

# Mechanika i chemia kwantowa z el. spektr. - część kw.-chem.

## Zadania domowe - seria 1, 28.04.2016

**Zadanie 1.** (MW1) Zastosuj metodę wariacyjną do oscylatora harmonicznego, używając funkcji próbnej postaci:

$$\Psi(x; c) = x e^{-cx^2} \quad (1.1)$$

Podaj stałą normalizacyjną funkcji. Podaj wartość energii dla zoptymalizowanego parametru  $c_{\text{opt}}$ . Czy w tym przypadku otrzymujemy ścisłą wartość energii jednego ze stanów oscylatora?

**Zadanie 2.** (MW2) Wyznacz przybliżoną energię stanu podstawowego atomu helu, korzystając z metody wariacyjnej. Jako funkcję próbną wybierz funkcję postaci:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; c) = \frac{(cZ)^3}{\pi} e^{-Zcr_1} e^{-Zcr_2}, \quad (2.1)$$

gdzie  $Z = 2$  to ładunek jądra,  $\mathbf{r}_i$  oznacza położenie  $i$ -tego elektronu, a  $c$  to parametr wariacyjny.

**Wskazówki:**

- Zastosuj jednostki atomowe ( $m_e = 1, e = 1, \hbar = 1, \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ).
- Zauważ, że funkcja już jest znormalizowana ( $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ ). Hamiltonian atomu helu w jednostkach atomowych ma postać:

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$$

- Niezbędna całka:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-\beta r_1} e^{-\beta r_2}}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 = \frac{20\pi^2}{\beta^5} \quad (2.2)$$

**Zadanie 3.** (RZ1) Dla cząstki w nieskończenie głębokiej studni potencjału o szerokości  $L$  wyznacz pierwszą poprawkę do energii, jeśli potencjał ma postać:

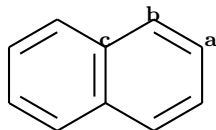
$$V(x) = \begin{cases} V_0 > 0, & x \in A = \left[ \frac{L}{4}; \frac{3L}{4} \right], \\ 0, & x \in B = \left[ 0; \frac{L}{4} \right] \cup \left[ \frac{3L}{4}; L \right], \\ \infty, & x \in (A \cup B)'. \end{cases} \quad (3.1)$$

Jako zaburzenie przyjmij próg potencjału wewnątrz studni.

**Zadanie 4.** (TG1) Dana jest molekula fosfiny  $\text{PH}_3$ . Należy:

- podać liczbę drgań normalnych i określić ich symetrię,
- określić, które drgania są aktywne w spektroskopii w podczerwieni, a które w spektroskopii Ramana.

**Zadanie 5.** (TG2) Zbuduj orbitale symetrii dla molekuly naftalenu, korzystając z orbitali  $2p_z$  atomów węgla. Wykonaj następujące kroki: a) ustal grupę symetrii molekuly, b) znajdź reprezentację przywiedlną układu orbitali wyjściowych, c) rozłóż uzyskaną reprezentację na reprezentacje nieprzywiedlne, d) znajdź orbitale o odpowiedniej symetrii.



**Wskazówka:** Zauważ, że dla molekuly naftalenu istnieją trzy zestawy orbitali  $2p_z$  (pozycje przedstawicieli ww. zestawów zostały oznaczone na Rys. 1 jako a, b, c). Orbitale wewnątrz każdego z tych zestawów są wzajemnie równoważne, natomiast nie są równoważne pomiędzy zestawami, tj. nie istnieje taka operacja symetrii, która przeprowadza orbital należący do zestawu  $X$  w zestaw  $Y$ . Wobec tego problem znalezienia orbitali symetrii dla molekuly naftalenu upraszcza się do zbudowania i rozważenia trzech osobnych reprezentacji przywiedlnych, odpowiadających każdemu z zestawów orbitali.