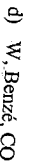
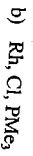


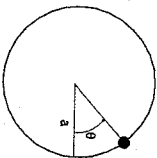
8) (12 punts) Per cada combinació de metall i lligand, dibuixa una estructura raonable del compost neutre estable, mes simple.



Quina

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA
9 de febrer de 2004
PRIMERA PART

1. Una partícula es mou en un anell de radi a dins d'una superfície bidimensional. El seu potencial és zero en la circumferència i infinit fora d'ella, tant en l'interior com en l'exterior del cercle.



(a) Aquesta situació es descriu millor en coordenades polars bidimensionals: ρ, θ . Escriviu el hamiltonià del sistema en aquestes coordenades, sabent la fórmula de la laplaciana en dues dimensions:

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial f}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}$$

(b) Comprova si les següents funcions d'ona $\psi(\theta)$ són acceptables: (i) $\sin(\theta) + \cos(\theta)$, (ii) $\cos(\theta)$, (iii) $\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(\frac{2\pi}{a}\theta)$, (iv) $e^{-\theta}$.

(c) La funció $\psi(\theta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(\theta)$ és acceptable. Quina energia té?

Nota: Per respondre aquesta pregunta no cal resoldre explícitament cap integral

2. El determinant de Slater associat a l'estat fonamental (singlet) de l'àtom d'heli (configuració $1s^2$) és:

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

(a) És la següent funció d'ona acceptable per a l'heli? Per què?

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2) - 1s(2)\beta(2)1s(1)\beta(1)]$$

(b) Escriviu el determinant de Slater associat a l'estat triplet de l'àtom d'heli (configuració $1s^2 2s^1$).

(c) Expressa l'energia de Hartree-Fock de l'àtom d'heli en els estats singlet i triplet en funció de les integrals monoelèctriques h_i , de Coulomb J_{ij} i de bescanvi K_{ij} , on els subíndex i, j fan referència a orbitals moleculars.

SEGONA PART

3. El factor radial d'una funció d'ona $3d$ de l'àtom d'hidrogen és

$$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^2 r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}}$$

Calculeu:

- a) La distància més probable d'un electró $3d$ al nucli.
- b) El valor mitjà de $1/r$ i de l'energia potencial d'un electró $3d$, en funció de a_0 i del valor absolut de la càrrega de l'electró.
- c) Els orbitals d tenen nodes radials?
- d) Els orbitals d són funcions pròpies de l'operador \hat{L}_z ? I de l'operador \hat{L}^2 ? Per què?

Dada: $\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = n!$ per $n > 0$

4. Suposem una molècula diatòmica homonuclear que tingui un sol electró. Utilitzant l'aproximació CLOA amb una base mínima (un orbital atòmic $1s_A$ centrat en el nucli A i un orbital atòmic $1s_B$ centrat en el nucli B) i el mètode variacional lineal, determina l'expressió dels dos orbitals moleculars normalitzats que s'obtenen i la seva energia, a una distància internuclear fixa R . Aquestes orbitals moleculars són ortogonals?

Dades:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= H_{BB} = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_A \rangle = -0.8 \text{ hartree} \\ H_{AB} &= H_{BA} = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_B \rangle = -0.7 \text{ hartree} \\ S_{AA} &= S_{BB} = \langle 1s_A | 1s_A \rangle = 1 \\ S_{AB} &= S_{BA} = \langle 1s_A | 1s_B \rangle = 0.6 \end{aligned}$$

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA
1 de juliol de 2004
PRIMERA PART

1. Per a l'orbital $2s$ de l'àtom d'hidrogen:

- (a) Amb l'ajuda de les expressions matemàtiques de les parts radials i els harmònics esfèrics indicades més avall, escriu la seva forma matemàtica.
- (b) Calculeu la distància del nucli a la qual es troba el node radial (en funció d' a_0).
- (c) Calculeu la probabilitat que l'electró estigui a una distància del nucli inferior a la corresponent al node radial.

Dades: (no totes són necessàries per respondre la pregunta)
Funcions radials R_{nl} i harmònics esfèrics Y_{lm} normalitzats:

$$R_{2,0} = \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad R_{2,1} = \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{1}{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad Y_{1,0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos(\theta)$$

Integrals:

$$\begin{aligned} \int x^2 e^{ax} dx &= \frac{e^{ax}}{a} \left(x^2 - \frac{2x}{a} + \frac{2}{a^2} \right) & \int x^3 e^{ax} dx &= \frac{e^{ax}}{a} \left(x^3 - \frac{3x^2}{a} + \frac{6x}{a^2} - \frac{6}{a^3} \right) \\ \int x^4 e^{ax} dx &= \frac{e^{ax}}{a} \left(x^4 - \frac{4x^3}{a} + \frac{12x^2}{a^2} - \frac{24x}{a^3} + \frac{24}{a^4} \right) \end{aligned}$$

2. Comenta breument les següents afirmacions:

- (a) Un càlcul de funcional de la densitat pot donar una energia per sota de l'experimental. Això no pot passar mai amb un càlcul de Hartree-Fock.
- (b) L'aproximació de Born-Oppenheimer permet separar el moviment dels nuclis dels electrons.
- (c) Un orbital molecular és la regió de l'espai on es poden moure els electrons enllaçants d'una molècula.
- (d) El vector de transició és el mode normal associat al valor propi imaginari de la matriu hessiana d'un estat de transició.

SEGONA PART

3) Una partícula de massa m està confinada en una caixa monodimensional de longitud a , de tal manera que el potencial al qual està sotmesa és:

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

$$V(x) = \infty \quad -a < x < 0, \quad a < x < 2a$$

Si com funció variacional de prova s'agafa la funció

$$\psi(x) = x(a^2 - x^2)$$

calcula:

- L'energia aproximada de l'estat fonamental de la partícula.
- El valor mitjà de l'energia cinètica.
- El valor mitjà de la quantitat de moviment. Discutir aquest resultat tenint en compte el valor obtingut en l'apartat anterior.
- La funció $\psi(x) = (3/a)^{3/2} x$ és una funció variacional de prova adequada per a aquest problema? És millor o pitjor que $\psi(x) = x(a^2 - x^2)$?

4) Una determinada molècula té M nuclis i N electrons.

- Escriu el Hamiltonià de la molècula i el Hamiltonià electrònic.
- Suposa que $N = 2$ i que l'interacció interelectrònica és menyspreable. Si ψ_1 i ψ_2 són els espín orbitals moleculars d'energia més baixa, escriu la funció d'ona exacta de l'estat fonamental electrònic de la molècula i la seva corresponent energia.
- Escriu l'expressió de l'energia quan es manté la funció d'ona electrònica de l'apartat b però es tenen en compte les repulsions interelectròniques. Quina energia s'obté en cadascun dels següents casos:

$$\text{Capa tancada: } \psi_1 = \psi_1 \chi_i \quad \psi_2 = \psi_1 \chi_i$$

$$\text{Capa oberta: } \psi_1 = \psi_1 \chi_i \quad \psi_2 = \psi_2 \chi_i$$

$$\text{Capa oberta: } \psi_1 = \psi_1 \chi_i \quad \psi_2 = \psi_2 \chi_i$$

Discuteix comparativament els resultats.