

## Chemia kwantowa A - wymagania do egzaminu, semestr zimowy 2018/19

1. Statystyczna interpretacja funkcji falowej. Mechanika kwantowa a wyniki pomiarów wielkości mechanicznych. Równanie Schrödingera niezależne od czasu.
2. Rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera dla cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału: definicja układu (hamiltonian), dozwolone wartości energii całkowitej (wzór), funkcje falowe (współrzędne i liczby kwantowe, od których zależą), wykresy funkcji falowych i ich kwadratów, degeneracja poziomów energetycznych.
3. Rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego: definicja układu (hamiltonian), dozwolone wartości energii całkowitej (wzór), funkcje falowe (współrzędne i liczby kwantowe, od których zależą), wykresy funkcji falowych i ich kwadratów, degeneracja poziomów energetycznych.
4. Rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera dla rotatora sztywnego: definicja układu (hamiltonian), dozwolone wartości energii całkowitej (wzór), liczby kwantowe, funkcje falowe (nazwa funkcji, współrzędne i liczby kwantowe, od których zależą), degeneracja poziomów energetycznych, wartości własne operatorów kwadratu momentu pędu i rzutu momentu pędu na wyróżniony kierunek w przestrzeni.
5. Rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych: definicja układu (hamiltonian), liczby kwantowe, dozwolone wartości energii całkowitej (wzór w jednostkach atomowych), funkcje falowe (współrzędne i liczby kwantowe, od których zależą), degeneracja poziomów energetycznych, wartości własne operatorów kwadratu momentu pędu i rzutu momentu pędu na wyróżniony kierunek w przestrzeni. Wykresy funkcji falowych, gęstości prawdopodobieństwa i radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla funkcji  $ns$ ,  $np_0$ ,  $nd_0$ , dla  $n=1, 2, 3, 4$ . Przekroje konturów orbitali typu  $s$ ,  $p$ ,  $d$ . Znaczenie znaków plus i minus na konturach orbitali.
6. Jednostki atomowe (momentu pędu, masy, ładunku, odległości (bohr) i energii (hartree)).
7. Idea metody wariacyjnej znajdowania przybliżonych rozwiązań równania Schrödingera.
8. Spin elektronu (spinowa liczba kwantowa i magnetyczna spinowa liczba kwantowa, wartości własne operatorów kwadratu spinu i rzutu spinu na wyróżniony kierunek w przestrzeni, funkcje własne dla jednego i dwóch elektronów).

9. Zasada nierozróżnialności elektronów. Przybliżenie jednoelektronowe. Spinorbital. Zakaz Pauliego. Funkcja falowa dla układu wieloelektronowego. Konfiguracje elektronowe atomów i jonów. Wyznacznik Slatera.
10. Metoda Hartree-Focka (także w porównaniu z metodą wiązań walencyjnych). Pojęcie układu zamkniętopowłokowego i otwartopowłokowego. Metoda Hartree-Focka dla układów zamknięto- i otwartopowłokowych (metody RHF, UHF, ROHF). Energie orbitalne. Twierdzenie Koopmansa. Metoda pola samouzgodnionego (SCF). Metoda Hartree-Focka a opis dysocjacji cząsteczki dwuatomowej.
11. Poziomy energetyczne atomu (lub jonu) wieloelektronowego. Termy atomowe (wyznaczenie symboli wszystkich termów dla dowolnej konfiguracji z dwoma nierównoważnymi elektronami na otwartych podpowłokach oraz dla konfiguracji  $p^2$ , określenie termu podstawowego dla dowolnej konfiguracji). Sprzężenie  $L - S$ . Krotność degeneracji termów i poziomów energetycznych (zależnych od liczby kwantowej  $J$ , określającej kwadrat całkowitego momentu pędu) atomu (lub jonu) wieloelektronowego. Reguły Hunda. Wpływ zewnętrznego, jednorodnego pola magnetycznego na poziomy energetyczne elektronu i atomu (efekt Zeemana).
12. Przybliżenie Borna-Oppenheimera. Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki dwuatomowej. Poziomy oscylacyjne i rotacyjne cząsteczki dwuatomowej. Wpływ liczb masowych atomów, tworzących cząsteczkę dwuatomową, na jej poziomy oscylacyjne i rotacyjne. Energia drgań zerowych. Energia wiązania i energia dysocjacji. Przybliżone przedstawienie całkowitej energii cząsteczki jako sumy energii elektronowej, energii oscylacji jąder i energii rotacji cząsteczki.
13. Jon  $H_2^+$ . Mechanizm powstawania wiązania chemicznego. Krzywe energii potencjalnej dla dwóch najniższych stanów elektronowych jonu  $H_2^+$ .
14. Metoda orbitali molekularnych. Metoda LCAO MO. Kryteria tworzenia efektywnych kombinacji orbitali atomowych, odpowiadających orbitalom molekularnym. Orbitale wiążące, antywiązące i niewiązące. Symetria orbitali molekularnych dla dwuatomowych cząsteczek homojądrowych ( $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$ ) i heterojądrowych. Schemat powstawania i kontury orbitali molekularnych typu  $\sigma$  i typu  $\pi$ . Zastosowanie metody orbitali molekularnych do opisu struktury elektronowej prostych dwuatomowych cząsteczek homojądrowych i heterojądrowych. Diagramy poziomów energetycznych dla orbitali molekularnych i konfiguracje elektronowe dwuatomowych cząsteczek homojądrowych pierwiastków pierwszego i drugiego okresu oraz prostych cząsteczek heterojądrowych, a także dla jonów molekularnych, powstających z tych cząsteczek. Określanie termów molekularnych dla dwuatomowych cząsteczek i jonów molekularnych.

15. Metoda orbitali molekularnych dla cząsteczek wieloatomowych. Elementy symetrii cząsteczki. Symetria orbitali molekularnych dla cząsteczek wieloatomowych, którym odpowiadają przemienne (abelowe) grupy symetrii. Zasady oznaczania symetrii orbitali molekularnych według reprezentacji nieprzywiedlnych grupy symetrii cząsteczki. Terminy molekularne dla cząsteczek, należących do przemiennych grup symetrii.
16. Orbitale kanoniczne i zlokalizowane. Hybrydyzacja orbitali. Orbitale zhybrydowane typu:  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Hybrydyzacja orbitali a rozkład całkowitej gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronów dla atomu.
17. Zastosowania jakościowej teorii orbitali molekularnych (metod: "frontier orbitals" i zachowania symetrii orbitalnej) do określania mechanizmu niektórych reakcji chemicznych. Reguły Woodwarda-Hoffmanna.
18. Optymalizacja geometrii cząsteczki. Częstości drgań normalnych a charakterystyka punktów stacjonarnych na hiperpowierzchni energii potencjalnej. Punkty na hiperpowierzchni energii potencjalnej, odpowiadające minimom i stanom przejściowym.
19. Idea metod teorii funkcjonału gęstości (DFT). Typy funkcjonałów.
20. Podstawowe wiadomości na temat przykładowych metod uwzględniania korelacji elektronowej. Definicja energii korelacji. Funkcje jawnie skorelowane, metody oddziaływania konfiguracji (CI), sprzężonych klasterów (CC), metoda MP2.
21. Bazy funkcji Gaussa w obliczeniach kwantowochemicznych (definicja funkcji Gaussa, zalety i wady). Ekstrapolacja wyników obliczeń do bazy zupełnej.
22. Rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera. Wyrażenia na pierwszą i drugą poprawkę do energii.
23. Oddziaływania międzycząsteczkowe. Metody obliczania energii oddziaływania: supermolekularna i przy pomocy rachunku zaburzeń. Składowe energii oddziaływania: energia elektrostatyczna, indukcyjna, dyspersyjna i wymienna (odpychania walencyjnego) (definicje, zależność od odległości  $R$  między monomerami dla dużych  $R$ ).
24. Opis struktury elektronowej jednordzeniowych jonów kompleksowych w ujęciu teorii pola krystalicznego i teorii pola ligandów. Związki kompleksowe nisko- i wysokospinowe. Reguła Jahn-Tellera.

**Przy podawaniu wzorów niezbędne jest wyjaśnienie znaczenia wszystkich stosowanych symboli i określenie dozwolonych wartości liczb kwantowych, jeśli występują one w danym wzorze.**