Examen de química quàntica convocatòria Juny 1998.

TEORIA

Trieu-ne 8 d'entre les 10 preguntes següents.

1. Demostreu que $\left[\hat{\mathcal{H}}, x\right] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}$.

2. Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{3d_{z^2}} \hat{L}_z \Psi_{2p_0} dv \qquad\qquad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_x} dv$$

Ajuda: $L_{\pm}|J, M >= \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}\,|J, M \pm 1 >$.

3. 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 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$?

4. Una partícula que es mou dins d'un anell en absència de camps externs ($\hat{\mathcal{H}} = \frac{\widehat{L_z^2}}{2I}$), es troba a un estat definit per $\phi(\theta) = N \cos 2\theta$. És estacionari aquest estat? Raona la resposta.

5. Comproveu que l'orbital atòmic $d_{z^2} = x^2 + y^2 - 2z^2$ és funció pròpia de $\widehat{L}^2$ i de $\hat{L}_z$.

6. Calculeu els termes, i el nombre d'estats de cada terme, que s'originen de les configuracions electròniques $1s^2 2s^2 2p^2$ i $1s^2 2s^2 2p 3d$.

7. Tenim les funcions d'espin $\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$ (i) Comproveu que no són pròpies d'espin. (ii) Trobeu-ne un conjunt ortonormal propi (ortonormalitzeu-les!).

8. En quina molècula l'aproximació de Born i Oppenheimer donarà lloc a millor resultats, en l'H_2 o en el Br_2? Raona la resposta.

9. Escriviu les configuracions electròniques d'orbitals moleculars de l'estat fonamental de les molècules de B_2 i F_2.

10. Un orbital híbrid és un orbital atòmic o molecular? Raona la resposta.

Examen de química quàntica convocatòria Juny 1998.

PROBLEMES (Trieu-ne tres dels quatre problemes)

1. Al problema 7 de la fulla I aplicàrem la regla de quantificació de Somerfeld-Wilson a un oscil·lador harmònic simple. Aquest problema està parcialment ressolt als apunts. Allí es demostra que l'àrea A entre dues el·lipses consecutives, $A = (\oint pdx)_{n+1} - (\oint pdx)_n$, val, precísament, la constant de Planck h.

Sabeu que l'energia dels estats estacionaris de l'oscil·lador harmònic ve donada per $E = h\nu(n + \frac{1}{2})$, n=0,1,2,3,.... També sabeu que l'energia de la partícula a una caixa ve donada per $E = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$, n=1,2,3,... En un cas E és quadràtica respecte n (partícula confinada) mentre que en l'altre cas és linial (oscil·lador).

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

2. Des d'un punt de vista matemàtic formal l'equació d'atracció de mases 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: atés 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 elèctrica[2]
(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): $E_n = -\frac{Ke^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{mKe^2}$, $e = 1.602 \cdot 10^{-19}C$, $M = 1.6726 \cdot 10^{-27}Kg$, $m = 9.1096 \cdot 10^{-31}Kg$, $G = 6,673 \cdot 10^{-11}Nm^2/Kg^2$, $K = 9 \cdot 10^9 Nm^2/C^2$, $\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34}Js$.

3. Un objecte puntual de massa m i càrrega elèctrica e que rota lliurement (rotor rígid) produeix un dipol magnètic $\overrightarrow{\mu} = \frac{e}{2m}\overrightarrow{L}$ associat al seu moment angular $\overrightarrow{L}$, (recordeu la secció 3.6 L'espin. Experiment de Stern i Gerlach). La seua energia és $E_0 = \frac{L^2}{2I}$ on I és el moment d'inèrcia.

[1] Al mateix apèndix dels apunts on es tracta aquest problema hi ha un peu de pàgina on es diu que aquest valor obtés, h, justifica el fet que en mecànica estadística s'assigne el valor h a la regió de l'espai de fases on l'energia és constant.

[2] De fet totes dues hi són presents a l'àtom però l'elèctrica és molts ordres de magnitud major que la gravitatòria, motiu pel qual es rebutja sistemàticament aquesta darrera enfront de la primera en els càlculs atòmics i moleculars.

Si afegim un camp magnètic extern perpendicular a l'eix x, $\overrightarrow{B} = B_z \overrightarrow{k} + B_y \overrightarrow{j}$, es produeix una interacció $E_{int} = -\overrightarrow{\mu}\,\overrightarrow{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z)$. Al cas estudiat $B_x = 0$, l'energia total val $E = E_0 + E_{int} = aL^2 + bL_z + cL_y$ (a, b, c són constants) i l'hamiltonià és $\hat{\mathcal{H}} = a\widehat{L^2} + b\hat{L}_z + c\hat{L}_y$.

(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, $\left[\hat{\mathcal{H}}, \widehat{L^2}\right] = 0$.

(b) Imagineu que abans de l'aplicació del camp extern, l'estat del rotor presenta $l = 1$. Considereu el cas $c = 0$. Quines són les energies que podriem mesurar del sistema en presència d'aquest camp?.

(c) Idèntic al punt anterior però ara $c \neq 0$ i $b = 0$.

Dades: $J_{\pm}|JM >= \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}\,|JM \pm 1 >$ a.u.

4. Amb ajut d'un mètode tipus Hückel, determineu quina geometria (triangular o linial) és més estable per a les molècules H_3 i H_3^+.