Examen de química quàntica Setembre 1999.

Nom i Cognoms

Trieu un problema entre 1er i 2on. Trieu un problema entre 4rt i 5é. És obligatori triar els problemes 3er, 6é i 7é. En total cal fer 5 problemes.

1. 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 $p < q$. Demostra el cas particular $m = 1$ de la fòrmula anterior.

2. Un important resultat de l'aplicació exponencial és: $e^a e^b = e^{a+b}$. Recorda que $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$. Demostra que cal que $[a, b] = 0$ per a que siga cert que $e^a e^b = e^{a+b}$. Segueix el següent procediment:

   - (a) Demostra que cal que $[a, b] = 0$ per a que siga cert que $a^2+b^2+2ab = (a+b)^2$. De manera semblant podries demostrar (**NO** es demana que ho demostres ara!) que cal que $[a, b] = 0$ per a que siga cert que $a^3 + b^3 + 3ab^2 + 3a^2b = (a + b)^3$. I per a que, en general, $\sum_{k=0}^{s} \binom{s}{k} a^k b^{s-k} = (a + b)^s$.
   - (b) Ara utilitza el resultat general anterior per a concluore que $e^a e^b = e^{a+b}$ sempre que $[a, b] = 0$.

3.
   - (a) Sabem que $\left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] \neq 0$. Imagina un estat $|lm>$ tal que, en unitats atòmiques, $\hat{L}_z|lm>= m|lm>$ i $\widehat{L^2}|lm>= l(l+1)|lm>$. La component L_x quedaria desconeguda. Físicament podriem pensar que si fem una sèrie extensa de mesures d'L_x i calculem la mitjana, aquesta hauria de ser zero, atès que quelsevol rotació positiva o negativa al voltant de l'eix "x" sembla igualment possible. Demostra-ho matemàticament.
   - (b) Calcula les tres integrals següents:

   $$<\alpha|\hat{S}_x|\beta> \qquad <2p_0|\hat{L}_x|2p_1> \qquad <3d_{z^2}|3p_z>.$$

4. Una molècula diatòmica en rotació pot ser modelada per un rotor rígid: $E = L^2/2I$. L'hamiltonià $\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2I}\widehat{L^2}$ presenta els harmònics esfèrics $|Y_{lm}>$ com autofuncions associades als autovalors $E_l = l(l+1)/2I$ a.u.
   Considera que el rotor no és rígid del tot sinó que, en girar, s'estira lleugerament amb un 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 $k(r - r_e)$. L'igualació d'aquestes forces:

   $$k(r - r_e) = \frac{mv^2}{r} = m\omega^2 r = \frac{m^2r^4\omega^2}{mr^3} = \frac{L^2}{mr^3}$$

   permet reescriure l'energia potencial en la forma:

$$V = \frac{1}{2}k\left[\frac{L^2}{kmr^3}\right]^2 = \frac{1}{2}\frac{L^4}{km^2r^6} = \frac{1}{2}\frac{L^4}{\frac{k}{m}I^3} = \frac{1}{2}\frac{L^4}{\omega^2 I^3}$$

Fes l'hipòtesi que la constant elàstica k és molt gran, de manera que $r \approx r_e$ i que podem considerar a I com una constant. Calcula, sota aquestes hipòtesis, els autovalors i autovectors del rotor elàstic.

5. Calcula els autovalors d'$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + bx$. Ajuda: Escriu primer l'hamiltonià en forma adimensional treient $\hbar\omega$ factor comú. Fes després el canvi $\xi = (\frac{m\omega}{\hbar})^{1/2}x$. Finalment, porta l'hamiltonià resultant a la forma purament quadràtica (recorda que $(ay+b)^2 - b^2 = a^2y^2 + 2aby$).

6. Determina els termes espectroscòpics associats a la configuració pf^2. Calcula el nombre total de microestats. Calcula el nombre de microestats de cada terme. (Es recomana que comproves que la suma de microestats dels termes coincideix amb el nombre total de microestats associats a la configuració electrònica).

7.
   - (a) Calcula l'orbital molecular normalitzat Hückel del benzé (C_6H_6) associat a l'energia $\varepsilon = \alpha - 2\beta$.
   - (b)Considera el radical-molècula cíclica C_3H_3. Calcula l'orbital molecular normalitzat Hückel associat a l'energia $\varepsilon = \alpha + 2\beta$. Calcula les altres dues energies orbitals.
   - (c) Calcula la longitud d'ona λ(Å) de la radiació electromagnètica que provocaria la transició entre les configuracions fonamental $|\phi_0^2\phi_1 >$ i l'excitada $|\phi_1^2\phi_2 >$ del C_3H_3 si $|\beta| = 2.4eV$ i $1eV = 1.9\,10^{-19}J$.