

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA

8 de Juliol de 2005

PRIMERA PART

1) Una partícula amb massa m està confinada en una caixa monodimensional de longitud 1 \AA de manera que el potencial al qual està sotmesa és:

$$V(x) = 0 \quad 0 \leq x \leq 1$$

$$V(x) = \infty \quad -\infty < x < 0, \quad 1 < x < \infty$$

La funció d'ona exacta és: $\Psi_n(x) = \sqrt{2} \sin(n\pi x) \quad n = 1, 2, 3, \dots$

- Comprova si $\Psi_n(x)$ és o no funció pròpia de l'operador quantitat de moviment \hat{p}_x i de l'operador energia cinètica. En cas afirmatiu, determina els corresponents valors propis (10 punts).
- Siguin $\Psi_1(x) = x^2(1-x)$ i $\Psi_2(x) = x^2(1+x)$. Alguna d'aquestes dues funcions és adequada com a funció variacional de prova? En cas afirmatiu, troba l'energia aproximada de l'estat fonamental de la partícula segons la corresponent funció de prova (10 punts).
- Compara raonadament el resultat obtingut a l'apartat b) amb el valor exacte (5 punts).

2) La funció d'ona d'un orbital d de l'àtom de hidrogen és:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$$

- En quines direccions la probabilitat de trobar l'electró és màxima? (7 punts).
- De quin orbital es tracta? Dibuixa'l. (6 punts).
- És una funció pròpia de l'operador $\hat{L}_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$? Per què? I els altres orbitals d , ho són? (6 punts).
- Troba els nodes d'aquest orbital (6 punts).

SEGONA PART

- 3) Comenta les següents afirmacions, indicant si són correctes i el per què:
- Les funcions pròpies d'un operador hermític són ortogonals entre sí (5 punts).
 - Un producte de Hartree introdueix una certa correlació entre electrons del mateix spin, mentre que un determinant de Slater incorpora la correlació entre electrons de diferent spin (5 punts).
 - L'energia Hartree-Fock de l'estat fonamental d'una molècula és igual a la suma de les energies dels spin-orbitals moleculars ocupats (5 punts).
 - El nombre de determinants de Slater que es necessiten per fer un càlcul d'interacció de configuracions incloent excitacions simples i dobles (CISD) és més gran quan es fa servir una base 6-31G(d,p) que quan s'utilitza una base 6-31G (5 punts).
 - Dins la Teoria del Funcional de la Densitat, a partir de la densitat electrònica de l'estat fonamental es pot calcular de forma exacta la corresponent energia (5 punts).
- 4) Una determinada molècula té M nuclis i N electrons.
- Escriu el Hamiltonià de la molècula i el Hamiltonià electrònic (8 punts).
 - Suposa que $N = 2$ i que l'interacció interelectrònica és menyspreable. Si ϕ_1 i ϕ_2 són els spin 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 (8 punts).
 - 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 (9 punts):

Capa tancada: $\phi_1 = \phi_1 \phi_1$ i $\phi_2 = \phi_1 \phi_2$

Capa oberta: $\phi_1 = \phi_1 \phi_1$ i $\phi_2 = \phi_2 \phi_2$

Capa oberta: $\phi_1 = \phi_1 \phi_2$ i $\phi_2 = \phi_2 \phi_1$

Discuteix comparativament els resultats.

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA

10 de Febrer de 2005

PRIMERA PART

1) La funció d'ona d'un electró amb massa m_e confinat en una caixa monodimensional

de longitud a és: $\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$

El potencial al que està sotmès l'electró és:

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

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

a) Calcula la probabilitat de que l'electró es trobi a la meitat esquerra de la caixa per al primer estat excitat (9 punts).

b) Calcula el valor mig de la posició i del seu quadrat en funció de n (10 punts).

c) La desviació típica d'una magnitud A ve donada per: $\Delta A = \left(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \right)^{\frac{1}{2}}$

Per a l'estat fonamental de l'electró, estableix el límit inferior de la incertesa en la quantitat de moviment, Δp , tenint en compte la relació de indeterminació de Heisenberg i utilitzant els resultats de l'apartat anterior (6 punts).

2) a) Per a l'electró del problema 1), calcula el percentatge d'error comès en la determinació variacional de l'energia de l'estat fonamental amb la següent funció de prova: $\Theta(x) = \sin kx$, on k és un parametre ajustable. L'energia exacta per a aquest estat

és $\frac{h^2}{8m_e a^2}$. Justifica el resultat (10 punts).

b) Comenta les següents afirmacions, indica si són correctes i el per què:

- i. El valor calculat de l'energia d'un estat representat per una funció aproximada sempre serà igual o superior a l'energia obtinguda amb la funció exacta, independentment del mètode utilitzat per obtenir-lo (5 punts).
- ii. En el cas de la molècula d'etilè, fer un càlcul amb una base mínima implica utilitzar 16 funcions de base. Una base doble- ζ de valència comporta 30 funcions de base (5 punts).
- iii. Els resultats obtinguts amb una base doble- ζ per a la molècula d'etilè són més propers al límit Hartree-Fock que els obtinguts amb una base mínima (5 punts).

Dades per als problemes 1) i 2): $\sin \frac{x}{2} = \sqrt{\frac{1 - \cos x}{2}}$

SEGONA PART

3) La part radial d'un orbital $2p$ de l'àtom d'hidrogen i l'armònic esfèric corresponent a $l = 1$ i $m = 0$ són, respectivament,

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad \text{i} \quad Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$$

- Calcula la distància més probable d'un electró $2p_z$ al nucli (8 punts).
- Determina els punts de l'espai en els quals la densitat de probabilitat en l'orbital $2p_z$ és màxima. Compara el resultat amb el que has obtingut en l'apartat anterior (9 punts).
- Troba els nodes radials i angulars que pugui tenir l'orbital $2p_z$ (4 punts).
- De quins operadors és funció pròpia l'orbital $2p_z$? I els orbitals $2p_1$, $2p_0$, $2p_{-1}$, $2p_x$ i $2p_y$? (4 punts).

4) Π_1 , Π_2 , Π_3 i Π_4 són spin-orbitals moleculars d'una molècula amb 2 electrons:

$$\Pi_1 = \Theta_1 \nabla, \quad \Pi_2 = \Theta_1 \exists, \quad \Pi_3 = \Theta_2 \nabla \quad \text{i} \quad \Pi_4 = \Theta_2 \exists,$$

on Θ_1 i Θ_2 són orbitals moleculars espacials normalitzats, però no ortogonals, de manera que la seva integral de recobriment val 0,1.

- Si $D_1 = \begin{vmatrix} \Pi_1 & \Pi_4 \end{vmatrix}$ i $D_2 = \begin{vmatrix} \Pi_2 & \Pi_3 \end{vmatrix}$ són determinants de Slater, calcula la integral $\langle D_1 | D_2 \rangle$ (15 punts).
- Repeteix el càlcul si Θ_1 i Θ_2 són orbitals moleculars espacials normalitzats i ortogonals (5 punts).
- Si Θ_1 i Θ_2 són orbitals moleculars espacials normalitzats i ortogonals, escriu i discuteix el valor de l'energia associada als determinants de Slater D_1 i $D_3 = \begin{vmatrix} \Pi_1 & \Pi_3 \end{vmatrix}$ en funció d'integrals mono- i bielectròniques sobre els orbitals moleculars espacials (5 punts).

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA
4 de juliol de 2003

PRIMERA PART

1. Per a l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen es poden usar ~~com a~~ funcions d'ona aproximades l'orbital d'Slater normalitzat

$$\phi_{STO} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r) \quad (r \text{ en unitats atòmiques})$$

i l'orbital gaussià normalitzat

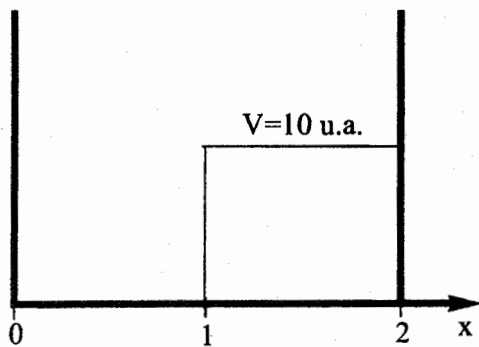
$$\phi_{GTO} = \frac{2}{3} \left(\frac{7}{\pi^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{8}{9\pi} r^2\right) \quad (r \text{ en unitats atòmiques})$$

Usant cadascuna de les dues funcions, determinar:

- (a) el valor mitjà de la distància de l'electró al nucli
(b) la distància més probable de l'electró al nucli

Dades: $\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad a > 0 \quad n = 0, 1, 2, \dots$
 $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad a > 0 \quad n = 0, 1, 2, \dots$

2. Una partícula de massa 1 u.a. està confinada en una caixa monodimensional de longitud 2 u.a. i sotmesa a un potencial $V=0$ ($0 \leq x < 1$) i $V=10$ u.a. ($1 \leq x \leq 2$).



Determinar l'energia de l'estat fonamental usant com a funció de prova

$$\Phi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

on $\psi_1 = \sin \frac{\pi x}{2}$ i $\psi_2 = \sin \pi x$ són funcions ortonormals

c_1 i c_2 són paràmetres variacionals

Dades: $\hbar = 1$ u.a.

$$\sin^2 \alpha = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2\alpha$$

$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} (\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta))$$

SEGONA PART

3. Considerar els determinants d'Slater normalitzats

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} |1s_A 1\bar{s}_B| \quad \text{i} \quad D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} |1\bar{s}_A 1s_B|$$

on $1s_A$ i $1s_B$ són orbitals atòmics normalitzats centrats, respectivament, en els dos àtoms d'hidrogen de la molècula H_2 . Comprovar si D_1 i D_2 són ortogonals ($\langle D_1 | D_2 \rangle = 0$).

4. S'ha fet un càlcul de Hartree-Fock per a l'estat fonamental de la molècula de formaldehid (H_2CO) en la seva geometria d'equilibri usant una base mínima. L'energia electrònica i l'energia de repulsió internuclear són, respectivament, -143,43809 i 31,08374 u.a.

- (a) Indicar quants orbitals moleculars s'obtenen i quants d'aquests estan ocupats
- (b) Discutir com variarien l'energia electrònica i l'energia de repulsió internuclear si el càlcul es fes amb una base estesa doble-zeta
- (c) Els orbitals moleculars π normalitzats són

$$\psi_\pi = 0,67586 \phi_O + 0,60938 \phi_C$$

$$\psi_{\pi^*} = -0,76729 \phi_O + 0,82108 \phi_C$$

on ϕ_O i ϕ_C són orbitals atòmics 2p normalitzats perpendiculars al pla de la molècula. Calcular la integral de recobriment entre aquests dos orbitals atòmics

$$\langle \phi_O | \phi_C \rangle$$

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA

5 de febrer de 2003

PRIMERA PART

1. La funció d'ona d'una partícula confinada en una caixa unidimensional de longitud a en un cert estat no estacionari és:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{105}{a^7}} \cdot x^2(x-a) \quad 0 \leq x \leq a$$

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

- Demostra que la funció és acceptable.
- Demostra que aquesta funció no és funció pròpia del hamiltonià.
- Comprova que la funció d'ona està normalitzada.
- Quin és el valor mitjà de la posició en aquest estat?
- Quin és el valor mitjà de la quantitat de moviment en aquest estat?

Dades:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

2. Per a una funció de prova del tipus $\psi_{\text{prova}}(r) = e^{-kr}$, on r és la variable i k és un paràmetre ajustable, es té:

$$\langle \psi_{\text{prova}} | \psi_{\text{prova}} \rangle = \frac{\pi}{k^3}$$

$$\langle \psi_{\text{prova}} | \frac{1}{r} | \psi_{\text{prova}} \rangle = \frac{\pi}{k^2}$$

$$\langle \psi_{\text{prova}} | \nabla^2 | \psi_{\text{prova}} \rangle = -\frac{\pi}{k}$$

El hamiltonià del sistema és:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Calcula:

- La constant de normalització
- L'energia en funció d' e , μ , π , ϵ_0 , \hbar i k .
- El valor òptim del paràmetre k .
- L'energia associada a aquest valor òptim.

SEGONA PART

3. Considerar els determinants d'Slater normalitzats

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} |1s_A 1\bar{s}_B| \quad \text{i} \quad D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\bar{1}s_A 1s_B|$$

on $1s_A$ i $1s_B$ són orbitals atòmics normalitzats centrats, respectivament, en els dos àtoms d'hidrogen de la molècula H_2 . Comprovar si D_1 i D_2 són ortogonals ($\langle D_1 | D_2 \rangle = 0$).

4. S'ha fet un càlcul de Hartree-Fock per a l'estat fonamental de la molècula de formaldehid (H_2CO) en la seva geometria d'equilibri usant una base mínima. L'energia electrònica i l'energia de repulsió internuclear són, respectivament, -143,43809 i 31,08374 u.a.

- Indicar quants orbitals moleculars s'obtenen i quants d'aquests estan ocupats
- Discutir com variarien l'energia electrònica i l'energia de repulsió internuclear si el càlcul es fes amb una base estesa doble-zeta
- Els orbitals moleculars π normalitzats són

$$\psi_\pi = 0,67586 \phi_O + 0,60938 \phi_C$$

$$\psi_{\pi^*} = -0,76729 \phi_O + 0,82108 \phi_C$$

on ϕ_O i ϕ_C són orbitals atòmics 2p normalitzats perpendiculars al pla de la molècula. Calcular la integral de recobriment entre aquests dos orbitals atòmics

$$\langle \phi_O | \phi_C \rangle$$

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA

3 de juliol de 2002

Part 1

1. La part angular de la funció d'ona d'una partícula es troba definida per un harmònic esfèric amb nombres quàntics $l=2$ i $m_l=1$. Quin és l'angle que forma el seu moment angular amb l'eix zeta?
2. Comenta *breument* les similituds i diferències entre els mètodes de Hückel i Hartree-Fock en els següents aspectes:
 - (a) ús de l'aproximació Born-Oppenheimer
 - (b) separació σ - π dels electrons
 - (c) antisimetrització de la funció d'ona
 - (d) mètode variacional
 - (e) descripció de les interaccions nucli-electró
 - (f) descripció de les interaccions electró-electró
 - (g) funcions de base
 - (h) naturalesa de les molècules a les quals es pot aplicar
 - (i) resolució iterativa



Universitat Autònoma de Barcelona

Biblioteca de Ciències
i d'Enginyeries

QUÍMICA QUÀNTICA I LA SEVA APLICACIÓ A L'ESPECTROSCÒPIA

3 de juliol de 2002

Part 2

3. Les parts radial i angular de l'orbital $3d_0$ en unitats atòmiques venen donades, respectivament, per les funcions normalitzades

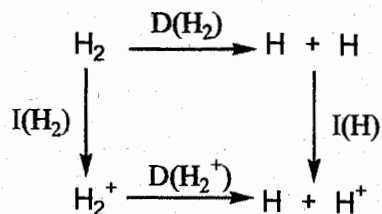
$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3} \quad \text{i} \quad Y_2^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{10} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Determinar:

- (a) la distància més probable de l'electró al nucli
- (b) el valor mitjà de la distància de l'electró al nucli

Dades: $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad a > 0, n = 0, 1, 2, \dots$

4. Considerar el següent diagrama



on D són energies de dissociació i I són energies d'ionització. Discutir *breument*:

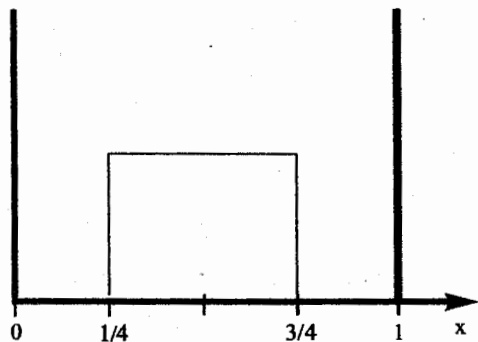
- (a) Per a quins dels sistemes que apareixen en el diagrama es pot resoldre l'equació d'Schrödinger de manera exacta
- (b) Si es fan càlculs de Hartree-Fock amb una base completa, per a quines magnituds energètiques es podria obtenir el resultat exacte

PRIMERA PART

1. Per a una partícula de massa 1 u.a. confinada en una caixa monodimensional de longitud 1 u.a. i sotmesa al següent potencial:

$$V(x) = 0 \text{ per a } 0 \leq x < 1/4 \text{ i } 3/4 < x \leq 1$$

$$V(x) = 10 \text{ u.a. per a } 1/4 \leq x \leq 3/4$$



es consideren dues funcions de prova:

$$\Phi_1 = N_1 \sin \pi x$$

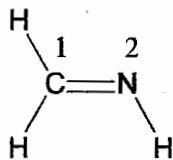
$$\Phi_2 = N_2 x (1-x)$$

- Determinar les constants de normalització N_1 i N_2
- Calcular l'energia de l'estat fonamental usant les funcions Φ_1 i Φ_2
- Discutir quina de les dues funcions de prova és millor

Dades: $\sin^2 \alpha = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2\alpha$

$$\hbar = 1 \text{ u.a.}$$

2. Usar el mètode de Hückel per a la molècula d'imina



- Determinar l'energia i els coeficients dels orbitals moleculars π
- Calcular les densitats de càrrega π , les càrregues netes i ordre d'enllaç π per a l'estat fonamental
- Predir quins canvis tindran lloc en la distància C-N quan es passa de l'estat fonamental a l'estat excitat $\pi \rightarrow \pi^*$

Dades: $\alpha_N = \alpha + 0,5 \beta$

$$\beta_{C-N} = \beta$$

SEGONA PART

3. Donades les expressions del hamiltonià, l'energia i funció d'ona d'una partícula en una caixa monodimensional de longitud a :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_1^2} \quad 0 \leq x_1 \leq a$$

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} \quad \psi_n(x_1) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x_1}{a}\right)$$

- (a) escriu el hamiltonià d'un sistema compost per dues partícules idèntiques independents de massa m en una caixa monodimensional de longitud a .
- (b) indica l'energia i la funció d'ona de l'estat fonamental del sistema si aquestes dues partícules són fermions.
- (c) indica l'energia i la funció d'ona de l'estat fonamental del sistema si aquestes dues partícules són bosons.
4. Es fan càlculs Hartree-Fock del catió lineal i simètric $[\text{H} - \text{Li} - \text{H}]^+$. Contesta les següents preguntes:

- (a) Es fa el càlcul d'una mateixa geometria amb quatre bases diferents A, B, C i D. Les energies obtingudes, en unitats atòmiques, són respectivament -8.01854931703 (A), -7.90398699385 (B), -8.00827437971 (C) i -8.00834927335 (D). Les quatre bases emprades són, en un ordre arbitrari, mínima (7 funcions de base [f.b.]), doble-zeta de valència (13 f.b.), triple-zeta de valència (19 f.b.) i doble-zeta de valència amb polarització (18 f.b.). Identifica cadascuna d'aquestes bases amb les energies que s'obtenen, fins el punt en què això sigui possible. Justifica la teva elecció.
- (b) Amb la base mínima els dos orbitals moleculars ortonormals ocupats ψ_1 i ψ_2 s'expressen com a les següents combinacions lineals d'orbitals atòmics normalitzats:

$$\psi_1 = 0.99111\phi_{1s(\text{Li})} + 0.03443\phi_{2s(\text{Li})} + 0.00028\phi_{1s(\text{H}_A)} + 0.00028\phi_{1s(\text{H}_B)}$$

$$\psi_2 = 0.45557\phi_{2p_z(\text{Li})} + 0.45158\phi_{1s(\text{H}_A)} - 0.45158\phi_{1s(\text{H}_B)}$$

Amb aquestes dades, i sabent que $\langle \phi_{1s(\text{H}_A)} | \phi_{1s(\text{H}_B)} \rangle = 0.00466$ calcula el valor de la integral $\langle \phi_{2p_z(\text{Li})} | \phi_{1s(\text{H}_A)} \rangle$

- (c) La geometria en la qual s'ha efectuat aquest càlcul correspon a l'estructura optimitzada de la molècula amb la base mínima. Què es pot dir del gradient i la hessiana d'aquest càlcul?