

Examen de química quàntica 02-07-1997

Nom i Cognoms:

NOTA: Cal que expliciteu **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

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

- Integral

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

- 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

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

- Algunes definicions importants relacionades amb el mètode Huckel.

Densitat de càrrega atòmica: és la mesura de la quantitat de càrrega π -electrònica sobre un àtom:

$$q_A^\pi = \sum_i^{nocc} n_i |c_{iA}|^2 \quad (1)$$

on la suma s'estén als *nocc* orbitals moleculars (MOs) ocupats, n_i és l'ocupació del MO ϕ_i i c_{iA} és el coeficient del AO χ_A en el MO ϕ_i .

Ordre d'enllaç entre els àtoms A i B:

$$P_{AB}^\pi = \sum_i^{nocc} n_i c_{iA}^* c_{iB} \quad (2)$$

Energia de la configuració electrònica

$$E = \sum_i^{nocc} n_i \varepsilon_i \quad (3)$$

on ε_i és l'energia de l'orbital ϕ_i .

Moment dipolar de l'estructura π :

$$\vec{\mu} = |e^-| \sum_A (q_A^\pi - 1) \vec{r}_A \quad (4)$$

on la suma s'estén a tots els nuclis.

Moment de transició entre dos MOs $\phi_j \rightarrow \phi_k$:

$$\mu_{jk} = |e^-| \langle \phi_j | \vec{r} | \phi_k \rangle = |e^-| \sum_{AB} c_{jA}^* c_{kB} \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_B \rangle \quad (5)$$

En aquest punt, per raons de simplicitat, acceptem l'anomenada aproximació ZDO:

$$\langle \chi_A | \vec{r} | \chi_B \rangle = \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle \delta_{AB} \quad (6)$$

aleshores:

$$\mu_{jk} = |e^-| \sum_A c_{jA}^* c_{kA} \langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle \quad (7)$$

Ara bé, $\langle \chi_A | \vec{r} | \chi_A \rangle = \vec{r}_A$, posició del nucli on està centrat l'orbital χ_A . En resum:

$$\mu_{jk} = |e^-| \sum_A c_{jA}^* c_{kA} \vec{r}_A \quad (8)$$

Moment de transició entre dues configuracions electròniques: com el mètode Hückel és un mètode de partícules independents, cal considerar separadament les transicions entre orbitals. Aleshores una transició com ara $|\phi_1^2 \phi_2 \rangle \rightarrow |\phi_1 \phi_3^2 \rangle$ equival a les transicions simultànies $\phi_1 \rightarrow \phi_3$ i $\phi_2 \rightarrow \phi_3$, amb la qual cosa, si anomenem $\Psi_i = |\phi_1^2 \phi_2 \rangle$ i $\Psi_f = |\phi_1 \phi_3^2 \rangle$, aleshores, $\mu_{if} = \mu_{13} \mu_{23}$.

1. Demostreu que:

$$[\hat{T}, x] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}; [\hat{p}, \hat{V}(x)] = -i\hbar\frac{\partial V}{\partial x}; [\hat{p}, \hat{T}] = 0$$

2. Particularitzeu el Teorema del Virial ($2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle$) per al cas dels valors mitjans $\langle T \rangle$ i $\langle V \rangle$ de l'àtom d'hidrogen a l'estat n-èsim. A partir de l'energia total E_n i aquest teorema, determineu $\langle T \rangle$ i $\langle V \rangle$ als estats $1s$ i $3d_{z^2}$.

3. 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.

4. Normalitzeu les funcions no ortogonals $\chi_1 = e^{-r}$ i $\chi_2 = re^{-r}$. A partir d'elles construïu una altra funció Φ que siga ortogonal a χ_1 .

5. Demostreu que α i β són funcions pròpies de \hat{S}_x^2 però no ho són de \hat{S}_x

6. a) Calculeu els termes de la configuració $1s^2 2s^2 2p^6 3p^5 g$.

b) Quants estats pertanyen al terme definit per $L = 2$ i $S = 1$?

c) Quants estats pertanyen a les configuracions $1s^2 2s^2 2p^2$ i $1s^2 2s^2 2p^3 p$ del Carboni?

7. Siguen ϕ_1 i ϕ_2 les funcions per a una partícula en una caixa monodimensional de longitud unitat corresponents a $n = 1$ i $n = 2$, respectivament. Si hi ha un electró en cadascun d'aquests orbitals, la part espacial del triplet i singlet són, respectivament:

$$\psi_A = \sqrt{2}/2(\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1); \psi_S = \sqrt{2}/2(\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1)$$

Imagineu que la partícula 1 està dins d'un interval dx al voltant de $x = 0.25$ i la partícula 2 dins d'un interval dx al voltant de $x = 0.255$. Mostreu que $\psi_A(x_1 = 0.25; x_2 = 0.255)$ és molt petita, mentre que $\psi_S(x_1 = 0.25; x_2 = 0.255)$ és gran. Justifiqueu el diferent resultat assolit en base al principi de Pauli.

8. La funció Φ_{211} de l'àtom d'hidrogen és:

$$\Phi_{211} = \frac{1}{8\pi a_0^4} r \sin \theta e^{i\phi} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

on a_0 és el radi de Bohr. Calculeu el valor r_0 que fa màxima la distribució de probabilitat radial.

9. Siga una partícula en una caixa monodimensional sotmesa a un potencial $V(x) = -A \sin \frac{\pi x}{a}$ si $0 < x < a$ i infinit fora d'aquest interval. Fent ús de la teoria de pertorbacions de primer ordre sobre un problema no pertorbat (partícula a una caixa monodimensional amb $V = 0$) calculeu la energia aproximada de l'estat n-èsim.

10. Calculeu l'espectre π -electrònic teòric del radical al·lil, així com el moment dipolar de l'estat fonamental i primer estat excitat. Dades: $d_{C-C} = 1.4 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-C-C} = 120^\circ$, $|e^-| = 4.8D/\text{\AA}$, $\beta = 2.4 \text{ eV}$.