

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclau la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions referents al mètode Hartree-Fock és certa:

- A) el determinant d'Slater obtingut en el mètode Hartree-Fock és una funció pròpia de l'hamiltonià del sistema
- B) el determinant d'Slater obtingut en el mètode Hartree-Fock és la millor funció monodeterminantal que es pot obtenir
- C) l'energia Hartree-Fock és la suma de les energies orbitals corresponents a cada electró
- D) en l'operador de Fock el terme de la repulsió electrònica és l'exacte

**2** (1 punt) Quina de les següents expressions representa en unitats atòmiques l'hamiltonià electrònic de la molècula d'hidrogen (1 i 2 representen els dos electrons, a i b els dos nuclis)

- A)  $-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}}$
- B)  $-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}}$
- C)  $-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}}$
- D)  $-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}}$
- E)  $-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_a^2 + \nabla_b^2) - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}}$

**3** (1,5 punts) A partir de la configuració electrònica excitada  $[\text{Ar}]3d^1 4s^1 4p^1$  de l'àtom d'escandi (Sc), quants determinants d'Slater diferents podríem construir i quants valors diferents de l'energia obtindríem sense tenir en compte l'efecte de la interacció spin-òrbita?

- A) 100 determinants i 6 energies
- B) 120 determinants i 9 energies
- C) 60 determinants i 3 energies
- D) 120 determinants i 12 energies

**4** (1 punt) Un estat electrònic excitat de l'àtom d'Heli està descrit pel següent determinant d'Slater  $|\phi_{1s}\alpha(1)\phi_{2s}\beta(2)|$ . Aquest determinant

- A) és funció pròpia dels operadors  $\hat{L}_z$  i  $\hat{S}_z$  amb nombres quàntics  $M_L=0$  i  $M_S=0$
- B) és funció pròpia dels operadors  $\hat{L}_z$  i  $\hat{S}_z$  amb nombres quàntics  $M_L=1$  i  $M_S=0$
- C) és funció pròpia dels operadors  $\hat{L}_z$  i  $\hat{S}_z$  amb nombres quàntics  $M_L=0$  i  $M_S=1$
- D) és funció pròpia dels operadors  $\hat{L}_z$  i  $\hat{S}_z$  amb nombres quàntics  $M_L=1$  i  $M_S=1$

**5** (1 punt) Un càlcul Hartree-Fock amb base mínima per a la molècula A-B a una distància de 0,5292 Å dona una energia electrònica igual a -469,96869 Ha. Si el nucli A té un número atòmic igual a 17 i el B igual a 1, el valor de l'energia U a aquesta distància serà igual a:

- A) -437,84473 Ha
- B) -451,96869 Ha
- C) -452,96869 Ha
- D) -486,96869 Ha
- E) -487,96869 Ha
- F) -502,09265 Ha

**6** (1 punt) A l'espectre IR d'una banda de vibració-rotació d'una molècula diatòmica heteronuclear, les dues línies de rotació més properes a l'origen de la banda són:

- A) P(0) i R(0)
- B) P(0) i R(1)
- C) P(1) i R(0)
- D) P(1) i R(1)

**7** (1 punt) En l'àtom d'He els termes espectrals de la configuració  $1s^1 2s^1$  són  $^1S$  i  $^3S$ . I els de la configuració  $2s^2$ ?

- A)  $^1S, ^3S$
- B)  $^2S, ^4S$
- C)  $^1S$
- D)  $^2S$

**8** (1 punt) Els termes espectrals per a àtoms són conjunts de funcions pròpies degenerades de l'hamiltonià ( $e$  fa referència a les coordenades electròniques,  $N$  a les nuclears i  $so$  a l'efecte spin-orbita)

- A)  $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne}$
- B)  $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$
- C)  $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{H}_{so}$
- D)  $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$

**9** (1,5 punts) L'origen de la banda fonamental per la molècula NO és a  $1876,09\text{cm}^{-1}$  i el del primer sobretò a  $3724,24\text{ cm}^{-1}$ . Per tant, la freqüència vibracional d'equilibri i la constant d'anharmonicitat ( $x_e$ ) seran respectivament:

- A)  $1904,03\text{ cm}^{-1}$  i  $13,97\text{ cm}^{-1}$
- B)  $1876,09\text{ cm}^{-1}$  i  $7,337\text{ }10^{-3}\text{ cm}^{-1}$
- C)  $1904,03\text{ cm}^{-1}$  i  $7,337\text{ }10^{-3}$
- D)  $1876,09\text{ cm}^{-1}$  i  $5,041\text{ }10^{-3}$

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclieu la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Digueu quina de les següents transicions no pot correspondre a l'espectre de rotació pura de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  ( $R_e=1,280 \text{ \AA}$ ).

- A)  $127,08 \text{ cm}^{-1}$
- B)  $169,44 \text{ cm}^{-1}$
- C)  $222,39 \text{ cm}^{-1}$
- D)  $254,16 \text{ cm}^{-1}$

**2** (1 punt) Indiqueu la resposta falsa en relació a l'interacció spin-òrbita d'un àtom polieletrònic.

- A) Els termes espectrals singulets no presenten energia d'interacció.
- B) Els termes espectrals tipus S no presenten energia d'interacció.
- C) L'energia dels nivells sempre disminueix respecte a la dels termes espectrals de partida.
- D) De vegades l'interacció spin-òrbita no trenca la degeneració del terme espectral.

**3** (1 punt) Donada la següent configuració electrònica excitada de l'àtom de clor,  $[\text{Ne}]3s^13p^54s^1$ , indiqueu el nombre total de determinants d'Slater i quants contribuiran a termes de tipus doblet.

- A) 12 i 6
- B) 12 i 12
- C) 24 i 6
- D) 24 i 12

**4** (1 punt) Per a l'estat electrònic fonamental de la molècula d'età ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), el nombre de variables independents de la funció d'energia potencial  $U$  i el nombre de modes normals de vibració són, respectivament, iguals a (indiqueu l'opció *certa*):

- A) 12 i 12
- B) 12 i 13
- C) 13 i 12
- D) el nombre d'electrons i el nombre de nuclis.

**5** (1 punt) Indiqueu l'afirmació certa sobre les transicions permeses per dipol elèctric en molècules:

- A) El moment dipolar elèctric permanent sempre ha de ser no nul perquè s'observin transicions.
- B) Les transicions vibracionals solen correspondre a diferències d'energia més petites que les transicions rotacionals.
- C) Les transicions electròniques solen correspondre a diferències d'energia més petites que les transicions vibro-rotacionals.
- D) Les transicions electròniques solen sortir a la zona del Visible/Ultraviolat.

**6** (1 punt) La degeneració del primer nivell rotacional excitat de la molècula  $C_2$  és:

- A) 1
- B) 2
- C) 3
- D) 4
- E) 5
- F) Aquesta molècula no té estats rotacionals.

**7** (1 punt) En una molècula d' $n$  electrons s'anomena energia Hartree-Fock a:

- A) El valor de la integral variacional amb el determinant d'Slater Hartree-Fock.
- B) La suma dels  $n$  valors propis més petits de l'operador de Fock.
- C) Cadascun dels valors propis de l'operador de Fock.
- D) El valor propi més petit del hamiltonià electrònic.

**8** (1 punt) En un determinant d'Slater els seus elements són sempre:

- A) Orbitals d'Slater.
- B) Funcions només de les variables d'espai d'un electró.
- C) Funcions només de les variables d'spin d'un electró.
- D) Funcions només de les variables d'espai i d'spin d'un electró.

**9** (1 punt) Quina de les següents afirmacions respecte als termes espectrals atòmics és certa:

- A) L'energia dels triplets és sempre més baixa que la dels singlets.
- B) En un àtom donat els valors d'S només poden ser enters o bé semi senars.
- C) No hi poden haver dos termes espectrals amb els mateixos L i S que provenguin d'una mateixa configuració.
- D) Donats dos termes espectrals qualsevol, per addició de moments angulars es pot saber quin del dos té l'energia més baixa.

**10** (1 punt) Donades dues partícules idèntiques qualsevol, la funció que descriu el seu estat ha d'acomplir sempre que

- A)  $\psi(\vec{r}_2, \omega_2, \vec{r}_1, \omega_1) = \psi(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2)$
- B)  $\psi(\vec{r}_2, \omega_2, \vec{r}_1, \omega_1) = -\psi(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2)$
- C)  $|\psi(\vec{r}_2, \omega_2, \vec{r}_1, \omega_1)|^2 = |\psi(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2)|^2$
- D)  $|\psi(\vec{r}_2, \omega_2, \vec{r}_1, \omega_1)|^2 = -|\psi(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{r}_2, \omega_2)|^2$

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclau la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions és certa:

- A) Si s'intercanvien dues columnes d'un determinant d'Slater canvia el seu signe.
- B) En la diagonal principal d'un determinant d'Slater hi ha un nombre d'spin-orbitals igual a la meitat del nombre d'electrons que té el sistema.
- C) Un determinant d'Slater és una funció que és simètrica respecte al bescanvi de les coordenades dels electrons.
- D) En un determinant d'Slater hi ha d'haver orbitals d'Slater.

**2** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents relatives a un spin-orbital és falsa:

- A) És una funció antisimètrica respecte el bescanvi de les coordenades de dos electrons.
- B) Pot ser funció pròpia de l'operador de Fock d'un àtom polieletrònic.
- C) És un dels elements que constitueixen els determinants d'Slater d'una molècula.
- D) És una funció que pot descriure l'estat de l'electró d'un àtom monoelectrònic.

**3** (1 punt) L'origen de la banda fonamental per a la molècula NO és a  $1876,09 \text{ cm}^{-1}$  i el del primer sobretò a  $3724,24 \text{ cm}^{-1}$ . Per tant, la freqüència vibracional d'equilibri i la constant d'anharmonicitat ( $x_e$ ) seran respectivament:

- A)  $1876,09 \text{ cm}^{-1}$  i  $7,337 \cdot 10^{-3}$ .
- B)  $1904,03 \text{ cm}^{-1}$  i  $7,337 \cdot 10^{-3}$ .
- C)  $1876,09 \text{ cm}^{-1}$  i  $5,041 \cdot 10^{-3}$ .
- D)  $1904,03 \text{ cm}^{-1}$  i  $13,97 \text{ cm}^{-1}$ .

**4** (1 punt) El col·lectiu canònic s'utilitza per estudiar els sistemes en equilibri termodinàmic en els quals es controlen

- A) composició, pressió i temperatura.
- B) volum, energia interna i temperatura.
- C) volum, pressió i temperatura.
- D) composició, volum i temperatura.

**5** (1 punt) En el mètode Restricted Hartree-Fock

- A) cada orbital apareix una sola vegada en la diagonal principal del determinant d'Slater
- B) cada orbital apareix dues vegades en la diagonal principal del determinant d'Slater
- C) cada spin-orbital apareix dues vegades en la diagonal principal del determinant d'Slater
- D) cada parella d'orbitals de la diagonal principal del determinant d'Slater s'obté multiplicant un spin-orbital per alfa i el mateix spin-orbital per beta

**6** (1 punt) A 298 K la relació entre la població del nivell vibracional fonamental i la del primer excitat d'una molècula diatòmica amb una freqüència vibracional d'equilibri de  $2100 \text{ cm}^{-1}$  és aproximadament de

- A) 253
- B) 2531
- C) 25310
- D) 253105

**7** (1 punt) Quants termes espectrals s'obtenen a partir de la configuració electrònica excitada  $1s^2 2p^2 3p^2$  de l'àtom de carboni ?

- A) 10
- B) 15
- C) 25
- D) 30

**8** (1 punt) Es vol fer un càlcul Hartree-Fock amb base mínima per a la molècula de  $\text{H}_2\text{O}$  amb un angle de  $90^\circ$ , una de les distàncies O-H d' $1 \text{ \AA}$  i l'altra de  $2 \text{ \AA}$ . Indiqueu quin serà el valor de l'energia de repulsió internuclear (en u.a.) per a aquesta configuració nuclear:

- A) 6,35013
- B) 6,58678
- C) 12,44781
- D) 13,00000

**9** (1 punt) Per a l'estat electrònic fonamental de la molècula d'acetilè ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), el nombre de variables independents de la funció d'energia potencial  $U$  i el nombre de modes normals de vibració són, respectivament, iguals a (indiqueu l'opció certa):

- A) 4 i 6
- B) 6 i 6
- C) 6 i 7
- D) el nombre d'electrons i el nombre de nuclis.

**10** (1 punt) L'espectre d'absorció de rotació pura d'una molècula diatòmica presenta, entre altres, les dues línies consecutives següents:  $320,1254 \text{ GHz}$  i  $400,0956 \text{ GHz}$ . Indiqueu a quina transició correspon la primera d'aquestes dues línies:

- A)  $1 \leftarrow 0$
- B)  $2 \leftarrow 1$
- C)  $3 \leftarrow 2$
- D)  $4 \leftarrow 3$

Nom i cognoms: . . . . . Grup:

Encerclou la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

1 (1 punt) Quants determinants surten de la configuració atòmica  $1s^2 2s^2 2p^3 3d^2 4s^1$ ?

- A) 120
- B) 1800
- C) 6
- D) 900

2 (1 punt) L'energia electrònica per a l'estat electrònic fonamental de la molècula  $HHe^{2+}$ , quan fem que la separació internuclear tendeixi a zero, tendirà a

- A)  $\infty ha$
- B)  $0 ha$
- C)  $-\frac{9}{2} ha$
- D)  $-\frac{1}{2} ha$

3 (1 punt) En una molècula formada per  $N$  nuclis i  $n$  electrons, el nombre de variables de les quals depenen la superfície d'energia potencial  $U$ , un orbital molecular ocupat, un orbital molecular virtual i la funció d'ona electrònica són respectivament:

- A)  $3N-6$ ,  $3n-6$ ,  $3n-6$  i  $3n-6$
- B)  $3N-6$ ,  $3$ ,  $3$  i  $4n$
- C)  $3N-6$ ,  $3$ ,  $0$  i  $4n$
- D)  $3$ ,  $3$ ,  $3$  i  $3$

4 (1 punt) En un estat electrònic d'una molècula diatòmica, indiqueu quines de les següents magnituds: energia de dissociació  $D_0$ , energia de dissociació  $D_e$ , distància internuclear d'equilibri  $R_e$  i constant de força  $k_e$  no varien si es substitueix un àtom per un isòtop seu

- A)  $D_0$ ,  $D_e$ ,  $R_e$
- B)  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $k_e$
- C)  $D_0$ ,  $k_e$ ,  $R_e$
- D)  $D_0$ ,  $D_e$ ,  $k_e$

5 (1 punt) En una molècula baldufa simètrica allargada, els moments principals d'inèrcia compleixen que

- A)  $I_a = I_b = I_c$
- B)  $I_a < I_b = I_c$
- C)  $I_a = I_b < I_c$
- D)  $I_a < I_b < I_c$

6 (1 punt) Indiqueu quina és l'ordenació correcta per a l'energia dels nivells vibracionals  $(v_1, v_2, v_3)$  d'una molècula triatòmica amb freqüències vibracionals d'equilibri  $\bar{\nu}_{1,e} = 1550\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{2,e} = 1040\text{cm}^{-1}$  i  $\bar{\nu}_{3,e} = 520\text{cm}^{-1}$ .

- A)  $(1,0,0) > (0,0,1) > (0,1,0)$
- B)  $(0,0,2) = (0,1,0) > (1,0,0)$
- C)  $(0,0,3) > (1,0,0) > (0,0,2)$
- D)  $(0,0,1) > (0,1,0) > (1,0,0)$

7 (1 punt) Quins termes espectrals s'obtidran a partir de la configuració electrònica  $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1$ ?

- A)  $^4S, ^2D$  i  $^2P$ .
- B)  $^5D, ^5P$  i  $^5S$ .
- C)  $^5D, ^3D, ^1D, ^5P, ^3P, ^1P, ^5S, ^3S$  i  $^1S$ .
- D)  $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^5S, ^3S$

8 (1 punt) La molècula de  $\text{CS}_2$  en el seu estat electrònic fonamental (indiqueu l'afirmació certa)

- A) no presenta espectre d'absorció de vibració.
- B) no presenta espectre d'absorció ni de vibració ni de rotació.
- C) no presenta cap mena d'espectre d'absorció.
- D) no presenta espectre d'absorció de rotació pura.

9 (1 punt) La repulsió internuclear, en unitats atòmiques, per a la molècula  $\text{H}_2\text{S}$  amb  $d_{\text{SH}} = 1,0584\text{\AA}$  i  $\hat{\alpha}_{\text{HSH}} = 90^\circ$  serà

- A) 16,3528 ha
- B) 30,9024 ha
- C) 15,9993 ha
- D) 32,7057 ha

10 (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions referides a una molècula polieletrònica és certa:

- A) En el mètode d'interacció de configuracions l'aproximació a l'energia dona sempre un valor més baix que l'energia exacta.
- B) En el mètode Hartree Fock els orbitals virtuals no es fan servir en la construcció del determinant d'Slater.
- C) En el mètode Restricted Hartree Fock cada spinorbital està ocupat per dos electrons.
- D) En el mètode d'interacció de configuracions la funció de prova variacional és combinació lineal d'spinorbitals.



**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclou la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) L'expressió per a l'energia rotacional  $E = hB_e J(J+1)$  no és vàlida per a una molècula

- A) Diatòmica.
- B) lineal poliatòmica.
- C) baldufa esfèrica.
- D) baldufa simètrica.

**2** (1 punt) Els termes espectrals corresponents a la configuració  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$  són

- A)  $^3P, ^1D, ^1S$
- B)  $^4F, ^4D, ^4P, ^2F, ^2D, ^2P, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S, ^2D$
- C)  $^4F, ^4D, ^4P, ^2F, ^2D, ^2P$
- D)  $^3F, ^3D, ^3P, ^1F, ^1D, ^1S$

**3** (1 punt) La funció d'ona  $\psi = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$  que descriu l'estat d'un àtom d'He, on  $\phi_{1s}$  és un orbital hidrogenoide, és pròpia de

- A)  $\hat{H}$  i  $\hat{L}^2$
- B)  $\hat{H}, \hat{L}^2$  i  $\hat{S}^2$
- C)  $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z$  i  $\hat{S}_z$
- D)  $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z$  i  $\hat{S}_z$

**4** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions relatives a la funció de partició d'un gas ideal és falsa

- A) La funció de partició és la suma de tots els microestats  $j$  de  $e^{-E_j/k_B T}$ .
- B) La funció de partició és la suma de tots els nivells d'energia  $E_j$  de  $d_j e^{-E_j/k_B T}$ .
- C) La funció de partició es pot expressar com a producte de funcions de partició moleculars.
- D) La funció de partició només depèn de la temperatura del sistema.

**5** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions referents a la població dels diferents nivells d'energia d'una molècula és certa

- A) L'estat fonamental és sempre el més poblat.
- B) La distribució de poblacions de Maxwell-Boltzmann s'ha de complir sempre.
- C) La distribució de Maxwell-Boltzmann només és vàlida per sistemes en equilibri termodinàmic.
- D) La degeneració dels nivells moleculars no influeix en la seva població.

**6** (1 punt) Si la polaritzabilitat del  $K^+$  és igual a  $9,457 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2\text{s}^2\text{kg}$ , el volum de polaritzabilitat

- A) no es pot calcular perquè els ions no es polaritzen.
- B) és igual a  $0,9457 \text{ \AA}^3$ .
- C) és igual a  $8,5 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$ .
- D) de l'àtom neutre és la mateixa que la de l'ió.

**7** (1 punt) Si la constant rotacional  $B_0$  de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  és igual a  $10,59 \text{ cm}^{-1}$

- A) la separació entre dos nivells rotacionals consecutius per al nivell vibracional fonamental és igual a  $10,59 \text{ cm}^{-1}$ .
- B) la constant rotacional  $B_1$  associada al primer nivell vibracional excitat és major que  $10,59 \text{ cm}^{-1}$ .
- C) la constant rotacional  $B_1$  associada al primer nivell vibracional excitat serà la mateixa per al  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ .
- D) la constant rotacional  $B_1$  associada al primer nivell vibracional excitat és menor que  $10,59 \text{ cm}^{-1}$ .

**8** (1 punt) Una molècula poliatòmica amb moments d'inèrcia  $I_a = I_b = I_c$

- A) presenta un espectre de rotació semblant al d'una molècula diatòmica.
- B) no presenta espectre de rotació.
- C) presenta un espectre de rotació igual al d'una molècula lineal amb  $I_a \neq I_b \neq I_c$ .
- D) no existeixen molècules poliatòmiques amb tres moments d'inèrcia iguals.

**9** (1 punt) Sabent que en el mínim de la corba de potencial de l'estat fonamental de l'ió molècula d'hidrogen, l'energia és igual a  $-0.6026 \text{ Ha}$ ,

- A) no es pot assegurar quina serà l'energia de dissociació  $D_e$  de la molècula.
- B) l'energia de la molècula és igual a  $0.1026 \text{ Ha}$ .
- C) l'energia de dissociació  $D_e$  és igual a  $-0.1026 \text{ Ha}$ .
- D) l'energia de dissociació  $D_e$  és igual a  $0.1026 \text{ Ha}$ .

**10** (1 punt) L'origen de la banda fonamental de l'espectre I.R. de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  es troba

- A) a una freqüència menor que la corresponent a la molècula  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ .
- B) a una freqüència major que la corresponent a la molècula  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ .
- C) a una freqüència igual que la corresponent a la molècula  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ .
- D) a una longitud d'ona més gran que la corresponent a la molècula  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ .

Nom i cognoms: . . . . . Grup:

Encercleu la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

1.- (2 punts) Els termes espectrals que es deriven de la configuració  $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1$  són:

- A)  $^4D, ^4P, ^4S, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P, ^2P, ^2S$
- B)  $^4D, ^4P, ^4S, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$
- C)  $^3D, ^1F, ^1P$
- D)  $^4D, ^2F, ^2P$

2.- (1 punt) Indiqueu la resposta correcta respecte a la molècula  $C_2F_4$  en el seu estat electrònic fonamental

- A) Té 13 modes normals de vibració
- B) No presenta espectre IR
- C) Té 12 modes normals de vibració
- D) Presenta espectre de rotació pura

3.- (1punt) Quina de les següents afirmacions sobre un determinant d'Slater és falsa?

- A) És una funció d'ona antisimètrica respecte al bescanvi de dos electrons qualssevol.
- B) Està format per spinorbitals atòmics o moleculars.
- C) Donada una configuració electrònica (atòmica o molecular) sempre s'obté un sol determinant d'Slater.
- D) En sistemes amb totes les subcapes plenes, és funció pròpia de l'operador  $\hat{S}_z$  amb valor propi  $M_S=0$ .

4.- (1 punt) Una funció d'ona antisimètrica compleix que:

- A) En bescanviar les coordenades de posició de dues partícules idèntiques qualssevol es transforma en una nova funció idèntica a l'anterior però amb el signe canviat.
- B) En bescanviar les coordenades d'spin de dues partícules idèntiques qualssevol es transforma en una nova funció idèntica a l'anterior però amb el signe canviat.
- C) En bescanviar les coordenades de posició i d'spin de dues partícules idèntiques qualssevol es transforma en una nova funció idèntica a l'anterior però amb el signe canviat.
- D) En bescanviar les coordenades de posició i d'spin de dues partícules idèntiques qualssevol la funció no canvia.

5.- (1 punt) Les corbes d'energia potencial,  $U(R)$ , corresponents a l'estat fonamental de les molècules  $H_2$ ,  $D_2$  i  $T_2$

- A) Són paral·leles i l'energia és més gran per a la molècula formada pels isòtops de massa més gran.
- B) Són paral·leles i l'energia és més gran per a la molècula formada pels isòtops de massa més petita.
- C) Es creuen entre si en un punt i només en un.
- D) Coincideixen entre si.

6.- (1 punt) Es fan càlculs de tipus RHF per a la molècula HI en el seu estat fonamental a diferents separacions internuclears. Si designem per  $E_{\text{HF}}$  el valor de la integral variacional de l'hamiltonià electrònic per a una distància  $R$  entre els nuclis, indiqueu quina de les següents afirmacions és certa:

- A) El valor  $E_{\text{HF}}$  més la repulsió entre els nuclis d'H i d'I és una aproximació a l'energia potencial  $U$  de l'estat fonamental a la distància  $R$ .
- B) El valor  $E_{\text{HF}}$  menys la repulsió entre els nuclis d'H i d'I és una aproximació a l'energia potencial  $U$  de l'estat fonamental a la distància  $R$ .
- C) El valor  $E_{\text{HF}}$  és una aproximació a l'energia potencial  $U$  de l'estat fonamental a la distància  $R$ .
- D) La repulsió entre els nuclis d'H i d'I és una aproximació a l'energia potencial  $U$  de l'estat fonamental a la distància  $R$ .

7.- (1 punt) Els valors obtinguts en calcular les freqüències de vibració corresponents als modes normals d'una determinada molècula

- A) són independents del mètode emprat per calcular l'energia electrònica de la molècula
- B) sempre són tots diferents
- C) poden aparèixer repetits depenent de la simetria que tingui la molècula
- D) són sempre nombres reals

8.- (1 punt) L'energia dels termes espectrals d'un àtom

- A) és sempre més gran que l'energia de la configuració de la qual provenen
- B) és sempre menor que l'energia de la configuració de la qual provenen
- C) pot ser major o menor que l'energia de la configuració de la qual provenen
- D) no té cap relació amb l'energia de la configuració de la qual provenen

9.- (1 punt) Indiqueu quants determinants representa la configuració  $1s^2 2s^2 2p^2 3p^3$

- A) 300
- B) 7776
- C) 36
- D) 1

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclou la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Quins són els valors propis (en u.a.) de  $\hat{L}^2$  i  $\hat{S}^2$  de la funció  $|1s(1)\alpha(1) 1s(2)\beta(2)|$  de l'àtom d'He ?

- A) 0, 0
- B) 2, 0
- C) 0, 3/4
- D) 2, 3/4

**2** (1 punt) Quins termes s'originen de la configuració electrònica excitada  $[\text{Ne}] 3s^1 3p^5$  de l'àtom de sofre ?

- A)  $^3S, ^1P$
- B)  $^3S, ^1D$
- C)  $^3S, ^1S$
- D)  $^3P, ^1P$

**3** (1 punt) Indiqueu quina afirmació respecte als nivells vibro-rotacionals d'una determinada molècula diatòmica, amb l'aproximació oscil·lador harmònic-rotor rígid és falsa:

- A) La separació entre nivells vibracionals consecutius és sempre la mateixa.
- B) A una temperatura donada els nivells vibracionals més alts estaran més poblats que els inferiors.
- C) A una temperatura donada alguns dels nivells rotacionals més alts poden estar més poblats que els inferiors.
- D) La constant rotacional té el mateix valor en tots els nivells vibracionals.

**4** (1 punt) Quina de les següents afirmacions sobre el moment dipolar elèctric és falsa?

- A) Una molècula diatòmica heteronuclear sempre té moment dipolar elèctric permanent.
- B) El moment dipolar elèctric d'un sistema de càrregues que en conjunt és neutre és independent de l'origen de càrregues escollit.
- C) El moment dipolar elèctric permanent en una molècula diatòmica heteronuclear depèn de la intensitat del camp elèctric aplicat.
- D) En una molècula diatòmica heteronuclear el moment dipolar elèctric permanent depèn de l'estat electrònic.

**5** (1 punt) Indiqueu quina afirmació és correcta en relació a un espectre IR d'una molècula diatòmica:

- A) La branca R surt a nombre d'ones més petit que la branca P.
- B) La separació dels pics  $R(0), R(1), R(2), \dots$  és constant.
- C) Entre les branques R i P apareix sempre una senyal corresponent a l'origen de la banda.
- D) La banda fonamental sempre és més intensa que el primer sobretò.

**6** (1 punt) Un càlcul Hartree-Fock amb base mínima per a la molècula  $\text{H}_2\text{O}$  amb un angle de 90 graus i una distància O-H de  $1\text{Å}$  dona una energia electrònica igual a  $-83.80219\text{ Ha}$ . Indiqueu quin serà el valor de l'energia  $U$  en aquesta configuració nuclear:

- A)  $-51.09508\text{ Ha}$
- B)  $-66.49433\text{ Ha}$
- C)  $-67.09508\text{ Ha}$
- D)  $-74.96117\text{ Ha}$

**7** (1 punt) Un àtom té un nivell fonamental dues vegades degenerat i un nivell electrònic excitat tres vegades degenerat a  $1500\text{ cm}^{-1}$  i els altres molt més amunt. La funció de partició electrònica a  $1000\text{K}$  serà:

- A) 1,1155
- B) 2,3466
- C) 0,3466
- D) 27,9661

**8** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions relatives a l'expressió  $Z = \frac{z^N}{N!}$  que apareix en

Termodinàmica Estadística per a un gas ideal és certa:

- A)  $Z$  representa la funció de partició molecular.
- B)  $z$  representa la funció de partició canònica.
- C)  $N$  representa el nombre de mols del gas.
- D)  $N$  representa el nombre de molècules del gas.

**9** (1 punt) En el mètode Restricted Hartree-Fock (indiqueu l'afirmació correcta):

- A) Els orbitals virtuals no es fan servir per a construir el determinant d'Slater.
- B) Cada spinorbital és suma d'un orbital i una funció d'spin.
- C) L'energia electrònica és la suma de les energies orbitals dels orbitals ocupats multiplicades per 2.
- D) No es té en compte les repulsions entre els electrons.

**10** (1 punt) Les corbes d'energia potencial  $U(R)$  corresponents a les molècules  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$  i  $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$  (indiqueu l'afirmació correcta):

- A) Són diferents per a tots els valors de  $R$ .
- B) Són diferents per a tots els valors de  $R$  excepte  $R_e$ .
- C) Tenen el mateix valor de  $R_e$  però donen valors diferents de  $D_e$ .
- D) Tenen el mateix valor de  $R_e$  i donen el mateix valor de  $D_e$ .

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encercleu la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Indiqueu quina de les següents configuracions electròniques donarà un major nombre de termes espectrals:

- A)  $1s^2 2s^2 2p^5$
- B)  $2p^3$
- C)  $3d^{10}$
- D)  $2s^1 3d^1$

**2** (1 punt) Digueu quin és l'ordre correcte d'aplicació de les diferents aproximacions necessàries per a l'obtenció de l'energia i la funció d'ona nuclear per a una molècula diatòmica

- A) Born-Oppenheimer; Oscil·lador harmònic-rotor rígid; Hartree-Fock
- B) Born-Oppenheimer; Hartree-Fock; Oscil·lador harmònic-rotor rígid
- C) Hartree-Fock; Born-Oppenheimer; Oscil·lador harmònic-rotor rígid
- D) Oscil·lador harmònic-rotor rígid; Born-Oppenheimer; Hartree-Fock

**3** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions és certa:

- A) L'energia de dissociació  $D_0$  d'una molècula no depèn de les masses dels seus nuclis.
- B) L'energia de dissociació  $D_e$  d'una molècula depèn de les masses dels seus nuclis.
- C)  $D_0 > D_e$
- D)  $D_e > D_0$

**4** (1 punt) Tenim una molècula diatòmica heteronuclear i substituïm un dels àtoms per un dels seus isòtops. Les línies de l'espectre de rotació

- A) apareixeran a freqüències més grans si hi posem un isòtop amb menor massa.
- B) apareixeran a freqüències més grans si hi posem un isòtop amb massa més gran.
- C) apareixeran a freqüències majors o menors si hi posem un isòtop més lleuger depenent de si l'espectre és d'emissió o d'absorció.
- D) apareixeran a freqüències iguals perquè els espectres de dues espècies isotòpiques diferents d'un mateix compost són idèntics.

**5** (1 punt) Quants determinats d'Slater es poden construir a partir de la configuració electrònica  $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$ ?

- A) 10
- B) 24
- C) 12
- D) 20

6 (1 punt) L'operador de Fock és un operador

- A) moment angular
- B) bielectrònic
- C) multielectrònic
- D) monolectrònic

7 (1 punt) El mètode Restricted-Hartree-Fock utilitza com a funció de prova

- A) la funció exacta.
- B) un producte d'orbitals atòmics.
- C) un sol determinant d'Slater.
- D) una combinació lineal de determinants d'Slater.

8 (1 punt) La freqüència aproximada a la que apareixerà la transició  $J=4 \leftarrow J=3$  de l'espectre rotacional pur de la molècula  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  amb una distància d'equilibri igual a  $1,15 \text{ \AA}$  és

- A)  $5,12 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$
- B)  $5,12 \cdot 10^{-37} \text{ s}^{-1}$
- C)  $13,66 \text{ cm}^{-1}$
- D) no es pot determinar

9 (1 punt) Les molècules  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2^+$  en el seus respectius estats fonamentals i a la mateixa geometria

- A) tenen la mateixa  $V_{\text{N-N}}$  i diferent  $E_{\text{el}}$ .
- B) tenen la mateixa  $E_{\text{el}}$  i la mateixa  $U$ .
- C) tenen la mateixa  $U$  i diferent  $V_{\text{N-N}}$ .
- D) tenen la mateixa  $E_{\text{el}}$  i diferent  $U$ .

10 (1 punt) Després de realitzar un càlcul RHF-CLOA amb base mínima per a la molècula d'aigua amb una geometria determinada, fem un càlcul de tipus CI per al mateix sistema amb una funció que inclou 24 determinants de Slater. Indiqueu de quantes coordenades electròniques depèn la funció CI:

- A) 24
- B) 30
- C) 40
- D) 720
- E) 960



**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:** . . . . .

*Hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió.*

Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió (les qüestions en blanc no descompten). La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet.

Les respostes a cada qüestió han de traslladar-se a l'encasellat següent (*Respostes de l'alumne*):

Qüestions:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

*Respostes de l'alumne:*

Línia reservada per al professor:

**1.** (1 punt) El nombre de variables independents de què depèn la superfície d'energia potencial d'una molècula de CO<sub>2</sub> és

- A) 2
- B) 3
- C) 4
- D) 9
- E) 88

**2.** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, relatives a les regles de selecció per a transicions produïdes per la radiació, és falsa.

- A) Determinen quines transicions es produiran amb major probabilitat en les col·lisions intermoleculars.
- B) Són condicions necessàries perquè les transicions radiatives entre els diferents estats d'un sistema es produeixin amb una probabilitat apreciable.
- C) Es determinen a partir de integrals en les que intervenen els dos estats implicats en la transició.
- D) Les regles para transicions per dipol elèctric poden diferir de les que s'apliquen en transicions per quadrupol elèctric.

**3.** (1 punt) Si la freqüència de vibració d'equilibri de la molècula <sup>16</sup>O<sub>2</sub> (expresada com a nombre d'ones) és de 1580 cm<sup>-1</sup>, quina serà la freqüència de vibració d'equilibri de la molècula <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O?

- A) la molècula <sup>16</sup>O<sub>2</sub> no és activa a l'infraroig i, per tant, no té freqüència de vibració d'equilibri.
- B) serà la mateixa, perquè la freqüència de vibració d'equilibri no es veu afectada per les substitucions isotòpiques.
- C) 1535 cm<sup>-1</sup>
- D) 1626 cm<sup>-1</sup>

**4.** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, relatives a l'estat de mínima energia total (*E*) d'una molècula diatòmica estable, és certa.

- A) Les energies rotacional, vibracional i electrònica són nul·les.
- B) Les energies rotacional i electrònica són nul·les.
- C) L'energia rotacional és nul·la i la vibracional és positiva.
- D) L'energia vibracional és nul·la i l'electrònica és negativa.

5. (1 punt) En un estat de transició

- A) tots els modes normals tenen freqüències reals.
- B) tots els modes normals tenen freqüències imaginàries.
- C) un mode normal, i nomès un, té freqüència imaginària.
- D) almenys un mode normal té freqüència imaginària.
- E) no es pot efectuar una anàlisi de modes normals.

6. (1 punt) Siguin  $\vec{j}_1$ ,  $\vec{j}_2$  i  $\vec{j}_3$  tres moments angulars i siguin  $j_1=1$ ,  $j_2=2$ ,  $j_3=1$  els nombres quàntics associats als operadors  $\hat{j}_1^2$ ,  $\hat{j}_2^2$  i  $\hat{j}_3^2$ . Els nombres quàntics  $J$  resultants de la suma d'aquells moments angulars ( $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2 + \vec{j}_3$ ) són:

- A) 4
- B) 3, 2, 1
- C) 4, 3, 2, 1, 0
- D) 4, 3, 3, 2, 2, 2, 1, 1, 0

7. (1 punt) Al mètode de Hartree-Fock s'utilitza, com a funció de prova variacional (indiqueu la correcta),

- A) un orbital de Slater.
- B) una combinació lineal d'orbitals de Slater.
- C) una combinació lineal d'spinorbitals de Slater.
- D) un determinant de Slater.
- E) una combinació lineal de determinants de Slater.

8. (1 punt) Indiqueu la configuració electrònica que correspon al determinant de Slater que té per diagonal principal

$$| \phi_{1s}(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) \phi_{2s}(\vec{r}_3)\alpha(\omega_3) \phi_{2s}(\vec{r}_4)\beta(\omega_4) \phi_{2p_x}(\vec{r}_5)\alpha(\omega_5) |$$

- A)  $1s^1\alpha \ 1s^1\beta \ 2s^1\alpha \ 2s^1\beta \ 2p_x^1\alpha$
- B)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p_x^1\alpha$
- C)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p_x^1$
- D)  $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^1$

9. (1 punt) La resolució de l'equació de Hartree-Fock ( $\hat{f}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ ) d'un sistema polieletrònic s'ha de fer de manera iterativa perquè (indiqueu l'afirmació certa):

- A) L'expressió de l'operador de Fock depèn de les seves funcions pròpies.
- B) Els valors propis no es coneixen d'entrada perquè són imaginaris.
- C) Las funcions pròpies s'han d'expressar com a combinacions lineals d'unes funcions de base.
- D) El terme de l'operador que representa la repulsió efectiva amb la resta d'electrons depèn dels orbitals virtuals.

10. (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents relatives al mètode semiempíric utilitzat a pràctiques és falsa.

- A) La funció d'ona que s'obté no descriu els electrons interns del sistema.
- B) Necessita la geometria experimental de la molècula com a dada per efectuar el càlcul.
- C) Negligeix algunes de les integrals que s'han de calcular en el corresponent mètode *ab initio* i aproxima d'altres fent servir informació experimental.
- D) Per a un mateix sistema, fa servir menys funcions de base que els corresponents mètodes *ab initio*.



**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclou la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Els termes espectrals que es deriven de la configuració electrònica  $1s^2 2s^2 3p^1 4p^1$  són

- A)  $^3D, ^1D$
- B)  $^3D, ^3P, ^3S$
- C)  $^1D, ^1S, ^3D, ^3S$
- D)  $^1D, ^1P, ^1S, ^3D, ^3P, ^3S$

**2** (1 punt) Per determinar el valor numèric de l'energia d'interacció spin-òrbita d'un nivell d'un àtom polieletrònic només cal conèixer

- A) l'energia de la configuració de la que prové el nivell
- B) l'energia del terme espectral del que prové el nivell i la de la configuració electrònica corresponent
- C) l'energia del nivell i la del terme espectral del que prové
- D) l'energia del nivell i la de la configuració electrònica de la que prové

**3** (1 punt) Per a una molècula diatòmica donada, indiqueu quin dels següents grups de magnituds és independent dels isòtops que es considerin

- A) constant de força d'enllaç ( $k_e$ ) i distància internuclear d'equilibri ( $R_e$ )
- B) energies de dissociació  $D_e$  i  $D_0$
- C) freqüència de vibració ( $\nu_e$ ) i distància internuclear d'equilibri ( $R_e$ )
- D) constant de força d'enllaç ( $k_e$ ) i freqüència de vibració ( $\nu_e$ )

**4** (1 punt) Siguin dues molècules diatòmiques diferents amb masses reduïdes i constants rotacionals respectivament iguals a  $\mu_1, B_{e,1}$  i a  $\mu_2, B_{e,2}$ . Si s'acompleix que  $B_{e,1} = 2 B_{e,2}$ , es pot assegurar que

- A)  $\mu_1 = 2\mu_2$
- B)  $2\mu_1 = \mu_2$
- C)  $(2\mu_1)^{1/2} = (\mu_2)^{1/2}$
- D) es necessiten més dades per poder establir la relació entre  $\mu_1$  i  $\mu_2$

**5** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions relatives a l'espectre de rotació pura de la molècula d' $O_2$ , és certa:

- A) S'observa a la zona del visible de l'espectre electromagnètic
- B) S'observa a la zona IR de l'espectre electromagnètic
- C) S'observa a la zona de micro-ones de l'espectre electromagnètic
- D) No s'observa

**6** (1 punt) En un àtom amb 3 electrons el nombre total de variables i el nombre de variables d'espai d'un determinant d'Slater són respectivament iguals a

- A) 12 i 9
- B) 10 i 9
- C) 4 i 3
- D) 3 i 1

**7** (1 punt) Quin dels següents valors de la constant rotacional d'equilibri  $B_e$  d'una molècula AB amb una massa reduïda igual a 0.9722 uma és l'únic valor raonable ?

- A)  $3,93 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$
- B)  $3,93 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$
- C)  $3,93 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
- D)  $3,93 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

**8** (1 punt) A 325 K la relació entre la població del primer nivell vibracional excitat i la del fonamental d'una molècula diatòmica amb una freqüència vibracional de  $2150 \text{ cm}^{-1}$  és

- A) més gran del 10 %
- B) entre l'1 % i el 10 %
- C) entre el 0,01 % i l'1 %
- D) entre el 0,001 % i el 0,01 %

**9** (1 punt) Indiqueu la resposta correcta:

- A) El mètode de Hartree-Fock s'aplica a l'estudi de sistemes monoelectrònics
- B) El mètode Hartree-Fock és un mètode variacional
- C) El mètode Hartree-Fock és un mètode pertorbacional
- D) L'energia Hartree-Fock s'obté aplicant interacció de configuracions

**10** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions referides a l'aproximació de Born-Oppenheimer és correcta:

- A) No considera els termes d'energia cinètica dels nuclis
- B) Es basa en que el hamiltonià total és separable
- C) Permet calcular l'energia electrònica per a geometries fixes del sistema
- D) Només es pot aplicar a l'estat electrònic fonamental

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclau la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Per a la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  la freqüència vibracional d'equilibri,  $\nu_e$ , i la constant rotacional d'equilibri,  $B_e$ , valen respectivament  $2885,74\text{ cm}^{-1}$  i  $317,17\text{ GHz}$ . Per a la molècula  $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$  els valors d'aquestes magnituds seran

- A)  $2068,67\text{ cm}^{-1}$  i  $162,99\text{ GHz}$
- B)  $2065,65\text{ cm}^{-1}$  i  $317,17\text{ GHz}$
- C)  $2065,65\text{ cm}^{-1}$  i  $162,51\text{ GHz}$
- D)  $2883,57\text{ cm}^{-1}$  i  $316,69\text{ GHz}$

**2** (1 punt) La funció d'ona que descriu un àtom d'He en un determinat estat excitat es pot escriure com a producte d'una funció d'espai per una altra d'spin. Si les funcions d'espai possibles són  $\varphi_1 = (1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1))$  i  $\varphi_2 = (1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1))$ , i les d'spin són  $\chi_1 = \alpha(1)\alpha(2)$ ,  $\chi_2 = \beta(1)\beta(2)$ ,  $\chi_3 = (\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1))$  i  $\chi_4 = (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$ , quina de les següents combinacions serveix per descriure l'estat d'aquest àtom?

- A)  $\varphi_1\chi_1$
- B)  $\varphi_1\chi_3$
- C)  $\varphi_2\chi_4$
- D)  $\varphi_2\chi_3$

**3** (1 punt) Per a una molècula no lineal amb  $N$  nuclis, digueu quina de les següents afirmacions relatives a la superfície d'energia potencial corresponent a un determinat estat electrònic és falsa:

- A) L'estat de transició és un màxim en el camí de reacció.
- B) No poden existir punts en la superfície de potencial on tots els valors propis del hessià siguin positius.
- C) La superfície d'energia potencial depèn de  $3N-6$  coordenades internes.
- D) Els valors d'energia de la superfície de potencial inclouen tant l'energia electrònica com la nuclear.

**4** (1 punt) Quants termes espectrals s'obtenen de la configuració excitada  $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1 3p^1$  del  $\text{Mg}^+$  i quants d'ells són doblats?

- A) 3 i 0
- B) 6 i 3
- C) 9 i 6
- D) 12 i 9

**5** (1 punt) L'energia de repulsió nuclear d'una cadena lineal de tres àtoms de carboni situats cadascun d'ells a  $1,5\text{ \AA}$  de l'anterior, val

- A)  $25,40050$  hartree
- B)  $31,75062$  hartree
- C)  $48,00000$  hartree
- D)  $60,00000$  hartree

6 (1 punt) En el mètode Hartree-Fock per a molècules, un orbital molecular dels que s'obtenen

- A) depèn de més variables que un orbital atòmic.
- B) és una funció pròpia del hamiltonià electrònic.
- C) és una funció pròpia de l'operador de Fock.
- D) té sempre una energia orbital negativa.

7 (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és falsa per a l'estat electrònic fonamental d'una molècula diatòmica:

- A) L'estat vibracional més poblat és sempre el fonamental.
- B) El nivell vibracional més poblat és sempre el fonamental.
- C) L'estat rotacional més poblat és sempre el fonamental.
- D) El nivell rotacional més poblat és sempre el fonamental.

8 (1 punt) El moment dipolar elèctric d'un sistema format per dues partícules de càrrega  $+q$ , una situada sobre la part positiva de l'eix de les  $X$  a una distància  $a$  de l'origen de coordenades i l'altre en la mateixa posició sobre l'eix de les  $Y$ , i una tercera partícula amb càrrega  $-2q$  situada en l'origen de coordenades és un vector de mòdul

- A) 0
- B)  $\sqrt{2}qa$
- C)  $2qa$
- D) que depèn de l'origen de coordenades escollit.

9 (1 punt) Per a un oscil·lador harmònic isòtrop tridimensional, a una temperatura tal que es compleix que  $k_B T \approx h\nu$ , la població del segon nivell excitat relativa a la del primer nivell excitat serà:

- A) 0,184
- B) 0,368
- C) 0,736
- D) 5,437

10 (1 punt) On cal esperar que surti la transició  $v'=2 \leftarrow v''=0$  i  $J'=3 \leftarrow J''=2$  per a la molècula  $^1\text{H}^{19}\text{F}$  sabent que  $\bar{\nu}_e = 4138,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_e x_e = 90,0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{B}_e = 20,956 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\alpha}_e = 0,796 \text{ cm}^{-1}$  i  $\bar{D}_e = 0,0022 \text{ cm}^{-1}$ ?

- A)  $7841,41 \text{ cm}^{-1}$
- B)  $7810,01 \text{ cm}^{-1}$
- C)  $4072,26 \text{ cm}^{-1}$
- D)  $4036,09 \text{ cm}^{-1}$

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encercleu la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Si en aplicar l'aproximació CLFB ( Combinació Lineal de Funcions de Base) dins el mètode Restricted-Hartree-Fock usem  $m$  funcions de base per descriure una molècula d' $n$  electrons, és incorrecte que:

- A)  $m > n$
- B)  $m = n$
- C)  $m > n/2$
- D)  $m < n/2$

**2** (1 punt) La degeneració del terme espectral de menor energia, segons les regles de Hund, de la configuració electrònica  $[\text{Ne}]3s^1 3p^1 3d^1$  és:

- A) 1
- B) 9
- C) 20
- D) 28

**3** (1 punt) En el mètode Restricted-Hartree-Fock amb CLOA aplicat a una molècula,

- A) un orbital molecular ocupat només es pot obtenir com a combinació lineal d'orbitals atòmics ocupats.
- B) l'energia Hartree-Fock no és suma de les energies orbitals dels orbitals moleculars ocupats.
- C) cada spinorbital està ocupat per dos electrons.
- D) el nombre d'orbitals moleculars ocupats ha de ser més gran que el nombre d'orbitals atòmics.

**4** (1 punt) De quantes variables d'espai depenen un orbital d'Slater i un determinant d'Slater respectivament per a una molècula que té 10 electrons?

- A) 3 i 10
- B) 3 i 30
- C) 4 i 30
- D) 4 i 40

**5** (1 punt) El nombre de variables de les que depèn la hipersuperfície d'energia potencial de l'estat fonamental de la molècula d'acetilè ( $H - C \equiv C - H$ ) és de

- A) 3
- B) 5
- C) 6
- D) 7

6 (1 punt) L'energia de repulsió nucli-nucli ( $V_{NN}$ ) per a la molècula de cianur d'hidrogen en una configuració nuclear lineal en la que la distància H-C és de 2 bohrs i la distància C-N és de 3 bohrs, és aproximadament (en u.a.):

- A) 4,4
- B) 15,4
- C) 17,0
- D) 18,4

7 (1 punt) Indiqueu quines de les següents magnituds, energia de dissociació,  $D_e$ , distància internuclear d'equilibri,  $R_e$ , freqüència vibracional d'equilibri,  $\nu_e$ , i constant de força,  $k_e$ , no varien per substitució isotòpica

- A)  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\nu_e$ ,  $k_e$
- B)  $R_e$ ,  $k_e$ ,  $\nu_e$
- C)  $D_e$ ,  $\nu_e$ ,  $k_e$
- D)  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $k_e$

8 (1 punt) En un espectre IR d'absorció d'una molècula diatòmica heteronuclear amb una freqüència vibracional d'equilibri igual a  $1250 \text{ cm}^{-1}$  i una constant d'anharmonicitat,  $x_e$ , igual a 0.025 l'origen de la banda del primer sobretó apareix a

- A)  $2312,5 \text{ cm}^{-1}$
- B)  $2500,0 \text{ cm}^{-1}$
- C)  $1187,5 \text{ cm}^{-1}$
- D)  $1125,0 \text{ cm}^{-1}$

9 (1 punt) Sabent que les constant rotacionals associades al nivell vibracional fonamental,  $\bar{B}_0$ , i segon excitat,  $\bar{B}_2$ , d'una molècula diatòmica són respectivament iguals a  $10,25 \text{ cm}^{-1}$  i  $9,75 \text{ cm}^{-1}$ , indiqueu el valor de la constant rotacional d'equilibri

- A)  $10,500 \text{ cm}^{-1}$
- B)  $10,375 \text{ cm}^{-1}$
- C)  $10,000 \text{ cm}^{-1}$
- D)  $10,750 \text{ cm}^{-1}$

10 (1 punt) Indiqueu de quina configuració electrònica s'han pogut derivar els termes  $^2S$ ,  $^2P$ ,  $^2D$ ,  $^2S$ ,  $^2P$ ,  $^2D$ ,  $^4S$ ,  $^4P$ ,  $^4D$

- A)  $1s^2 2s^1 2p^1 3p^1$
- B)  $1s^2 2s^2 2p^6$
- C)  $1s^2 2s^1 3d^1 4d^1$
- D)  $1s^2 2s^2 2p^5$



Nom i cognoms: . . . . . Grup:

Encerclieu la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

1 (1 punt) Per a la configuració  $[\text{Ar}]4s^25d^5$  el terme espectral amb major multiplicitat de spin serà un

- A) sextuplet
- B) quadruplet
- C) triplet
- D) singlet

2 (1 punt) Digueu quina de les següents funcions no és adequada per a descriure l'estat d'un sistema de dos electrons

- A)  $\psi(1,2) = N[\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$
- B)  $\psi(1,2) = N[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$
- C)  $\psi(1,2) = N[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)][\alpha(1)\alpha(2) + \alpha(2)\alpha(1)]$
- D)  $\psi(1,2) = N[\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$

3 (1 punt) Un orbital enllaçant entre dos àtoms és aquell que

- A) no té cap superfície nodal entre aquests àtoms.
- B) té una superfície nodal entre aquests àtoms.
- C) és positiu en tot l'espai.
- D) és negatiu en tot l'espai.

4 (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents relatives a un spin-orbital és falsa:

- A) És una funció que pot descriure l'estat de l'electró d'un àtom monoelectrònic.
- B) Pot ser funció pròpia de l'operador de Fock d'un àtom polielectrònic.
- C) És un dels elements que constitueixen els determinants d'Slater d'una molècula.
- D) És una funció antisimètrica respecte el bescanvi de les coordenades de dos electrons.

5 (1 punt) Per a quin dels següents termes espectrals l'energia d'interacció spin-òrbita no és zero:

- A)  $^3S$
- B)  $^1D$
- C)  $^3P$
- D)  $^1S$

**6** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents relatives al mètode d'interacció de configuracions és falsa:

- A) És un procediment variacional.
- B) No té en compte l'energia de correlació.
- C) Generalment augmenta la qualitat del resultat en incrementar el nombre de determinants combinats.
- D) Permet obtenir l'aproximació a diversos valors propis del hamiltonià electrònic.

**7** (1 punt) Si tenim en compte que les freqüències de vibració dels 3 modes normals de vibració de la molècula d'aigua són:  $\nu_{1,e} = 1590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{2,e} = 3650 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{3,e} = 3760 \text{ cm}^{-1}$ . L'energia del primer estat excitat de vibració expressada en  $\text{cm}^{-1}$  serà:

- A)  $6090 \text{ cm}^{-1}$
- B)  $1590 \text{ cm}^{-1}$
- C)  $4500 \text{ cm}^{-1}$
- D)  $795 \text{ cm}^{-1}$

**8** (1 punt) Quins termes espectrals s'obtenen a partir de la configuració  $3s^1 3p^1 3d^1$ ?

- A)  $^4F$ ,  $^4D$ ,  $^4P$ ,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2P$
- B)  $^4F$ ,  $^4D$ ,  $^4P$ ,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2P$ ,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2P$
- C)  $^4F$ ,  $^4D$ ,  $^4P$ ,  $^4F$ ,  $^4D$ ,  $^4P$ ,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2P$
- D)  $^4D$ ,  $^4P$ ,  $^4S$ ,  $^2D$ ,  $^2P$ ,  $^2S$ ,  $^2D$ ,  $^2P$ ,  $^2S$

**9** (1 punt) Digueu quina de les següents afirmacions respecte a la vibració-rotació de una molècula diatòmica és falsa:

- A) Els nivells vibracionals alts estan més aprop entre ells que els més baixos.
- B) L'energia més baixa dels nivells de rotació-vibració no pot ser zero.
- C) Els isòtops més pesants donen lloc a molècules amb energia vibracional major que els lleugers per a un mateix nombre quàntic  $v$ .
- D) Un increment del nombre quàntic  $v$  comporta una constant rotacional més baixa.

**10** (1 punt) De quantes variables depèn un orbital molecular d'una molècula amb 16 electrons si s'ha obtingut mitjançant el mètode Hartree-Fock?

- A) 64
- B) 48
- C) 16
- D) 3

Nom i cognoms: . . . . . Grup: . . . . .

Hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió.

Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió (les qüestions en blanc no descompten).

La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet.

Les respostes a cada qüestió han de traslladar-se a l'encasellat següent (en majúscules):

Qüestions:	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Respostes de l'alumne:										
Línia reservada per al professor:										

1. (1 punt) Indiqueu quine de les funcions d'ona següents descriuria correctament l'estat fonamental d'un àtom d'heli si no hi hagués repulsió entre els seus electrons ( $\phi_{1s}$  és l'orbital hidrogenoide 1s amb  $Z=2$ ).

- A)  $\phi_{1s}(\vec{r}_1) \alpha(\omega_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) \beta(\omega_2)$
- B)  $\phi_{1s}(\vec{r}_1) \alpha(\omega_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) \beta(\omega_2) + \phi_{1s}(\vec{r}_2) \alpha(\omega_2) \phi_{1s}(\vec{r}_1) \beta(\omega_1)$
- C)  $\phi_{1s}(\vec{r}_1) \alpha(\omega_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) \beta(\omega_2) - \phi_{1s}(\vec{r}_2) \alpha(\omega_2) \phi_{1s}(\vec{r}_1) \beta(\omega_1)$
- D)  $\phi_{1s}(\vec{r}_1) \alpha(\omega_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) \beta(\omega_2) - \phi_{1s}(\vec{r}_2) \beta(\omega_2) \phi_{1s}(\vec{r}_1) \alpha(\omega_1)$

2. (1 punt) Un càlcul Hartree-Fock-Roothaan de la molècula H<sub>2</sub>O amb base mínima per a una geometria fixa ha produït una energia electrònica de -83,872425 hartree i una energia de repulsió internuclear de 8,906524 hartree. Si féssim un càlcul anàleg per al catió H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> a la mateixa geometria obtindríem:

- A) les mateixes energies electrònica i de repulsió internuclear.
- B) la mateixa energia electrònica i diferent repulsió internuclear.
- C) una energia electrònica diferent i la mateixa energia de repulsió internuclear.
- D) unes energies electrònica i de repulsió internuclear diferents.

3. (1 punt) Un electró es troba en l'estat fonamental d'una caixa de potencial unidimensional d'amplada 1nm. Quina serà la freqüència de la radiació monocromàtica amb que l'hauem d'irradiar perquè pugui passar al primer estat excitat?

- A)  $90,92 \times 10^{12}$  Hz
- B)  $272,77 \times 10^{12}$  Hz
- C)  $363,69 \times 10^{12}$  Hz
- D)  $454,62 \times 10^{12}$  Hz

4. (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, referents al mètode de Hartree-Fock, és falsa:

- A) Proporciona l'energia associada al moviment dels electrons i dels nuclis d'una molècula en l'estat fonamental.
- B) Es basa en el teorema variacional per aproximar la solució d'energia més baixa de l'equació de Schrödinger electrònica.
- C) Utilitza un determinant de Slater com a funció d'ona aproximada per descriure l'estat electrònic fonamental.
- D) Implica el càlcul de funcions pròpies d'un operador la definició del qual depèn d'aquelles funcions.

**5.** (1 punt) L'energia electrònica d'una molècula diatòmica tendeix, quan la distància internuclear tendeix a zero, (indiqueu l'afirmació correcta)

- A) sempre a infinit.
- B) a un valor finit o infinit, depenent dels àtoms que constinueixen la molècula.
- C) a la suma de les energies electròniques dels àtoms aïllats que constitueixen la molècula.
- D) a l'energia electrònica d'un àtom de càrrega nuclear igual a la suma de les càrregues dels nuclis de la molècula.

**6.** (1 punt) La geometria d'equilibri d'una molècula és (indiqueu l'afirmació correcta)

- A) la geometria que presenta la molècula quan s'ha assolit l'equilibri tèrmic.
- B) la geometria que correspon a un mínim de la repulsió internuclear.
- C) la geometria que correspon a un mínim de la superfície d'energia potencial de l'estat electrònic considerat.
- D) Les molècules no tenen geometria d'equilibri perquè el moviment vibracional no permet que els àtoms s'aturin.

**7.** (1 punt) Perquè una transició entre dos estats  $\Phi_i$  i  $\Phi_s$  d'un àtom estigui permesa per dipol elèctric cal que (indiqueu l'afirmació correcta)

- A) el moment dipolar elèctric de l'àtom sigui diferent de zero en els estats implicats en la transició.
- B) alguna de les integrals  $\langle \Phi_s | \widehat{d}_x | \Phi_i \rangle$ ,  $\langle \Phi_s | \widehat{d}_y | \Phi_i \rangle$  o  $\langle \Phi_s | \widehat{d}_z | \Phi_i \rangle$  sigui diferent de zero.
- C) el nombre d'àtoms en l'estat d'energia més baixa sigui més gran que el de l'estat superior.
- D) els estats implicats en la transició siguin no estacionaris.

**8.** (1 punt) Els termes espectrals que corresponen a la configuració  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1 4p^1$  del Cu són:

- A)  $^9D$ ,  $^1S$ ,  $^1P$
- B)  $^{10}D$ ,  $^2S$ ,  $^2P$
- C)  $^2D$ ,  $^2S$ ,  $^2P$
- D)  $^4F$ ,  $^4D$ ,  $^4P$ ,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2P$
- E)  $^4F$ ,  $^4D$ ,  $^4P$ ,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2P$ ,  $^2F$ ,  $^2D$ ,  $^2P$

**9.** (1 punt) En un mode normal de vibració (indiqueu l'afirmació correcta)

- A) només pot variar una distància internuclear, un angle d'enllaç o un angle díedre, segons el tipus de mode.
- B) es poden moure tots els àtoms de la molècula.
- C) cada nucli oscil·la amb una freqüència característica de l'àtom.
- D) tots els nuclis se separen una mateixa distància respecte de les seves posicions d'equilibri.

**10.** (1 punt) El hamiltonià electrònic d'una molècula (indiqueu l'afirmació correcta)

- A) inclou tots els termes del hamiltonià total que depenen de coordenades electròniques.
- B) inclou tots els termes del hamiltonià total que no depenen de coordenades nuclears.
- C) inclou tots els termes del hamiltonià total excepte el de repulsió internuclear.
- D) inclou tots els termes del hamiltonià total excepte l'energia potencial efectiva per al moviment dels nuclis ( $U$ ).



**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encercleu la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) La configuració electrònica  $[\text{Ne}]3p^13d^1$  dona lloc als següents termes espectrals:

- A)  $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$
- B)  $^3F, ^3D, ^3D$
- C)  $^1F, ^1D, ^1P$
- D)  $^1F, ^3F, ^1D, ^3D, ^1P, ^3P$

**2** (1 punt) Un determinant d'Slater per a la molècula  $\text{C}_2\text{H}_4$

- A) té tantes files i tantes columnes com orbitales moleculars ocupats.
- B) té tantes files i tantes columnes com orbitales moleculars ocupats més virtuals.
- C) té tantes files i tantes columnes com electrons té la molècula.
- D) té tantes files com electrons i tantes columnes com orbitales moleculars ocupats.

**3** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions relatives a una reacció és falsa:

- A) En l'estat de transició la derivada d' $U$  respecte a la coordenada de reacció no és nul·la.
- B) L'estat de transició separa la part de la superfície d'energia potencial de reactius de la de productes.
- C) La velocitat de la reacció depèn de l'energia potencial en l'estat de transició.
- D) L'estat de transició és un màxim respecte a la coordenada de reacció.

**4** (1 punt) Digueu quina de les següents afirmacions és falsa:

- A) En el mètode Hartree-Fock s'obté sempre una energia més gran o igual a la seva energia límit.
- B) En el mètode d'interacció de configuracions es poden aprofitar els orbitals obtinguts amb el mètode Hartree-Fock.
- C) En el mètode d'interacció de configuracions es pot obtenir una energia més baixa que l'exacta.
- D) L'energia de correl·lació en una molècula diatòmica a una distància allunyada de la d'equilibri és sempre no nul·la.

**5** (1 punt) Un determinat sistema només pot estar en dos nivells: el fonamental amb degeneració 1 i un nivell excitat d'energia  $300k_B$ , en Joules, per sobre del fonamental amb degeneració 10. A partir de quina temperatura pot haver-hi una inversió de la població dels nivells?

- A) És impossible que s'inverteixi la població.
- B)  $T > 130,29\text{K}$ .
- C)  $T > 273,15\text{K}$ .
- D)  $T > -130,29\text{K}$ .



6 (1 punt) Quina de les següents afirmacions referida als operadors d'un àtom polielectrònic, és falsa:

- A) Els valors propis, en u.a., d'  $\hat{L}^2$  són enters per a qualsevol àtom.
- B) El valors propis, en u.a., d'  $\hat{L}_z$  són enters per a qualsevol àtom.
- C) Els valors propis, en u.a., d'  $\hat{S}^2$  són enters o semisenars per a qualsevol àtom.
- D) Els valors propis, en u.a., d'  $\hat{S}_z$  són enters per àtoms amb un nombre parell d'electrons.

7 (1 punt) En l'aproximació Born-Oppenheimer

- A) L'hamiltonià total és separable.
- B) L'hamiltonià electrònic inclou un sumatori sobre tots els nuclis.
- C) L'hamiltonià electrònic només té un valor propi (el de l'estat fonamental).
- D) Els valors propis de l'hamiltonià nuclear corresponen a l'energia nuclear.

8 (1 punt) Un dels estats electrònics excitats de la molècula HCN té un mínim on l'angle entre els tres àtoms és de  $125^\circ$ . Quants modes normals de vibració té la molècula en aquests estat?

- A) 2
- B) 3
- C) 4
- D) Cap

9 (1 punt) Si un sistema té 2 nivells d'energia, un amb energia  $E_0$ , que és no degenerat i l'altre d'energia  $E_1$  doblement degenerat, perquè hi hagi una transició d' $E_0$  a  $E_1$  és necessari que:

- A) Alguna de les integrals de moment dipolar de la funció pròpia de energia  $E_0$  i alguna de les funcions pròpies de energia  $E_1$  sigui diferent de 0.
- B) La radiació incident tingui una freqüència més gran o igual que  $(E_1 - E_0)/h$  si  $E_0 > E_1$ .
- C) La radiació incident tingui una freqüència tal que multiplicada per  $h$  doni al menys  $E_1 - E_0$  si  $E_1 > E_0$ .
- D) Totes les integrals de moment dipolar de la funció pròpia de energia  $E_0$  i les funcions pròpies de energia  $E_1$  siguin diferents de 0.

10 (1 punt) De quantes variables depenen respectivament un orbital, un spinorbital i un determinant d'Slater per a un sistema amb 6 electrons ?

- A) 3, 4, 6
- B) 4, 3, 6
- C) 3, 4, 24
- D) 6, 8, 18

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclau la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió).

**1** (1 punt) Les coordenades normals d'una molècula (indiqueu l'afirmació *falsa*):

- A) són combinacions lineals de coordenades de desplaçament cartesianes ponderades.
- B) només poden prendre valors positius.
- C) s'anul·len en la geometria molecular d'equilibri.
- D) permeten expressar l'hamiltonià nuclear com a suma de termes cadascun dels quals depèn d'una sola coordenada.

**2** (1 punt) Indiqueu quins dels operadors següents és el hamiltonià electrònic de la molècula  $\text{HHe}^+$  expressat en unitats atòmiques:

- A)  $-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_{1\text{H}}} - \frac{1}{r_{2\text{H}}} - \frac{2}{r_{1\text{He}}} - \frac{2}{r_{2\text{He}}} + \frac{1}{r_{12}}$
- B)  $-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{\nabla_3^2}{2} - \frac{1}{r_{1\text{H}}} - \frac{1}{r_{2\text{H}}} - \frac{1}{r_{3\text{H}}} - \frac{2}{r_{1\text{He}}} - \frac{2}{r_{2\text{He}}} - \frac{2}{r_{3\text{He}}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}$
- C)  $-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_{1\text{H}}} - \frac{1}{r_{2\text{H}}} - \frac{2}{r_{1\text{He}}} - \frac{2}{r_{2\text{He}}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{2}{R_{\text{H-He}}}$
- D)  $-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{\nabla_{R_{\text{H}}}^2}{2m_{\text{H}}} - \frac{\nabla_{R_{\text{He}}}^2}{2m_{\text{He}}} - \frac{1}{r_{1\text{H}}} - \frac{1}{r_{2\text{H}}} - \frac{2}{r_{1\text{He}}} - \frac{2}{r_{2\text{He}}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{2}{R_{\text{H-He}}}$

**3** (1 punt) L'energia d'interacció d'un sistema de partícules carregades sotmès a un camp elèctric estàtic i uniforme depèn de (indiqueu l'afirmació *falsa*):

- A) el moment dipolar elèctric del sistema.
- B) el moment quadrupolar elèctric del sistema.
- C) la càrrega neta del sistema.
- D) les posicions de les partícules.

**4** (1 punt) Els dos primers nivells excitats de l'àtom de Cl tenen energies, expressades com a nombres d'ona,  $882,35 \text{ cm}^{-1}$  (nivell  $^2P_{1/2}$ ) i  $71958,36 \text{ cm}^{-1}$  (nivell  $^4P_{5/2}$ ) per sobre del nivell fonamental ( $^2P_{3/2}$ ). Si prenem com a origen d'energies la d'aquest nivell, la funció de partició (canònica) electrònica del Cl gasós a 1000 K pren el valor:

- A) 1,281
- B) 3,124
- C) 4,562
- D) 9,124

**5** (1 punt) L'energia Hartree-Fock d'una molècula polieletrònica (indiqueu l'afirmació *certa*):

- A) és sempre inferior a l'energia electrònica exacta.
- B) és el valor propi més petit del hamiltonià electrònic.
- C) és el valor propi més petit de l'operador de Fock.
- D) és la mínima integral variacional que es pot obtenir amb una funció de prova de tipus determinant de Slater.

**6** (1 punt) En un estat de transició d'una reacció química que implica més de 2 nuclis (indiqueu l'afirmació *falsa*):

- A) L'energia potencial  $U$  disminueix quan modifiquem la geometria dels nuclis seguint la direcció del camí de reacció.
- B) L'energia potencial  $U$  és mínima respecte de les  $3N-6$  coordenades normals de la supermolècula.
- C) El gradient de la funció d'energia potencial  $U$  es zero.
- D) La matriu hessiana de la funció d'energia potencial  $U$  té un únic valor propi negatiu.

**7** (1 punt) Els termes espectrals que s'obtenen a partir de la configuració electrònica excitada  $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1 4p^1$  del N són:

- A)  $^4F, ^2F, ^4D, ^2D, ^4P, ^2P, ^4F, ^2F, ^4D, ^2D, ^4P, ^2P, ^4D, ^2D, ^4P, ^2P, ^4S, ^2S, ^4D, ^2D, ^4P, ^2P, ^4S, ^2S, ^4P, ^2P, ^4P, ^2P$
- B)  $^4F, ^2F, ^4D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2F, ^2D, ^2P, ^4D, ^2D, ^4P, ^2P, ^4S, ^2S, ^2D, ^2P, ^2S, ^4P, ^2P, ^2P$
- C)  $^4F, ^2F, ^4D, ^2D, ^4P, ^2P, ^4S, ^2S$
- D)  $^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$

**8** (1 punt) Si es fa la substitució d'un  $^{14}\text{N}$  per un  $^{16}\text{N}$  en una molècula d'NO en el seu estat electrònic fonamental, canvia (indiqueu l'afirmació *certa*):

- A) La distància internuclear d'equilibri  $R_e$
- B) L'energia de dissociació  $D_e$
- C) La constant de força  $k_e$  de l'enllaç.
- D) La freqüència vibracional d'equilibri  $\nu_e$

**9** (1 punt) Un càlcul Hartree-Fock amb base mínima per a la molècula HCN amb una geometria lineal i una distància entre àtoms contigus de 1 ångström, dona una energia electrònica igual a  $-118,82471$  hartrees. Indiqueu quin serà el valor de l'energia potencial  $U$  en aquella geometria:

- A)  $-67,32471$  hartrees
- B)  $-70,82471$  hartrees
- C)  $-91,57209$  hartrees
- D)  $-93,42421$  hartrees

**10** (1 punt) Quina de les funcions d'ona següents *no* pot descriure l'estat d'un sistema format per 2 fermions idèntics que no interaccionen entre ells?

- A)  $\frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_1(1)\alpha(1) \phi_1(2)\beta(2)|$
- B)  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)) (\alpha(1) \beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$
- C)  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)) (\alpha(1) \beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$
- D)  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)) (\alpha(1) \beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$



**Nombre y apellidos:** . . . . . **Grupo:**

*Hay una sola respuesta válida para cada cuestión.*

Las respuestas incorrectas descuentan 1/4 de la puntuación de la cuestión (las cuestiones en blanco no descuentan).

La puntuación indicada está referida a un total de 10 puntos para el test completo.

Las respuestas a cada cuestión han de trasladarse al casillero siguiente (*en mayúsculas*):

Cuestiones:

Respuestas del alumno:

Línea reservada para el profesor:

1	2	3	4	5	6	7	8	9

**1.** (1 punto) ¿A qué valor (en unidades atómicas) tenderá la energía electrónica (sin repulsión internuclear) del estado fundamental del ion molecular  $\text{HeH}^{2+}$  cuando tiende a cero la distancia internuclear?

- A)  $\infty$
- B) 0
- C)  $-1/2$
- D)  $-2$
- E)  $-9/2$

**2.** (1 punto) En el método Hartree-Fock-Roothaan las funciones de base que se utilizan han de ser

- A) linealmente independientes.
- B) linealmente independientes y ortogonales dos a dos.
- C) linealmente dependientes y normalizadas a la unidad.
- D) en dicho método no se utilizan funciones de base.

**3.** (1 punto) Indica cual de las afirmaciones siguientes, relativas a las coordenadas normales de una molécula, es falsa.

- A) Permiten expresar el hamiltoniano nuclear como suma de términos cada uno de los cuales depende de una sola coordenada.
- B) Son combinaciones lineales de coordenadas de desplazamiento cartesianas ponderadas.
- C) La matriz de derivadas segundas de la función  $U$  (en la geometría de equilibrio) expresada en dichas coordenadas es diagonal.
- D) Cuando vibra la molécula (dinámica clásica) sólo puede cambiar una de las coordenadas normales.

**4.** (1 punto) Indica cual de las afirmaciones siguientes, relativas a la función de onda exacta de la molécula  $\text{H}_2$ , es cierta.

- A) Puede expresarse como un determinante de Slater construido a partir del orbital  $1\sigma_g$ .
- B) Puede expresarse como un determinante de Slater construido a partir de los orbitales  $1\sigma_g$  y  $1\sigma_u$ .
- C) Puede expresarse como una combinación lineal de determinantes de Slater construidos a partir de los orbitales  $1\sigma_g$  y  $1\sigma_u$ .
- D) Ninguna de las anteriores.

5. (1 punto) Un determinante de Slater es una función (indica la afirmación cierta)
- simétrica respecto del intercambio de las coordenadas de los electrones.
  - antisimétrica respecto del intercambio de las coordenadas de los electrones.
  - simétrica respecto del intercambio de las coordenadas de los electrones y antisimétrica respecto del intercambio de las de los núcleos.
  - antisimétrica respecto del intercambio de las coordenadas de los electrones y simétrica respecto del intercambio de las de los núcleos.
  - antisimétrica respecto del intercambio de las coordenadas de los electrones y antisimétrica respecto del intercambio de las de los núcleos.

6. (1 punto) El número de determinantes de Slater que corresponden a la configuración  $[\text{Ar}] 3s^1 4p^2 4d^1$  es:
- 720
  - 300
  - 120
  - 27
  - ninguno de los anteriores.

7. (1 punto) Indica cual de los siguientes operadores es el hamiltoniano electrónico de la molécula HF en unidades atómicas:

$$\begin{aligned}
 \text{A)} & -\frac{1}{2m_{\text{H}}}\nabla_{\text{H}}^2 - \frac{1}{2m_{\text{F}}}\nabla_{\text{F}}^2 - \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^9 \sum_{j=i+1}^{10} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{r_{i\text{H}}} - \sum_{i=1}^{10} \frac{9}{r_{i\text{F}}} + \frac{9}{R_{\text{HF}}} \\
 \text{B)} & -\sum_{i=1}^{10} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^9 \sum_{j=i+1}^{10} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{r_{i\text{H}}} - \sum_{i=1}^{10} \frac{9}{r_{i\text{F}}} + \frac{9}{R_{\text{HF}}} \\
 \text{C)} & -\sum_{i=1}^{10} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^9 \sum_{j=i+1}^{10} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{r_{i\text{H}}} - \sum_{i=1}^{10} \frac{9}{r_{i\text{F}}} \\
 \text{D)} & -\sum_{i=1}^{10} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^9 \sum_{j=i+1}^{10} \frac{1}{r_{ij}}
 \end{aligned}$$

8. (1 punto) Indica cuantas de las siguientes moléculas lineales presentarán espectro vibracional:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5

9. (2 puntos) Indica el número de ondas de los fotones que absorberán, en un espectro de rotación pura de una muestra de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ , las moléculas que se encuentran en el estado rotacional  $J = 7$  del nivel vibracional fundamental. Datos:  $R_e = 0,11283 \text{ nm}$ ;  $\bar{\alpha}_e = 0,01751 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\bar{D}_e = 6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\bar{\nu}_e = 2169,8 \text{ cm}^{-1}$ ;  $x_e = 0,006127$ ;  $m(^{12}\text{C}) = 12m_u$ ;  $m(^{16}\text{O}) = 15,994915m_u$ .

- $1,931 \text{ cm}^{-1}$
- $3,863 \text{ cm}^{-1}$
- $27,039 \text{ cm}^{-1}$  (hay dos opciones más)
- $30,749 \text{ cm}^{-1}$
- $2172,740 \text{ cm}^{-1}$

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió (les qüestions en blanc no descompten). La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet.

Les respostes a cada qüestió han de traslladar-se a l'encasellat següent en majúscules (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

Qüestió:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Resposta:									

**1** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és certa:

- A) D'acord amb l'aproximació de Born-Oppenheimer, el moviment dels nuclis d'una molècula no es veu influenciat per l'estat electrònic d'aquesta.
- B) L'energia total d'una molècula és la suma del valor propi de l'equació d'Schrödinger electrònica més el de l'equació d'Schrödinger nuclear.
- C) El mètode d'interacció de configuracions és un mètode variacional.
- D) Qualsevol estat d'un sistema polieletrònic amb un nombre parell d'electrons té configuració electrònica de capes tancades.

**2** (1 punt) La degeneració del primer nivell rotacional excitat de la molècula  $C_2$  és:

- A) 1
- B) 2
- C) 3
- D) 4
- E) 5
- F) Aquesta molècula no té estats rotacionals.

**3** (1 punt) Diem que dos modes normals de vibració d'una molècula poliatòmica són degenerats quan (indiqueu l'opció correcta):

- A) tenen el mateix valor de l'energia.
- B) tenen la mateixa freqüència.
- C) corresponen al mateix vector propi de la matriu de constants de força.
- D) corresponen a moviments dels nuclis en les mateixes direccions però amb amplituds diferents.

**4** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és falsa:

- A) En bescanviar les coordenades de posició i d' spin de dues partícules idèntiques d'un sistema, el quadrat del mòdul de la funció d'ona que el descriu no ha de canviar,
- B) En bescanviar les coordenades de posició i d' spin de dues partícules idèntiques amb spin enter d'un sistema la funció d'ona que el descriu no ha de canviar.
- C) En bescanviar les coordenades de posició i d' spin de dues partícules idèntiques amb spin semienter d'un sistema la funció d'ona que el descriu no ha de canviar.
- D) En bescanviar les coordenades de posició i d' spin de dues partícules idèntiques d'un sistema, les propietats físiques d'aquest no han de canviar.

**5** (1 punt) Un sistema està format per dues partícules diferents amb moments angulars de mòdul al quadrat 2 i 12 unitats atòmiques, respectivament. Indiqueu els valors que pot prendre el mòdul al quadrat del moment angular total del sistema.

- A) 14.
- B) 12, 6, 2.
- C) 20, 12, 6.
- D) 14, 13, 12, 11, 10.

**6** (1 punt) Indiqueu quin és el terme espectral de l'estat electrònic fonamental de l'àtom d'alumini ( $Z = 13$ ) i el nombre de determinants d'Slater que li corresponen:

- A)  $^2P$ , 2 determinants.
- B)  $^2P$ , 6 determinants.
- C)  $^2D$ , 5 determinants.
- D)  $^2D$ , 10 determinants.
- E)  $^4S$ , 4 determinants.

**7** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents referents al mètode de Hartree-Fock aplicat a una molècula és falsa:

- A) és un mètode de tipus variacional.
- B) no descriu correctament la repulsió internuclear.
- C) utilitza un determinant d'Slater com a funció d'ona electrònica.
- D) no descriu correctament la correlació entre els moviments dels diferents electrons.

**8** (1 punt) En irradiar una mostra gasosa formada per moltes molècules iguals que es troben en un estat estacionari  $\Phi_i$  d'energia  $E_i$  amb una ona electromagnètica monocromàtica de freqüència  $\nu$  (indiqueu l'afirmació correcta):

- A) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  d'energia  $E_f$  que compleixi:  $|E_f - E_i| = h\nu$ .
- B) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  que compleixi:  $\langle \Phi_f | \hat{d}_a | \Phi_i \rangle \neq 0$ , on  $\hat{d}_a$  és alguna de les components cartesianes de l'operador moment dipolar elèctric d'una de les molècules.
- C) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  que compleixi les dues condicions anteriors.
- D) només es poden produir transicions a estats  $\Phi_f$  d'energia superior a  $E_i$ .

**9** (2 punts) La corba d'energia potencial  $U$  de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  [ $m(^1\text{H}) = 1,0078 m_u$ ,  $m(^{35}\text{Cl}) = 34,9689 m_u$ ] en l'estat electrònic fonamental s'ajusta aproximadament a la funció  $U(R) = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(R-R_e)} \right]^2$  on  $\beta = 1,9 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ,  $D_e = 7,2 \times 10^{-19} \text{ J}$  i  $R$  és la distància internuclear expressada en metres. La freqüència vibracional d'equilibri ( $\nu_e$ ) del HCl que es dedueix d'aquesta corba és:

- A)  $90 \times 10^{12} \text{ Hz}$
- B) 3,7 Hz
- C) 3000 Hz
- D)  $83 \times 10^{12} \text{ Hz}$

# Examen de Química Física III (test de los temas 4 y 5) 11 de junio de 2002

Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona.

Nombre y apellidos: . . . . . Grupo:

El alumno que se retire del examen debe entregar este impreso al profesor.

Hay una sola respuesta válida para cada cuestión.

Las respuestas incorrectas descuentan 1/4 de la puntuación de la cuestión (las cuestiones en blanco no descuentan). La puntuación indicada está referida a un total de 10 puntos para este test.

Las respuestas a cada cuestión deben trasladarse al siguiente casillero (*Respuestas del alumno*):

Cuestiones:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Respuestas del alumno:

Línea reservada para el profesor:

1. (1 punto) Indica la notación de los términos espectrales que corresponden a la configuración  $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1 3p^1$  del átomo de nitrógeno.

- a)  $2P, 2S, 2P$
- b)  $3P, 1P, 2P$
- c)  $5D, 3D, 5P, 3P, 5S, 3S$
- d)  $4D, 2D, 4P, 2P, 4S, 2S$
- e)  $4D, 2D, 2D, 4P, 2P, 2P, 4S, 2S, 2S$

2. (1 punto) Un cálculo Hartree-Fock con base mínima para la molécula  ${}^1\text{H}_{17}\text{Cl}$  a una distancia internuclear de  $0,5292 \text{ \AA}$  conduce a una energía electrónica de  $-469,96869$  hartree. ¿Qué valor tomará la energía  $U$  para dicha distancia?

- a)  $-437,84473$  hartree
- b)  $-451,96869$  hartree
- c)  $-452,96869$  hartree
- d)  $-486,96869$  hartree
- e)  $-487,96869$  hartree
- f)  $-502,09265$  hartree

3. (1 punto) Indica cual de las afirmaciones siguientes es falsa.

- a) La energía de correlación de un cálculo Hartree-Fock tiende a cero cuando la dimensión de la base tiende a infinito.
- b) Para obtener la energía exacta no relativista a partir de la energía límite Hartree-Fock se ha de tener en cuenta la energía de correlación.
- c) La energía de correlación es una consecuencia de la incapacidad del método de Hartree-Fock para describir correctamente la interacción entre los electrones.
- d) La energía de correlación de un átomo de hidrógeno es nula.

4. (1 punto) Indica cual de las siguientes afirmaciones relativas al estado de transición de una reacción de una sola etapa elemental es falsa:

- a) Es el punto de mayor energía de la coordenada de reacción.
- b) Es un punto estacionario de la superficie de energía potencial del conjunto de especies reaccionantes.
- c) Su geometría corresponde a un mínimo de la energía  $U$  respecto de todas las coordenadas normales menos una, para la cual es un máximo.
- d) En su geometría la posición de cada núcleo es equidistante de las que tiene en los reactivos y en los productos.

5. (1 punto) Si  $\psi_a(\vec{w})$  y  $\psi_b(\vec{w})$  son dos funciones de las coordenadas de espacio y de spin de una partícula ( $\vec{w}$ ), la función de onda  $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{w}_1)\psi_b(\vec{w}_2) + \psi_b(\vec{w}_1)\psi_a(\vec{w}_2)]$

- a) puede describir un estado de dos partículas idénticas independientes si éstas son fermiones.
- b) puede describir un estado de dos partículas idénticas independientes si éstas son bosones.
- c) es un determinante de Slater.
- d) ninguna de las anteriores.

6. (1 punto) Una transición prohibida por dipolo eléctrico

- a) no puede producirse.
- b) no puede producirse si la molécula no tiene momento dipolar eléctrico permanente.
- c) se producirá siempre que la molécula tenga momento dipolar eléctrico permanente.
- d) podrá producirse si está permitida por dipolo magnético.

7. (1 punto) ¿De cuantas variables depende un orbital molecular de una molécula con 18 electrones calculado mediante el método de Hartree-Fock?

- a) 72
- b) 54
- c) 18
- d) 4
- e) 3
- f) Ninguna de las anteriores.

8. (1 punto) Indica cuál de las siguientes afirmaciones es falsa.

- a) El hamiltoniano que describe el movimiento vibracional de una molécula en la aproximación armónica es suma de hamiltonianos independientes cuando se expresa en las coordenadas normales.
- b) Una molécula vibra siempre según uno de sus modos normales de vibración
- c) En un modo normal de vibración todos los núcleos de la molécula vibran con la misma frecuencia.
- d) Cualquier movimiento vibracional de pequeña amplitud puede expresarse como superposición de modos normales de vibración.

9. (1 punto) La separación aproximada entre dos líneas consecutivas del espectro de microondas de la molécula  $\text{H}_2$  (distancia internuclear de equilibrio:  $R_e = 0,7416 \text{ \AA}$ ) es

- a)  $3,6757 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$
- b)  $122,61 \text{ cm}^{-1}$
- c)  $1,837 \text{ GHz}$
- d) ninguna de las anteriores.

10. (1 punto) Indica la configuración electrónica que corresponde al siguiente determinante de Slater:

$$|\phi_{1s}(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) \phi_{2p_x}(\vec{r}_3)\alpha(\omega_3) \phi_{2p_y}(\vec{r}_4)\beta(\omega_4) \phi_{3s}(\vec{r}_5)\alpha(\omega_5) \phi_{3p_z}(\vec{r}_6)\beta(\omega_6)|$$

- a)  $1s^2 2p_x^1 2p_y^1 3s^1 3p_z^1$
- b)  $1s^2 2p^2 3s^1 3p^1$
- c)  $1s^2 2p^2 3sp^2$
- d)  $s^3 p^3$
- e) Ninguna de las anteriores.

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encercleu la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 9 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) En una molècula d' $n$  electrons, un determinant d'Slater

- A) és una funció simètrica respecte l'intercanvi de les coordenades de posició de dos electrons.
- B) està format per  $n$  spin-orbitals diferents.
- C) descriu correctament la correlació electrònica.
- D) és una funció pròpia del hamiltonià electrònic.

**2** (1 punt) Degut a la interacció spin-òrbita, l'estructura fina de les línies de l'espectre d'un àtom corresponents a les transicions entre els termes espectrals  $^3D \leftarrow ^3P$  i  $^2D \leftarrow ^2P$  està formada, respectivament, per:

- A) 5 i 2 línies
- B) 5 i 3 línies
- C) 6 i 2 línies
- D) 6 i 3 línies

**3** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents relatives al mètode d'interacció de configuracions és falsa:

- A) És un procediment variacional.
- B) No té en compte l'energia de correlació.
- C) Generalment augmenta la qualitat del resultat en incrementar el nombre de determinants combinats.
- D) Permet obtenir l'aproximació a diversos valors propis del hamiltonià electrònic.

**4** (1 punt) Si tenim en compte que les freqüències dels 3 modes normals de vibració de la molècula d'aigua són:  $\nu_{1,e} = 1590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{2,e} = 3650 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{3,e} = 3760 \text{ cm}^{-1}$ . L'energia del primer estat excitat de vibració expressada en  $\text{cm}^{-1}$  serà:

- A)  $6090 \text{ cm}^{-1}$
- B)  $1590 \text{ cm}^{-1}$
- C)  $4500 \text{ cm}^{-1}$
- D)  $795 \text{ cm}^{-1}$

**5** (1 punt) Per a una molècula diatòmica si es consideren dos estats electrònics no degenerats corresponents a una mateixa geometria,

- A) l'energia electrònica i la repulsió entre els nuclis són diferents.
- B) l'energia electrònica és la mateixa però la repulsió entre els nuclis és diferent.
- C) l'energia electrònica és diferent però la repulsió entre els nuclis és la mateixa.
- D) tant l'energia electrònica com la repulsió entre els nuclis són iguals.

**6** (1 punt) En el càlcul de l'energia electrònica de l'estat fonamental d'una molècula mitjançant l'aproximació combinació lineal de funcions de base (o CLOA) del mètode de Hartree-Fock

- A) els orbitals moleculars s'escriuen com una combinació lineal d'orbitals atòmics.
- B) la funció d'ona s'escriu com una combinació lineal d'orbitals moleculars.
- C) la funció d'ona s'escriu com una combinació lineal de determinants d'Slater.
- D) és necessari un nombre infinit de funcions de base per trobar el valor exacte de l'energia.

**7** (1 punt) Digueu quina és la resposta certa sobre las molècules diatòmiques:

- A) L'energia de dissociació experimental ( $D_0$ ) és sempre menor que  $D_e$ .
- B) Tots els estats electrònics són lligats.
- C) L'excitació electrònica en el primer estat excitat sempre produeix la dissociació molecular.
- D) L'excitació vibracional dóna lloc a valors  $\langle R \rangle_v$  menors que  $R_e$ .

**8** (1 punt) A partir de la configuració electrònica excitada  $[\text{Ar}]3d^14d^1$  de l'àtom de calci, quants determinants d'Slater diferents podríem construir i quants valors diferents de l'energia obtindríem sense tenir en compte l'efecte de la interacció spin-òrbita?

- A) 25 determinants i 5 energies
- B) 25 determinants i 10 energies
- C) 100 determinants i 5 energies
- D) 100 determinants i 10 energies

**9** (1 punt) En irradiar una mostra gasosa formada per moltes molècules iguals que es troben en un estat estacionari  $\Phi_i$  d'energia  $E_i$  amb una radiació electromagnètica monocromàtica de freqüència  $\nu$  (indiqueu l'afirmació correcta):

- A) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  d'energia  $E_f$  que compleixi:  $|E_f - E_i| = h\nu$ .
- B) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  que compleixi que alguna de les integrals dels operadors moment dipolar elèctric o magnètic siguin no nul·les.
- C) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  que compleixi les dues condicions anteriors.
- D) només es poden produir transicions a estats  $\Phi_f$  d'energia superior a  $E_i$ .

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:** . . . . .

L'alumne que es retiri de l'examen haurà de lliurar aquest imprès al professor.

*Hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió.*

Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió (les qüestions en blanc no descompten). La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet.

Les respostes a cada qüestió han de traslladar-se a l'encasellat següent (*Respostes de l'alumne*):

Qüestions:

1	2	3	4	5	6	7	8	9

*Respostes de l'alumne:*

Línia reservada per al professor:

**1.** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, relatives a una molècula, és certa.

- A) L'energia traslacional pot prendre qualsevol valor positiu.
- B) L'energia rotacional pot prendre qualsevol valor positiu.
- C) L'energia vibracional pot prendre qualsevol valor positiu.
- D) L'energia electrònica pot prendre qualsevol valor negatiu.

**2.** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, relatives a un determinant de Slater d'un sistema polieletrònic, és certa.

- A) És una funció amb un nombre de variables igual al nombre d'orbitals atòmics de base que s'han fet servir per calcular-la.
- B) És una funció de les coordenades d'espai i de spin d'un electró.
- C) És una funció amb un nombre de variables igual al nombre d'electrons del sistema.
- D) És una funció amb un nombre de variables igual al nombre d'electrons multiplicat per tres.
- E) És una funció amb un nombre de variables igual al nombre d'electrons multiplicat per quatre.

**3.** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, relatives a l'aproximació de Born-Oppenheimer, és certa.

- A) Consisteix en suposar que els nuclis romanen fixos en les seves posicions d'equilibri.
- B) Consisteix en separar els moviments rotacional y vibracional d'una molècula.
- C) Presuposa que el hamiltonià molecular és "separable" com a suma d'un terme que depèn només de coordenades electròniques i un altre que depèn només de coordenades nuclears.
- D) Implica una dependència del moviment nuclear respecte de l'estat electrònic de la molècula.
- E) Es una aproximació habitual en l'estudi de l'estructura dels àtoms.

**4.** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, relatives al mètode d'interacció de configuracions per a sistemes polieletrònics, és certa.

- A) Permet apropar-se més que el mètode de Hartree-Fock a l'energia exacta.
- B) Permet apropar-se a l'energia exacta tant com es vulgui però sempre per sobre de l'energia Hartree-Fock.
- C) Utilitza una funció d'ona de tipus monodeterminantal.
- D) Fa servir una funció combinació lineal de determinants de Slater amb coeficients prefixats.



5. (1 punt) Els termes corresponents a la configuració  $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$  de l'àtom de fluor són:

- A)  $4P, 1S$
- B)  $3P, 1D, 1S$
- C)  $3P, 1D, 1S, 2S$
- D)  $4P, 2D, 2S$
- E)  $4P, 2P, 2D, 2S$

6. (1 punt) En l'aproximació HF no hi poden haver més de 2 electrons ocupant el mateix orbital perquè

- A) no hi caben.
- B) la seva repulsió seria massa gran.
- C) la funció d'ona HF s'anularia.
- D) l'orbital s'anularia.
- E) Cap de les anteriors.

7. (1 punt) Indiqueu a quina de les següents configuracions electròniques atòmiques li corresponen més determinants de Slater.

- A)  $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$
- B)  $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1$
- C)  $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1$
- D)  $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$

8. (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions, relatives a la substitució d'un  $^{35}\text{Cl}$  per un  $^{37}\text{Cl}$  en una molècula d'HCl en el seu estat electrònic fonamental, és falsa.

- A) La distància internuclear d'equilibri no canvia.
- B) L'energia del mínim de la corba d'energia potencial ( $U$ ) no canvia.
- C) La derivada segona de l'energia potencial en el mínim no canvia.
- D) La freqüència vibracional d'equilibri no canvia

9. (2 punts) El valor, en unitats atòmiques, de la integral de dipol elèctric entre l'estat fonamental i el primer estat excitat d'un oscil·lador harmònic unidimensional amb càrrega  $q$  és

- A) 0
- B)  $q$
- C)  $q/2$
- D)  $q/\sqrt{2\alpha}$
- E)  $q/\sqrt{8\alpha}$

Nom i cognoms: . . . . . Grup:

Encerclieu la resposta correcta. Hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet.

1 (1 punt) Els termes espectrals que corresponen a la configuració  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1 4p^1$  de l'àtom de coure són (indiqueu l'opció *certa*):

- A)  $^2D, ^2S, ^2P$ .
- B)  $^4F, ^4D, ^4P, ^2F, ^2D, ^2P$ .
- C)  $^4F, ^4D, ^4P, ^4F, ^4D, ^4P$ .
- D)  $^4F, ^4D, ^4P, ^2F, ^2D, ^2P, ^2F, ^2D, ^2P$ .
- E)  $^4F, ^4D, ^4P, ^4S, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$ .

2 (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, referents a l'equació d'Schrödinger electrònica, és *falsa*:

- A) És l'equació de valors propis d'un operador que inclou tots els termes del hamiltonià molecular que depenen de coordenades electròniques.
- B) És una equació de valors propis, els valors propis de la qual representen les energies totals de la molècula sota l'aproximació de Born-Oppenheimer.
- C) S'ha de resoldre com a pas previ per poder abordar la resolució de l'equació que determina el moviment dels nuclis sota l'aproximació de Born-Oppenheimer.
- D) Les seves solucions depenen dels valors que s'hagin assignat a les coordenades dels nuclis.

3 (1,5 punts) Si la freqüència vibracional d'equilibri de la molècula diatòmica  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ , expressada com a nombre d'ones, és igual a  $2989,89 \text{ cm}^{-1}$ , la de la molècula  $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$  serà (indiqueu l'opció *certa*)

- A) aproximadament igual a la del  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ .
- B) diferent de la del  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  perquè les constants de força de les dues molècules són diferents.
- C) aproximadament igual a  $2143 \text{ cm}^{-1}$ .
- D) aproximadament igual a  $1536 \text{ cm}^{-1}$ .

4 (1 punt) Per a l'estat electrònic fonamental de la molècula d'etè ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), el nombre de variables independents de la funció d'energia potencial  $U$  i el nombre de modes normals de vibració són, respectivament, iguals a (indiqueu l'opció *certa*):

- A) 12 i 12
- B) 12 i 13
- C) 13 i 12
- D) el nombre d'electrons i el nombre de nuclis.

**5** (1 punt) El valor de la integral de dipol elèctric (anomenada també moment dipolar elèctric de la transició) entre l'estat fonamental i el segon estat excitat d'un oscil·lador harmònic unidimensional de carrega  $q > 0$  és:

- A) més gran que zero.
- B) més petit que zero.
- C) igual a zero.
- D) igual a  $q/2$ .

**6** (1 punt) Indiqueu el nombre de variables de que dependrà el determinant d'Slater d'un càlcul Hartree-Fock per a un sistema que té 4 electrons.

- A) 3
- B) 4
- C) 12
- D) 16

**7** (1 punt) La molècula de  $\text{CO}_2$  (indiqueu l'afirmació *certa*)

- A) no presenta espectre d'absorció de rotació pura.
- B) no presenta espectre d'absorció de vibració.
- C) no presenta espectre d'absorció ni de vibració ni de rotació.
- D) no presenta cap mena d'espectre d'absorció.

**8** (1 punt) Donats un àtom i una molècula amb el mateix nombre parell d'electrons indiqueu quina de les afirmacions següents és *falsa*.

- A) Els hamiltonians electrònics d'ambdós sistemes són iguals.
- B) El nombre d'spinorbitals necessaris per construir el determinant Hartree-Fock és el mateix per als dos sistemes.
- C) El nombre d'orbitals necessaris per construir el determinant de Slater en el mètode RHF és el mateix per als dos sistemes.
- D) L'operador associat a la repulsió entre els electrons té la mateixa expressió per als dos sistemes.

**9** (1,5 punts) La separació entre línies consecutives de l'espectre de rotació de la molècula de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  ( $R_e = 1,128 \text{ \AA}$ ) és aproximadament igual a (preneu com a masses atòmiques relatives els valors aproximats 12 i 16)

- A)  $1,9 \times 10^{-36} \text{ Hz}$
- B)  $1,9 \times 10^{-16} \text{ Hz}$
- C)  $1,2 \times 10^{-9} \text{ Hz}$
- D)  $5,8 \times 10^{10} \text{ Hz}$
- E)  $1,2 \times 10^{11} \text{ Hz}$

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclau la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Quins termes corresponen a la configuració electrònica excitada  $[Ar]3d^9 4s^1 4p^1$  de l'àtom de Cu?

- A)  $^4S, ^4P, ^4D, ^2S, ^2P, ^2F$
- B)  $^4P, ^4D, ^4F, ^2P, ^2D, ^2F$
- C)  $^3P, ^3D, ^3F, ^1P, ^1D, ^1F$
- D)  $^4P, ^4D, ^4F, ^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F$

**2** (1 punt) Per a la superfície d'energia potencial  $U$  de l'estat electrònic fonamental de la molècula *no* lineal  $NH_3$ , indiqueu el nombre i el tipus de freqüències vibracionals que caracteritzen un mínim i un estat de transició, respectivament:

- A) *mínim*: 12 freqüències reals positives; *estat de transició*: 11 freqüències reals positives i una imaginària.
- B) *mínim*: 6 freqüències reals positives; *estat de transició*: 5 freqüències reals positives i una imaginària.
- C) *mínim*: 12 freqüències reals positives; *estat de transició*: 11 freqüències reals positives i una negativa.
- D) *mínim*: 6 freqüències reals positives; *estat de transició*: 5 freqüències reals positives i una negativa.

**3** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és *certa* en relació al determinant d'Slater Hartree-Fock  $|\phi_{1s}\alpha(1)\phi_{1s}\beta(2)|$  de l'àtom d'heli:

- A) La seva energia Hartree-Fock és  $2\varepsilon_{1s}$ , sent  $\varepsilon_{1s}$  el valor propi de l'operador de Fock corresponent a l'orbital  $\phi_{1s}$ .
- B) És una funció pròpia de l'operador  $\hat{L}_z = \hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2}$  però no de  $\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}$ .
- C) És una funció d'ona que depèn de 6 variables en total.
- D) És una funció pròpia dels operadors  $\hat{L}_z = \hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2}$  i  $\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}$ .

**4** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és *falsa* en relació amb l'ocupació dels estats d'un gas diatòmic a temperatura ambient:

- A) Quasi totes les molècules estaran en el seu terme espectral electrònic fonamental.
- B) Per a la major part de les molècules la població dels nivells rotacionals presentarà un màxim per a un valor de  $J \neq 0$ .
- C) La població dels nivells vibracionals presentarà un màxim que pot correspondre a un valor de  $v \neq 0$ .
- D) El nombre de nivells traslacionals poblats serà molt gran perquè tenen energies molt properes.

**5** (1 punt) Indiqueu l'afirmació *falsa* en relació amb les energies de dispersió (o de London) moleculars:

- A) Depenen dels moments dipolars permanents de les molècules que interaccionen.
- B) Són proporcionals a  $-\frac{1}{R^6}$ , on  $R$  és la distància entre les molècules que interaccionen.
- C) Són conseqüència de les fluctuacions de la densitat de càrrega de les molècules que interaccionen.
- D) S'intensifiquen en augmentar les polaritzabilitats de les molècules que interaccionen.

**6** (1 punt) Indiqueu l'afirmació *correcte* relativa a la banda fonamental de l'espectre vibracional-rotacional d'una molècula diatòmica en un estat electrònic  $^1\Sigma$ :

- A) Les línies de la branca *P* surten a valors de  $\bar{\nu}$  majors que les de la branca *R*.
- B) L'origen de la banda surt com un pic en mig de les branques *P* i *R*.
- C) La separació entre pics consecutius d'una branca és constant.
- D) El pic corresponent a la transició  $(1,2) \leftarrow (0,3)$ , on  $(\nu, J)$  indica l'estat de vibració-rotació, surt a un valor de  $\bar{\nu}$  menor que el corresponent a la transició  $(1,1) \leftarrow (0,2)$ .

**7** (1 punt) El moment dipolar elèctric d'un sistema format por 2 partícules de càrrega  $q$  situades en punts de coordenades cartesianes  $(a,a,a)$  y  $(-a,-a,-a)$  respectivament, i una de càrrega  $-2q$  situada en l'origen de coordenades, és un vector de components

- A)  $(0,0,0)$
- B)  $(2a,2a,2a)$
- C)  $(-2a,-2a,-2a)$
- D) que depenen de l'origen de coordenades escollit.

**8** (1 punt) Indiqueu quina de las afirmacions següents, relatives a l'energia potencial  $U$  que regeix el moviment dels nuclis d'una molècula, és *certa*:

- A) Existeix una funció  $U$  diferent per a cada nivell electrònic de la molècula.
- B) Existeix una funció  $U$  diferent per a cada conformació de la molècula.
- C) Existeix una funció  $U$  diferent per a cada isòmer de la molècula (si en té).
- D) Canvia en fer una substitució isotòpica en la molècula.

**9** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és *falsa*:

- A) La funció de partició d'un sistema format per molècules independents i distingibles es pot expressar com a producte de funcions de partició de cada molècula.
- B) La funció d'ona que descriu un sistema de 2 partícules idèntiques indistingibles d'spin 1 ha de canviar de signe quan s'intercanvien les coordenades de posició i d'spin de les 2 partícules.
- C) En un sistema format per bosons idèntics, indistingibles i independents és possible que tres d'ells estiguin en el mateix estat quàntic.
- D) La funció d'ona que descriu un sistema de 2 partícules idèntiques indistingibles d'spin  $\frac{1}{2}$  s'anul·la quan coincideixen les coordenades de posició i d'spin de les partícules.

**10** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és *falsa*:

- A) L'energia electrònica d'una molècula calculada mitjançant el mètode Hartree-Fock-Roothaan disminueix (o es manté igual) quan s'afegeixen funcions a la base utilitzada.
- B) L'energia electrònica d'una molècula obtinguda mitjançant el mètode d'interacció de configuracions disminueix (o es manté igual) quan s'afegeixen determinants d'Slater a la funció variacional.
- C) L'energia de dissociació d'una molècula diatòmica calculada mitjançant el mètode Hartree-Fock-Roothaan disminueix sempre quan s'afegeixen funcions a la base utilitzada.
- D) L'energia de correlació d'una molècula polieletrònica és sempre negativa.

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclau la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Els nivells que es deriven de la configuració  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^9$  són

- A)  $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$  i  $^1D_2$
- B)  $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1, ^3D_0, ^1D_2, ^1D_1$  i  $^1D_0$
- C)  $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1, ^1D_2$  i  $^1D_1$
- D)  $^3D$  i  $^1D$

**2** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions relatives als modes normals de vibració és falsa:

- A) Les coordenades normals es poden definir en un punt estacionari de la superfície d'energia potencial.
- B) El hamiltonià que correspon al moviment de vibració d'una molècula, en l'aproximació harmònica, és separable si s'expressa en coordenades normals.
- C) Sempre hi ha  $3N-6$  modes normals de vibració per a una molècula amb  $N$  àtoms.
- D) Les molècules no tenen perquè vibrar segons un únic mode normal de vibració.

**3** (1 punt) Una molècula es diu que és un rotor simètric aplanat si

- A)  $I_a = I_b = I_c$
- B)  $I_a = I_b < I_c$
- C)  $I_a < I_b = I_c$
- D)  $I_a < I_b < I_c$

**4** (1 punt) El mètode del camp autoconsistent (SCF) és

- A) el mateix que el mètode Hartree-Fock.
- B) un procediment iteratiu per resoldre l'equació de Fock.
- C) un mètode aproximat basat en el mètode variacional lineal.
- D) un mètode aproximat basat en la teoria de pertorbacions per a nivells no degenerats.

**5** (1 punt) Per a una molècula triatòmica no lineal les freqüències vibracionals d'equilibri són  $\nu_{e,1} = 1532 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{e,2} = 725 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{e,3} = 431 \text{ cm}^{-1}$ , la transició  $(0,2,0) \leftarrow (0,0,1)$  sortirà aproximadament a

- A)  $1881 \text{ cm}^{-1}$ .
- B)  $1450 \text{ cm}^{-1}$ .
- C)  $1019 \text{ cm}^{-1}$ .
- D)  $431 \text{ cm}^{-1}$ .

6 (1 punt) Per a un ió hidrogenoide les 3 primeres línies de la sèrie espectral principal surten a les següents energies: 6,00; 7,11 i 7,50 u.a. A quina espècie química correspon?

- A)  $\text{He}^+$
- B)  $\text{Li}^{2+}$
- C)  $\text{Be}^{3+}$
- D)  $\text{B}^{4+}$

7 (1 punt) Indiqueu els valors de les energies dels nivells, respecte a les dels termes espectrals, provinents de la configuració fonamental de l'àtom d'alumini.

- A)  $-\frac{1}{2}A\hbar^2, +A\hbar^2$
- B)  $-A\hbar^2, +A\hbar^2$
- C)  $+0$
- D)  $-A\hbar^2, +\frac{1}{2}A\hbar^2$

8 (1 punt) La separació energètica dels nivells rotacionals consecutius d'un rotor rígid esfèric, quan J creix,

- A) augmenta segons la seqüència 2B, 4B, 6B, ...
- B) disminueix.
- C) és constant i igual a 2B.
- D) és constant i igual a B.

9 (1 punt) Quin és el nivell rotacional més poblat de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  a 300K, considerant el model de rotor rígid i que  $R_e=1,275\text{Å}$  ?

- A) J=1
- B) J=2
- C) J=3
- D) J=4

10 (1 punt) Indiqueu l'afirmació incorrecta en relació a l'espectre IR d'una molècula diatòmica corresponent a la transició  $v'=1 \leftarrow v''=0$ :

- A) Els pics de la branca P ( $\Delta J = -1$ ) surten a freqüències menors que els de la branca R.
- B) Els pics de la branca R ( $\Delta J = +1$ ) s'apropen quan augmenta J''.
- C) Els pics de la branca P es separen quan augmenta J''.
- D) La banda Q ( $\Delta J = 0$ ) correspon al pic més intens i es troba al mig de les branques P i R.

Nom i cognoms: . . . . . Grup:

Encercleu la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

1 (1 punt) D'una configuració electrònica com  $1s^2 2s^1 2p^1$  se'n deriven termes del tipus

- A) doblet i quadruplet
- B) singlet, doblet i triplet
- C) singlet i triplet
- D) doblet i triplet

2 (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions és certa:

- A) En un determinant d'Slater hi ha d'haver orbitals d'Slater
- B) Un determinant d'Slater és una funció que és simètrica respecte al bescanvi dels electrons
- C) En la diagonal principal d'un determinant d'Slater hi ha un nombre d'spinorbitals igual a la meitat del nombre d'electrons que té el sistema
- D) Si es canvien dues columnes d'un determinant d'Slater canvia el seu signe

3 (1 punt) Per a una molècula diatòmica si es consideren dos estats electrònics no degenerats corresponents a una mateixa geometria,

- A) l'energia electrònica i la repulsió entre els nuclis són diferents
- B) l'energia electrònica és la mateixa però la repulsió entre els nuclis és diferent
- C) l'energia electrònica és diferent però la repulsió entre els nuclis és la mateixa
- D) tant l'energia electrònica com la repulsió entre els nuclis són iguals

4 (1 punt) Quin dels següents termes no està inclòs en el hamiltonià electrònic d'una molècula:

- A) Energia cinètica dels electrons
- B) Energia de repulsió dels electrons entre si
- C) Energia d'atracció dels electrons per part dels nuclis
- D) Energia cinètica dels nuclis

5 (1 punt) La degeneració d'un terme espectral  $^{2S+1}L$  d'un àtom es pot determinar sempre:

- A) Multiplicant  $2S+1$  pel valor numèric corresponent a  $L$ .
- B) Multiplicant  $S$  per  $2L+1$ .
- C) Multiplicant  $2S+1$  per  $2L+1$ .
- D) Comptant el nombre de determinants de la configuració de la qual prové.



**6** (1 punt) La geometria d'equilibri de la molècula HCN en el seu estat fonamental és lineal. Indiqueu el nombre de variables de les quals depèn la seva superfície d'energia potencial i el nombre dels seus modes normals de vibració:

- A) 3 i 3
- B) 3 i 4
- C) 4 i 3
- D) 4 i 4

**7** (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions referides a una molècula polieletrònica és certa:

- A) En el mètode Restricted Hartree Fock cada spinorbital està ocupat per dos electrons
- B) En el mètode d'interacció de configuracions la funció de prova variacional és combinació lineal d'spinorbitals
- C) En el mètode Hartree Fock els orbitals virtuals no es fan servir en la construcció del determinant d'Slater
- D) En el mètode d'interacció de configuracions l'aproximació a l'energia dóna sempre un valor més baix que l'energia exacta.

**8** (1 punt) Com canvia aproximadament la freqüència de vibració d'equilibri de l' $\text{H}^{127}\text{I}$  quan es reemplaça l'hidrogen per deuteri?

- A) Disminueix en un factor  $\sim \sqrt{2}$
- B) No canvia. És la mateixa.
- C) Augmenta en un factor  $\sim \sqrt{2}$
- D) Disminueix a la meitat.

**9** (1 punt) La transició vibracional fonamental de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  apareix a  $565 \text{ cm}^{-1}$ . Calculeu de forma aproximada la constant de força de l'enllaç.

- A)  $-19,325 \text{ N/m}$
- B)  $+18,285 \text{ N/m}$
- C)  $+19,325 \times 10^{10} \text{ N/m}$
- D)  $+18,285 \times 10^{-4} \text{ N/m}$

**10** (1 punt) En el càlcul de l'energia electrònica de l'estat fonamental d'una molècula mitjançant l'aproximació combinació lineal de funcions de base (o CLOA) del mètode de Hartree-Fock

- A) els orbitals moleculars s'escriuen com una combinació lineal d'orbitals atòmics
- B) la funció d'ona s'escriu com una combinació lineal d'orbitals moleculars
- C) la funció d'ona s'escriu com una combinació lineal de determinants d'Slater
- D) és necessari un nombre infinit de funcions de base per trobar el valor exacte de l'energia

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclou la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les respostes en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) La constant rotacional d'equilibri d'una determinada molècula diatòmica heteronuclear val  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Les següents línies consecutives, extretes d'un espectre de microones,  $60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $80 \text{ cm}^{-1}$  i  $100 \text{ cm}^{-1}$  correspondran respectivament a les transicions

- A)  $1 \leftarrow 0$ ,  $2 \leftarrow 0$  i  $3 \leftarrow 0$
- B)  $2 \leftarrow 1$ ,  $3 \leftarrow 2$  i  $4 \leftarrow 3$
- C)  $3 \leftarrow 2$ ,  $4 \leftarrow 3$  i  $5 \leftarrow 4$
- D)  $4 \leftarrow 3$ ,  $5 \leftarrow 4$  i  $6 \leftarrow 5$

**2** (1 punt) Un determinant de Slater té tantes files i columnes com

- A) el nombre d'orbitals moleculars ocupats.
- B) el nombre d'electrons de la molècula.
- C) el nombre de funcions de base del càlcul Hartree-Fock.
- D) el nombre de nuclis més electrons de la molècula.

**3** (1 punt) Si el primer potencial d'ionització de l'àtom d'He val  $0,9037 E_h$ , l'energia de l'estat fonamental de l'àtom d'He serà

- A)  $-0,9037 E_h$
- B)  $-1,4037 E_h$
- C)  $-2,0000 E_h$
- D)  $-2,9037 E_h$

**4** (1 punt) Sabent que la freqüència vibracional d'equilibri de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  és  $2885,74 \text{ cm}^{-1}$ , la freqüència vibracional d'equilibri de la molècula  $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$  serà

- A)  $2065,65 \text{ cm}^{-1}$
- B)  $2123,85 \text{ cm}^{-1}$
- C)  $2883,57 \text{ cm}^{-1}$
- D)  $1478,62 \text{ cm}^{-1}$

**5** (1 punt) Els termes espectrals corresponents a la configuració  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$  són

- A)  $^4\text{F}$ ,  $^4\text{D}$ ,  $^4\text{P}$ ,  $^2\text{F}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^2\text{P}$ ,  $^2\text{G}$ ,  $^2\text{F}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^2\text{P}$ ,  $^2\text{S}$ ,  $^2\text{D}$
- B)  $^3\text{F}$ ,  $^3\text{D}$ ,  $^3\text{P}$ ,  $^1\text{F}$ ,  $^1\text{D}$ ,  $^1\text{S}$
- C)  $^4\text{F}$ ,  $^4\text{D}$ ,  $^4\text{P}$ ,  $^2\text{F}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^2\text{P}$
- D)  $^3\text{P}$ ,  $^1\text{D}$ ,  $^1\text{S}$

6 (1 punt) Quins són els valors propis, expressats en u.a., de  $\hat{L}_z$  i  $\hat{S}_z$  per a la funció d'ona  $\psi = |1s\alpha(1) 1s\beta(2) 2p_0\alpha(3)|$  que descriu l'estat en el que es troba un àtom de liti.

- A) 0, -1/2
- B) 1, 0
- C) 0, 1/2
- D) 0, 1

7 (1 punt) Per a un electró en una determinada caixa de potencial unidimensional, la transició observada de menor freqüència és  $2,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Quina és la longitud de la amplada de la caixa?

- A)  $1,3639 \cdot 10^{-18} \text{ m}$
- B)  $6,7425 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- C)  $1,1678 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
- D)  $1,3485 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

8 (1 punt) Quin del següents termes espectrals:  $^1S$ ,  $^1P$ ,  $^1G$ ,  $^3S$ ,  $^3P$ ,  $^5D$  i  $^5G$ , és d'esperar que sigui el fonamental d'acord a les regles de Hund?

- A)  $^5D$
- B)  $^1G$
- C)  $^5G$
- D)  $^1S$

9 (1 punt) Quina de les següents afirmacions sobre la funció de partició és falsa?

- A) La funció de partició depèn de la temperatura.
- B) La funció de partició depèn del volum del sistema i de la seva composició.
- C) Per a partícules que no interaccionen, la funció de partició del sistema es pot expressar com el producte de funcions de partició moleculars per a totes les molècules del sistema.
- D) El mínim valor que pot adoptar la funció de partició és zero.

10 (1 punt) Indiqueu quina de les següents afirmacions referents al mètode d'interacció de configuracions és falsa.

- A) Els càlculs d'interacció de configuracions es basen en el mètode variacional lineal.
- B) L'energia obtinguda en el mètode d'interacció de configuracions pot estar per sobre de l'energia obtinguda en el mètode Hartree-Fock del qual es parteix.
- C) En el mètode d'interacció de configuracions el nombre màxim de determinants que es poden usar depèn de la dimensió de la base utilitzada en el mètode Hartree-Fock del qual es parteix.
- D) L'energia obtinguda en el mètode d'interacció de configuracions sempre és menor o igual a la energia del mètode Hartree-Fock del qual es parteix.

**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:** . . .

*Hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió.*

Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió (les qüestions en blanc no descompten).

La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet.

Les respostes a cada qüestió han de traslladar-se a l'encasellat següent (*en majúscules*):

Qüestions:	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Respostes de l'alumne:										
Línia reservada per al professor:										

**1.**(1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, referents a l'energia Hartree-Fock de la molècula  $C_{60}$ , és certa.

- A) Depèn de la geometria que s'empri per fer el càlcul.
- B) És més baixa que l'energia electrònica exacta corresponent a la mateixa geometria.
- C) Dóna una aproximació a l'energia de repulsió internuclear.
- D) No es pot calcular.

**2.**(1 punt) Indiqueu els termes espectrals que corresponen a la configuració electrònica  $1s^2 2s^2 2p^3 3s^1$  de l'àtom d'oxigen.

- A)  $^5S, ^3S, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$
- B)  $^5S, ^3D, ^3P$
- C)  $4S, ^2D, ^2P$
- D)  $4S, ^2D, ^2P, ^2S$

**3.**(1 punt) La funció d'ona completa (inclosa la part que depèn de les coordenades nuclears) de la molècula  $^2H_2$  (el nucli de deuteri té nombre quàntic de spin 1) ha de ser (indiqueu l'opció correcta):

- A) simètrica respecte de l'intercanvi de les coordenades dels electrons i simètrica respecte de l'intercanvi de les dels nuclis.
- B) antisimètrica respecte de l'intercanvi de les coordenades dels electrons i antisimètrica respecte de l'intercanvi de les dels nuclis.
- C) simètrica respecte de l'intercanvi de les coordenades dels electrons i antisimètrica respecte de l'intercanvi de les dels nuclis.
- D) antisimètrica respecte de l'intercanvi de les coordenades dels electrons i simètrica respecte de l'intercanvi de les dels nuclis.

**4.**(1 punt) Quan s'utilitza el mètode Hartree-Fock restringit de capes tancades per calcular l'energia de dissociació  $D_e$  de la molècula HCl s'obté un valor superior a l'exacte. Indiqueu la raó d'aquest fet.

- A) L'error del mètode és més gran a distàncies internuclears elevades que en la geometria d'equilibri.
- B) L'error del mètode és més petit a distàncies internuclears elevades que en la geometria d'equilibri.
- C) El mètode Hartree-Fock és variacional i, en conseqüència, dóna energies superiors a les exactes.
- D) El mètode Hartree-Fock no es pot aplicar al càlcul d'energies de dissociació perquè només serveix per a estats estacionaris.

5.(1 punt) Indiqueu quin dels següents conjunts de paràmetres moleculars no canvia en fer substitucions isotòpiques (la lletra  $D$  representa energia de dissociació):

- A)  $R_e, U_e, D_e$ .
- B)  $R_e, U_e, \nu_e$ .
- C)  $R_e, B_e, D_e$ .
- D)  $R_0, B_0, D_0$ .

6.(1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents, relatives a la geometria d'equilibri corresponent a un estat electrònic excitat d'una molècula, és certa.

- A) Correspon a un mínim de la repulsió internuclear per a l'estat electrònic considerat.
- B) Correspon a un mínim de la superfície d'energia potencial  $U$  de l'estat electrònic considerat.
- C) Correspon a un punt de sella de la superfície d'energia potencial  $U$  de l'estat electrònic considerat.
- D) És sempre igual que la geometria d'equilibri de l'estat electrònic fonamental.

7.(1 punt) Indiqueu quina de les relacions següents, referents a una ona electromagnètica monocromàtica, és incorrecta ( $\tau$  és el període):

- A)  $\bar{\nu} = 1/\lambda$
- B)  $\nu = c \bar{\nu}$
- C)  $\tau = 1/\nu$
- D)  $c = \lambda \tau$

8.(1 punt) Per a l'estat electrònic fonamental de la molècula  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , el nombre de variables independents de la funció  $U$  (superfície d'energia potencial) i el nombre de modes normals de vibració són, respectivament (indiqueu l'opció correcta)

- A) 3 i 3
- B) 6 i 6
- C) 7 i 7
- D) 6 i 7
- E) 7 i 6

9.(1 punt) Indiqueu el nombre de determinants de Slater que corresponen a la configuració electrònica  $1s^2 2s^1 2p^2 3s^2$  d'un àtom amb 7 electrons.

- A) 8
- B) 12
- C) 19
- D) 30
- E) No es pot determinar perquè la configuració és incorrecta.

10.(1 punt) Les transicions entre els diferents nivells rotacionals de l'estat electrònic i vibracional fonamental de la molècula lineal  $\text{CO}_2$  estan prohibides per dipol elèctric perquè (indiqueu la justificació correcta):

- A) es tracta d'una molècula lineal.
- B) la molècula no té moment dipolar elèctric permanent en la geometria d'equilibri.
- C) no canvia el moment dipolar elèctric en variar la coordenada normal corresponent.
- D) la molècula no té moment dipolar elèctric permanent en cap configuració nuclear.



**Nom i cognoms:** . . . . . **Grup:**

Encerclau la resposta correcta. Les respostes incorrectes descompten 1/4 de la puntuació de la qüestió. Les qüestions en blanc no descompten. La puntuació indicada està referida a un total de 10 punts per al test complet (hi ha una sola resposta vàlida per a cada qüestió):

**1** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és certa:

- A) D'acord amb l'aproximació de Born-Oppenheimer, el moviment dels nuclis d'una molècula es veu influenciat per l'estat electrònic d'aquesta.
- B) L'energia total d'una molècula és la suma del valor propi de l'equació d'Schrödinger electrònica més el de l'equació d'Schrödinger nuclear.
- C) El mètode d'interacció de configuracions és un mètode pertorbatiu.
- D) Qualsevol estat d'un sistema polieletrònic amb un nombre parell d'electrons té configuració electrònica de capes tancades.

**2** (1 punt) La degeneració del tercer nivell rotacional excitat de la molècula  $F_2$  és:

- A) 1
- B) 3
- C) 5
- D) 7
- E) Aquesta molècula no té estats rotacionals.

**3** (1 punt) Diem que dos modes normals de vibració d'una molècula poliatòmica són degenerats quan (indiqueu l'opció correcta):

- A) tenen el mateix valor de l'energia.
- B) tenen la mateixa freqüència.
- C) corresponen al mateix vector propi de la matriu de constants de força.
- D) corresponen a moviments dels nuclis en les mateixes direccions però amb amplituds diferents

**4** (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents és falsa:

- A) En bescanviar les coordenades de posició i d'spin de dues partícules distingibles d'un sistema, el quadrat del mòdul de la funció d'ona que el descriu no ha de canviar,
- B) En bescanviar les coordenades de posició i d'spin de dues partícules idèntiques amb spin enter d'un sistema la funció d'ona que el descriu no ha de canviar.
- C) En bescanviar les coordenades de posició i d'spin de dues partícules idèntiques amb spin semisenar d'un sistema, el quadrat del mòdul de la funció d'ona que el descriu no ha de canviar.
- D) En bescanviar les coordenades de posició i d'spin de dues partícules idèntiques d'un sistema, les propietats físiques d'aquest no han de canviar.

5 (1 punt) Un sistema està format per dues partícules diferents amb moments angulars de mòdul al quadrat 2 i 6 unitats atòmiques, respectivament. Indiqueu els valors que pot prendre el mòdul al quadrat del moment angular total del sistema.

- A) 8.
- B) 6, 5, 4, 3, 2.
- C) 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2.
- D) 12, 6, 2.

6 (1 punt) Indiqueu quin és el terme espectral de l'estat electrònic fonamental de l'àtom de clor ( $Z = 17$ ) i el nombre de determinants d'Slater que li corresponen:

- A)  $^2P$ , 2 determinants.
- B)  $^2P$ , 6 determinants.
- C)  $^2D$ , 5 determinants.
- D)  $^2D$ , 10 determinants.
- E)  $^4S$ , 4 determinants.

7 (1 punt) Indiqueu quina de les afirmacions següents referents al mètode de Hartree-Fock aplicat a una molècula és falsa:

- A) és un mètode de tipus pertorbacional.
- B) descriu correctament la repulsió internuclear.
- C) utilitza un determinant d'Slater com a funció d'ona electrònica.
- D) no descriu correctament la correlació entre els moviments dels diferents electrons.

8 (1 punt) En irradiar una mostra gasosa formada per moltes molècules iguals que es troben en un estat estacionari  $\Phi_i$  d'energia  $E_i$  amb una ona electromagnètica monocromàtica de freqüència  $\nu$  (indiqueu l'afirmació correcta):

- A) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  d'energia  $E_f$  que compleixi:  $|E_f - E_i| = h\nu$ .
- B) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  que compleixi:  $\langle \Phi_f | \hat{d}_\alpha | \Phi_i \rangle \neq 0$ , on  $\hat{d}_\alpha$  és alguna de les tres components cartesianes de l'operador moment dipolar elèctric d'una de les molècules.
- C) es produiran transicions a qualsevol estat  $\Phi_f$  que compleixi les dues condicions anteriors.
- D) només es poden produir transicions si l'estat  $\Phi_f$  té una energia superior a  $E_i$ .

9 (2 punts) La corba d'energia potencial  $U$  de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  [ $m(^1\text{H}) = 1,0078 m_u$ ,  $m(^{35}\text{Cl}) = 34,9689 m_u$ ] en l'estat electrònic fonamental s'ajusta aproximadament a la funció  $U(R) = D_e [1 - e^{-\beta(R-R_e)}]^2$  on  $\beta = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ,  $D_e = 7,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  i  $R$  és la distància internuclear expressada en metres. La freqüència vibracional d'equilibri ( $\nu_e$ ) del HCl que es dedueix d'aquesta corba és:

- A)  $90 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$
- B) 3,7 Hz
- C) 3000 Hz
- D)  $83 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$