\Phi_{\ell,m} = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\Phi_{\ell,m}$:

$$\hat{L}_+\Phi_{\ell,m} = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\Phi_{\ell,m} = 6i\hbar yz + i(-6i\hbar xz) = 6\hbar(xz + iyz)$$

Comprovem que la funció $(xz + iyz)$ és pròpia de L_z :

$$\hat{L}_z(xz + iyz) = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})(xz + iyz) = i\hbar(yz - x(iz)) = \hbar(xz + iyz)$$

Comprovem doncs que el nombre quàntic m d'aquesta nova funció és $m = 1$. Anàlogament comprovem que $\widehat{L}^2(xz + iyz) = 6\hbar^2(xz + iyz)$.

46. Per a una partícula a un anell $\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi$. Escriviu l'Hamiltonià, evaluateu $\hat{\mathcal{H}}\Psi$, identifiqueu energia i número quàntic. És el moment angular una constant de moviment? Justifiqueu la resposta. Nota: $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$.

Solució: Tenim que $E = \frac{L_z^2}{2I}$, aleshores $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$. Calculem l'energia en aquest estat:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi = \frac{9\hbar^2}{2I} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi$$

Per tant $E = \frac{9\hbar^2}{2I}$. Com sabem que $E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$, aleshores $m^2 = 9$.

Comprovem ara si el moment angular una constant de moviment, és a dir, si $\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi$ és pròpia de $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{d}{d\phi}$:

$$-i\hbar\frac{d}{d\phi} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi \neq k \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi$$

La resposta és que no. Podem interpretar el resultat si reescrivim,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 3\phi = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{i3\phi} + e^{-i3\phi})$$

que pot ser interpretada com la superposició al 50% de dos estats propis de \hat{L}_z , un efectuant rotació en sentit horari i l'altre en sentit antihorari, tots dos amb la mateixa velocitat angular.

47. Considereu una partícula confinada en una caixa esfèrica de radi r_0 , i.e. dins de la caixa ($r < r_0$) el potencial és zero ($V(r) = 0$) i fora de la caixa ($r > r_0$) el potencial és infinit ($V(r) = \infty$). Calculeu els autovalors E_n i autovectors $R_n(r)$ en el cas que el moment angular siga zero. Considereu unitats atòmiques ($\hbar = m = e = 1$).

Ajuda: El canvi $R_n(r) = Y(r)/r$ dóna lloc a una equació diferencial per a $Y(r)$ que és més fàcil de resoldre. Conegut $Y(r)$ la determinació de $R_n(r)$ és immediata.

Solució: Des de:

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{Y}{r} = E \frac{Y}{r}$$

trobem que:

$$EY = -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (Y' r - Y) = -\frac{1}{2} \frac{1}{r} (Y'' r + Y' - Y') \rightarrow \frac{d^2 Y}{dr^2} = -2EY$$

La solució d'aquesta equació diferencial és immediata $Y = \sin kr$.

A més a més, com $Y'' = -2EY$ trobem que $E = k^2/2$.

Apliquem ara les condicions frontera a la funció completa $R(r) = \frac{\sin kr}{r}$:

$$R(r_0) = \frac{\sin kr_0}{r_0} = 0 \rightarrow kr_0 = n\pi$$

Per tant trobem que:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2}{2 r_0^2} \quad R_n(r) = \frac{N}{r} \sin[n \pi \frac{r}{r_0}]$$

on N és la constant de normalització que calculem igualant la següent integral a la unitat:

$$\begin{aligned} N^2 \int_0^{r_0} \frac{1}{r^2} \sin^2[n \pi \frac{r}{r_0}] r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi &= 4\pi N^2 \int_0^{r_0} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos[2\pi n \frac{r}{r_0}] \right) dr \\ &= 4\pi N^2 \left(\frac{r_0}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_0}{2\pi n} \sin[2\pi n] \right) \\ &= 2\pi r_0 N^2 = 1 \\ &\rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{2\pi r_0}} \end{aligned}$$

48. Demostreu que si $|LM\rangle$ és pròpia de \hat{L}_z , aleshores:

$$\langle LM|\hat{L}_x|LM\rangle = \langle LM|\hat{L}_y|LM\rangle = 0$$

Exemplifiqueu-ho en el cas de la funció $|LM\rangle = x + iy$.

Solució: Recordem que $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$. Aleshores,

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \text{ i } \hat{L}_y = \frac{i}{2}(\hat{L}_- - \hat{L}_+).$$

Recordem també que $\hat{L}_\pm|L, M\rangle = \lambda_\pm|L, M \pm 1\rangle$, on λ_\pm és una constant. Aleshores,

$$\begin{aligned} \langle L, M|\hat{L}_x|L, M\rangle &= \frac{1}{2}\langle L, M|(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)|L, M\rangle \\ &= \frac{1}{2}(\lambda_+\langle L, M|L, M+1\rangle + \lambda_-\langle L, M|L, M-1\rangle) \\ &= \frac{1}{2}(\lambda_+ \cdot 0 + \lambda_- \cdot 0) = 0 \end{aligned}$$

Anàlogament es pot comprovar que $\langle L, M|\hat{L}_y|L, M\rangle = 0$.

Ho exemplifiquem ara en el cas de la funció $|LM\rangle = x + iy$:

$$\hat{L}_x(x + iy) = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)(x + iy) = -i\hbar(-iz) = -\hbar z$$

Ara calculem $\langle L, M|\hat{L}_x|L, M\rangle$. Abans de procedir al càlcul recordarem que els problemes de rotació en coordenades esfèriques són funció únicament dels angles θ i ϕ , com a conseqüència de la constància de la variable radial r . Farem el pas de cartesianes a esfèriques: $(x \pm iy) = re^{\pm i\phi}$, $z = r \cos \theta$ i recordarem que l'element de volum és $dv = \sin \theta d\theta d\phi$. Amb tot això:

$$\begin{aligned} \langle L, M|\hat{L}_x|L, M\rangle &= -\hbar r^3 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-i\phi} \cos \theta e^{i\phi} \sin \theta d\theta d\phi \\ &= -\hbar r^3 \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= -\hbar r^3 \cdot 0 \cdot 2\pi = 0 \end{aligned}$$

49. Demostreu que malgrat que les funcions d'espín α i β no són funcions pròpies de \hat{S}_x (ni de \hat{S}_y), sí que són pròpies de \hat{S}_x^2 (i de \hat{S}_y^2). Discutiu el significat físic d'aquest resultat.

Solució: En primer lloc farem la demostració sense fer ús de les matemàtiques. Després farem la comprovació algebraica.

En el cas del nombre quàntic d'espín $s = 1/2$ resulta que el quadrat del moment angular és $\frac{3}{4}\hbar^2$ i la seua component al llarg d'una direcció *qualsevol* pot tenir únicament dos valors: $\frac{1}{2}\hbar$ i $-\frac{1}{2}\hbar$. A l'estat amb component positiu l'anomenem α , al de component negatiu β i a la direcció al llarg de la qual hem mesurat el component del moment angular l'anomenem z . Imaginem que el resultat de la mesura concreta realitzada ha sigut la positiva, $\frac{1}{2}\hbar$. Qualsevol mesura posterior al llarg d'aquest mateix eix serà sempre la positiva. Ara bé, si mesurem el component de moment angular en una altra direcció, per exemple la direcció x , podem trobar la solució positiva o la negativa (necessàriament el resultat serà una o l'altra). Com els operadors associats amb els components del moment angular no commuten, vol dir que la mesura pertorbarà l'estat, inicialment α , i el transformarà en un altre $\phi_1 = x_{11}\alpha + x_{12}\beta$ si el resultat és positiu, i $\phi_2 = x_{21}\alpha + x_{22}\beta$ si el resultat és negatiu, amb x_{ij} coeficients numèrics.

Si en lloc de mesurar \hat{S}_x mesurem \hat{S}_x^2 , únicament podem trobar el resultat $\frac{1}{4}\hbar^2$. En altres paraules, independentment que l'estat siga ϕ_1 o ϕ_2 , la mesura de \hat{S}_x^2 serà $\frac{1}{4}\hbar^2$, perquè la mesura de \hat{S}_x és $\pm\frac{1}{2}\hbar$. Això vol dir que ϕ_1 i ϕ_2 estan degenerats respecte \hat{S}_x^2 i que qualsevol combinació lineal seua, com per exemple les funcions α i β , també seran pròpies de \hat{S}_x^2 . El raonament és el mateix per a \hat{S}_y^2 .

En resum, hem demostrat que α i β són pròpies de \hat{S}_x^2 , \hat{S}_y^2 , \hat{S}_z^2 i \hat{S}^2 . Procedim ara a la comprovació algebraica.

Escrivim \hat{S}_x en termes de creadors i aniquiladors¹ $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$: $\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)$. Per tant,

$$\hat{S}_x^2 = \frac{1}{4}(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2 + \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+)$$

Comprovem immediatament que $\hat{S}_x\alpha = \frac{1}{2}\beta$ i $\hat{S}_x\beta = \frac{1}{2}\alpha$. Però, $\hat{S}_x^2\alpha = \frac{1}{4}\alpha$ i també $\hat{S}_x^2\beta = \frac{1}{4}\beta$. Anàlogament es comprova que $\hat{S}_y^2\alpha = \frac{1}{4}\alpha$ i $\hat{S}_y^2\beta = \frac{1}{4}\beta$. Amb la qual cosa hem vist que les funcions α i β , que són pròpies de \hat{S}^2 i \hat{S}_z^2 , també ho són de \hat{S}_x^2 i \hat{S}_y^2 , però no de \hat{S}_x ni de \hat{S}_y .

50. (set. 96) Demostreu que la funció $d_{xy} = xy$ és pròpia de \widehat{L}^2 però no ho és de \hat{L}_z .

Solució: Comprovem primer que $d_{xy} = xy$ és pròpia de \widehat{L}^2 . Com $\widehat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, calculem l'acció dels operadors associats a les coordenades sobre $d_{xy} = xy$. Com un resultat subsidiari comprovarem si $d_{xy} = xy$ és pròpia o no de \hat{L}_z .

¹Sabem que $\hat{S}_+\alpha = 0$, $\hat{S}_+\beta = \alpha$, $\hat{S}_-\alpha = \beta$, $\hat{S}_-\beta = 0$ i, per tant, $\hat{S}_\pm^2\alpha = \hat{S}_\pm^2\beta = 0$.

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}); & \hat{L}_x xy &= i\hbar xz; & \hat{L}_x^2 xy &= \hbar^2 yx \\ \hat{L}_y &= -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}); & \hat{L}_y xy &= -i\hbar yz; & \hat{L}_y^2 xy &= \hbar^2 xy \\ \hat{L}_z &= -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}); & \hat{L}_z xy &= (-i\hbar)(x^2 - y^2); & \hat{L}_z^2 xy &= 4\hbar^2 xy\end{aligned}$$

Per tant no és pròpia de \hat{L}_z . Comprovem si ho és de $\widehat{L^2}$:

$$\widehat{L^2}d_{xy} = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)xy = \hbar^2 xy(1 + 1 + 4) = 6\hbar^2 xy = 2(2 + 1)\hbar^2 xy$$

La resposta és positiva i el nombre quàntic resulta ser $\ell = 2$.

51. Demostreu que si hi ha un electró en cadascun dels orbitals $2p_{+1}$, $2p_0$ i $2p_{-1}$, la densitat de càrrega resultant presenta una distribució esfèrica.

Solució: Els orbitals $2p_m = \mathcal{R}_{2,1}(r)Y_{1,m}(\theta, \phi)$, $m = 0, \pm 1$, $Y_{1,0}(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$, $Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$. Aleshores si hi ha un electró en cada orbital, la probabilitat total serà suma de probabilitats de cada electró:

$$\begin{aligned}|2p_{+1}|^2 + |2p_0|^2 + |2p_{-1}|^2 &= \mathcal{R}_{2,1}(r)^2 \left[\frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta + \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta + \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \right] \\ &= \mathcal{R}_{2,1}(r)^2 \frac{3}{4\pi} [\cos^2 \theta + \sin^2 \theta] \\ &= \frac{3}{4\pi} \mathcal{R}_{2,1}(r)^2\end{aligned}$$

que no depèn més que del radi i té per tant simetria esfèrica.

Una manera més simple de resoldre el problema és dir que la funció d'ona amb un electró en cada orbital $2p_{+1}$, $2p_0$ i $2p_{-1}$ és idèntica a la funció d'ona amb un electró en cada orbital $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$, perquè he fet un canvi ortogonal de la base d'un espai lineal. Per tant,

$$|2p_x|^2 + |2p_y|^2 + |2p_z|^2 = f(r)(x^2 + y^2 + z^2) = r^2 f(r)$$

52. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)

- (a) El nombre quàntic n de la partícula confinada dins d'una caixa unidimensional de longitud L val $1, 2, 3, \dots$ (no s'admet, però, la vàlua $n = 0$). Per al cas de la partícula confinada dins d'una caixa tridimensional hi ha tres nombres quàntics (p, q, s) . Contràriament al que passa amb el nombre quàntic n , en la terna (p, q, s) poden

haver fins a dos zeros. Així doncs, són possibles els estats definits pels nombres quàntics $(1,0,0)$, $(1,1,0)$, etc. No és admissible, però, la terna $(0,0,0)$.

- (b) En el cas de l'oscil·lador harmònic, com en altres problemes unidimensionals, el nombre de nodes de les funcions pròpies creix a mesura que creix l'energia total dels estats. Els estats més excitats presenten més nodes que els menys excitats, les seues funcions d'ona canvien de signe més vegades i, en conseqüència, el valor mitjà de les seues energies cinètiques és menor que les dels estats més baixos, encara que les energies totals (suma d'energies cinètica i potencial) siguin majors.
- (c) L'operador $L_+ = L_x + iL_y$ és hermític.
- (d) Els nombres quàntics (n, l, m_l) dels orbitals $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ són, respectivament, $(2, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, -1)$.

Solució:

- (a) Fals. la funció d'ona és $\Psi = N \sin \frac{p\pi x}{a} \sin \frac{q\pi x}{b} \sin \frac{s\pi x}{c}$. Si un dels nombres quàntics és zero la funció és zero, la qual cosa és inacceptable (equivale a afirmar que no hi ha partícula).
- (b) Fals. A major nombre de nodes, major és la curvatura de la funció d'ona i, conseqüentment, major és l'energia cinètica (que és precisament, a part de constants multiplicatives, la segona derivada de la funció, és a dir, la curvatura d'aquesta funció).
- (c) Fals. $(\hat{L}_+)^+ = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \neq L_+$.
- (d) Fals. Els orbitals reals $2p_x$ i $2p_y$ no són propis de l'operador \hat{L}_z . Aleshores no podem associar-los amb cap vèlue del nombre quàntic m .

53. Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{2p_x} \hat{L}_z \Psi_{2p_x} dv \qquad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_0} dv$$

$$\int \Psi_{3d_{z^2}} \Psi_{2p_x} dv \qquad \int \Psi_{2p_x} \widehat{L^2} \Psi_{2p_x} dv$$

Solució: L'isotropia de l'espai permet escriure que:

$$\langle \Psi_{2p_x} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_x} \rangle = \langle \Psi_{2p_z} | \hat{L}_x | \Psi_{2p_z} \rangle \equiv \langle 2, 1, 0 | \hat{L}_x | 2, 1, 0 \rangle$$

Podem escriure l'operador \hat{L}_x en termes de creadors/aniquiladors, $\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)$. Com $\hat{L}_\pm |n, L, M\rangle = \lambda_\pm |n, L, M \pm 1\rangle$ tenim que $\langle n, L, M | \hat{L}_\pm |n, L, M\rangle = 0$. Per tant concloem que:

$$\langle \Psi_{2p_x} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_x} \rangle = 0$$

Per a calcular la segona de les integrals farem ús del caràcter hermític de \hat{L}_x :

$$\int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_0} dv = \int (\hat{L}_x \Psi_{2p_x}) \Psi_{2p_0} dv$$

L'isotropia de l'espai permet dir que, de la mateixa manera que $\hat{L}_z \Psi_{2p_z} = 0$, també $\hat{L}_x \Psi_{2p_x} = 0$. Aleshores concloem que aquesta segona integral també val zero.

La tercera de les integrals $\int \Psi_{3d_{z^2}} \Psi_{2p_x} dv$ és zero per motius d'ortogonalitat de funcions pròpies lligades a valors propis diferents: la integral de la part radial implica funcions amb nombres quàntics $n = 2$ i $n = 3$, per tant és zero. Però és que també la intergració del angles implica funcions amb nombres quàntics diferents ($\ell = 2$ i $\ell = 1$) i també és zero. Aleshores la integral completa és zero per més d'un motiu.

Abans de calcular la darrera de les integrals tinguem present que:

$$\widehat{L}^2 \Psi_{2p_x} = \ell(\ell + 1) \hbar^2 \Psi_{2p_x}$$

on $\ell = 1$ per a la funció Ψ_{2p_x} . Per tant:

$$\int \Psi_{2p_x} \widehat{L}^2 \Psi_{2p_x} dv = 2\hbar^2 \int |\Psi_{2p_x}|^2 dv = 2\hbar^2$$

54. Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{3d_{z^2}} \hat{L}_z \Psi_{2p_0} dv \qquad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_x} dv$$

Solució: La primera de les integrals inclou el terme $\hat{L}_z \Psi_{2p_0}$. Com el valor propi m de la funció Ψ_{2p_0} és $m = 0$, aleshores $\hat{L}_z \Psi_{2p_0} = 0$ i, per tant

$$\int \Psi_{3d_{z^2}} \hat{L}_z \Psi_{2p_0} dv = 0$$

L'isotropia de l'espai permet reescriure la segona de les integrals en termes de la coordenada z :

$$\int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_x} dv = \int \Psi_{2p_z} \hat{L}_z \Psi_{2p_z} dv = \int \Psi_{2p_0} \hat{L}_z \Psi_{2p_0} dv = 0$$

55. Una partícula que es mou dins d'un anell, en absència de camps externs ($\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I}$), es troba a un estat definit per $\phi(\theta) = N \cos 2\theta$. És estacionari aquest estat? Raoneu la resposta.

Solució:

L'estat és estacionari perquè és propi de $\hat{\mathcal{H}}$, com es pot comprovar per substitució directa en l'equació d'autovalors $\hat{\mathcal{H}}\phi(\theta) = E\phi(\theta)$. Per això la seua energia està perfectament determinada. Aquest estat però no té definit el moment angular, atès que $\phi(\theta)$ no és pròpia de \hat{L}_z . De fet, si reescrivim $\phi(\theta)$ en la forma $\phi(\theta) = \frac{N}{2}(e^{2i\theta} + e^{-2i\theta})$ de seguida comprovem que $\phi(\theta)$ és suma de dues funcions $\psi_{\pm}(\theta) = \frac{N}{2}e^{\pm 2i\theta}$ que són pròpies de \hat{L}_z amb valors propis $m = \pm 2$ i representen rotacions a la mateixa velocitat, però en sentit horari i antihorari, respectivament.

56. Un objecte puntual de massa m i càrrega elèctrica e que rota lliurement (rotor rígid) produeix un dipol magnètic $\vec{\mu} = \frac{e}{2m}\vec{L}$ associat al seu moment angular \vec{L} , (recordeu l'experiment de Stern i Gerlach). La seua energia és $E_0 = \frac{L^2}{2I}$ on I és el moment d'inèrcia.

Si afegim un camp magnètic extern perpendicular a l'eix x , $\vec{B} = B_z \vec{k} + B_y \vec{j}$, es produeix una interacció $E_{int} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z)$. Al cas considerat $B_x = 0$. Per tant, l'energia total val $E = E_0 + E_{int} = aL^2 + bL_z + cL_y$ (a, b, c són constants) i l'Hamiltonià és $\hat{\mathcal{H}} = a\hat{L}^2 + b\hat{L}_z + c\hat{L}_y$.

- (a) Físicament sabem que per l'acció dels camps externs es reorienten els dipols, però no canvien el valor del seu mòdul. Comproveu que, en efecte, $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2] = 0$.
- (b) Imagineu que abans de l'aplicació del camp extern, l'estat del rotor presenta $\ell = 1$. Considereu el cas $c = 0$. Quines són les energies que podríem mesurar del sistema en presència d'aquest camp?
- (c) Idèntic al punt anterior però ara $c \neq 0$ i $b = 0$.

Dades: $J_{\pm}|JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}|JM \pm 1\rangle$ a.u.

Solució:

$$(a) \quad [\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2] = [a\hat{L}^2 + b\hat{L}_z + c\hat{L}_y, \hat{L}^2] = a[\hat{L}^2, \hat{L}^2] + b[\hat{L}_z, \hat{L}^2] + c[\hat{L}_y, \hat{L}^2] = 0$$

- (b) Abans d'aplicar el camp $\hat{\mathcal{H}} = a\hat{L}^2$, on $a = 1/2I$. D'acord amb l'enunciat $\ell = 1$. Per tant, les funcions possibles són $\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$, les tres amb la mateixa energia, que en a.u. val $E = 2a$.

Una vegada aplicat el camp $\hat{\mathcal{H}} = a\hat{L}^2 + b\hat{L}_z$. Les funcions originals també són pròpies d'aquest segon Hamiltonià però ja no són degenerades. Les noves energies són $\{2a + b, 2a, 2a - b\}$ a.u., respectivament.

- (c) En aquest cas, abans d'aplicar el camp també $\hat{\mathcal{H}} = a\hat{L}^2$, on $a = 1/2I$ i les funcions són $\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$, les tres amb la mateixa energia $E = 2a$. Una

vegada aplicat el camp $\hat{\mathcal{H}} = a\widehat{L}^2 + c\hat{L}_y$ i és immediat comprovar que les funcions originals no en són pròpies. Però també sabem, atès que $[\widehat{L}^2, \hat{L}_y] = 0$, que les noves funcions pròpies també seran pròpies de l'Hamiltonià inicial $\hat{\mathcal{H}} = a\widehat{L}^2$ amb el mateix valor propi $\ell = 1$. En altres paraules, les noves funcions pròpies seran una combinació lineal de les tres funcions pròpies originals. Per trobar-les construirem la representació matricial del nou operador en la base original i procedirem a diagonalitzar aquesta matriu. Els elements matricials són les intergrals del nou Hamiltonià entre dues funcions originals. Abans de calcular aquestes integrals reescrivim l'Hamiltonià implicat en termes de creadors/aniquiladors:

$$\hat{\mathcal{H}} = a\widehat{L}^2 + \frac{c}{2i}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-)$$

Per ser les tres funcions pròpies degenerades, $\hat{\mathcal{H}}_0 = a\widehat{L}^2$ únicament té contribució en elements diagonals i la contribució és idèntica ($2a$) tots els elements diagonals.

La contribució del terme $\hat{\mathcal{H}}_2 = \frac{c}{2i}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-)$ als elements de matriu són:

$$\begin{aligned} \langle 1, 1 | \hat{\mathcal{H}}_2 | 1, 1 \rangle &= 0 & \langle 1, 0 | \hat{\mathcal{H}}_2 | 1, 0 \rangle &= 0 & \langle 1, -1 | \hat{\mathcal{H}}_2 | 1, -1 \rangle &= 0 \\ \langle 1, 1 | \hat{\mathcal{H}}_2 | 1, -1 \rangle &= 0 & \langle 1, 0 | \hat{\mathcal{H}}_2 | 1, 1 \rangle &= \frac{ic}{\sqrt{2}} & \langle 1, 0 | \hat{\mathcal{H}}_2 | 1, -1 \rangle &= -\frac{ic}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Amb tot açò la matriu $\langle 1, i | \hat{\mathcal{H}} | 1, j \rangle$ resulta:

$$\begin{bmatrix} 2a & \frac{ic}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{ic}{\sqrt{2}} & 2a & \frac{ic}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{ic}{\sqrt{2}} & 2a \end{bmatrix}$$

El determinant que cal igualar a zero per a calcular les energies i autovectors és doncs,

$$\text{Det} \begin{bmatrix} 2a - E & \frac{ic}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{ic}{\sqrt{2}} & 2a - E & \frac{ic}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{ic}{\sqrt{2}} & 2a - E \end{bmatrix} = 0$$

El polinomi que obtenim, $8a^3 - 2ac^2 - 12a^2E + c^2E + 6ae^2 - E^3 = 0$ presenta solucions en $E = 2a + c$, $E = 2a$ i $E = 2a - c$.

Si comparem els resultats dels apartats segon ($\{2a + b, 2a, 2a - b\}$) i tercer ($\{2a + c, 2a, 2a - c\}$) observem que són idèntics si identifiquem b i c . Però en un cas ha sigut immediat obtenir els autovalors mentre que en l'altre cas ha sigut més laboriós. No obstant això, si comparem els Hamiltonians implicats, $a\widehat{L}^2 + b\hat{L}_z$ i $a\widehat{L}^2 + c\hat{L}_y$, i tenim en compte el caràcter arbitrari de l'etiquetatge dels eixos, la igualtat dels resultats era completament previsible.

57. Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{2p_x} \hat{L}_z \Psi_{2p_y} dv \quad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_+ \Psi_{2p_y} dv \quad \int \Psi_{2p_z} \hat{L}_x \Psi_{2p_y} dv$$

$$\int \Psi_{2p_z} \hat{L}_y \Psi_{2p_x} dv \qquad \int \Psi_{2p_z} \hat{L}_x \Psi_{2p_x} dv$$

Ajuda: $J_{\pm}|J, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}|J, M \pm 1\rangle$ a.u.

Solució:

(a) Recordem que:

$$\Psi_{2p_x} = -\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{2p_1} - \Psi_{2p_{-1}}] \qquad \Psi_{2p_y} = \frac{i}{\sqrt{2}}[\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}]$$

Aleshores,

$$\begin{aligned} \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_z \Psi_{2p_y} dv &= -\frac{i}{2} \int [\Psi_{2p_1} - \Psi_{2p_{-1}}]^* \hat{L}_z [\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}] dv \\ &= -\frac{i}{2} \left[\int \Psi_{2p_1} \Psi_{2p_1} dv - \int \Psi_{2p_{-1}} \Psi_{2p_{-1}} dv + \right. \\ &\quad \left. \int \Psi_{2p_1} \Psi_{2p_{-1}} dv - \int \Psi_{2p_{-1}} \Psi_{2p_1} dv \right] \\ &= -\frac{i}{2} [1 - 1 + 0 - 0] = 0 \end{aligned}$$

(b) Recordem que, de la mateixa manera que $\hat{L}_z \Psi_{2p_z} = 0$, també $\hat{L}_x \Psi_{2p_x} = 0$ i $\hat{L}_y \Psi_{2p_y} = 0$ i que aquestes tres funcions són un conjunt ortonormal.

$$\begin{aligned} \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_+ \Psi_{2p_y} dv &= \int \Psi_{2p_x} (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) \Psi_{2p_y} dv \\ &= \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_y} dv + i \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_y \Psi_{2p_y} dv \\ &= \int (\hat{L}_x \Psi_{2p_x}) \Psi_{2p_y} dv + i \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_y \Psi_{2p_y} dv \\ &= 0 + i0 = 0 \end{aligned}$$

(c) Recordem que $\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)$, $\Psi_{2p_y} = \frac{i}{\sqrt{2}}[\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}]$ i que $\hat{L}_{\pm}|1, \mp 1\rangle = \sqrt{2}|1, 0\rangle$

$$\begin{aligned} \int \Psi_{2p_z} \hat{L}_x \Psi_{2p_y} dv &= \int \Psi_{2p_0} \frac{1}{2} [\hat{L}_+ + \hat{L}_-] \frac{i}{\sqrt{2}} [\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}] dv \\ &= \frac{i}{2\sqrt{2}} \left\{ \int \Psi_{2p_0} \hat{L}_+ [\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}] dv + \right. \\ &\quad \left. \int \Psi_{2p_0} \hat{L}_- [\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}] dv \right\} \\ &= \frac{i}{2} \left\{ \int \Psi_{2p_0} \Psi_{2p_0} dv + \int \Psi_{2p_0} \Psi_{2p_0} dv \right\} \\ &= i \end{aligned}$$

- (d) Per calcular $\int \Psi_{2p_z} \hat{L}_y \Psi_{2p_x} dv$ podem seguir un procediment anàleg a l'anterior. Nosaltres seguirem però un camí més curt: aprofitarem el resultat anterior. Amb aquesta finalitat farem un reetiquetat $y \rightarrow x \rightarrow z \rightarrow y$ de manera que:

$$\langle \Psi_{2p_z} | \hat{L}_y | \Psi_{2p_x} \rangle = \langle \Psi_{2p_y} | \hat{L}_x | \Psi_{2p_z} \rangle = \langle \Psi_{2p_z} | \hat{L}_x | \Psi_{2p_y} \rangle^* = -i$$

- (e) Finalment, com $\hat{L}_x \Psi_{2p_x} = \hat{L}_z \Psi_{2p_z} = 0$, la integral $\int \Psi_{2p_z} \hat{L}_x \Psi_{2p_x} dv$ val zero.

58. Per comparar poliens lineals i anulars podem utilitzar, en primera aproximació, els models de caixa i anell. Podem considerar que la longitud de la caixa és igual a la longitud del poliè lineal, mentre que l'anell *on rodien els electrons* està inscrit dins del polígon molecular. En aquest problema assumirem, per a simplificar, una relació constant entre la longitud de la caixa (L) i la de l'anell ($2\pi R$) que representen un poliè lineal i un anular del mateix nombre de carbonis: $L = \sqrt{4/3} (2\pi R)$.

Considerem la sèrie de poliens C_4 , C_6 , C_8 i C_{10} (amb 4, 6, 8, 10 àtoms de carboni). Calculeu la relació entre l'energia del poliè lineal representat per una caixa i el del mateix nombre de carbonis, representat per un anell. Compareu els vostres resultats amb l'antiga regla d'aromaticitat ($4n + 2$) i antiaromaticitat ($4n$). Aquestes regles afirmen que els poliens anulars amb un nombre de carbonis igual a $(4n + 2)$, $n = 1, 2, 3, \dots$, són més estables que els lineals. El contrari passa si el nombre de carbonis és $4n$.

Solució: Escrivim les fórmules de l'energia d'un anell E_A de radi R i d'una caixa E_C de longitud $L = \sqrt{4/3} (2\pi R)$:

$$E_A = \frac{\hbar^2 M^2}{2I} = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2m\pi^2 R^2} = A \frac{M^2}{2}$$

$$E_C = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = \frac{3\hbar^2 \pi^2 n^2}{32m\pi^2 R^2} = A \frac{3n^2}{32}$$

Podem expressar les energies en unitats A de manera que $E_A = \frac{M^2}{2}$ i $E_C = \frac{3n^2}{32}$. Ara considerem la sèrie C_4 , C_6 , C_8 , i C_{10} :

- (a) C_4 comprovem que resulta més estable el poliè lineal:

$$\begin{aligned} \text{anell} \quad E &= \frac{1}{2} (2 \cdot 0 + 2 \cdot 1^2) = 1 \\ \text{caixa} \quad E &= \frac{3}{32} (2 \cdot 1^2 + 2 \cdot 2^2) = \frac{30}{32} = 0.9375 \end{aligned}$$

- (b) C_6 comprovem que resulta més estable el poliè cíclic:

$$\begin{aligned} \text{anell} \quad E &= \frac{1}{2} (2 \cdot 0 + 2 \cdot 1^2 + 2 \cdot (-1)^2) = 2 \\ \text{caixa} \quad E &= \frac{3}{32} (2 \cdot 1^2 + 2 \cdot 2^2 + 2 \cdot 3^2) = 2.625 \end{aligned}$$

(c) C_8 comprovem que resulta més estable el poliè lineal:

$$\begin{aligned} \text{anell} \quad E &= \frac{1}{2} (2 \cdot 0 + 2 \cdot 1^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 2 \cdot 2^2) = 6 \\ \text{caixa} \quad E &= \frac{3}{32} (2[1^2 + 2^2 + 3^2 + 4^2]) = 5.625 \end{aligned}$$

(d) C_{10} comprovem que resulta més estable el poliè cíclic:

$$\begin{aligned} \text{anell} \quad E &= \frac{1}{2} (2[0 + 1^2 + (-1)^2 + 2^2 + (-2)^2]) = 10 \\ \text{caixa} \quad E &= \frac{3}{32} (2[1^2 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2]) = 10.31 \end{aligned}$$

Aquests resultats són concordants amb l'antiga regla d'aromaticitat $(4n+2)$ i antiaromaticitat $(4n)$ que afirmen que els poliens anulars amb un nombre de carbonis igual a $(4n+2)$, $n = 1, 2, 3, \dots$, són més estables que els lineals, mentre que el contrari passa si el nombre de carbonis és $4n$.

59. Sabem que $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] \neq 0$. Imagineu un estat $|\ell m\rangle$ tal que, en unitats atòmiques, $\hat{L}_z|\ell m\rangle = m|\ell m\rangle$ i $\hat{L}^2|\ell m\rangle = \ell(\ell+1)|\ell m\rangle$. El component L_x quedaria desconeguda. Físicament podríem pensar que si fem una sèrie extensa de mesures d' L_x i calculem la mitjana, aquesta hauria de ser zero, atès que qualsevol rotació positiva o negativa al voltant de l'eix X sembla igualment possible. Demostreu-ho matemàticament.

Solució: Des de $\hat{L}_\pm|\ell, m\rangle = \lambda_\pm|\ell, m \pm 1\rangle$ i l'ortogonalitat $\langle \ell, m|\ell, m \pm 1\rangle = 0$ tenim que:

$$\langle \hat{L}_x \rangle = \langle \ell, m | \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) | \ell, m \rangle = 0$$

60. Calculeu les tres integrals següents:

$$\langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle \quad \langle 2p_0 | \hat{L}_x | 2p_1 \rangle \quad \langle 3d_{z^2} | 3p_z \rangle.$$

Solució: Recordem que $\hat{J}_\pm |JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |JM \pm 1\rangle$, per tant,

$$\begin{aligned} \hat{S}_+|\beta\rangle &= |\alpha\rangle \\ \hat{S}_+|\alpha\rangle &= 0 \\ \hat{S}_-|\alpha\rangle &= |\beta\rangle \\ \hat{S}_-|\beta\rangle &= 0 \\ \hat{L}_+|1, -1\rangle &= \sqrt{2}|10\rangle \\ \hat{L}_-|1, 1\rangle &= \sqrt{2}|10\rangle \end{aligned}$$

Calculem les integrals:

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle &= \frac{1}{2} \langle \alpha | (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) | \beta \rangle = \frac{1}{2} \langle \alpha | \alpha \rangle = \frac{1}{2} \\ \langle 2p_0 | \hat{L}_x | 2p_1 \rangle &= \frac{1}{2} \langle 2p_0 | (\hat{L}_+ + L_-) | 2p_1 \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{2} \langle 2p_0 | 2p_0 \rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \langle 3d_{z^2} | 3p_z \rangle &= 0\end{aligned}$$

La tercera integral és zero per ortogonalitat de funcions pròpies d'operadors hermítics amb diferent autovalor.

61. Amb quina coordenada (x, y o z) és compatible \hat{L}_z ?

Solució: Recordem que $L_z = -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$.

Que dos operadors siguin compatibles implica que commuten. És immediat que $[L_z, x] \neq 0$, $[L_z, y] \neq 0$ i $[L_z, z] = 0$. Per tant, \hat{L}_z és compatible amb z.

62. Calculeu $\langle \Psi_0 | \hat{L}_z | \Psi_0 \rangle$ a una caixa quadrada bidimensional. Ajuda: treballu en coordenades cartesianes.

Solució: En la caixa quadrada bidimensional $\Psi_0 = \frac{2}{L} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L}$.

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \Psi_0 &= -\frac{2}{L} i \hbar \frac{\pi}{L} \left[x \sin \frac{\pi x}{L} \cos \frac{\pi y}{L} - y \sin \frac{\pi y}{L} \cos \frac{\pi x}{L} \right] \\ \Psi_0 \hat{L}_z \Psi_0 &= -\frac{4\pi i \hbar}{L^3} \left[x \sin^2 \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \cos \frac{\pi y}{L} - y \sin^2 \frac{\pi y}{L} \sin \frac{\pi x}{L} \cos \frac{\pi x}{L} \right] \\ &= -\frac{2\pi i \hbar}{L^3} \left[x \sin^2 \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi y}{L} - y \sin^2 \frac{\pi y}{L} \sin \frac{2\pi x}{L} \right]\end{aligned}$$

Per altra banda, $\int_0^L \sin \frac{2\pi z}{L} dz = 0$, amb la qual cosa, $\int_0^L \int_0^L \Psi_0 \hat{L}_z \Psi_0 dx dy = 0$

63. Calculeu les integrals $\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v+2} \rangle$, $\langle 3p_z | 2p_z \rangle$.

Solució:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v+2} \rangle &= \langle \Psi_v | \frac{1}{\sqrt{2}} (b + b^+) | \Psi_{v+2} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi_v | (\sqrt{v+2} | \Psi_{v+1} \rangle + \sqrt{v+3} | \Psi_{v+3} \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{v+2} \langle \Psi_v | \Psi_{v+1} \rangle + \sqrt{v+3} \langle \Psi_v | \Psi_{v+3} \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{v+2} \cdot 0 + \sqrt{v+3} \cdot 0) = 0\end{aligned}$$

La segona integral, $\langle 3p_z | 2p_z \rangle = 0$ per ortogonalitat de la part radial de les funcions (nombres quàntics $n = 3$ i $n = 2$).

64. Calculeu els adjunts de \hat{L}_+ i \hat{L}_x .

Solució: \hat{L}_x és hermític, per tant coincideix amb el seu adjunt. Calculem $(\hat{L}_+)^+$:

$$(\hat{L}_+)^+ = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)^+ = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hat{L}_-$$

65. Considereu la funció d'espín $\Sigma(\sigma) = 1/\sqrt{2}(\alpha + \beta)$.

(a) Comproveu que $\Sigma(\sigma)$ és funció pròpia de \widehat{S}^2 i \hat{S}_x però no de \hat{S}_z .

(b) Calculeu $\langle \Sigma(\sigma) | \widehat{S}^2 | \Sigma(\sigma) \rangle$, $\langle \Sigma(\sigma) | \hat{S}_x | \Sigma(\sigma) \rangle$ i $\langle \Sigma(\sigma) | \hat{S}_z | \Sigma(\sigma) \rangle$.

Solució: Com no s'especifiquen unitats en l'enunciat, triem treballar en unitats atòmiques i així ens estalviem anar escrivint la constant \hbar . Recordem que α representa la funció normalitzada $|s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle$ i β a la funció $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ i que aquestes dues funcions són ortogonals, $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$. A partir d'aquest resultat és immediat comprovar que $\Sigma(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta)$ està normalitzada:

$$\langle \Sigma(\sigma) | \Sigma(\sigma) \rangle = \frac{1}{2}(\langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \beta | \beta \rangle + \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle) = \frac{1}{2}(1 + 1 + 0 + 0) = 1$$

Tot seguit incloem una sèrie de dades que coneixem i que ens poden ser útils en la resolució del problema: $\widehat{S}^2\alpha = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\alpha = \frac{3}{4}\alpha$, $\widehat{S}^2\beta = \frac{3}{4}\beta$, $\hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\alpha$, $\hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\beta$, $\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)$, $\hat{S}_\pm |s, m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle$, per tant, $\hat{S}_+\alpha = 0$, $\hat{S}_-\beta = 0$, $\hat{S}_-\alpha = \beta$, $\hat{S}_+\beta = \alpha$. Amb tot açò procedim a resoldre el problema:

(a)

$$\begin{aligned} \widehat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{3}{4}\alpha + \frac{3}{4}\beta\right) = \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) \\ \hat{S}_x \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)(\alpha + \beta) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) \\ \hat{S}_z \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\beta\right) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta) \end{aligned}$$

(b) Utilitzem els resultats obtinguts en l'apartat anterior per a calcular les integrals:

$$\begin{aligned} \langle \Sigma(\sigma) | \widehat{S}^2 | \Sigma(\sigma) \rangle &= \langle \Sigma(\sigma) | \frac{3}{4} \Sigma(\sigma) \rangle = \frac{3}{4} \langle \Sigma(\sigma) | \Sigma(\sigma) \rangle = \frac{3}{4} \\ \langle \Sigma(\sigma) | \hat{S}_x | \Sigma(\sigma) \rangle &= \langle \Sigma(\sigma) | \frac{1}{2} \Sigma(\sigma) \rangle = \frac{1}{2} \langle \Sigma(\sigma) | \Sigma(\sigma) \rangle = \frac{1}{2} \\ \langle \Sigma(\sigma) | \hat{S}_z | \Sigma(\sigma) \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) \left| \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta) \right. \right\rangle = \frac{1}{4}(1 - 0 + 0 - 1) = 0 \end{aligned}$$

66. Clàssicament una partícula no pot sobrepassar aquell punt on l'energia total iguala l'energia potencial (punt de retorn). Per a l'hidrogen, $\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} e^{-r/a}$, $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$, $E_{1s} = -\frac{me^4}{2\hbar^2}$. Calculeu el punt (radi) de retorn $r_{\infty}^{(1s)}$ i la probabilitat que $r^{(1s)} > r_{\infty}^{(1s)}$.

Solució:

- (a) Igualem el valor de l'energia potencial $V = -\frac{e^2}{r}$ en el punt de retorn ($r = r_{TP}$) amb l'energia total de l'estat estacionari considerat, $E_{1s} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{e^2}{2a}$. Obtenim que $r_{TP} = 2a$, i.e., el punt de retorn està al doble del radi de Bohr a , que és on la distribució radial de Ψ_{1s} presenta el màxim.
- (b) Cal calcular, en aquest segon apartat, la probabilitat de trobar l'electró més enllà d'un radi $r_{TP} = 2a$:

$$P = \int_{2a}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{\pi} \frac{1}{a^3} e^{-2r/a} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \frac{4}{a^3} \int_{2a}^{\infty} r^2 e^{-2r/a} dr = \frac{13}{e^4}$$

67. Demostreu que, sense considerar l'espín, el grau de degeneració d'un determinat nivell energètic n d'un àtom hidrogenoide és igual a n^2 .

Solució:

Compatible amb n hi ha els valors $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ i per a cada ℓ hi ha $2\ell + 1$ valors de m_{ℓ} . La degeneració d del nivell n serà doncs,

$$d = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} \ell + \sum_{\ell=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{0 + (n-1)}{2} n + n = n^2 - n + n = n^2$$

68. (a) Els orbitals de l'hidrogen $\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)$ són funció de tres coordenades espacials i estan etiquetats per tres números quàntics. Indiqueu els possibles valors d'aquests. Quin són els números quàntics dels orbitals $2p_z$ i $2p_x$?
- (b) L'estat fonamental de l'hidrogen presenta degeneració 2. Indiqueu els números quàntics que etiqueten aquests dos estats degenerats.

Solució:

- (a) $n = 1, 2, 3, \dots$; $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$; $m = -\ell, -(\ell-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (\ell-1), \ell$. Els nombres quàntics de $2p_z = 2p_0$ són $n = 2, \ell = 1, m = 0$. En el cas de $2p_x$ els nombres quàntics són $n = 2, \ell = 1$. La funció $2p_x$ no és pròpia de \hat{L}_z i, per tant, no té un valor m definit. De fet, $2p_x$ és una combinació lineal de les funcions $2p_1$ i $2p_{-1}$ que sí que tenen definits els tres nombres quàntics ($n = 2, \ell = 1, m = \pm 1$).
- (b) Cal insistir en què els orbitals ψ_i són funcions de les tres coordenades espacials i són pròpies de l'Hamiltonià de l'àtom d'hidrogen, però no són les funcions d'ona. Falta la coordenada d'espín de l'electró. La funció $\psi_i(x, y, z)\Sigma(\sigma)$ que

també inclou l'espín s'anomena espinorbital i està caracteritzada per quatre nombres quàntics, n , ℓ , m i m_s . L'estat fonamental correspon a $n = 1$ i per tant, $\ell = m = 0$. La degeneració deriva dels dos possibles valors del nombre quàntic d'espín $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

69. Representeu per $1s$, $2s$, $3s$ els corresponents orbitals normalitzats de l'hidrogen. Quin és el valor mitjà de l'energia (a.u.) d'un estat de l'àtom d'hidrogen descrit per la funció $\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(1s + 2s + 3s)$?

Solució: La primera part de l'exercici es deixa per al lector que ha de trobar en la literatura les fórmules dels tres orbitals (que únicament són funcions del radi) i els ha de representar, per exemple amb Mathematica o amb un full de càlcul. Observarà que $1s$ no talla mai l'eix d'abscisses, $2s$ el talla una vegada i $3s$ dues vegades. Vegeu la corresponent figura en el capítol 2 del llibre de teoria.

La funció d'estat $\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(1s + 2s + 3s)$ està normalitzada, com es pot comprovar per inspecció (tinguem present que els orbitals són ortonormals). Els coeficients dels tres orbitals en aquest estat són iguals entre si i iguals a $\frac{1}{\sqrt{3}}$. Les energies orbitals en unitats atòmiques són $E_n = -\frac{1}{2n^2}$ a.u. L'energia mitjana (a.u.) en aquest estat normalitzat resulta:

$$\langle E \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i = -\frac{1}{3} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} \right) = -0.227$$

70. Normalitzeu les funcions no ortogonals $\chi_1 = e^{-r}$ i $\chi_2 = r e^{-r}$. A partir d'aquestes construïu una altra funció Φ que siga ortogonal a χ_1 .

Ajuda: $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$.

Solució: Normalitzem les funcions, és a dir, trobem N_1 i N_2 de manera que $\chi_1 = N_1 e^{-r}$ i $\chi_2 = N_2 r e^{-r}$ tinguin norma unitat.

$$1 = N_1^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-2r} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 4\pi N_1^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r} dr = 4\pi N_1^2 \frac{2!}{2^3} = \pi N_1^2$$

$$1 = N_2^2 \int_0^\infty e^{-2r} r^4 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi N_2^2 \int_0^\infty r^4 e^{-2r} dr = 4\pi N_2^2 \frac{4!}{2^5} = 3\pi N_2^2$$

Per tant les constants de normalització són $N_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$ i $N_2 = \frac{1}{\sqrt{3\pi}}$. Calculem ara el producte escalar d'aquestes dues funcions normalitzades,

$$\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = N_1 N_2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-r} r e^{-r} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \frac{4\pi}{\sqrt{3\pi}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty r^3 e^{-2r} dr = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Finalment, a partir d'aquestes funcions normalitzades (χ_1 , χ_2) podem obtenir la funció no normalitzada $\Phi = \chi_2 - \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle \chi_1$ que és ortogonal a χ_1 :

$$\Phi = \chi_2 - \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle \chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} r e^{-r} - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} \left(r - \frac{3}{2} \right) e^{-r}$$

71. Un estat de l'hidrogen està representat per la funció no normalitzada $\Psi = 0.1(1s) + 0.2(2p_1) + 0.3(3d_2)$. Calculeu el valor mitjà (a.u.) de l'operador \hat{L}_z en aquest estat.

Solució: Normalitzem primer la funció $\Psi = N \sum_i c_i \phi_i$ expandida en la base ortonormal ϕ_i :

$$1 = N^2 \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = N^2 \sum_i |c_i|^2 \rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_i|^2}}$$

En el cas particular que ens ocupa, $N = \frac{1}{\sqrt{0.1^2 + 0.2^2 + 0.3^2}} = 2.6726$.

Aleshores calculem el valor mitjà de \hat{L}_z , però primer calcularem l'acció d'aquest operador sobre la funció:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \Psi &= N \left[0.1 \hat{L}_z(1s) + 0.2 \hat{L}_z(2p_1) + 0.3 \hat{L}_z(3d_2) \right] \\ &= N \left[0.1 \cdot 0(1s) + 0.2 \cdot 1(2p_1) + 0.3 \cdot 2(3d_2) \right] \end{aligned}$$

Ara calculem la mitjana:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{L}_z | \Psi \rangle &= N^2 \left[0.1(1s) + 0.2(2p_1) + 0.3(3d_2) \right] \left[0.2(2p_1) + 0.3 \cdot 2(3d_2) \right] \\ &= 2.6726^2 (0.2^2 + 2 \cdot 0.3^2) = 1.57141 \end{aligned}$$

72. La funció Φ_{211} de l'àtom d'hidrogen és:

$$\Phi_{211} = \frac{1}{8\pi a_0^4} r \sin \theta e^{i\phi} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

on a_0 és el radi de Bohr. Calculeu el valor r_0 que fa màxima la distribució de probabilitat radial.

Solució: La distribució de probabilitat radial és:

$$P(r)dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Phi_{211}|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

El màxim de $P(r)$ es troba al mateix lloc que el de $F(r) = r^4 e^{-r/a}$, funció que hem obtingut a partir de la part de Φ_{211} que depèn de r , després d'eleva-la al quadrat i multiplicar-la per r^2 . El màxim de $F(r)$ el trobarem per derivació i igualació a zero d'aquesta funció:

$$F(r)' = e^{-r/a} \left(4r^3 - \frac{r^4}{a} \right) = 0 \rightarrow r_0 = 4a$$

73. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)

- (a) Φ és zero en la posició del nucli per a tots els estats estacionaris de l'àtom d'hidrogen.
- (b) A l'àtom d'hidrogen el valor permés més baix del número quàntic n és zero.
- (c) La probabilitat de trobar l'electró en la posició del nucli és zero per a tots els estat estacionaris de l'àtom d'hidrogen.
- (d) Els orbitals descrits per la terna ($n = 2$; $l = 1$; $m = 0, \pm 1$) s'anomenen orbitals 2p, i la seua forma es correspon amb dues esferes tangents alineades al llarg dels eixos x, y, z, segons el cas.

Solució:

- (a) Fals. La funció dels estats amb $l = 0$ (estats s) presenta un valor finit en la posició del nucli. De fet, si mirem les representacions gràfiques observem que en aquest punt és on la funció $R_{n,0}(r)$ presenta el valor més gran.
- (b) Fals. El valor més petit és $n = 1$. Recordem que $E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$, si $n = 0$ fóra possible, el corresponent estat tindria una energia negativa infinita, cosa que vol dir que seria impossible ionitzar l'àtom (requeriria una energia infinita).
- (c) Correcte. La fórmula de la probabilitat és

$$P(r, \theta, \phi) dr d\theta d\phi = |\Phi_{n,\ell,m}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

En la posició del nucli $r = 0$, per tant, $P(r, \theta, \phi) = |\Phi_{n,\ell,m}|^2 r^2 \sin \theta$ és també zero (per ser $|\Phi_{n,\ell,m}|^2 \sin \theta$ una funció acotada (finita) i venir multiplicat per r^2 , que és zero en la posició nuclear).

- (d) Fals. Únicament l'orbital $2p_0$ presenta una forma com dues esferes tangents alineades al llarg de l'eix z . Els dos orbitals $2p_{\pm 1}$ presenten la (mateixa) forma tipus torus (com un donut amb un forat puntual enmig).

74. Comproveu que $d_{xy} = \frac{r}{2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$ és funció pròpia de \widehat{L}^2 però no de \widehat{L}_z . Ajuda. $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$.

Solució: Tenim que $\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2$. Calcularem primer l'acció dels operadors \widehat{L}_x , \widehat{L}_y i \widehat{L}_z sobre $d_{xy} = xy$ i sumarem després:

$$\begin{aligned} \widehat{L}_x &= -i\hbar(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}); & \widehat{L}_x xy &= i\hbar zx; & \widehat{L}_x^2 xy &= xy\hbar^2 \\ \widehat{L}_y &= -i\hbar(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}); & \widehat{L}_y xy &= -i\hbar zy; & \widehat{L}_y^2 xy &= xy\hbar^2 \\ \widehat{L}_z &= -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}); & \widehat{L}_z xy &= -i\hbar(x^2 - y^2); & \widehat{L}_z^2 xy &= 4xy\hbar^2 \end{aligned}$$

Per tant comprovem que $d_{xy} = xy$ no és pròpia de \hat{L}_z (qui són propis de \hat{L}_z són els orbitals complexos i no els orbitals reals).

$$\widehat{L}^2 xy = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) xy = 6\hbar^2 xy = 2(2+1)\hbar^2 xy$$

Comprovem que $d_{xy} = xy$ és funció pròpia de \widehat{L}^2 amb valor propi $\ell = 2$.

75. Des d'un punt de vista matemàtic formal l'equació d'atracció de masses de Newton, $F = G \frac{Mm}{r^2}$, i la d'atracció de càrregues de signe contrari de Coulomb, $F = K \frac{Qq}{r^2}$, són idèntiques: atès que G, M, m, K, Q, q són constants, totes dues poden representar-se per una única equació, $F = \frac{A}{r^2}$, on A és una constant que tindrà una vàlua o un altra segons estudiem interacció elèctrica o gravitatòria. Imagineu que la força que manté unit l'àtom d'hidrogen és únicament gravitatòria en lloc d'únicament elèctrica²

(i) Quina seria l'energia fonamental E_0 ?

(ii) Quin seria el radi de la primera òrbita de Bhor?

Dades per a l'hidrogen (sistema MKS): $E_n = -\frac{Ke^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{mKe^2}$, $e = 1.602 \cdot 10^{-19} C$, $M = 1.6726 \cdot 10^{-27} Kg$, $m = 9.1096 \cdot 10^{-31} Kg$, $G = 6,673 \cdot 10^{-11} Nm^2/Kg^2$, $K = 9 \cdot 10^9 Nm^2/C^2$, $\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34} Js$

Solució: La diferència entre un potencial i un altre és que allí on en l'hidrogen tenim Ke^2 , on $K = 9 \cdot 10^9 Nm^2/C^2$ i $e = 1.602 \cdot 10^{-19} C$, en l'àtom gravitatori tenim GMm , on $G = 6,673 \cdot 10^{-11} Nm^2/Kg^2$, $M = 1.6726 \cdot 10^{-27} Kg$ i $m = 9.1096 \cdot 10^{-31} Kg$. Aleshores acudirem a les fórmules de l'energia i el radi de l'hidrogen i allà on trobem Ke^2 ho canviarem per GMm .

(a) radi de la primera òrbita: $a_0 = \frac{\hbar^2}{Kme^2}$. El radi gravitatori $\bar{a}_0 = \frac{\hbar^2}{mGMm} = \frac{\hbar^2}{GMm^2} = 1.2 \cdot 10^{29} m$.

(b) Energia: $E_0 = -\frac{Ke^2}{2a_0}$. L'energia gravitatòria $\bar{E}_0 = -\frac{GMm}{2\bar{a}_0} = -\frac{G^2 M^2 m^3}{2\hbar^2} = -4.23 \cdot 10^{-97} J$.

Com podem veure, els radis són astronòmics i les energies absolutament ridícules i rebutjables.

76. L'energia de l'àtom d'hidrogen en a.u. és $E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$. Un àtom d'hidrogen està a un estat normalitzat $\Psi = \Phi(x, y, z)\Sigma(\sigma)$, on $\Phi(x, y, z)$ és la funció espacial:

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{3}} [\Phi_{3d_{z^2}} + i(\Phi_{2p_z} - \Phi_{2p_{-1}})]$$

²De fet totes dues hi són presents a l'àtom però l'elèctrica és molts ordres de magnitud més gran que la gravitatòria, motiu pel qual es rebutja sistemàticament aquesta darrera, enfront de la primera, en els càlculs atòmics i moleculars.

i $\Sigma(\sigma)$ la funció d'espín:

$$\Sigma(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta)$$

Calculeu el valor mitjà de l'energia, $\langle E \rangle$, del moment angular, $\langle \widehat{L}^2 \rangle$, de la component z del moment angular, $\langle \widehat{L}_z \rangle$, de l'espín total, $\langle \widehat{S}^2 \rangle$ i de la component z del moment d'espín $\langle \widehat{S}_z \rangle$.

Solució: Si tenim una funció normalitzada Φ expressada en una base ortonormal pròpia $\{\chi_i\}$ d'un determinat operador \hat{A} , $\Phi = \sum_i c_i \chi_i$, aleshores el valor expectació d'aquest operador és simplement:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \chi_i | \hat{A} | \chi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j A_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 A_i$$

Utilitzem aquesta fórmula per calcular els diferents valors que demana l'enunciat. Cal recordar doncs els autovalors d'energia ($E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$) així com els autovalors del moment angular, etc. Constatem que tant la part orbital com la part d'espín estan separatament normalitzades. Aleshores, procedim al càlcul:

- (a) $\langle E \rangle = -\frac{1}{2} \frac{1}{3} [\frac{1}{9} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4}] = -0.102$ a.u.
- (b) $\langle \widehat{L}^2 \rangle = \frac{1}{3} [2(2+1) + 1(1+1) + 1(1+1)] = \frac{10}{3}$ a.u.
- (c) $\langle \widehat{L}_z \rangle = \frac{1}{3} [0 + 0 - 1] = -\frac{1}{3}$ a.u.
- (d) $\langle \widehat{S}^2 \rangle = \frac{1}{2} [\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)] = \frac{3}{4}$ a.u.
- (e) $\langle \widehat{S}_z \rangle = \frac{1}{2} [\frac{1}{2} - \frac{1}{2}] = 0$

77. Imagineu que heu calculat $\alpha = \langle \Psi_{3d_0} | r^2 | \Psi_{3d_0} \rangle$ i $\beta = \langle \Psi_{3d_2} | r^2 | \Psi_{3d_2} \rangle$. Qui penseu que serà major α o β ? Per què?

Solució: Els orbitals els podem escriure en la forma. $\Phi(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$. En particular, l'orbital $\Psi_{3d_0} = R_{3,2}(r) Y_{2,0}(\theta, \phi)$ i l'orbital $\Psi_{3d_2} = R_{3,2}(r) Y_{2,2}(\theta, \phi)$. Calculem els valors expectació que indica l'enunciat:

$$\langle \Psi_{3d_0} | r^2 | \Psi_{3d_0} \rangle = \langle R_{3,2}(r) | r^2 | R_{3,2}(r) \rangle \langle Y_{2,0}(\theta, \phi) | Y_{2,0}(\theta, \phi) \rangle = \langle R_{3,2}(r) | r^2 | R_{3,2}(r) \rangle$$

$$\langle \Psi_{3d_2} | r^2 | \Psi_{3d_2} \rangle = \langle R_{3,2}(r) | r^2 | R_{3,2}(r) \rangle \langle Y_{2,2}(\theta, \phi) | Y_{2,2}(\theta, \phi) \rangle = \langle R_{3,2}(r) | r^2 | R_{3,2}(r) \rangle$$

La resposta al problema és doncs que $\alpha = \beta$.

78. Sabem que $\Psi_{2p_0} = A e^{-r/2a_0} \cos \theta$. Determineu A .
 Recordeu que $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

Solució:

$$\begin{aligned} 1 &= A^2 \int_0^\infty e^{-r/a_0} r^2 dr \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= A^2 \cdot 2a_0^3 \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi = A^2 \frac{8}{3} \pi a_0^3 \end{aligned}$$

Per tant, $A = \sqrt{\frac{3}{8\pi a_0^3}}$.

79. Entre les següents configuracions, quina/quines és/són incorrecta/incorrectes i per què: $2p_{-1}$, $4s$, $3f_2$.

Solució: Els nombres quàntics d'un orbital són $n = 1, 2, 3 \dots$, $\ell = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$, $m = -\ell, \dots, 0 \dots \ell$. L'orbital $3f_2$ no pot existir perquè hauria de tenir $n = 3$, $\ell = 3$ i $m = 2$ i cal que $\ell < n$. Els altres dos són correctes.

80. Sabem que $\Psi_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} r e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$ i que $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$. Calculeu el valor mitjà $\langle \Psi_{2p_y} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_y} \rangle$. Nota: Podeu fer ús de mètodes algebraics o analítics, segons us estimeu més.

Solució: Tot i tenir la fórmula de l'orbital, cosa que ens permet fer el càlcul directe, escriurem aquest orbital en termes d'orbitals complexos $\Psi_{2p_{\pm 1}}$ i evitarem així haver de fer el càlcul de les intergrals. Tenim que $\Psi_{2p_y} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}})$. Aleshores,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{2p_y} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_y} \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \langle \Psi_{2p_1} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_1} \rangle + \langle \Psi_{2p_{-1}} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_{-1}} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \Psi_{2p_1} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_{-1}} \rangle + \langle \Psi_{2p_{-1}} | \hat{L}_z | \Psi_{2p_1} \rangle \right\} \\ &= \frac{1}{2} \{ \hbar - \hbar + 0 + 0 \} = 0 \end{aligned}$$

81. Proposem la funció

$$\Psi = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{L}} \cos \frac{\pi x}{2L} & \text{si } |x| \leq L \\ 0 & \text{si } |x| > L \end{cases} \quad (6.1)$$

per a descriure l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic. Trobem que: $\langle \Psi | (-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2) | \Psi \rangle = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} + kL^2 \frac{4\pi^2 - 24}{24\pi^2}$. Es demana l'energia que proporciona el mètode variacional si L és el paràmetre que s'ha d'optimitzar. Compareu el resultat amb l'energia exacta $\frac{1}{2} \hbar \omega$.

Solució: L'energia de l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic en termes del paràmetre variacional L que indica l'enunciat és $\xi(L) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} + kL^2 \frac{4\pi^2 - 24}{24\pi^2}$. Cal trobar el

valor de L que fa mínima aquesta expressió. Aleshores derivarem $\xi(L)$ respecte de L i igualarem a zero:

$$\frac{d\xi(L)}{dL} = -\frac{2\hbar^2\pi^2}{8mL^3} + 2kL \frac{4\pi^2 - 24}{24\pi^2} = 0 \quad \rightarrow \quad L^4 = \frac{3\pi^4\hbar^2}{4\pi^2 - 24} \frac{1}{mk}$$

Si recordem que $\omega = \sqrt{k/m}$ i substituïm L pel valor òptim trobat tenim que:

$$\xi = \hbar\omega \left\{ \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{4\pi^2 - 24}{3\pi^4} \right)^{1/2} + \left(\frac{3\pi^4}{4\pi^2 - 24} \right)^{1/2} \left(\frac{4\pi^2 - 24}{3\pi^4} \right) \frac{\pi^2}{8} \right\} = 0.5678 \hbar\omega$$

El resultat exacte, com sabem, és $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Com podem veure, l'optimització del paràmetre variacional permet aproximar-nos a la solució exacta. A més a més comprovem que l'aproximació ξ és major o igual a l'energia exacta E .

82. El model de caixa monodimensional de longitud $L = m r$ permet fer una descripció qualitativa de l'estructura π -electrònica de poliens conjugats amb m àtoms de carboni amb una distància r entre carbonis veïns. Un model més realista consisteix a fer que el potencial de la caixa no siga constant ($V = 0$) sinó que varie periòdicament amb mínims sobre les posicions nuclears ($V = V_0 \cos \frac{2\pi}{r}x$). Més realista encara és el mètode Hückel. Considereu el radical al·lil ($CH_2 - CH = CH_2$). Calculeu la relació $\Delta = \frac{E_2 - E_1}{E_1 - E_0}$ entre les energies dels nivells d'energia més baixos que obteniu amb els mètodes que s'indiquen:

- amb el mètode Hückel
- amb un model de caixa de longitud $L = 3r$
- amb el model anterior corregit a primer ordre de pertorbació amb un potencial $\hat{V} = 4 \cos \frac{2\pi}{r}x$ u.e. (1 u.e. = E_0 de l'apartat anterior).
- Calculeu els elements $\langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_j \rangle$, $i, j = 0, 1, 2$. A partir del resultat indiqueu (raoneu) si un segon ordre de pertorbació canviaria els resultats substancialment.

Solució:

- El determinant de la matriu Hückel del radical al·lil, amb $x = (\alpha - E)/\beta$, que cal igualar a zero és:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad x^3 - 2x = 0 \quad \rightarrow \quad x = 0, \pm\sqrt{2}$$

Per tant, $E_0 = \alpha + \beta\sqrt{2}$, $E_1 = \alpha$ i $E_2 = \alpha - \beta\sqrt{2}$. Amb la qual cosa,

$$\Delta = \frac{E_2 - E_1}{E_1 - E_0} = \frac{\alpha - \beta\sqrt{2} - \alpha}{\alpha - \alpha - \beta\sqrt{2}} = 1$$

- (b) En el model de caixa $E = E_0 n^2$, on $E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ i $n = 1, 2, 3, \dots$. Per tant, els estats implicats són E_0 , $E_1 = 4 E_0$ i $E_2 = 9 E_0$. Aleshores,

$$\Delta = \frac{E_2 - E_1}{E_1 - E_0} = \frac{9 - 4}{4 - 1} = 1.67$$

- (c) Per al càlcul de l'energia de pertorbació cal determinar les integrals $V_{ij} = \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle$, on $\hat{V} = 4 \cos \frac{2\pi}{r} x$ i $\psi_i = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n_i \pi x}{L}$, on $L = 3r$.

$$V_{ij} = \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle = \frac{2}{3r} 4 \int_0^{3r} \sin \frac{n_i \pi x}{3r} \cos \frac{2\pi x}{r} \sin \frac{n_j \pi x}{3r} dx$$

Aquesta integral té solució analítica, però la resolució a mà és prou laboriosa. Bàsicament cal expressar el producte $\sin a \sin b = \frac{1}{2} [\cos(a - b) - \cos(a + b)]$, de manera que convertim la integral en una suma d'integrals on hi ha productes $\cos A \cos B$ que tornem a escriure com una suma: $\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)]$, amb la qual cosa ja tenim quatre integrals immediates.

En particular, les integrals que fan falta per al càlcul del primer ordre de pertorbació són:

$$V_{ii} = \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_i \rangle = \frac{2}{3r} 4 \int_0^{3r} \sin^2 \frac{n_i \pi x}{3r} \cos \frac{2\pi x}{r} dx$$

que són zero per a $n_i = 1, 2$, mentre que $V_{33} = -2$. Per tant, el valor de Δ a primer ordre de pertorbació és $\Delta = \frac{(9-2)-4}{4-1} = 1$.

- (d) També les integrals V_{ij} amb $n_i, n_j = 1, 2, 3$ resulten ser zero. Les úniques integrals que no són zero són aquelles per a les que $\pm \frac{n_i \pm n_j}{3} = 2$. Per exemple,

$$\frac{2}{3r} 4 \int_0^{3r} \sin \frac{\pi x}{3r} \cos \frac{2\pi x}{r} \sin \frac{5\pi x}{3r} dx = -\frac{4}{2} = -2$$

Cal esperar doncs poca influència en el valor de Δ des del segon ordre de pertorbació.

83. Siga una partícula en una caixa monodimensional sotmesa a un potencial $V(x) = -A \sin \frac{\pi x}{a}$ si $0 < x < a$ i infinit fora d'aquest interval. Fent ús de la teoria de pertorbacions de primer ordre sobre un problema no pertorbat (partícula a una caixa monodimensional amb $V = 0$) calculeu l'energia aproximada de l'estat n -èsim.

Solució: les integrals que fan falta per al càlcul del primer ordre de pertorbació són:

$$E_i^{(1)} = V_{ii} = \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_i \rangle = -A \frac{2}{a} \int_0^a \sin^2 \frac{n_i \pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} dx = -A \frac{8n^2 - 1 + \cos(2\pi n)}{(4n^2 - 1)\pi}$$

Com en el problema anterior, el càlcul d'aquesta integral requereix d'una poca trigonometria. Podeu calcular-la directament amb un programa de càlcul simbòlic com

ara Mathematica o Maple.

Troben doncs que aquest potencial produeix una pertorbació de primer ordre que, per a nombres quàntics molt grans ($n \rightarrow \infty$), es fa constant: $-\frac{2A}{\pi}$. En altres paraules, els estats excitats no veuen els detalls del potencial pertorbant i, per a ells, aquest potencial produeix la mateixa pertorbació que un potencial constant $V = -h$, on $h = \frac{2A}{\pi}$. En efecte,

$$\langle \psi_i | (-h) | \psi_i \rangle = -h \frac{2}{a} \int_0^a \sin^2 \frac{n_i \pi x}{a} dx = -h = -\frac{2A}{\pi}$$

84. S'ha resolt un problema mecanoquàntic de tres formes diferents amb els resultats (diferents) que s'especifiquen a continuació:

- (a) Resolució exacta de l'equació de Schrödinger: $E_0 = -2.5 \text{ a.u.}$
- (b) Amb un mètode aproximat de pertorbacions: $E_0 = -2.4 \text{ a.u.}$
- (c) Amb un mètode aproximat de variacions: $E_0 = -2.6 \text{ a.u.}$

En llegir els resultats un estudiant assegura que almenys a un dels càlculs s'ha fet un error. Podríeu dir quina inconsistència condueix l'estudiant a concloure que s'ha fet almenys una errada als càlculs?

Solució: Un càlcul variacional mai pot donar lloc a una energia menor que l'energia exacta. Per això el primer i tercer resultats són incompatibles.

85. Normalment pensem en una caixa monodimensional horitzontal. Imagineu-la vertical. Aleshores apareix l'energia potencial gravitatòria $V = mgh$, on $g = 9.8 \text{ m/s}^2$. Considereu una caixa de longitud $L = 10\text{\AA} = 10^{-9}\text{m}$. Seria correcte fer ús de la teoria de pertorbacions per a calcular (amb fiabilitat) els nivells d'energia d'un electró a l'esmentada caixa vertical? Raoneu la resposta.

Ajuda: $\Psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$; $E_n^{(0)} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$; $E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle$

Dades: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$; $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$.

Solució: Calcularem l'energia pertorbacional a primer ordre $E_n^{(1)}$ i la compararem amb l'energia sense pertorbar $E_n^{(0)}$. Cal que la primera siga molt més petita que la segona, perquè pugua considerar-se (i calcular-se) com una pertorbació.

$$E_n^{(0)} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = \frac{(6.6 \cdot 10^{-34})^2 n^2}{8 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} (10^{-9})^2} = 6.02 \cdot 10^{-20} n^2$$

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \psi_n | \hat{V} | \psi_n \rangle = \frac{2}{L} mg \int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = mg \frac{L}{2} \\ &= 9.109 \cdot 10^{-31} \cdot 9.8 \frac{10^{-9}}{2} = 4.5 \cdot 10^{-39} \end{aligned}$$

La comparació de $E_n^{(1)}$ i $E_n^{(0)}$ permet pensar que és adient fer l'estimació de la contribució gravitatòria pertorbacionalment.

Per al càlcul de la integral implicada en $E_n^{(1)}$, primer escrivim $\sin^2 a = (1 - \cos 2a)/2$ que converteix la integral en la suma de dos integrals, la primera és immediata i la segona pot integrar-se per parts.

86. Considereu una molècula diatòmica $A - B$. Anomenem r_0 a la seua distància d'equilibri internuclear i $x = r - r_0$ al desplaçament respecte d'aquesta distància d'equilibri (el qual presenta el mínim d'energia potencial). Assumim l'origen d'energia potencial a desplaçament zero (és a dir: $V(0) = 0$). L'energia potencial $V(x)$ associada a la vibració pot expandir-se en sèrie Taylor segons:

$$V(r - r_0) = V(x) = V(0) + V'(0)x + \frac{1}{2!}V''(0)x^2 + \dots$$

Com que resulta que $V(0) = V'(0) = 0$, si tallem la sèrie després del tercer terme ens queda $V(x) = \frac{1}{2!}V''(0)x^2 \equiv \frac{1}{2}kx^2$. En altres paraules, la vibració molecular està descrita, en primera aproximació, per un oscil·lador harmònic i, aleshores, els nivells d'energia són $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$, on: $v = 0, 1, 2, \dots$, $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, k és la constant de força ($V''(0)$) i μ la massa reduïda molecular.

Si volem ser més precisos en el càlcul dels nivells d'energia cal incloure més termes en la sèrie Taylor. Considerem els termes cúbic i quàrtic de l'esmentada sèrie, $\mathcal{H}'_3 + \mathcal{H}'_4 = \alpha x^3 + \beta x^4$, on $\alpha = \frac{1}{3!}V'''(0)$, $\beta = \frac{1}{4!}V^{IV}(0)$, com Hamiltonians de pertorbació. (a) Mostreu la bondat de considerar el potencial harmònic, en demostrar que \mathcal{H}'_3 presenta una energia de pertorbació de primer ordre $E_v^{(1)} = \langle v | \mathcal{H}'_3 | v \rangle$ nul·la. (b) Calculeu l'energia de pertorbació de primer ordre $E_v^{(1)} = \langle v | \mathcal{H}'_4 | v \rangle$ associada al terme quàrtic.

Ajuda: Utilitzeu els operadors de creació i aniquilació. Recordeu que $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$ i $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$.

Solució: Recordem que $b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \frac{d}{d\xi})$, $b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \frac{d}{d\xi})$, $\xi = (\frac{m\omega}{\hbar})^{1/2}x$, $[b, b^+] = 1$. Per tant, $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b)$, $\xi^3 = \frac{\sqrt{2}}{4}(b^+ + b)^3$ i $\xi^4 = \frac{1}{4}(b^+ + b)^4$.

- (a) Calculem $(b^+ + b)^3 = (b^+)^3 + b(b^+)^2 + b^+b^2 + b^3 + (b^+)^2b + bb^+b + b^+bb^+ + b^2b^+$. Observem que cap terme de la suma inclou el mateix nombre de creadors que

d'aniquiladors. Aleshores, el resultat de l'aplicació de qualsevol dels termes de la suma anterior sobre $|v\rangle$ li canvia necessàriament el valor v . Per tant, $\langle v|(b^+ + b)^3|v\rangle = 0$ i $E_v^{(1)} = \langle v|\mathcal{H}'_3|v\rangle = 0$.

- (b) Els termes que tenen el mateix nombre de creadors i aniquilador en la quarta potència $(b^+ + b)^4$ són:

$$(b^+)^2 b^2 + b^+ b b^+ b + b^+ b^2 b^+ + b^2 (b^+)^2 + b (b^+)^2 b + b b^+ b b^+$$

Ara calculem:

$$\begin{aligned} (b^+)^2 b^2 |v\rangle &= (b^+)^2 b \sqrt{v} |v-1\rangle = \sqrt{v(v-1)} (b^+)^2 |v-2\rangle \\ &= \sqrt{v(v-1)^2} b^+ |v-1\rangle \\ &= v(v-1) |v\rangle \\ b^+ b b^+ b |v\rangle &= v^2 |v\rangle \\ b^+ b^2 b^+ |v\rangle &= v(v+1) |v\rangle \\ b^2 (b^+)^2 |v\rangle &= (v+1)(v+2) |v\rangle \\ b (b^+)^2 b |v\rangle &= v(v+1) |v\rangle \\ b b^+ b b^+ |v\rangle &= (v+1)^2 |v\rangle \end{aligned}$$

Per tant,

$$\begin{aligned} \langle v|\xi^4|v\rangle &= \frac{1}{4} \{v(v-1) + v^2 + v(v+1) + (v+1)(v+2) \\ &\quad + v(v+1) + (v+1)^2\} = \frac{3}{4}(2v^2 + 2v + 1) \end{aligned}$$

i, aleshores,

$$E_v^{(1)} = \frac{3}{2}\beta(v^2 + v + \frac{1}{2})\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2$$

A efecte d'unitats, cal tenir present que $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_v(x)\Psi_v(x)dx = 1$. Si, dins de la intergral fem un canvi de coordenades $\xi = a^{1/2}x$, el valor de la integral no canvia i tenim que $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_v(\xi)\Psi_v(\xi)dx = 1$. Si tenim $I = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_v(x)x^4\Psi_v(x)dx$ i efectuem el canvi de coordenades en tot excepte en x^4 trobem $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_v(\xi)x^4\Psi_v(\xi)dx$. Si ara fem en lloc de x^4 el seu valor ξ^4/a^2 trobem finalment que $I = \frac{1}{a^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_v(\xi)\xi^4\Psi_v(\xi)dx$.

87. Una molècula diatòmica en rotació pot ser modelada per un rotor rígid: $E = L^2/2I$. L'Hamiltonià corresponent $\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2I}\hat{L}^2$ presenta els harmònics esfèrics $|Y_{\ell m}\rangle$ com autofuncions associades als autovalors $E_\ell = \ell(\ell+1)/2I$ a.u.

Considerem que el rotor no és rígid del tot sinó que, en girar, s'estira lleugerament amb una energia potencial elàstica $V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$. Mentre gira hi ha, doncs, una força centrífuga mv^2/r que compensa la força elàstica centrípeta $k(r - r_e)$. La igualació d'aquestes forces:

$$k(r - r_e) = \frac{mv^2}{r} = m\omega^2 r = \frac{m^2 r^4 \omega^2}{mr^3} = \frac{L^2}{mr^3}$$

permet reescriure l'energia potencial en la forma:

$$V = \frac{1}{2}k \left[\frac{L^2}{kmr^3} \right]^2 = \frac{1}{2} \frac{L^4}{km^2r^6} = \frac{1}{2} \frac{L^4}{\frac{k}{m} I^3} = \frac{1}{2} \frac{L^4}{\omega^2 I^3}$$

Feu la hipòtesi que la constant elàstica k és molt gran, de manera que $r \approx r_e$ i que podem considerar I com una constant. Calculeu, sota aquestes hipòtesis, els autovalors i autovectors del rotor elàstic.

Solució: Escrivim l'Hamiltonià del rotor elàstic: $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{L}^2}{2I} + \frac{\hat{L}^4}{2\omega^2 I^3}$ on, d'acord amb l'enunciat, I és constant. Aleshores, com $|Y_{\ell,m}\rangle$ és funció pròpia de \hat{L}^2 , també ho és de \hat{L}^4 i, per tant de $\hat{\mathcal{H}}$. L'equació d'autovalors és:

$$\hat{\mathcal{H}}|Y_{\ell,m}\rangle = \left(\frac{\hat{L}^2}{2I} + \frac{\hat{L}^4}{2\omega^2 I^3} \right) |Y_{\ell,m}\rangle = \left(\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I} + \frac{\ell^2(\ell+1)^2\hbar^4}{2\omega^2 I^3} \right) |Y_{\ell,m}\rangle$$

88. Fent ús de la funció $\Psi(x) = e^{-ax^2}$, obteniu una aproximació al valor de l'energia de l'estat fonamental de l'oscil·lador quàrtic descrit per l'Hamiltonià: $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^4$

Solució: L'aproximació variacional consisteix en el càlcul de $\langle \Psi(x) | \hat{\mathcal{H}} | \Psi(x) \rangle$ en termes del paràmetre a i la determinació posterior del valor d'aquest paràmetre a que fa mínim el valor expectació calculat (per derivació o igualació a zero).

Definim $ax^2 = \xi^2/2$. Amb aquest canvi de variable hem convertit $\Psi(x)$ en l'estat fonamental d'un oscil·lador harmònic de massa i constant de força unitat, estat que agafarem normalitzat per tal de simplificar el càlcul variacional. El canvi de variables comporta que $x = \frac{1}{\sqrt{2a}}\xi$ i $\frac{d}{dx} = \left(\frac{d\xi}{dx}\right) \frac{d}{d\xi} = \sqrt{2a} \frac{d}{d\xi}$, etc.

El valor expectació que hem de calcular és la suma de dos membres:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0(\xi) | -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} | \Psi_0(\xi) \rangle &= -\frac{2a\hbar^2}{2m} \langle \Psi_0(\xi) | \frac{d^2}{d\xi^2} | \Psi_0(\xi) \rangle \\ \langle \Psi_0(\xi) | \frac{1}{2}kx^4 | \Psi_0(\xi) \rangle &= \frac{1}{2}k \frac{1}{4a^2} \langle \Psi_0(\xi) | \xi^4 | \Psi_0(\xi) \rangle \end{aligned}$$

En termes de creadors/aniquiladors, $\xi^4 = \frac{1}{4}(b+b^+)^4$ i $\frac{d^2}{d\xi^2} = \frac{1}{2}(b^2 + (b^+)^2 - b^+b - bb^+)$. De tots els termes de la suma de productes de creadors i aniquiladors que origina ξ^4 , únicament aquells que tenen igual nombre de creadors que d'aniquiladors donen contribucions no nul·les en un valor expectació. A més a més, com es tracta de l'estat fonamental, qualsevol terme Xb o b^+X , on X representa la resta de creadors/aniquiladors, serà zero, atès que $b\Psi_0 = 0$ i $\langle \Psi_0(\xi) | b^+X | \Psi_0(\xi) \rangle = \langle b\Psi_0(\xi) | X | \Psi_0(\xi) \rangle$. Amb tot això tenim que:

$$\langle \Psi_0(\xi) | \xi^4 | \Psi_0(\xi) \rangle = \frac{1}{4} \langle \Psi_0(\xi) | (b^2 (b^+)^2 + b b^+ b b^+) | \Psi_0(\xi) \rangle = \frac{2+1}{4}$$

Anàlogament, dels quatre termes que deriven de $\frac{d^2}{d\xi^2}$ únicament bb^+ és no nul:

$$\langle \Psi_0(\xi) | \frac{d^2}{d\xi^2} | \Psi_0(\xi) \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_0(\xi) | -bb^+ | \Psi_0(\xi) \rangle = -\frac{1}{2}$$

Amb tot això tenim que:

$$E(a) = -\frac{2a\hbar^2}{2m} \left(-\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} k \frac{1}{4a^2} \left(\frac{2+1}{4}\right) = \frac{a\hbar^2}{2m} + \frac{3k}{32a^2}$$

Per derivació de l'energia $E(a)$ respecte a i igualació a zero trobem el valor òptim d'aquest paràmetre: $a = \left(\frac{3km}{8\hbar^2}\right)^{1/3}$.

89. Fent ús de la teoria de pertorbacions de primer i segon ordre, calculeu l'energia E_n de l'oscil·lador harmònic pertorbat amb $\hat{\mathcal{H}}' = \beta x^3$. Ajuda: Us serà més fàcil si empreu mètodes algebraics.

Solució: Recordem que $b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)$, $b = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)$, $\xi = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}x$, $[b, b^+] = 1$. Per tant, $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b)$, $\xi^3 = \frac{\sqrt{2}}{4}(b^+ + b)^3 = \frac{1}{\sqrt{8}}(b^+ + b)^3$.

Com hem vist en un problema anterior, $(b^+ + b)^3 = (b^+)^3 + b(b^+)^2 + b^+b^2 + b^3 + (b^+)^2b + bb^+b + b^+bb^+ + b^2b^+$, cosa que evidencia que cap terme de la suma inclou el mateix nombre de creadors que d'aniquiladors. Aleshores, el resultat de l'aplicació de qualsevol dels termes de la suma anterior sobre $|n\rangle$ li canvia necessàriament el valor n . Per tant, $\langle n | (b^+ + b)^3 | n \rangle = 0$ i $E_n^{(1)} = \langle n | \mathcal{H}' | n \rangle = 0$.

Respecte a termes no nuls que contribueixen a

$$E_n^{(2)} = -\sum_m \frac{|\langle n | \beta x^3 | m \rangle|^2}{E_m - E_n} = -\beta^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3 \sum_m \frac{|\langle n | \xi^3 | m \rangle|^2}{E_m - E_n}$$

tenim que:

- (a) $(b^+)^3$ acobla l'estat $|n\rangle$ amb $|n-3\rangle$.
- (b) $b(b^+)^2$, $(b^+)^2b$ i b^+bb^+ acoblen l'estat $|n\rangle$ amb $|n-1\rangle$
- (c) b^+b^2 , bb^+b i b^2b^+ acoblen l'estat $|n\rangle$ amb $|n+1\rangle$
- (d) b^3 acobla l'estat $|n\rangle$ amb $|n+3\rangle$

Les úniques contribucions a $E_n^{(2)}$ són:

- (a) $\frac{|\langle n | (b^+)^3 | n-3 \rangle|^2}{E_n - E_{n-3}} = \frac{n(n-1)(n-2)}{3\hbar\omega}$
- (b) $\frac{|\langle n | b(b^+)^2 + (b^+)^2b + b^+bb^+ | n-1 \rangle|^2}{E_n - E_{n-1}} = 9\frac{n^3}{\hbar\omega}$
- (c) $\frac{|\langle n | b^+b^2 + bb^+b + b^2b^+ | n+1 \rangle|^2}{E_n - E_{n+1}} = 9\frac{(n+1)^3}{-\hbar\omega}$
- (d) $\frac{|\langle n | b^3 | n+3 \rangle|^2}{E_n - E_{n+3}} = \frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{-3\hbar\omega}$

Com $\xi^3 = \frac{1}{\sqrt{8}}(b^+ + b)^3$, la suma de totes les contribucions a $\sum_m \frac{|\langle n|\xi^3|m\rangle|^2}{E_m - E_n}$ resulta:

$$\frac{1}{8\hbar\omega} \left(\frac{n(n-1)(n-2)}{3} + 3\frac{n^3}{1} + 3\frac{(n+1)^3}{-1} + \frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{-3} \right) = \frac{30}{8\hbar\omega} (n^2 + n + 11/30)$$

Amb la qual cosa, $E_n^{(2)} = -\frac{30\beta^2}{8\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3 (n^2 + n + 11/30)$.

90. (a) Amb 3 electrons podem obtenir dos acoblaments d'espín $\frac{1}{2}$, descrits per les funcions $\phi_1 = 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$ i $\phi_2 = \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$. Normalitzeu aquestes funcions.

(b) L'orbital molecular $\phi = \frac{1}{2}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2$ està normalitzat, com també ho estan els orbitals atòmics ψ_1 i ψ_2 . Calculeu el solapament $S_{12} = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$.

Solució: Tenint en compte que les funcions α i β estan normalitzades escrivim $\phi_1 = N_1(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$, $\phi_2 = N_2(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$ i calculem N_1 i N_2 . Per exemple, per al cas de ϕ_2 tenim:

$$\begin{aligned} 1 &= N_2^2 \langle (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) | (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \rangle \\ &= N_2^2 (\langle \alpha\beta\alpha | \alpha\beta\alpha \rangle - \langle \alpha\beta\alpha | \beta\alpha\alpha \rangle - \langle \beta\alpha\alpha | \alpha\beta\alpha \rangle + \langle \beta\alpha\alpha | \beta\alpha\alpha \rangle) \\ &= N_2^2 (\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle - \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle - \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle) \\ &= N_2^2 (1 \cdot 1 \cdot 1 - 0 \cdot 0 \cdot 1 - 0 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 2N_2^2 \end{aligned}$$

des d'on obtenim que $N_2 = 1/\sqrt{2}$. Anàlogament, $N_1 = 1/\sqrt{6}$.

El segon apartat s'aborda de manera similar:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \phi | \phi \rangle = \langle (\frac{1}{2}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2) | (\frac{1}{2}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2) \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \frac{9}{16} \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle + 2 \frac{1}{2} \frac{3}{4} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\ &= \frac{1}{4} 1 + \frac{9}{16} 1 + \frac{3}{4} S_{12} \\ \rightarrow S_{12} &= \frac{4}{3} (1 - \frac{1}{4} - \frac{9}{16}) = \frac{1}{4} \end{aligned}$$

91. Considereu la funció $\Phi = 1s(1)3d_2(2)\alpha(1)\alpha(2)$ corresponent a un estat excitat de l'àtom d'heli. (a) A quin terme pertany aquesta funció? (b) És satisfactòria aquesta funció des del punt de vista de les simetries que deriven del principi de Pauli? En cas negatiu, modifiqueu-la fins a obtenir-ne una altra amb la simetria adient.

Solució: Els nombres quàntics de moment angular orbitals són $\ell = 0$ [$1s(1)$], $\ell = 2$ [$3d_2(2)$], per tant el moment angular total és $L = 0 \otimes 2 = 2$. Respecte de l'espín, la funció $\alpha(1)\alpha(2)$ és la component $M_s = 1$ del triplet ($S = 1$, $2S + 1 = 3$). Per tant aquesta funció pertany al terme 3D .

Ara bé, la funció no és antisimètrica. De fet, no presenta simetria d'intercanvi de partícules:

$$\mathcal{P}(1,2)\Phi = 1s(2)3d_2(1)\alpha(2)\alpha(1) = 3d_2(1)1s(2)\alpha(1)\alpha(2) \neq \lambda 1s(1)3d_2(2)\alpha(1)\alpha(2)$$

Podem aconseguir una funció simètrica amb l'operador $1 + \mathcal{P}(1,2)$ i antisimètrica amb l'operador $1 - \mathcal{P}(1,2)$. Obtindrem la funció antisimètrica primer i després comprovarem que ho és:

$$\begin{aligned} [1 - \mathcal{P}(1,2)]1s(1)3d_2(2)\alpha(1)\alpha(2) &= 1s(1)3d_2(2)\alpha(1)\alpha(2) - 3d_2(1)1s(2)\alpha(1)\alpha(2) \\ &= [1s(1)3d_2(2) - 3d_2(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

La funció obtinguda és antisimètrica. Només cal adonar-se que l'intercanvi de partícules deixa inalterada la part d'espín i canvia de signe la part espacial.

92. Calculeu els termes de la configuració $1s^22s^22p^4$ del N.

Solució: Només hi ha una capa oberta en aquesta configuració, la $2p^4$. Per simetria forat-partícula, l'acoblament de moments angulars en aquesta subcapa és la mateixa que la de la subcapa $2p^2$. Calculem l'acoblament d'aquesta segona per ser més immediat (sols implica dos electrons). Tenim $\ell = 1$ per a la part espacial i $s = 1/2$ per a la d'espín. Efectuem els productes:

$$1 \otimes 1 = 2 + [1] + 0$$

que indica que tenim $L = 0, 2$ amb simetria respecte l'intercanvi de partícules i $L = 1$ amb antisimetria respecte aquest intercanvi. Anàlogament l'espín:

$$1/2 \otimes 1/2 = 1 + [0]$$

que indica que tenim $S = 1$ (triplet) amb simetria respecte l'intercanvi de partícules i $S = 0$ (singlet) amb antisimetria respecte aquest intercanvi.

El principi de Pauli obliga a tenir funcions antisimètriques, aleshores combinarem funcions espacials i d'espín amb diferent simetria respecte l'intercanvi de partícules (diferent simetria permutacional): amb $S = 1$ tindrem $L = 1$ i amb $S = 0$ tindrem $L = 2, 0$. Amb la nomenclatura habitual, ^{2S+1}X , tenim doncs:

$${}^3P \quad {}^1D \quad {}^1S$$

Tot i que no ho demana el problema, comptarem el nombre de microestats per comprovar que no ens hem equivocat. Recordem que el nombre de microestats vénen donats per la fórmula:

$$\Omega = \frac{(\text{forats} + \text{electrons})!}{\text{forats!} \text{electrons!}}$$

Per tant, en la subcapa $2p^2$, al igual que en la $2p^4$, tenim $\Omega = \frac{6!}{4!2!} = 15$. Comptem ara els microestats dels termes que hem determinat:

3P : tenim $L = 1$ i $S = 1$, per tant $2L + 1 = 3$ i $2S + 1 = 3$. El nombre de microestat serà doncs $\Omega_{3P} = 3 \cdot 3 = 9$. Anàlogament, per a 1D , tindrem $\Omega_{1D} = 1 \cdot 5 = 5$

i, per a 1S , $\Omega_{1S} = 1 \cdot 1 = 1$. La suma ens dóna el nombre total de microestats $\Omega = \Omega_{3P} + \Omega_{1D} + \Omega_{1S} = 9 + 5 + 1 = 15$, que coincideix amb el resultat anterior.

93. (a) Calculeu els termes de la configuració $1s^2 2s^2 2p^6 3p 5g$.
 (b) Quants estats pertanyen al terme definit per $L = 2$ i $S = 1$?
 (c) Quants estats pertanyen a les configuracions $1s^2 2s^2 2p^2$ i $1s^2 2s^2 2p 3p$ del carboni?

Solució:

- (a) Configuració $1s^2 2s^2 2p^6 3p 5g$: presenta dues subcapes obertes $3p$ ($\ell = 1$) i $5g$ ($\ell = 4$): $1 \otimes 4 = 5 \oplus 4 \oplus 3$, $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus 0$. Per tant tenim els termes: 1H 1G 1F 3H 3G 3F .
 (b) Estats del terme definit per $L = 2$ i $S = 1$: $(2L + 1)(2S + 1) = 5 \cdot 3 = 15$.
 (c) Configuració $2p^2$: $\Omega = \frac{6!}{4!2!} = 15$. Configuració $2p 3p$: $\Omega = \frac{6!}{5!1!} \frac{6!}{5!1!} = 36$.

94. Calculeu quants microestats presenten les configuracions electròniques següents: $1s^2 2s^2 2p^3$, $1s^2 2s^2 2p^2 3s$ i $1s^2 2s^2 2p^2 3p$.

Solució: Únicament les semicapes obertes contribueixen al nombre de microestats Ω . Recordem que:

$$\Omega = \frac{(\text{forats} + \text{electrons})!}{\text{forats!} \text{electrons!}}$$

- (a) configuració $1s^2 2s^2 2p^3$. El nombre total de microestats és el producte del nombre de microestats de cada subcapa: $\Omega = \Omega_{1s} \Omega_{2s} \Omega_{2p}$. Comprovem que les capes tancades no contribueixen al nombre de microestats: $\Omega_{1s} = \frac{2!}{2!0!} = 1$, $\Omega_{2s} = \frac{2!}{2!0!} = 1$. La semicapa oberta $2p$ pot ser emplenada per fins a 6 electrons. Com té 3 electrons, també té 3 forats, per tant: $\Omega_{2p} = \frac{6!}{3!3!} = 20$. En total $\Omega = 1 \cdot 1 \cdot 20 = 20$.
 (b) configuració $1s^2 2s^2 2p^2 3s$. Hi ha dues semicapes obertes: $\Omega_{2p} = \frac{6!}{4!2!} = 15$, $\Omega_{3s} = \frac{2!}{1!1!} = 2$. El nombre de microestat és doncs $\Omega = 15 \cdot 2 = 30$.
 (c) configuració $1s^2 2s^2 2p^2 3p$: $\Omega_{2p} = \frac{6!}{4!2!} = 15$, $\Omega_{3p} = \frac{6!}{5!1!} = 6$, $\Omega = 15 \cdot 6 = 90$.

95. Calculeu els termes, i el nombre d'estats de cada terme, que s'originen de la configuració electrònica $1s^2 2s^2 2p 3d$.

Solució: L'acoblament orbital entre els moments angulars orbitals $\ell = 1$ del $2p$ i $\ell = 2$ del $3d$ és $1 \otimes 2 = 3 \oplus 2 \oplus 1$. Fixem-nos que en aquest cas el nombre quàntic principal n de l'electró és diferent en una i altra subcapa i per tant serà possible fer combinacions simètriques i antisimètriques per a cada valor del nombre L total (i.e., el principi de Pauli no suposa una restricció addicional). En quant a l'espín $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus 0$. Fem doncs totes les combinacions possibles:

$$^1P \quad ^1D \quad ^1F \quad ^3P \quad ^3D \quad ^3F$$

el nombre de microestats $(2L+1)(2S+1)$ del diferents termes són: $1 \cdot 3 = 3$, $1 \cdot 5 = 5$, $1 \cdot 7 = 7$, $3 \cdot 3 = 9$, $3 \cdot 5 = 15$, $3 \cdot 7 = 21$. Hi ha un total de $\Omega = 3+5+7+9+15+21 = 60$. Calculem ara directament el nombre de la configuració: $\Omega = \frac{6!}{5!1!} \frac{10!}{9!1!} = 6 \cdot 10 = 60$, que òbviamment concideix.

96. Calculeu els termes, així com el nombre de microestats que hi ha a cada terme, que s'originen de les configuracions electròniques $2s2p$, $3d^2$, $2p3p$ i $3s3p3d$.

Solució:

- (a) $2s2p$: $0 \otimes 1 = 1$, $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus 0$. Els termes són doncs 1P i 3P amb 3 i 9 microestats, respectivament. Total 12 microestats. Si calculem directament el nombre de la configuració: $\Omega = \frac{2!}{1!1!} \frac{6!}{5!1!} = 2 \cdot 6 = 12$.
- (b) $3d^2$: Els dos electrons estan en la mateixa subcapa, aleshores: $2 \otimes 2 = 4 + [3] + 2 + [1] + 0$, $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus [0]$ i els termes que podem formar són: 1G , 3F , 1D , 3P , 1S . el nombre de microestats $(2L+1)(2S+1)$ del diferents termes són: 9, 21, 5, 9 i 1. Total 45. Si calculem directament el nombre de la configuració: $\Omega = \frac{10!}{8!2!} = 45$.
- (c) $2p3p$: $1 \otimes 1 = 2 \oplus 1 \oplus 0$, $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus 0$. Els termes són doncs 1S , 3S , 1P , 3P , 1D , 3D , amb 1, 3, 3, 9, 5 i 15 microestats, respectivament. Total 36 microestats. Si calculem directament el nombre de la configuració: $\Omega = \frac{6!}{5!1!} \frac{6!}{5!1!} = 6 \cdot 6 = 36$.
- (d) $3s3p3d$: $0 \otimes (1 \otimes 2) = 0 \otimes (3 \oplus 2 \oplus 1) = 3 \oplus 2 \oplus 1$, $1/2 \otimes (1/2 \otimes 1/2) = 1/2 \otimes (1 \oplus 0) = 3/2 \oplus 1/2 \oplus 1/2$. Els termes són doncs 4P , 4D , 4F , 2P , 2D , 2F , 2P , 2D , 2F . Els microestats són 12, 20, 28, 6, 10, 14, 6, 10, 14. Total 120. Calculem directament els microestats de la configuració: $\Omega = \frac{2!}{1!1!} \frac{6!}{5!1!} \frac{10!}{9!1!} = 2 \cdot 6 \cdot 10 = 120$. El resultat és, com ha de ser, el mateix.

97. Determineu els termes espectroscòpics associats a la configuració pf^2 . Calculeu el nombre total de microestats. Calculeu el nombre de microestats de cada terme.

Solució: El nombre de microestats de la configuració és $\Omega = \frac{6!}{5!1!} \frac{14!}{12!2!} = 546$. Considerem els acoblaments per subcapes:

- (a) configuració p : tenim $L = 1$ i $S = 1/2$
- (b) configuració f^2 : tenim $3 \otimes 3 = 6 + [5] + 4 + [3] + 2 + [1] + 0$ i $1/2 \otimes 1/2 = 1 + [0]$. Per tant, tenim $L = 0, 2, 4, 6$ amb $S = 0$ i $L = 1, 3, 5$ amb $S = 1$

Ara cal fer els acoblament entre les subcapes:

- (a) $(L = 1, S = 1/2)$ amb $(L = 0, 2, 4, 6, S = 0)$. Considerem primer l'espín: $0 \otimes 1/2 = 1/2$. Per tant únicament formarem doblats. Respecte de la part espacial, $1 \otimes 0 = 1$, $1 \otimes 2 = 3 \oplus 2 \oplus 1$, $1 \otimes 4 = 5 \oplus 4 \oplus 3$, $1 \otimes 6 = 7 \oplus 6 \oplus 5$. Si col·leccionem els resultats tenim:³

$$^2P \ ^2F \ ^2D \ ^2P \ ^2H \ ^2G \ ^2F \ ^2J \ ^2I \ ^2H$$

³La nomenclatura per a $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ és S P D F G H I J. És a dir, a partir de la F, ordre alfabètic.

el nombre de microestats per terme, $(2L + 1)(2S + 1)$, és: 6, 14, 10, 6, 22, 18, 14, 30, 26, 22. En total 168.

- (b) ($L = 1, S = 1/2$) amb ($L = 1, 3, 5, S = 1$). Considerem primer l'espín: $1 \otimes 1/2 = 3/2 \oplus 1/2$. Per tant formarem dobles i quaduplets. Respecte de la part espacial, $1 \otimes 1 = 2 \oplus 1 \oplus 0$, $1 \otimes 3 = 4 \oplus 3 \oplus 2$, $1 \otimes 5 = 6 \oplus 5 \oplus 4$. En resum tenim:

$${}^2D \quad {}^2P \quad {}^2S \quad {}^2G \quad {}^2F \quad {}^2D \quad {}^2I \quad {}^2H \quad {}^2G \quad {}^4D \quad {}^4P \quad {}^4S \quad {}^4G \quad {}^4F \quad {}^4D \quad {}^4I \quad {}^4H \quad {}^4G$$

el nombre de microestats per terme el calculem procedint anàlogament i el resultat és 378. El nombre total de microestats és doncs 546 que coincideix amb el càlcul del nombre de microestats de la configuració.

98. Determineu els termes espectroscòpics associats a les configuracions $3p4p^2$ i $3p4p^4$. Calculeu el nombre total de microestats. Calculeu el nombre de microestats de cada terme. (Es recomana que proveu que la suma de microestats dels termes coincideix amb el nombre total de microestats associats a la configuració electrònica.)

Solució: La simetria forat-partícula ens permet assegurar que les dues configuracions presenten els mateixos termes espectroscòpics associats. Per aquest motiu calcularem únicament els termes de la primera de les configuracions $3p4p^2$. El nombre de microestats de la configuració és $\Omega = \frac{6!}{5!1!} \frac{6!}{4!2!} = 90$. Considerem els acoblaments per subcapes:

- (a) configuració p : tenim $L = 1$ i $S = 1/2$
 (b) configuració p^2 : tenim $1 \otimes 1 = 2 \oplus [1] \oplus 0$ i $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus [0]$. Per tant, tenim $L = 0, 2$ amb $S = 0$ i $L = 1$ amb $S = 1$

Ara cal fer els acoblaments entre les subcapes:

- (a) ($L = 1, S = 1/2$) amb ($L = 0, 2, S = 0$). Considerem primer l'espín: $0 \otimes 1/2 = 1/2$. Per tant únicament formarem dobles. Respecte de la part espacial, $1 \otimes 0 = 1$, $1 \otimes 2 = 3 \oplus 2 \oplus 1$. Obtenim els termes: ${}^2P \quad {}^2F \quad {}^2D \quad {}^2P$. El nombre de microestats per terme, $(2L + 1)(2S + 1)$, és: 6, 14, 10, 6. En total 36.
 (b) ($L = 1, S = 1/2$) amb ($L = 1, S = 1$). Considerem primer l'espín: $1 \otimes 1/2 = 3/2 \oplus 1/2$. Per tant formarem dobles i quaduplets. Respecte de la part espacial, $1 \otimes 1 = 2 \oplus 1 \oplus 0$. Obtenim els termes: ${}^2D \quad {}^2P \quad {}^2S \quad {}^4D \quad {}^4P \quad {}^4S$. El nombre de microestats per terme, $(2L + 1)(2S + 1)$, és: 10, 6, 2, 20, 12, 4. En total 54, que sumats als 36 anteriors fan els 90 que havíem calculat inicialment.

99. Indiqueu i justifiqueu breument si la següent afirmació és veritat o falsa: La funció de qualsevol conjunt de fermions és un determinant de Slater.

Solució: L'afirmació és falsa. Únicament és certa en el cas particular de fermions independents. En general, allò que podem afirmar sempre és que la funció d'un conjunt de fermions pot ser expressada com una combinació lineal de determinants de Slater.

100. Indiqueu i justifiqueu breument quines, d'entre les següents afirmacions, són veritat i quines són falses. (En cas que una afirmació siga falsa, la millor justificació és un contraexemple.)

- (a) Les configuracions electròniques del Ni i Cu són, respectivament, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ i $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 3d^{10}$. (Ho podeu comprovar en la taula periòdica.) Podem concloure d'aquests fets que en el cas del Ni l'orbital $4s$ és més estable que el $3d$ (per això $4s$ s'ocupa totalment mentre $3d$ encara presenta dues posicions lliures), i succeeix a l'inrevés en el cas del Cu (on s'omplien completament els orbitals $3d$ mentre l'orbital $4s$ està mig buit).
- (b) Si acoblem els espins de cinc electrons de totes les maneres possibles podem obtenir cinc doblets, tres quadruplets i un sextuplet.

Solució:

- (a) Fals. Sempre l'orbital $3d$ és més estable que el $4s$. La presència del terme de repulsió interelectrònica fa que l'energia del sistema polieletrònic no siga suma de les energies orbitals. No podem raonar, doncs, considerant únicament aquestes energies orbitals.
- (b) Fals. Hi ha (veure el *branching diagram*) 5 doblets, 4 quadruplets i un sextuplet.

101. Tenim les funcions d'espín $\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$ (i) Comproveu que no són pròpies d'espín. (ii) Trobeu-ne un conjunt ortonormal propi (ortonormalitz les).

Solució: Les quatre funcions d'espín $\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$ són pròpies de \hat{S}_z . Les funcions $\alpha\alpha$ i $\beta\beta$ són també pròpies de \widehat{S}^2 i \hat{S}_z , mentre que $\alpha\beta$ i $\beta\alpha$ no ho són. Comprovem, per exemple, que $\alpha\beta$ no és pròpia de \widehat{S}^2 . Amb aquesta finalitat escrivim \widehat{S}^2 en termes de creadors i aniquiladors \hat{S}_\pm . Treballarem un a.u.

$$\widehat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z$$

on $\hat{S}_- = \hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2)$ i anàlogament els altres operadors.

Calculem l'acció sobre $\alpha\beta$:

$$\begin{aligned}\hat{S}_+\alpha\beta &= (\hat{S}_+(1) + \hat{S}_+(2))\alpha(1)\beta(2) = \beta(2)\hat{S}_+(1)\alpha(1) + \alpha(1)\hat{S}_+(2)\beta(2) \\ &= 0 + \alpha(1)\alpha(2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{S}_-\hat{S}_+\alpha\beta &= (\hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2))\hat{S}_+\alpha\beta = (\hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2))\alpha(1)\alpha(2) \\ &= \alpha(2)\hat{S}_-(1)\alpha(1) + \alpha(1)\hat{S}_-(2)\alpha(2) \\ &= \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\alpha\beta &= (\hat{S}_z(1) + \hat{S}_z(2))\alpha(1)\beta(2) = \beta(2)\hat{S}_z(1)\alpha(1) + \alpha(1)\hat{S}_z(2)\beta(2) \\ &= \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) = 0\end{aligned}$$

$$\hat{S}_z^2\alpha\beta = \hat{S}_z\hat{S}_z\alpha\beta = \hat{S}_z0 = 0$$

$$\rightarrow \widehat{S^2}\alpha(1)\beta(2) = \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2) \neq \lambda\alpha(1)\beta(2)$$

Per aconseguir funcions pròpies usarem operadors de projecció $\hat{P}_k = \prod_{i \neq k} \frac{\widehat{S^2} - \lambda_i}{\lambda_k - \lambda_i}$.

Particularitzem aquest operador en el nostre cas:

$$\hat{P}(S=1) = \frac{\widehat{S^2}}{2} \quad \hat{P}(S=0) = -\frac{\widehat{S^2}-2}{2}.$$

Aleshores tenim:

$$\hat{P}(S=1)\alpha(1)\beta(2) = \frac{1}{2}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$

$$\hat{P}(S=0)\alpha(1)\beta(2) = \frac{1}{2}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

Ens queda normalitzar aquestes funcions: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2))$. El conjunt orto-normal propi comprèn el triplet:

$$\begin{aligned}\alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \beta(1)\beta(2)\end{aligned}$$

i el singulet:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

102. Si acoblem els espins de sis electrons de totes les maneres possibles, quins multiplets i quants multiplets de cada tipus podem obtenir? (Ajudeu-vos del *Branching diagram*). Si fem que els sis electrons ocupen tres orbitals, quins multiplets són ara possibles? Per què?

Solució: Si construïm el diagrama que indica l'enunciat o simplement efectuem l'acoblament sense restriccions:

$$\begin{aligned}
 (1/2)^6 &= (1/2 \otimes 1/2) \otimes (1/2 \otimes 1/2) \otimes (1/2 \otimes 1/2) = (1 \oplus 0) \otimes [(1 \oplus 0) \otimes (1 \oplus 0)] \\
 &= (1 \oplus 0) \otimes [2 \oplus 1 \oplus 0 \oplus 1 \oplus 1 \oplus 0] \\
 &= (3 \oplus 2 \oplus 1) \oplus (2 \oplus 1 \oplus 0) \oplus (1) \oplus (2 \oplus 1 \oplus 0) \oplus (2 \oplus 1 \oplus 0) \oplus (1) \\
 &\quad \oplus (2 \oplus 1 \oplus 0 \oplus 1 \oplus 1 \oplus 0) \\
 &= 3 \oplus 2(5) \oplus 1(9) \oplus 0(5)
 \end{aligned}$$

trobem 1 heptuplet 5 quintuplets 9 triplets i 5 singulets.

Si obliguem a que els sis electrons ocupen 3 orbitals, vol dir que en cada orbital els electrons han de tenir espín oposat formant un singulet. L'acoblament de tres singulets dóna lloc a un singulet: $0 \otimes 0 \otimes 0 = 0$.

103. Proposem la funció

$$\Psi = N \begin{bmatrix} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 1s(3)\beta(3) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) & 2s(3)\beta(3) \\ 3s(1)\beta(1) & 3s(2)\beta(2) & 3s(3)\beta(3) \end{bmatrix}$$

com a funció d'ona corresponent a un estat excitat de l'àtom de liti. En aquesta la fórmula, $ns(i)\beta(i)$ representa l'espín-orbital ocupat per l'electró i . Aquest espín-orbital és producte de l'orbital ns (autofunció de l'Hamiltonià del Li^{+2}) i la funció d'espín $m_s = -1/2$. (a) Compleix aquesta funció el principi de Pauli? (b) Quins són els seus moments angulars L^2, L_z, S^2 i S_z ?

Solució:

- (a) Sí perquè canviar coordenades equival a canviar columnes en el determinant, cosa que implica un canvi de signe d'aquest.
- (b) Els nombres quàntics de moment angular de $1s, 2s$ i $3s$ són $\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = 0$. Per tant, $L = L_z = 0$. Els tres electrons tenen espín β ($m_s = -1/2$). Per tant $S^2 = 3/2(3/2 + 1)\hbar^2$ i $S_z = -3/2\hbar$.

104. Si l'espín de l'electró fóra $3/2$, quants electrons de valència presentaria l'àtom de liti?

Solució: si l'espín de l'electró fóra $3/2$, vol dir que tindria quatre possibles components al llarg de l'eix z : $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. Per tant, cada orbital tindria associades

quatre funcions d'espín (tindria quadruple ocupació, en lloc de doble ocupació). Com el liti té tres electrons, tots tres estarien assignats al primer orbital i tots tres serien doncs orbitals de valència (electrons de la darrera capa).

105. Si acoblem set electrons de totes les maneres possibles, però amb la restricció que dos d'aquests estiguen sempre aparellats, indiqueu quins tipus i quants multiplets de cada tipus obtindrem.

Solució: Els dos orbitals que estan al mateix orbital han de formar un singulet: $\phi(1)\phi(2)(\alpha\beta - \beta\alpha)$. L'acoblament d'un singulet amb un altre espín s dóna el mateix espín: $0 \otimes s = s$. Per tant, a tots els efectes, l'enunciat equival a tenir 5 electrons a acoblar sense restricció: $(1/2)^5$.

Podem calcular l'acoblament construint el *branching diagram* o fent el producte $(1/2)^5 = 1/2 \otimes 1/2 \otimes 1/2 \otimes 1/2 \otimes 1/2$. El resultat és immediat: un sextuplet, quatre quadruplets i cinc dobles. La comprovació de les dimensions seria: $2^5 = 32$ per una banda i $6 + 4 \cdot 4 + 5 \cdot 2 = 6 + 16 + 10 = 32$, per una altra que, com cal, donen el mateix resultat.

106. Calculeu

- (a) el nombre de microestats (únicament quants, no quins) en les configuracions $2p^33d^2$, $2p^23p$, $3p^3$, dels termes atòmics 2P , 3S , 5D i moleculars ${}^1\Sigma$, ${}^3\Pi$ i ${}^2\Delta$.
- (b) La configuració electrònica fonamental del Ni és $4s^23d^8$. Quina és la configuració electrònica fonamental del Ni^{+2} ? Per què?

Solució:

- (a) Configuració $2p^33d^2$: $\Omega = \frac{6!}{3!3!} \frac{10!}{8!2!} = 900$. Configuració $2p^23p$: $\Omega = \frac{6!}{4!2!} \frac{6!}{5!1!} = 90$. Configuració $3p^3$: $\Omega = \frac{6!}{3!3!} = 20$.

En quant a termes ${}^{2S+1}X$, el nombre de microestats és $\Omega = (2S+1)(2L+1)$. Terme 2P : $\Omega = 2 \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 6$. Terme 3S : $\Omega = 3 \cdot (2 \cdot 0 + 1) = 3$. Terme 5D : $\Omega = 5 \cdot (2 \cdot 2 + 1) = 25$.

Termes moleculars: Ω és el producte de la degeneració d'espín per la degeneració espacial. Terme ${}^1\Sigma$: $\Omega = 1 \cdot 1 = 1$. Terme ${}^3\Pi$: $\Omega = 3 \cdot 2 = 6$. Terme ${}^2\Delta$: $\Omega = 2 \cdot 2 = 4$.

- (b) La configuració electrònica fonamental del Ni^{+2} és $3d^8$ perquè els electrons del Ni que s'ionitzen són els més energètics (els dos electrons $4s$).

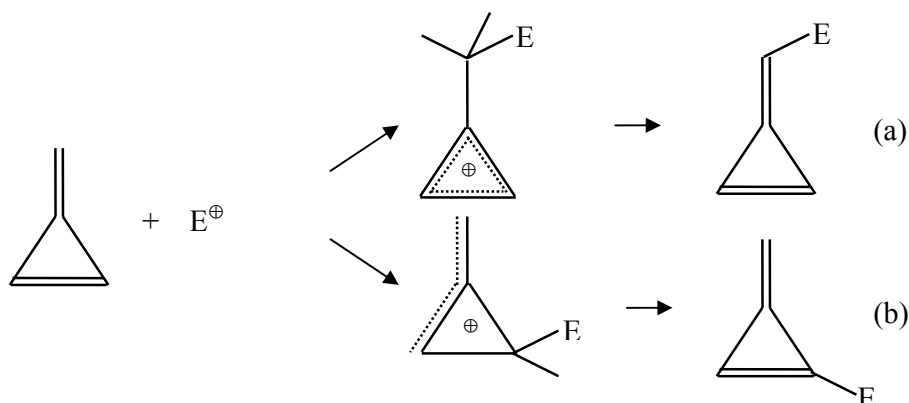
107. El tractament MO-LCAO d'una molècula A-B-C-D dóna lloc als següents orbitals:

$$\Psi_1 = \begin{bmatrix} a_1 \\ -b_1 \\ -c_1 \\ d_1 \end{bmatrix}; \Psi_2 = \begin{bmatrix} a_2 \\ -b_2 \\ c_2 \\ -d_2 \end{bmatrix}; \Psi_3 = \begin{bmatrix} a_3 \\ b_3 \\ c_3 \\ d_3 \end{bmatrix}; \Psi_4 = \begin{bmatrix} a_4 \\ b_4 \\ -c_4 \\ -d_4 \end{bmatrix}$$

on $a_i, b_i, c_i, d_i > 0$. Ordeneu els MOs de major a menor energia.

Solució: Es tracta d'una molècula lineal i ens diu l'enunciat que $a_i, b_i, c_i, d_i > 0$. Per tant, Ψ_3 no presenta nodes, Ψ_4 presenta un node, Ψ_1 presenta dos nodes i Ψ_2 presenta tres nodes. En conseqüència, $E_3 < E_4 < E_1 < E_2$.

108. La substitució electrofílica $H_2C = C_3H_2 + E \rightarrow C_4H_3E$ presenta dos productes possibles a i b ($HEC = C_3H_2$ i $H_2C = C_3HE$, respectivament).



Amb l'ajut del mètode Hückel, indiqueu quin producte (a o b) és majoritari en aquesta reacció.

Solució: En el cas de la primera de les reaccions que dóna lloc al producte (a), l'intermediat presenta una estructura π en la qual tres àtoms formen un triangle on es deslocalitzen dos electrons π . En el cas de la segona de les reaccions, l'intermediat presenta una estructura π en la qual tres àtoms en línia deslocalitzen dos electrons π . Els corresponents determinants Hückel a igualar a zero són:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{bmatrix} = x^3 - 3x + 2 = 0 \rightarrow x = 1, x = 1, x = -2$$

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} = x^3 - 2x = 0 \rightarrow x = 0, x = \sqrt{2}, x = -\sqrt{2}$$

Recordem que $E = \alpha - x\beta$ i que les integrals α i β són negatives. Tenim dos electrons π , per tant, l'energia π del primer intermediat, $E_\pi = 2\alpha + 4\beta$, és més estable que la del segon, $E_\pi = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$, de manera que el producte majoritari serà l'etiquetat "a", és a dir aquell en el qual la substitució es fa en el carboni que no forma part de l'anell.

109. Amb l'ajut del mètode Hückel determineu quina és la geometria més estable del H_3^+ (triangular o lineal). També del H_3 i del H_3^- .

Solució: Els determinants Hückel per al H_3^+ triangular i lineal són les mateixes que les del problema anterior. Per tant, les energies orbitals del H_3^+ triangular estan lligades amb $x = 1, x = 1, x = -2$ i les del H_3^+ lineal amb $x = 0, x = \pm\sqrt{2}$. Les energies orbitals són doncs per al H_3^+ triangular:

$$\varepsilon_0 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad \varepsilon_1 = \alpha, \quad \varepsilon_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

i per al H_3^+ lineal

$$\varepsilon_0 = \alpha + 2\beta, \quad \varepsilon_1 = \alpha - \beta, \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

Aleshores, tenint en compte la doble ocupació orbitalica, les energies de les diferents molècules les resumim en la taula següent. La geometria més estable és la que implica una menor energia. Cal recordar que les integrals α i β són negatives.

	E_{lineal}	$E_{triangle}$	Geometria més estable
H_3^+ (2 electrons)	$2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$2\alpha + 4\beta$	Triangle
H_3 (3 electrons)	$3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$3\alpha + 3\beta$	Triangle
H_3^- (4 electrons)	$4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$4\alpha + 2\beta$	lineal

110. (a) Escriviu la funció d'ona MO (coordenades espacial i d'espín) corresponent a l'estat fonamental de la molècula d'hidrogen.
- (b) Escriviu la funció d'ona VB corresponent a aquest mateix estat.
- (c) Si el terme de repulsió electrònica fóra zero, quina de les dues funcions anteriors proporcionaria una millor descripció de l'estat considerat? Per què?
- (d) Escriviu una funció que contemple millor la correlació electrònica. Que siga capaç de descriure aquest estat per a qualsevol distància internuclear d'una manera més satisfactòria que els models MO i VB considerats.

Solució:

- (a) La funció d'ona MO de l'estat fonamental de la molècula d'hidrogen correspon a la configuració σ_g^2 :

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]$$

$$\text{on, } \sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(s_A + s_B).$$

- (b) La funció d'ona VB corresponent a aquest mateix estat és:

$$\begin{aligned} \Phi^{VB}(r_1, r_2) &= N \{ [s_A(r_1)s_B(r_2) + s_B(r_1)s_A(r_2)] \times \\ &\times [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \} \end{aligned}$$

Aquesta funció assigna un electró a cada nucli, per això s'anomena funció d'ona covalent Ψ_{cov} . Pot obtenir-se a partir de la funció MO, eliminant-hi les anomenades formes iòniques,

$$\begin{aligned} \Psi_{ion}(r_1, r_2) &= N \{ [s_A(r_1)s_A(r_2) + s_B(r_1)s_B(r_2)] \times \\ &\times [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \} \end{aligned}$$

- (c) Si els electrons foren partícules independents, la funció MO seria la funció d'ona exacta de l'estat fonamental del sistema polieletrònic, ja que és la funció pròpia amb menor energia de l'Hamiltonià molecular (després d'eliminar el terme de repulsió electrònica).
- (d) Hom podria obtenir una millor funció per a l'estat fonamental de l' H_2 amb l'ajut d'un paràmetre variacional addicional. Escrivim:

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda \Psi_{ion}$$

El paràmetre variacional λ serà diferent per a cada valor de la distància internuclear. En particular, el principi variacional ha de conduir a $\lambda(R \rightarrow \infty) = 0$. A la mateixa solució podríem confluïr des d'una perspectiva MO, si escrivim:

$$\Psi = \Psi_{11} + \mu \Psi_{22}$$

on Ψ_{11} es correspon amb la configuració σ_g^2 , Ψ_{22} amb la configuració σ_u^2 , i μ és el paràmetre variacional.

111. Indiqueu i justifiqueu breument si la següent afirmació és veritat o falsa:

La funció d'ona d'orbitals moleculars (MO) de la molècula H_2 dona la mateixa participació a les formes iòniques (que assignen els dos electrons a un mateix orbital atòmic AO) que a les covalents (que assignen un electró a cada AO). Com que la molècula H_2 és diatòmica homopolar, cal que la contribució iònica siga zero. Per aquest motiu, la funció d'ona d'enllaços de valència (la qual fa participar únicament la part covalent) és la correcta per a descriure la molècula H_2 en la seua distància internuclear d'equilibri.

Solució: Fals. Cap de les dues funcions, MO i VB és la correcta. Totes dues poden millorar-se variacionalment. És fals afirmar que pel fet de ser la molècula H_2 diatòmica homopolar cal que la contribució iònica siga zero. En la distància internuclear d'equilibri, de fet, no és zero.

112. Considereu l'estructura π -electrònica de la molècula $C(CH_2)_3$. Calculeu:

- els 4 orbitals moleculars π : $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$, i les seues corresponents energies orbitals (en unitats α i β) $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$.
- Les energies de les configuracions $|\phi_1^2\phi_2\phi_3\rangle, |\phi_1\phi_2^2\phi_3\rangle$ i $|\phi_1\phi_2\phi_3\phi_4\rangle$.
- Per a la configuració fonamental, calculeu l'energia de ressonància (també en unitats β).

Solució: Etiquetem amb C_2 l'àtom de carboni central i C_1, C_3 i C_4 els corresponents carbonis perifèrics. El determinant Hückel associat amb aquesta estructura és:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x & 0 \\ 0 & 1 & 0 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x) - x^2 = x^2(x^2 - 3) = 0$$

$$\rightarrow x = 0, \quad x = 0, \quad x = \sqrt{3}, \quad x = -\sqrt{3}$$

Les energies orbitàliques són aleshores:

$$\varepsilon_0 = \alpha + \sqrt{3}\beta, \quad \varepsilon_1 = \alpha, \quad \varepsilon_2 = \alpha, \quad \varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

Calculem els orbitals associats amb les diferents energies. Per al cas $\varepsilon_0 = \alpha + \sqrt{3}\beta$, $x = -\sqrt{3}$, i cal resoldre el sistema:

$$\begin{bmatrix} -\sqrt{3} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\sqrt{3} & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\sqrt{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Fixem-nos que nosaltres no sabem que el primer coeficient val la unitat, pot valdre qualsevol valor. No obstant això sí que sabem que estem en un sistema homogeni d'equacions i, per tant, almenys una de les equacions serà combinació lineal de les altres, de manera que trobarem les solucions dels coeficients en termes d'(almenys) un coeficient indeterminat. Aquest coeficient indeterminat vindrà fixat per la normalització. Nosaltres ací hem seguit un altre camí, hem assignat arbitràriament el valor unitat al primer coeficient i, per tant, trobarem un orbital no necessàriament normalitzat. En una darrera etapa el normalitzarem. La gràcia de mètode és que simplifica el càlcul. Finalment cal advertir que si per qualsevol motiu (generalment de simetria) el primer coeficient ha de ser zero, aquesta estratègia de càlcul dóna lloc a una inconsistència i cal aleshores triar un altre coeficient per a igualar-lo a la unitat i aplicar el procediment. Del sistema d'equacions anterior trobem $a = \sqrt{3}$, $b = c = 1$, cosa que ens proporciona un orbital

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

que no presenta cap node i per tant és el fonamental.

Per al cas $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \alpha$, cal resoldre el sistema:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

En aquest cas, la degeneració fa que únicament dues de les quatre equacions siguem linealment independents i trobem $a = 0$ i $b = -1 - c$. Hem de trobar dos vectors associats amb aquest autovalor. El primer del vectors *el triem* fent que $c = 1$:

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix}$$

El segon cal que siga ortogonal, el trobem fent que ara siga $b = 1$:

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ -2 \end{bmatrix}$$

Tots dos orbitals presenten un node.

Finalment, al cas $\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{3}\beta$, $x = \sqrt{3}$, cal resoldre el sistema:

$$\begin{bmatrix} \sqrt{3} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \sqrt{3} & 1 & 1 \\ 0 & 1 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \sqrt{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Del sistema d'equacions anterior trobem $a = -\sqrt{3}$, $b = c = 1$, cosa que ens proporciona un orbital

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

que presenta tres nodes i és l'orbital més excitat.

113. En quina molècula l'aproximació de Born i Oppenheimer donarà lloc a millor resultats, en l' H_2 o en el Br_2 ? Raoneu la resposta.

Solució: En el cas del Br_2 , per tenir una ratio m_N/m_e , on m_N és la massa del nucli i m_e la de l'electró, més gran.

114. Escriviu les configuracions electròniques d'orbitals moleculars de l'estat fonamental de les molècules de B_2 i F_2 .

Solució:

- (a) $B_2: \sigma^b(1s)^2 \sigma^*(1s)^2 \sigma^b(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 (\pi_{xy}^b)^2$
 (b) $F_2: \sigma^b(1s)^2 \sigma^*(1s)^2 \sigma^b(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 (\sigma_z^b)^2 (\pi_{xy}^b)^4 (\pi_{xy}^*)^4$

115. Un orbital híbrid és un orbital atòmic o molecular? Raoneu la resposta.

Solució: És un orbital atòmic, atès que no té contribucions més que dels orbitals atòmics d'un únic àtom.

116. (a) Construïu la funció d'ona d'orbitals moleculars de l' H_2 ,
 (b) la funció d'ona d'enllaços de valència de l' H_2
 (c) la funció d'ona d'enllaços de valència de l'hidrur de liti (LiH).

Solució:

(a) $\Phi_{MO} = \sigma_g^2 \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ on $\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}(s_a+s_b)}$.

Per tant,

$$\Phi_{MO} = \frac{1}{2(1+S)} [s_a(1)s_b(2) + s_a(2)s_b(1) + s_a(1)s_a(2) + s_b(1)s_b(2)] \times \\ \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

(b)

$$\Phi_{VB} = N [s_a(1)s_b(2) + s_a(2)s_b(1)] \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

(c)

$$\Phi_{VB}^{Li} = N \hat{\mathcal{A}} \{1s_{Li}(1)1s_{Li}(2) [2s_{Li}(3)1s_H(4) + 2s_{Li}(4)1s_H(3)] \times \\ \times \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] [\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)]\}$$

on $\hat{\mathcal{A}}$ és l'operador d'antisimetrització.

117. Per tal d'aplicar el mètode Hückel a molècules amb heteroàtoms, com ara el radical $H_2C \cdot CH \cdot NH$, cal canviar el valor de les integrals que impliquen els centres on hi ha els heteroàtoms. Considereu que per al radical esmentat és una bona aproximació assumir que: $\beta_{CN} \simeq \beta_{CC} = \beta$ i que $\alpha_N = \alpha_C + \beta$.

a) Calculeu l'energia π -electrònica de l'estat fonamental.

b) Calculeu l'energia de ressonància per comparació del resultat anterior i el que deriva de la forma ressonant localitzada més estable: $H_2C - HC = NH$.

c) Comproveu que la forma $H_2C - HC = NH$ és més estable que la $H_2C = HC - NH$.

Nota: Feu ús de mètodes numèrics per calcular els zeros del polinomi de tercer grau.

Solució:

- (a) D'acord amb les aproximacions a les integrals indicades en l'enunciat, la matriu Hückel associada amb el radical $H_2C \cdot CH \cdot NH$ és:

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha + \beta \end{bmatrix}$$

Després d'igualar a zero el determinant associat a la matriu anterior, dividir per β la igualtat, i fer el canvi $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ obtenim:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x + 1 \end{bmatrix} = x^3 + x^2 - 2x - 1 = 0$$

Les solucions d'aquesta equació, calculades numèricament (e.g. amb Mathematica fent $Nsolve[x^3 + x^2 - 2x - 1 == 0, x]$), són $x = -1.8019$, $x = -0.4450$ i $x = 1.2470$, que donen lloc a les energies orbitals:

$$\varepsilon_0 = \alpha + 1.8019\beta, \quad \varepsilon_1 = \alpha + 0.4450\beta, \quad \varepsilon_2 = \alpha - 1.2470\beta$$

Tenim tres electrons i doble ocupació orbitalica, per tant,

$$E_0 = 2\varepsilon_0 + \varepsilon_1 = 3\alpha + 4.05\beta$$

- (b) En la forma ressonant més estable hi ha un electró localitzat en un carboni ($\varepsilon = \alpha$) i dos electrons en un núvol π $C = N$. La matriu Hückel associada amb $C = N$ és:

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha + \beta \end{bmatrix}$$

El determinant associat, igualat a zero, des d'on obtenir les energies orbitals, resulta:

$$\begin{bmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{bmatrix} = x^2 + x - 1 = 0 \quad \rightarrow \quad x = -1.618, \quad x = 0.618$$

Les energies associades són $\varepsilon = \alpha + 1.618\beta$ i $\varepsilon = \alpha - 0.618\beta$. En conjunt, per a la forma ressonant més estable tenim les energies orbitals

$$\varepsilon_0 = \alpha + 1.618\beta, \quad \varepsilon_1 = \alpha, \quad \varepsilon_2 = \alpha - 0.618\beta$$

Tenim tres electrons i doble ocupació orbitalica, per tant,

$$E_0 = 2\varepsilon_0 + \varepsilon_1 = 3\alpha + 3.236\beta$$

L'energia de ressonància és la diferència entre el resultat Hückel deslocalitzat i el de la forma ressonant més estable:

$$\Delta_{ress} = (3\alpha + 4.05\beta) - (3\alpha + 3.236\beta) = 0.814\beta$$

- (c) L'altra forma ressonant té un electró localitzat en un nitrogen ($\varepsilon = \alpha + \beta$) i dos deslocalitzats en el núvol $\pi C = C$. En aquest cas, cal resoldre:

$$\begin{bmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{bmatrix} = x^2 - 1 = 0 \rightarrow x = \pm 1$$

Per tant, $E_0 = 2\varepsilon_0 + \varepsilon_1 = 3\alpha + 3\beta$, que és menys estable que $3\alpha + 3.236\beta$.

118. Calculeu les energies (en funció d' α i β) dels tres MOs (Hückel) no normalitzats següents,

Ψ	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
Ψ_a	1	2	2	1	1	1
Ψ_b	-1	0	0	-1	1	1
Ψ_c	1	1	-1	-1	1	-1

corresponents a la molècula: $\begin{matrix} 5 & & 4 \\ & \searrow & / \\ & 2 & -3 \\ & / & \searrow \\ 1 & & 6 \end{matrix}$

Solució: Cal construir el determinant Hückel en termes de $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$, multiplicar-lo pel vector dels coeficients orbitals, igualar a zero i obtenir x i, des de el valor x obtingut, l'energia en termes de α i β . D'acord amb la numeració de l'enunciat tenim:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Substituint trobem,

- (a) Ψ_a : el producte de la primera fila per el vector que representa Ψ_a dona lloc a $x + 2 = 0$, per tant $x = -2$ i $\varepsilon_a = \alpha + 2\beta$.
- (b) Ψ_b : el producte de la primera fila per el vector que representa Ψ_b dona lloc a $-x = 0$, per tant $x = 0$ i $\varepsilon_b = \alpha$.
- (c) Ψ_c : el producte de la primera fila per el vector que representa Ψ_c dona lloc a $x + 1 = 0$, per tant $x = -1$ i $\varepsilon_c = \alpha + \beta$.
119. Calculeu, per al cas del ciclobutadiè (C_4H_4), (a) les energies orbitals Hückel, (b) l'orbital molecular normalitzat de menor energia, (c) l'energia de ressonància de l'estat fonamental molecular. És aquest un compost aromàtic?

Solució:

- (a) El determinant Hückel és

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0 & 1 \\ 1 & 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & 1 & x \end{bmatrix} = x^2(x^2 - 4) = 0 \rightarrow x = 0, \quad x = 0, \quad x = \pm 2$$

Les energies orbitals resulten:

$$\varepsilon_0 = \alpha + 2\beta, \quad \varepsilon_1 = \alpha, \quad \varepsilon_2 = \alpha, \quad \varepsilon_3 = \alpha - 2\beta$$

- (b) l'orbital molecular normalitzat de menor energia està associat amb $x = -2$. Per tant cal resoldre:

$$\begin{bmatrix} -2 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

d'on trobem que $a = b = c = 1$ i per tant, l'orbital normalitzat és:

$$\phi_0 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

que no presenta cap node.

L'energia de l'estat fonamental és $E_0 = 2\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1 = 4\alpha + 4\beta$.

- (c) Per calcular l'energia de ressonància cal calcular l'energia de la forma ressonant més estable que, en aquest cas, és com dos etilens independents. El problema de l'etilè ($C = C$) dóna lloc a un orbital enllaçant sense nodes i energia $\alpha + \beta$ i un orbital antienllaçant amb un node i energia $\alpha - \beta$. Hi ha doble ocupació orbital. Aleshores, l'energia de l'estat fonamental de la forma ressonant és $E_0^{ressonat} = 4\alpha + 4\beta$ i l'energia de ressonància en aquest cas resulta ser zero:

$$\Delta_{ress} = E_0 - E_0^{ressonat} = (4\alpha + 4\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0$$

El compost no és aromàtic perquè no presenta estabilització extra per ressonància ($\Delta_{ress} = 0$).

120. (a) Calculeu l'orbital molecular normalitzat Hückel del benzè (C_6H_6) associat a l'energia $\varepsilon = \alpha - 2\beta$.
- (b) Considereu el radical-molècula cíclica C_3H_3 . Calculeu l'orbital molecular normalitzat Hückel associat a l'energia $\varepsilon = \alpha + 2\beta$.
- (c) Calculeu la longitud d'ona $\lambda(\text{Å})$ de la radiació electromagnètica que provocaria la transició entre les configuracions fonamental $|\phi_0^2\phi_1\rangle$ i l'excitada $|\phi_1^2\phi_2\rangle$ del C_3H_3 si $|\beta| = 2.4\text{eV}$ i $1\text{eV} = 1.9 \cdot 10^{-19}\text{J}$.

Solució:

- (a) Si $\varepsilon = \alpha - 2\beta$, aleshores $x = 2$. Per tant, cal resoldre, després de substituir x per 2, el sistema:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a \\ b \\ c \\ d \\ e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Procedint ordenadament trobem que l'orbital, després de normalitzar, és

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

- (b) En aquest cas tenim $x = -2$ i cal resoldre el sistema:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

que presenta la solució $a = b = 1$. L'orbital, després de normalitzar, és doncs

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- (c) Tenim que: $\frac{hc}{\lambda} = \Delta E = 6\beta = 6 \cdot 2.4 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Aleshores, $\lambda = 853.6 \text{ \AA}$

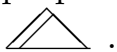
121. La transició π -electrònica ($\pi \rightarrow \pi^*$) menys energètica de l'espectre del butadiè apareix a una longitud d'ona $\lambda = 217 \text{ nm}$. Calculeu la integral de β que apareix en la descripció Hückel d'aquesta molècula. Dades: $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

Solució: Les energies orbitals del butadiè les trobem a partir del sistema:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \rightarrow x = \pm 1.61803, \quad x = \pm 0.618034$$

Els orbitals (doblement) ocupats tenen energies $\varepsilon_0 = \alpha + 1.61803\beta$ i $\varepsilon_1 = \alpha + 0.618034\beta$. El primer orbital vacant té una energia $\varepsilon_2 = \alpha - 0.618034\beta$. La transició des del segon al tercer orbital comporta un canvi energètic $\Delta = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 1.236\beta$. Aquesta energia és igual a la del fotó absorbit $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{217 \cdot 10^{-9}} \text{ J}$. Igualant les dues energies trobem que $\beta = 7.4 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4.6 \text{ eV}$.

122. Considereu el radical al·lil C_3H_5 

- (a) Calculeu-ne els autovalors i autovectors.
 (b) Fent ús de pertorbacions fins a primer ordre, estimeu l'estabilitat π que li proporciona a l'estat fonamental molecular el procés de ciclació: .
 (c) Estimeu-ho incloent fins al segon ordre de pertorbació.

Solució:

- (a) El determinant Hückel per a aquest problema és:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} = x^3 - 2x = 0 \rightarrow x = 0, \quad x = \pm\sqrt{2}$$

Les energies orbitals resulten:

$$\varepsilon_0 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad \varepsilon_1 = \alpha, \quad \varepsilon_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

Els orbitals associats són

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}; \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}; \quad \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

- (b) La matriu de pertorbació en base atòmica és

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Podem obtenir aquest mateix operador de pertorbació en la base d'orbitals moleculars:

$$\begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{2}/2 & 1/2 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 1/2 & -\sqrt{2}/2 & 1/2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1/2 & 1/\sqrt{2} & 1/2 \\ \sqrt{2}/2 & 0 & -\sqrt{2}/2 \\ 1/2 & -1/\sqrt{2} & 1/2 \end{bmatrix}$$

El resultat és:

$$H' = \begin{bmatrix} \beta/2 & 0 & \beta/2 \\ 0 & -\beta & 0 \\ \beta/2 & 0 & \beta/2 \end{bmatrix}$$

Els elements diagonals d'aquesta matriu són directament les pertorbacions de primer ordre $\varepsilon_0^{(1)} = \varepsilon_2^{(1)} = \beta/2$, $\varepsilon_1^{(1)} = -\beta$. Per tant, fins a primer ordre de pertorbació, les energies dels orbitals ocupats en l'estat fonamental molecular són:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \varepsilon_0^{(0)} + \varepsilon_0^{(1)} = \alpha + (\sqrt{2} + 1/2)\beta \\ \varepsilon_1 &= \varepsilon_1^{(0)} + \varepsilon_1^{(1)} = \alpha - \beta \end{aligned}$$

L'estabilitat π que li proporciona a l'estat fonamental molecular el procés de ciclació fins a primer ordre és: $\Delta = 2 \cdot (\beta/2) - 1 \cdot \beta = 0$.

(c) les energies de segon ordre vénen donades per $\varepsilon_i^{(2)} = - \sum_{j \neq i} \frac{|H'_{ij}|^2}{\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}}$.

Si mirem H' observem que els elements $H'_{21} = H'_{23} = 0$, cosa que implica que $\varepsilon_1^{(2)} = 0$. En la mateixa matriu observem que $H'_{31} = H'_{13} = \beta/2$. Per tant,

$$\varepsilon_0^{(2)} = - \frac{\beta^2/4}{2\sqrt{2}\beta} = \frac{1}{8\sqrt{2}}\beta$$

L'estabilitat π que li proporciona a l'estat fonamental molecular el procés de ciclació fins a segon ordre és: $\Delta = \frac{1}{4\sqrt{2}}\beta$ (el doble de $\varepsilon_0^{(2)}$ per estar aquest orbital doblement ocupat).

123. Calculeu l'orbital molecular π del C_6H_6 associat amb l'energia $\alpha + 2\beta$.

Solució: Si $\varepsilon = \alpha + 2\beta$, aleshores $x = -2$. Per tant cal resoldre, després de substituir x per -2 , el sistema:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a \\ b \\ c \\ d \\ e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Procedint ordenadament trobem que l'orbital, després de normalitzar, és

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

124. Calculeu

- els termes de la configuració electrònica fonamental de l'oxigen $\dots 3\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^2$, així com el nombre de microestats de la configuració i de cadascun dels termes que heu calculat.
- els termes de la configuració electrònica excitada $\dots 3\sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^3$, així com el nombre de microestats de la configuració i de cadascun dels termes que heu calculat.
- Indiqueu el caràcter enllaçant/antienllaçant dels MOs σ_g , σ_u , π_g i π_u . Justifiqueu la resposta en relació amb els nodes que presenten.

Solució:

- (a) La capa oberta és π_g^2 . Calculem separatament els acoblaments orbitals i d'espín: $\pi_g \otimes \pi_g = \Sigma_g^+ \oplus [\Sigma_g^-] \oplus \Delta_g$, $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus [0]$. Per tant, tenim els termes $^1\Sigma_g^+$ (1 microestat), $^3\Sigma_g^-$ (3 microestats) i $^1\Delta_g$ (2 microestats). En total trobem 6 microestats, cosa que concorda amb $\Omega = \frac{4!}{2!2!} = 6$.
- (b) la configuració $\pi_u^3 \pi_g^3$ dóna lloc als mateixos termes que la $\pi_u \pi_g$ degut a la simetria forat-partícula. Aleshores calculem els termes de la $\pi_u \pi_g$: $\pi_g \otimes \pi_u = \Sigma_u^+ \oplus \Sigma_u^- \oplus \Delta_u$, $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus 0$. En aquest cas no hem aplicat restriccions derivades del principi de Pauli com abans perquè els electrons en π_u i π_g estan en diferent subcapa. El termes que obtenim combinant són:

$$^1\Sigma_u^+ \oplus ^1\Sigma_u^- \oplus ^1\Delta_u \oplus ^3\Sigma_u^+ \oplus ^3\Sigma_u^- \oplus ^3\Delta_u$$

que suposa un nombre de microestats $1 + 1 + 2 + 3 \cdot 1 + 3 \cdot 1 + 3 \cdot 2 = 16$ que, òbviament, coincideix amb $\Omega = \frac{4!}{3!1!} \frac{4!}{3!1!} = 16$.

- (c) Els orbitals *gerade* (σ_g , π_g) no canvien de signe respecte el centre d'inversió mentre que els *ungerade* (σ_u , π_u) sí que canvien. L'orbital σ_g no presenta cap node i és enllaçant mentre que σ_u presenta un node i és antienllaçant. De manera semblant, trobem que π_g presenta dos nodes (el plànol molecular i un plànol perpendicular que divideix l'enllaç π en dues parts iguals) mentre que π_u presenta un únic node, el plànol molecular. Aleshores, π_u és enllaçant mentre que π_g és antienllaçant

125. Imagineu un sistema descrit per un Hamiltonià $\hat{\mathcal{H}}$. Considereu funció LCAO aproximada de l'estat fonamental d'aquest operador $\Psi = a\phi_a + b\phi_b$, on $\{\phi_a, \phi_b\}$ estan normalitzats, $\langle \phi_a | \hat{\mathcal{H}} | \phi_a \rangle = -2$ a.u., $\langle \phi_b | \hat{\mathcal{H}} | \phi_b \rangle = -2$ a.u., $\langle \phi_a | \hat{\mathcal{H}} | \phi_b \rangle = -1$ a.u. i $\langle \phi_a | \phi_b \rangle = \frac{1}{4}$. Trobeu els coeficients variacionals a i b i l'energia associada.

Solució: La solució variacional del problema passa per trobar les solucions del determinant:

$$\begin{bmatrix} (H_{aa} - E) & (H_{ab} - S_{ab}E) \\ (H_{ab} - S_{ab}E) & (H_{bb} - E) \end{bmatrix} = 0$$

Si, com és el cas d'aquest problema, $H_{aa} = H_{bb}$, $H_{ab} = H_{ba}$, trobem les següents solucions per a l'energia:

$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}} = \frac{-2 \pm (-1)}{1 \pm \frac{1}{4}}$$

Tenim doncs $E_+ = -12/5$ i $E_- = -4/3$. La substitució de cadascuna de les solucions en l'equació d'autovalors ens proporciona les funcions d'ona associades, que, després de la normalització, resulten ser:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{ab})}} (\phi_a \pm \phi_b)$$

és a dir, $\psi_+ = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_a + \phi_b)$ i $\psi_- = \sqrt{\frac{2}{3}}(\phi_a - \phi_b)$

126. Considereu l'orbital molecular $\frac{1}{2}(0, 1, 1, 0, -1, -1)$ del C_6H_6 . Calculeu-ne l'energia en termes dels paràmetres α i β .

Solució: Cal resoldre el sistema:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Procedint ordenadament trobem les equacions:

$$\begin{aligned} 1 - 1 &= 0 \\ x + 1 &= 0 \\ 1 + x &= 0 \\ 1 - 1 &= 0 \\ -x - 1 &= 0 \\ -1 - x &= 0 \end{aligned}$$

que ens proporcionen la solució $x = -1$, que correspon a l'energia $\varepsilon = \alpha + \beta$.

Algunes dades d'interès

- Integral: $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

- Integral: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$

- Límit: $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$

- Relacions trigonomètriques:

$$\cos(a \pm b) = \cos a \cos b \mp \sin a \sin b; \quad \cos(a + b) + \cos(a - b) = 2 \cos a \cos b$$

$$\sin(a \pm b) = \sin a \cos b \pm \sin b \cos a; \quad \sin(a + b) + \sin(a - b) = 2 \sin a \cos b$$

- Element diferencial en coordenades esfèriques: $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

Càlcul de la integral de $I_n = \int_0^{\infty} r^n e^{-ar} dr$ amb $a > 0$

Procedim a integrar per parts,

$$\int_a^b u dv = [uv]_a^b - \int_a^b v du$$

Anomenem: $u = r^n$ i $dv = e^{-ar}$. Per tant, $du = nr^{n-1}$ i $v = -\frac{1}{a}e^{-ar}$.
Aleshores

$$I_n = [uv]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} v du = \left[r^n \left(-\frac{1}{a}\right) e^{-ar} \right]_0^{\infty} + \frac{n}{a} \int_0^{\infty} r^{n-1} e^{-ar} dr$$

És immediat que,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{r^n}{e^{ar}} = 0$$

L'altre límit,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r^n}{e^{ar}}$$

és indeterminat. Per determinar-lo, derivem numerador i denominador de forma independent n vegades:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r^n}{e^{ar}} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{nr^{n-1}}{ae^{ar}} = \dots = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n!}{a^n e^{ar}} = 0$$

Aleshores,

$$I_n = \frac{n}{a} I_{n-1}$$

Reiterant la integració obtenim:

$$I_n = \frac{n}{a} I_{n-1} = \frac{n(n-1)}{a^2} I_{n-2} = \dots = \frac{n!}{a^n} I_0$$

on $I_0 = \int_0^\infty e^{-ar} dr = \frac{1}{a}$. Per tant,

$$\boxed{I_n = \frac{n!}{a^{n+1}}}$$

Càlcul de la integral de $J_n = \int_0^\infty r^n e^{-ar^2} dr$ amb $a > 0$

Anàlogament, amb $u = r^{n-1}$ i $dv = re^{-ar}$, i càlcul similar de límits,

$$J_n = \frac{n-1}{2a} J_{n-2}$$

Ho pot fer la integral immediata J_1 i comprovar que $J_1 = \frac{1}{2a}$. Més complicada és J_0 , que podem determinar indirectament calculant primer el seu quadrat $J_0^2 = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} e^{-ar^2} r dr d\theta = \frac{\pi}{4a}$. Amb aquest resultat i reiterant la recurrència obtenim:

$$J_{2n+1} = \int_0^\infty r^{2n+1} e^{-ar^2} dr = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$J_{2n} = \int_0^\infty r^{2n} e^{-ar^2} dr = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$