

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2009-2010. SERIE L03.  
PROBLEMAS DE DOS PARTÍCULAS Y DE CAMPO CENTRAL

1. En Química Cuántica es habitual emplear el sistema de unidades atómicas, definidas como sigue:

| Propiedad           | unidad atómica                        | nombre  | equivalencia S.I.                                  |
|---------------------|---------------------------------------|---------|----------------------------------------------------|
| Carga elemental     | $e$                                   | —       | $1.602\,176\,462 \times 10^{-19} \text{ C}$        |
| Masa                | $m_e$                                 | —       | $9.109\,381\,88 \times 10^{-31} \text{ kg}$        |
| Momento angular     | $\hbar$                               | —       | $1.054\,571\,596 \times 10^{-34} \text{ J s}$      |
| Constante eléctrica | $4\pi\epsilon_0$                      | —       | $1.112\,650\,056 \times 10^{-10} \text{ F m}^{-1}$ |
| Longitud            | $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ | bohr    | $0.529\,177\,208\,3 \times 10^{-10} \text{ m}$     |
| Energía             | $E_h = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$        | hartree | $4.359\,743\,81 \times 10^{-18} \text{ J}$         |

Utiliza la aproximación de masa nuclear infinita,  $\mu = m_e$ , para expresar en unidades atómicas: (a) el hamiltoniano del átomo hidrogenoide, (b) su energía, (c) la función de onda del estado  $1s$ .

- Utilizando constantes fundamentales ( $h$ ,  $N_A$ ,  $c$ , etc) encuentra la equivalencia entre la unidad atómica de energía (hartree) y las siguientes magnitudes: energía en J; energía molar en J/mol; frecuencia en  $\text{s}^{-1}$  (Hz); número de ondas en  $\text{cm}^{-1}$ .
- Muestra que las transiciones rotacionales en moléculas diatómicas tienen lugar en la región del microondas o del infrarrojo lejano. Considera que un momento de inercia típico para estas moléculas es  $5 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ .
- La molécula de  $^{79}\text{HBr}$  presenta una serie de líneas espectrales separadas  $16.72 \text{ cm}^{-1}$  en la región del infrarrojo lejano. Calcula el momento de inercia y la distancia de enlace de esta molécula.
- Sabiendo que para el monóxido de carbono ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) la transición entre los niveles rotacionales  $J=0$  y  $J=1$  ocurre a  $1.153 \times 10^5 \text{ MHz}$ , calcula su distancia de enlace.
- Determina la frecuencia y número de ondas para la transición desde el estado  $1s$  al  $2p$  del átomo de hidrógeno. Repite el cálculo para los átomos de deuterio y tritio.
- Haciendo uso de las ecuaciones

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na}\right) \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j, \quad b_{j+1} = \left(\frac{2Z}{na}\right) \frac{j+l+1-n}{(j+1)(j+2l+2)} b_j, \quad (1)$$

donde  $b_0$  es una constante de normalización, generar las funciones radiales  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$ .

- Determina y dibuja las funciones radiales  $R_{4s}(r)$  y  $R_{4p}(r)$  del átomo hidrogenoide. Utiliza las expresiones de los polinomios de Laguerre basadas en la función generatriz.
- ¿Cuál es la diferencia de significado entre densidad electrónica y distribución radial? Dibuja ambas para los orbitales  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$ .
- Calcula, para el estado fundamental  $1s_0$  de un átomo hidrogenoide, los valores esperados de los operadores siguientes:  $\hat{r}$ ,  $\hat{p}$ ,  $\hat{r}^2$ ,  $\hat{p}^2$ ,  $\hat{T}$ ,  $\hat{V}$  y  $\hat{H}$ . Comprueba que se cumple el teorema del virial, de modo que  $\langle \hat{V} \rangle = -2 \langle \hat{T} \rangle$  para un sistema con potencial coulombiano. Repite los cálculos para el estado  $2p_z$ .

**Teorema del virial:** Si la energía potencial es una función homogénea de grado  $n$ , es decir, si  $V(\lambda \vec{r}) = \lambda^n V(\vec{r})$ , la energía cinética y potencial de cualquier estado estacionario del sistema están relacionadas por:  $2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle$ .

11. Usa la densidad de probabilidad radial del orbital  $1s$  para encontrar: (a) la distancia electrón-núcleo más probable (*moda* estadística); (b) la distancia promedio (*media*); (c) la distancia *mediana*,  $r_m$ , definida como la distancia para la que  $\mathcal{P}[r < r_m] = 1/2$ ; (d) el radio  $r_{99}$  tal que  $\mathcal{P}[r < r_{99}] = 99\%$ ; y (e) el radio cuadrático medio, definido como  $r_{\text{rcm}} = \sqrt{\langle r^2 \rangle}$ .
12. Para el estado fundamental del átomo hidrogenoide: (a) calcular la probabilidad de hallar al electrón en el interior de un cono de altura infinita cuyo vértice está situado en el origen de coordenadas y cuya generatriz forma un ángulo de  $30^\circ$  con el eje  $z$  positivo; (b) hallar la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia del núcleo mayor o igual a  $2a$ ; (c) hallar el radio de la esfera tal que la probabilidad de encontrar en su interior al electrón sea del  $90\%$ .
13. En Mecánica Clásica, la expresión  $0 \leq \mu \dot{r}^2/2 = E - (V(r) + l^2/2\mu r^2) = E - V_{\text{eff}}(r)$  define la región permitida para el movimiento. Los puntos de energía cinética nula, llamados puntos de parada, de retroceso, o puntos apsidales, dan las distancias mínima y máxima que alcanza la partícula de masa  $\mu$  del sistema de dos cuerpos para valores dados de  $E$  y  $l$ . Aplica esta fórmula a un estado  $\psi_{nlm}$  del hidrógeno usando las expresiones cuánticas de su energía y momento angular y obtén los hipotéticos puntos de parada en función de  $n$  y  $l$ . Aplica esta solución al estado  $1s$ . Calcula, para este estado, la probabilidad de encontrar el sistema en la región clásicamente prohibida.
14. Calcula los valores esperados del operador  $\hat{r}$  correspondientes a los estados de los tres primeros niveles de energía y comprueba que satisfacen la expresión general:  $\langle \hat{r} \rangle_{nl} = (3n^2 - l(l+1))/2$ .
15. Un átomo de hidrógeno muónico es aquél en el que el electrón ha sido sustituido por un muón,  $\mu^-$ , una partícula de carga idéntica a la del electrón pero masa  $m_{\mu^-} = 206,7682657(63)m_e$ . Determina, para el estado fundamental  $1s$ , el radio medio y energía, y compara estos valores con los del átomo de hidrógeno.
16. (a) ¿Son los orbitales hidrogenoides  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  funciones propias del operador paridad  $\hat{\Pi}$ ?<sup>1</sup> ¿Cuáles son sus valores propios? (b) Imagina la función  $\varphi = \psi_{2s} + \psi_{2p_1}$ . ¿Está normalizada? ¿Es una función propia de  $\hat{H}$ ? ¿Cuál es su energía? ¿Tiene paridad definida? (c) Repite las mismas cuestiones del apartado anterior en el caso de la función  $\Phi = \psi_{1s} + \psi_{2s}$ .
17. Un átomo hidrogenoide se encuentra en un estado definido por la siguiente combinación lineal de orbitales:  $\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2}\psi_{200} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{210} + \frac{i}{2\sqrt{2}}\psi_{211}$ . (a) Normaliza  $\psi$ . (b) ¿Qué resultados son posibles y con qué probabilidades en una medición de  $\hat{l}^2$ ? (c) ¿Y en una de  $\hat{l}_z$ ? (d) ¿Y en una medición de  $\hat{H}$ ? (e) Calcula los valores esperados de  $\hat{l}^2$ ,  $\hat{l}_z$ , y  $\hat{H}$  en el estado  $\psi$ .
18. Calcula las siguientes integrales: (a)  $\langle 1s_0 | z | 1s_0 \rangle$ , (b)  $\langle 2p_0 | z | 2p_0 \rangle$ , (c)  $\langle 1s_0 | z | 2p_0 \rangle$ , (d)  $\langle 1s_0 | \hat{p}_x | 1s_0 \rangle$ , (e)  $\langle 2p_1 | \hat{l}_z | 3p_{-1} \rangle$ , y (f)  $\langle 3p_0 | \hat{l}_z | 3p_0 \rangle$ .
19. Un átomo de hidrógeno se encuentra en un estado de cuya función de onda se sabe lo siguiente: (a) al medir la energía sólo se obtienen los valores  $E_1/4$  y  $E_1/9$ , ambos con igual probabilidad, siendo  $E_1$  la energía del estado fundamental; (b) al medir  $\hat{l}^2$  sólo se obtienen los valores  $2\hbar^2$  y  $6\hbar^2$ , ambos con igual probabilidad; (c) al medir  $\hat{l}_z$  siempre se obtiene cero. Obtener: (1) la función de onda; (2) la incertidumbre de la energía; (3) el valor esperado de  $\hat{l}^2$ .
20. Dado el orbital  $\psi = Nre^{-r/2a_0} \cos \theta$  del átomo de hidrógeno:
  - a) Determina de qué orbital se trata, es decir, encuentra el valor de sus números cuánticos.
  - b) Comprueba que se trata de una solución para la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno, y calcula su energía.
  - c) Calcula el módulo del momento angular electrónico en este estado.
  - d) Calcula la proyección sobre el eje  $z$  del momento angular electrónico.

<sup>1</sup> $\hat{\Pi}f(\vec{r}) = f(-\vec{r})$ . Como demostramos en la lección 1, dado que  $\hat{\Pi}^2 = \hat{1}$ , los valores propios de este operador sólo pueden ser  $\pm 1$ .

- e) Determina sus planos nodales.
  - f) Calcula la constante de normalización  $N$ .
  - g) Determina el radio más probable del electrón.
  - h) Calcula la probabilidad de que el electrón se encuentre a una distancia del núcleo comprendida entre  $r = 0$  y  $r = 4 a_0$ .
  - i) Calcula el radio medio y el valor medio de la energía potencial.
  - j) Calcula la probabilidad de que el electrón se encuentre en cada uno de los siguientes intervalos angulares: (a)  $\theta \in [0, \pi/4]$ , (b)  $\theta \in [3\pi/4, \pi]$ , (c)  $\theta \in [\pi/4, \pi/2]$ .
  - k) Evaluar la densidad de probabilidad en los puntos  $\vec{r} = (0, 0, 2 a_0)$  y  $\vec{r} = (1 a_0, 1 a_0, 0)$ .
21. Determina los números cuánticos de los orbitales que se describen a continuación:
- a) Orbital de simetría esférica con tres superficies esféricas nodales concéntricas.
  - b) Orbital con tres planos nodales:  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ .
  - c) Orbital con una superficie esférica nodal y un plano nodal, el  $xy$ .
  - d) Orbital con dos superficies esféricas nodales y dos superficies cónicas nodales.
  - e) Orbital con simetría cilíndrica alrededor del eje  $z$  y tan sólo un plano nodal perpendicular.
22.  $\hat{H}$ ,  $\hat{l}^2$  y  $\hat{l}_z$  son observables (u operadores) compatibles para el átomo hidrogenoide. ¿Quiere esto decir que todos los estados ligados de este sistema son funciones propias de estos operadores? ¿Una función de onda del átomo hidrogenoide, de cuántos operadores está obligada a ser función propia? Considera los siguientes orbitales y combinaciones de orbitales, determina de cuáles de los operadores anteriores son funciones propias, y recapacita tu respuesta a las preguntas que acaban de aparecer en este mismo párrafo:
- a) los orbitales  $2p_{-1}$ ,  $2p_z$  y  $2p_x$ ;
  - b)  $|\psi_1\rangle = (1/\sqrt{2})|3s_0\rangle + (1/2)|3p_z\rangle + (1/2)|3d_{z^2}\rangle$ ;
  - c)  $|\psi_2\rangle = (|1s_0\rangle + |2p_z\rangle + |3d_{z^2}\rangle)/\sqrt{3}$ ;
  - d)  $|\psi_3\rangle = (|2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle)/\sqrt{3}$ .
23. Una técnica de dibujo que se ha empleado en ocasiones para mostrar la estructura de una función  $f(u, v)$  consiste en disponer sobre el plano  $uv$  puntos aleatorios distribuidos con una probabilidad proporcional al valor de la función en cada zona. OCTAVE es una herramienta ideal para esta tarea. Prueba a realizar el dibujo del orbital  $3s_0$  sobre el plano  $xy$ , y el de  $3d_{z^2}$  sobre el plano  $xz$ .
24. En las notas de clase se proporciona la forma explícita de los orbitales hidrogenoides hasta  $n = 3$ . Determina los orbitales con  $n = 4$  y  $n = 5$ .
25. MOLEKEL (<http://www.cscs.ch/molekel/>) es uno de los varios programas moleculares que los grupos de investigación europeos ofrecen libre y gratuitamente. El código dispone de la capacidad de calcular y dibujar las isosuperficies de una función  $f(x, y, z)$  a partir de los valores de la función en una rejilla 3D leídos de un archivo de datos, con el formato "gaussian cube" (véase, p. ej. <http://local.wasp.uwa.edu.au/~pbourke/dataformats/cube/>). Utiliza OCTAVE para crear los archivos de datos necesarios, y prepara el dibujo de isosuperficies de los orbitales hidrogénicos con  $n = 4$ .