

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA

6 de Febrer de 2006

PRIMERA PART

1) Una partícula de massa m es mou circularment en un anell de radi r en el pla xy . La seva energia potencial és zero, de manera que l'operador Hamiltonià és:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right). \text{ En coordenades polars cícliques i tenint en compte que } r \text{ és}$$

$$\text{constant: } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).$$

- Planteja (sense resoldre) l'equació de Schrödinger independent del temps per a aquest sistema en coordenades polars cícliques **(5 punts)**.
- És possible trobar un conjunt comú de funcions pròpies dels operadors $\hat{H}$ i $\hat{L}_z$? **(5 punts)**
- Troba les funcions pròpies de l'operador $\hat{L}_z$ **(10 punts)**.
- Les funcions pròpies que has trobat, ho són també de $\hat{H}$? Quina és l'energia de la partícula en funció del corresponent número quàntic? **(5 punts)**

DADES:

- Relació coordenades cartesianes i polars cícliques: $x = r \cos \phi$, $y = r \sin \phi$
- Propietat dels commutadors: $[k\hat{A}, \hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}]$
- En coordenades polars cícliques: $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$
- Relació d'Euler: $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$

2) Una partícula amb massa 1 u.a. (unitats atòmiques) està confinada en una caixa monodimensional de longitud 1 u.a. de manera que el potencial al qual està sotmesa és:

$$V(x) = 0 \quad 0 \leq x \leq 1$$

$$V(x) = \infty \quad -\infty < x < 0, \quad 1 < x < \infty$$

$$\text{La funció d'ona exacta és: } \Psi_n(x) = \sqrt{2} \sin(n\pi x) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Es proposen dues funcions variacionals de prova: $\phi_1(x) = x(1-x)$ i $\phi_2(x) = x^2(1-x^2)$.

- Discutir si les funcions proposades són adequades com a funcions aproximades de l'estat fonamental **(10 punts)**.

- b) En cas afirmatiu, i tenint en compte el punt 1) de les dades, determinar quina d'elles és millor (10 punts).
- c) La combinació lineal $\phi_3(C, x) = \phi_1(x) + C\phi_2(x)$, on C és un paràmetre variacional, és una funció de prova. Troba el valor òptim de C segons el mètode variacional partint de l'expressió del punt 3) de les dades. Discuteix el resultat (5 punts).

partir de (3)

DADES:

- 1) L'energia exacta de la partícula en el seu estat fonamental és $E_1 = 4,9348022$ u.a. El percentatge d'error comès en la determinació variacional de l'energia amb la funció aproximada $\phi_2(x)$ és 21,585%.
- 2) En unitat atòmiques: $\hbar = 1$.
- 3) $\frac{d[E(C)]}{dC} = 3 \frac{(4C^2 + 14C - 21)}{(C^2 + 9C + 21)^2}$, on $E(C)$ és el valor esperat de l'energia obtingut amb la funció $\phi_3(x)$.

SEGONA PART

3) La part radial d'un orbital $2p_z$ de l'àtom d'hidrogen i l'harmònic esfèric corresponent són, respectivament,

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad \text{i} \quad Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$$

- Determina els punts de l'espai en els quals la densitat de probabilitat de trobar l'electró en l'orbital $2p_z$ és màxima (7 punts).
- Calcula on és més probable trobar l'electró, en una corona esfèrica centrada en el nucli, de gruix dr i radi a_0 , o en una corona esfèrica anàloga però de radi $4a_0$? (7 punts).
- A quins dels següents orbitals és ortogonal l'orbital $2p_z$: $2p_l$, $2p_0$, $2p_{-1}$, $2p_x$ i $2p_y$? Perquè? (4 punts).
- Determina el valor mitjà de $1/r^4$ (7 punts).

4) Una determinada molècula té 2 nuclis i 2 electrons. Els 4 spin orbitals moleculars de més baixa energia són:

$$\chi_1 = \psi_1 \alpha \quad \chi_2 = \psi_1 \beta \quad \chi_3 = \psi_2 \alpha \quad \chi_4 = \psi_2 \beta$$

on ψ_1 i ψ_2 són orbitals moleculars ortonormals.

- Desenvolupa els determinants $|\chi_1 \chi_3|$ i $|\chi_1 \chi_4|$ com productes d'una part d'espai una altra de spin (10 punts).
- Escriu els determinants de Slater que tindran una energia electrònica

$$E_a = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$$

$$E_b = h_{11} + h_{22} + J_{12}$$

$$E_c = 2h_{11} + J_{11}$$

$$E_d = 2h_{22} + J_{22}$$

on aquestes integrals estan escrites en funció dels orbitals moleculars ψ_1 i ψ_2 .

Justifica com aquestes energies es deriven de cada determinant (10 punts).

- Construeix, si es possible, els productes de Hartree de spin orbitals moleculars que tinguin l'energia E_a de l'apartat anterior. El mateix per l'energia E_b . Comenta els resultats (5 punts).