

Chemia kwantowa z el. spektroskopii

Praca domowa

Zadanie 1. (PD-MW1) Wyznacz przybliżoną energię stanu podstawowego atomu helu, korzystając z metody wariacyjnej. Jako funkcję próbną wybierz:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; c) = e^{-Zcr_1^2} e^{-Zcr_2^2}, \quad (1.1)$$

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

Wskazówki:

- Zastosuj jednostki atomowe ($m_e = 1, e = 1, \hbar = 1, \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$).
- Hamiltonian atomu helu w jednostkach atomowych ma postać:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$$

- Niezbędną całkę

$$g(a) = \int \int e^{-ar_1^2} e^{-ar_2^2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-ar_1^2} e^{-ar_2^2} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (1.2)$$

oblicz dokonując zamiany zmiennych $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ (pamiętaj o uwzględnieniu jacobianu zamiany zmiennych $d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = \frac{1}{8} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{R}$).

Zadanie 2. (PD-RZ) Rozważmy cząstkę poruszającą się w następującym potencjale:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < -1, \\ 0, & x \in \langle -1; 0 \rangle \cup (0; 1) \\ W(x) = \alpha\delta(x), & x = 0, \\ \infty, & x > 1. \end{cases} \quad (2.1)$$

Traktując $W(x)$ jako zaburzenie, oblicz pierwszą oraz drugą poprawkę do energii stanu podstawowego. Unormowane rozwiązanie dla problemu niezaburzonego przyjmuje postać ($n = 1, 2, \dots$)

$$\psi_n^{(0)}(x) = \begin{cases} \cos\left(\frac{n\pi x}{2}\right), & \text{dla } n \text{ nieparzystych} \\ \sin\left(\frac{n\pi x}{2}\right), & \text{dla } n \text{ parzystych} \end{cases} \quad (2.2)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{8M}. \quad (2.3)$$

W obliczeniu drugiej poprawki do energii skorzystaj z relacji:

$$\frac{1}{n^2 - m^2} = \frac{1}{2n} \left(\frac{1}{n+m} + \frac{1}{n-m} \right). \quad (2.4)$$

Zadanie 3. (PD-RZ) Oblicz poprawkę do energii w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń dla stanów $1s$, $2s$ i $2p$ jonu wodoropodobnego o ładunku Z spowodowaną skończonym rozmiarem jądra atomowego. Przyjmij model jądra jako równomiernie naładowanej kuli o promieniu R . Energia potencjalna oddziaływania takiego jądra z elektronem ma postać:

$$U(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}, & r > R, \\ -\frac{Z}{R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} \right), & r \leq R \end{cases} \quad (3.1)$$

Operatorem zaburzenia jest różnica pomiędzy energią potencjalną $U(r)$ a energią potencjalną oddziaływania elektronu z punktowym jądrem $U_0(r) = -Z/r$, czyli $V(r) = U(r) - U_0(r)$. Zaburzenie oryginalnego pola kulombowskiego powoduje zniesienie degeneracji ze względu na liczbę kwantową l . Wiedząc, że promień jądra o liczbie masowej A wynosi $R \approx \sqrt[3]{A} \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ j.at, oszacuj wielkość rozszczepienia ΔE_{2s-2p} dla atomu wodoru i atomu Hg ($A = 200$, $Z = 80$).

Wskazówka: Z uwagi na to, że promień protonu $R \ll 1$, załóż, że $e^{-r} \approx 1$ dla $r \in [0, R]$.

Funkcje własne problemu niezaburzonego mają postać:

$$\begin{aligned}\psi_{1s}(\mathbf{r}) &= \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr} \\ \psi_{2s}(\mathbf{r}) &= \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} e^{-Zr/2} (2 - Zr) \\ \psi_{2p_x}(\mathbf{r}) &= \frac{Z^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}} e^{-Zr/2} r \sin \theta \cos \varphi \\ \psi_{2p_y}(\mathbf{r}) &= \frac{Z^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}} e^{-Zr/2} r \sin \theta \sin \varphi \\ \psi_{2p_z}(\mathbf{r}) &= \frac{Z^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}} e^{-Zr/2} r \cos \theta\end{aligned}\tag{3.2}$$

Zadanie 4. (PD-TG1) Dana jest molekula XeF_4 (D_{4h}). 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. (PD-TG2) Zbuduj orbitale symetrii dla molekuly cyklobutadienu (grupa D_{4h}), korzystając z orbitali $2p_z$ atomów węgla (oś $z=C_4$ jest skierowana prostopadle do płaszczyzny, wyznaczonej przez atomy węgla). W tym celu wykonaj następujące kroki: a) znajdź reprezentację przywiedlną układu orbitali wyjściowych, b) rozłóż uzyskaną reprezentację na reprezentacje nieprzywiedlne, c) zbuduj operatory rzutowe najbliższej grupy cyklicznej (C_4), d) znajdź orbitale symetrii, e) przedstaw orbitale zespolone w postaci rzeczywistej.

