

TEORIA

Trieu-ne 7 d'entre les 9 preguntes següents.

1. Demostreu que els autovalors d'un operador hermític són reals.
2. Apliqueu les regles de quantificació de Somerfeld-Wilson, $\oint p dx = nh$, i justifiqueu el postulat de Bohr de quantificació del moment angular.
3. Demostreu, a partir de l'equació de Schrödinger, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$, l'anomenada equació quàntica de moviment:

$$\frac{d}{dt} \langle \Phi_1 | \hat{O} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \Phi_2 \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_1 | [\hat{O}, \hat{H}] | \Phi_2 \rangle$$

4. ¿Perquè el principi de Heimsenberg impossibilita el coneixement exacte del moment lineal d'una partícula confinada a una caixa de longitud L?
5. 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 .
6. S'ha resolt un problema mecanoquàntic de tres formes diferents amb els resultats (diferents) que s'especifiquen a continuació
 - Resolució exacta de l'equació de Schrödinger: $E_0 = -2.5 \text{ a.u.}$
 - Utilització d'un mètode aproximat de pertorbacions: $E_0 = -2.4 \text{ a.u.}$
 - Utilització d'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. ¿Podries dir quina inconsistència condueix l'estudiant a concloure que s'ha fet almenys una errada als càlculs?

7. Si acoblem els espins de 6 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 6 electrons ocupen 3 orbitals, ¿quins multiplets són ara possibles? ¿perquè?
8. 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 $3s3p3d$.
9. Construiu la funció d'ona d'orbitals moleculars de l' H_2 , la funció d'ona d'enllaços de valència de l' H_2 i la funció d'ona d'enllaços de valència de l'hidrur de liti (LiH).

Examen de química quàntica Setembre 1998.

PROBLEMES (Trieu-ne 3 dels 4 problemes)

1. L'energia de l'àtom d'hidrogen en a.u. és $E_n = -\frac{1}{2n^2}$. Un àtom d'hidrogen està a un estat normalitzat $\Psi = \Phi(x, y, z)\Sigma(\sigma)$, on $\Phi(x, y, z)$ es la funció espacial,

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{3}}[\Phi_{3d_{z^2}} + i(\Phi_{2p_z} - \Phi_{2p_{-1}})]$$

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 $\langle \widehat{S}_z \rangle$.

2. Calculeu el màxim de la distribució de probabilitat radial de a la funció:

$$\Psi_{2p_1} = \frac{1}{8\pi a_0^3} \frac{r}{a_0} \sin \theta e^{i\phi} e^{-r/2a_0}$$

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

$$\begin{aligned} \int \Psi_{2p_x} \widehat{L}_z \Psi_{2p_y} dv & \qquad \int \Psi_{2p_x} \widehat{L}_+ \Psi_{2p_y} dv & \qquad \int \Psi_{2p_z} \widehat{L}_x \Psi_{2p_y} dv \\ \int \Psi_{2p_z} \widehat{L}_y \Psi_{2p_x} dv & \qquad \int \Psi_{2p_z} \widehat{L}_x \Psi_{2p_x} dv \end{aligned}$$

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

4. Per tal d'aplicar el mètode Hückel a molècules amb heteroàtoms, com ara el radical H_2CCHNH , 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 considerar 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 $H_2C - HC = NH$ és més estable que $H_2C = HC - NH$.

Ajuda: Donat $x^3 + a_1x^2 + a_2x + a_3 = 0$, definim $Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9}$, $R = \frac{9a_1a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54}$, $S = (R + \sqrt{Q^3 + R^2})^{1/3}$ i $T = (R - \sqrt{Q^3 + R^2})^{1/3}$.

Els zeros del polinomi de tercer grau són: $x_1 = S+T - \frac{a_1}{3}$, $x_2 = -\frac{1}{2}(S+T) - \frac{a_1}{3} + \frac{i}{2}\sqrt{3}(S-T)$ i $x_3 = -\frac{1}{2}(S+T) - \frac{a_1}{3} - \frac{i}{2}\sqrt{3}(S-T)$.