

# 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  $\Delta E_{2s-2p}$  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  $\text{XeF}_4$  ( $D_{4h}$ ). 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.

