

Examen de química quàntica 28-01-1997

Nom i Cognoms:

NOTA: Cal que explicitueu **clàrament** els passos de les demostracions. Algunes són tan curtes que són evidents. Escriviu-les, però, pas per pas.

Algunes dades d'interés

- Equació de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \Psi(x, t)$$

- Condió d'hermiticitat.

$$\int \phi_1^* (\hat{\mathcal{H}} \phi_2) dx = \left[\int (\hat{\mathcal{H}} \phi_2)^* \phi_1 dx \right]^*$$

- Operador moment lineal

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

- Commutador

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

- Energia hidrogen

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2} \text{ a.u.}$$

- Integral

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

- Limit

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

- Relacions trigonomètriques

$$\cos(a \pm b) = \cos a \cos b \mp \sin a \sin b; \cos(a + b) + \cos(a - b) = 2 \cos a \cos b$$

$$\sin(a \pm b) = \sin a \cos b \mp \sin b \cos a; \sin(a + b) + \sin(a - b) = 2 \sin a \cos b$$

- Element diferencial en coordenades esfèriques

$$dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Demostreu que

1. $[\hat{p}, x] = -i\hbar$
2. $[\hat{T}, x] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}$; $[\hat{V}(x), x] = 0$
3. $[\hat{p}, \hat{V}(x)] = -i\hbar\frac{\partial V}{\partial x}$; $[\hat{p}, \hat{T}] = 0$
4. $\frac{\partial}{\partial t} \int \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) dx = \frac{i}{\hbar} \int \Psi^*(x, t) [\hat{\mathcal{H}}, x] \Psi(x, t) dx$, i, aleshores:
 $m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \langle \hat{p} \rangle \Leftrightarrow \frac{d\langle \Psi | x | \Psi \rangle}{dt} = \frac{\langle \Psi | \hat{p} | \Psi \rangle}{m}$
5. Representeu per $1s, 2s, 3s$ els corresponents orbitals normalitzats de l'hidrogen. Quin és el valor mitjà de l'energia (a.u.) d'un estat de l'àtom d'hidrogen descrit per la funció $\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(1s + 2s + 3s)$?
6. Un estat de l'hidrogen ve representat per la funció no normalitzada $\Psi = 0.1 1s + 0.2 2p_1 + 0.3 3d_2$. Calculeu el valor mitjà (a.u.) de l'operador \hat{L}_z en aquest estat.
7. Normalitzeu les funcions no ortogonals $\chi_1 = e^{-r}$ i $\chi_2 = r e^{-r}$. A partir d'elles construïu una altra funció Φ que siga ortogonal a χ_1 .

El model de caixa monodimensional de longitud $L = m r$ permet fer una descripció qualitativa de l'estructura π -electrònica de poliens conjugats amb m àtoms de carboni amb una distància r entre carbonis veïns. Un model més realístic consisteix a fer que el potencial de la caixa no siga constant ($V = 0$) sinó que varïe periòdicament amb minims sobre les posicions nuclears ($V = V_0 \cos \frac{2\pi}{r} x$). Més realístic encara és el mètode Hückel. Considereu el radical al·lil ($CH_2 - CH = CH_2$). Calculeu la relació $\Delta = \frac{E_2 - E_1}{E_1 - E_0}$ entre les energies dels nivells d'energia més baixos....

8. Amb el mètode Hückel.
9. Amb un model de caixa de longitud $L = 3r$.
10. Amb el model anterior corregit en primer ordre de pertorbació mitjançant un potencial $\hat{V} = 4 \cos \frac{2\pi}{r} x$ u.e. ($1u.e. = E_0$ de l'apartat anterior).
11. Calculeu els elements $\langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_j \rangle$, $i, j = 0, 1, 2$. A partir del resultat indiqueu (raoneu) si un segon ordre de pertorbació canviaria els resultats substancialment.
12. Considereu la funció $\Phi = 1s(1) 3d_2(2) \alpha(1) \alpha(2)$ corresponent a un estat excitat de l'àtom d'heli. (a) A quin terme pertany aquesta funció? (b) És satisfactòria aquesta funció des del punt de vista de les simetries que deriven del principi de Pauli? En cas negatiu, modifiqueu-la fins a obtenir-ne una altra amb la simetria adient.
13. Calculeu els termes de la configuració $1s^2 2s^2 2p^4$ del N.
14.
 - Escriviu la funció d'ona MO (coordenades espacial i d'espín) corresponent a l'estat fonamental de la molècula d'hidrogen.
 - Escriviu la funció d'ona VB corresponent a aquest mateix estat.

- Escriviu una funció que contemple millor la correlació electrònica. Que siga capaç de descriure aquests estat per a qualsevol distància internuclear d'una manera més satisfactòria que el model MO i VB considerats.