

Examen de química quàntica 30 Gener 1996

Nom i cognoms:

(Feu 7 de les 9 preguntes).

1. (**) Apliqueu les regles de quantificació de Sommerfeld-Wilson a un oscil·lador harmònic simple (una partícula de massa m sotmesa a una força $F = -kx$). Deduiu l'equació per a les energies permeses d'aquest oscil·lador harmònic. (Ajuda: $\int_0^a \sqrt{a^2 - x^2} dx = \frac{\pi}{4}a^2$).

2. Demostreu que $[\widehat{L}^2, \widehat{L}_x] = 0$. ¿Vol dir açò que (degut a que també $[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0$) podrà haver coneixement simultani de dues components del moment angular? Expliqueu breument la resposta.

3. (**) Diem que un operador \widehat{Q} és hermitic si i sols si:

$$\int \psi_i^* \widehat{Q} \psi_j dx = \int (\widehat{Q} \psi_i)^* \psi_j dx \quad (1)$$

açò mateix s'expressa, en notació de Dirac, com:

$$\langle \psi_i | \widehat{Q} | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \widehat{Q} | \psi_i \rangle^* \quad (2)$$

Demostreu que els valors propis de \widehat{Q} són reals.

4. Demostreu que $\langle \Psi_v | \xi | \Psi_{v'} \rangle = \delta_{v,v\pm 1}$ (Regla de selecció vibracional).
5. (*) 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 punt de partida, amb l'operador \widehat{L}_+ , trobeu una altra funció pròpia de \widehat{L}^2 i \widehat{L}_z amb igual ℓ i una unitat major de m .
6. (**) El model autoconsistent de Hartree.
7. (*) Assumiu la funció aproximada de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen $\Phi = Ne^{-kr}$. Calculeu el valor òptim de k . (Ajuda: utilitzeu l'operador energia cinètica en coordenades esfèriques. En particular, hi ha prou a considerar la part radial, $\widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$. Calculeu el valor de k que fa mínim $\langle \Phi | \widehat{H} | \Phi \rangle$ per derivació respecte de k i igualació a zero).

Recordeu que $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ i que per a $n > 1$, $q > 0$, $\int_0^\infty x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}}$.

8. (**) L'operador d'spin total de dues partícules ve expressat $\widehat{S}^2 = \widehat{S}_+ \widehat{S}_- + \widehat{S}_- \widehat{S}_+ - \hbar \widehat{S}_z$. Amb $\widehat{S}_z = \widehat{S}_z(\sigma_1) + \widehat{S}_z(\sigma_2)$, $\widehat{S}_\pm = \widehat{S}_\pm(\sigma_1) + \widehat{S}_\pm(\sigma_2)$, $\widehat{S}_\pm \Xi(S, M) = \hbar \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)} \Xi(S, M \pm 1)$. Considereu la funció no normalitzada $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$. Normalitzeu-la. Comproveu és pròpia de \widehat{S}^2 i \widehat{S}_z . ¿Quins són els valors propis?
9. (*) Apliqueu el mètode de Hückel al radical al·lil, CH_2CHCH_2 . Trobeu els MOs. Les energies orbitals. L'energia de l'estat fonamental. L'energia de ressonància de l'estat fonamental. La freqüència de la radiació que provocaria la transició des de l'estat fonamental al primer estat excitat.