

# Examen de química quàntica

Juny 1999.

Feu-ne 4 entre els 5 problemes següents

1. Considereu la sèrie Taylor  $f(x+a) = f(x) + af'(x) + \frac{a^2}{2!}f''(x) + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^k}{k!} f^{(k)}(x)$  i, en particular, la sèrie  $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$ . Definim l'operador de translació  $\hat{T}_a(x)$  per la seva actuació sobre les funcions  $f(x)$ :  $\hat{T}_a(x)f(x) = f(x+a)$ . Demostreu que l'operador  $e^{\hat{O}_a}$ , on  $\hat{O}_a = a \frac{d}{dx}$ , amb  $a$  una constant, és un operador de translació.
2. Considereu una partícula amb un nombre quàntic  $n$  confinada en una caixa unidimensional de longitud  $l$ . (a) Calculeu la probabilitat de trobar la partícula en la primera quarta part de la caixa. (b) Determineu el valor particular  $n$  per al qual aquesta probabilitat és màxima. (c) Determineu el límit clàssic  $n \rightarrow \infty$  d'aquesta probabilitat i discutiu breument si el resultat és clàssicament esperable.
3. Considereu una molècula diatòmica  $A-B$ . Anomenem  $r_0$  a la seva distància d'equilibri internuclear i  $x = r - r_0$  al desplaçament respecte d'aquesta distància d'equilibri (el qual presenta el mínim d'energia potencial). Assumim l'origen d'energia potencial a desplaçament zero (és a dir:  $V(0) = 0$ ). L'energia potencial  $V(x)$  associada a la vibració pot expandir-se en sèrie Taylor segons:

$$V(r - r_0) = V(x) = V(0) + V'(0)x + \frac{1}{2!}V''(0)x^2 + \dots$$

Com resulta que  $V(0) = V'(0) = 0$ , si tallem la sèrie després del tercer terme ens queda  $V(x) = \frac{1}{2!}V''(0)x^2 \equiv \frac{1}{2}kx^2$ . En altres paraules, la vibració molecular ve descrita, en primera aproximació, per un oscil·lador harmònic i, aleshores, els nivells d'energia són  $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$ , on:  $v = 0, 1, 2, \dots$ ,  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ,  $k$  és la constant de força ( $V''(0)$ ) i  $\mu$  la massa reduïda molecular.

Si volem ser més precisos en el càlcul dels nivells d'energia cal incloure més termes en la sèrie Taylor. Considerem els termes cúbic i quàrtic de l'esmentada sèrie,  $\mathcal{H}'_3 + \mathcal{H}'_4 = \alpha x^3 + \beta x^4$ , on  $\alpha = \frac{1}{3!}V'''(0)$ ,  $\beta = \frac{1}{4!}V^{IV}(0)$ , com hamiltonians de pertorbació. (a) Mostreu la bondat de considerar el potencial hamònic, en demostrar que  $\mathcal{H}'_3$  presenta una energia de pertorbació de primer ordre  $E_v^{(1)} = \langle v | \mathcal{H}'_3 | v \rangle$  nula. (b) Calculeu l'energia de pertorbació de primer ordre  $E_v^{(1)} = \langle v | \mathcal{H}'_4 | v \rangle$  associada al terme quàrtic.

Ajuda: Utilitzeu els operadors de creació i aniquilació. Recordeu (i podeu utilitzar) el resultat d'un problema fet a classe on vam demostrar que  $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$  i  $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$ .

4. Per comparar poliens lineals i anulars podem utilitzar, en primera aproximació, els models de caixa i anell. Podem considerar que la longitud de la caixa és igual a la longitud del polié lineal, mentre que l'anell *on rodren els electrons* està inscrit dins del polígon molecular. En aquest problema assumirem, per a simplificar, una relació constant entre la longitud de la caixa ( $L$ ) i la de l'anell ( $2\pi R$ ) que representen un polié lineal i un anular del mateix nombre de carbonis:  $L = \sqrt{4/3} (2\pi R)$ . Considerem la sèrie de poliens  $C_4, C_6, C_8$  i  $C_{10}$  (amb 4, 6, 8, 10 àtoms de carboni). Calculeu la relació entre l'energia del polié lineal representat per una caixa i el del mateix nombre de carbonis, representat per un anell. Compareu els vostres resultats amb l'antiga regla d'aromaticitat ( $4n + 2$ ) i antiaromaticitat ( $4n$ ). Aquestes regles afirmen que els poliens anulars amb un nombre de carbonis igual a  $(4n + 2)$ ,  $n = 1, 2, 3 \dots$ , són més estables que els lineals. El contrari passa si el nombre de carbonis és  $4n$ .
5. Hückel: calculeu, per al cas del cicle-butadié ( $C_4H_4$ ), (a) les energies orbitals (b) l'orbital molecular normalitzat associat a l'orbital de menor energia (c) L'energia de ressonància de l'estat fonamental molecular. ¿És aquest un compost aromàtic?