

Materiał ćwiczeniowy

(przy niektórych, mniej czysto fizycznych, podane są wskazówki bądź rozwiązania)

Przypomnienie**Zadanie nr 1**

Znaleźć ekstrema funkcji

$$f(x, y, z) = xe^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

Inaczej, w postaci

$$f(r, \vartheta, \varphi) = r \sin \vartheta \cos \varphi e^{-r}$$

Zadanie nr 2

Znaleźć jacobian przekształcenia współrzędnych kartezjańskich na współrzędne sferyczne

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

$$J = \frac{D(x, y, z)}{D(r, \vartheta, \varphi)}$$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$\frac{\partial x}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta \cos \varphi$$

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$\frac{\partial y}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta \sin \varphi$$

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$\frac{\partial z}{\partial r} = \cos \vartheta$$

$$\frac{\partial z}{\partial \vartheta} = -r \sin \vartheta$$

$$\frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0$$

$$J = \det \begin{bmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi & r \cos \vartheta \cos \varphi & -r \sin \vartheta \sin \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi & r \cos \vartheta \sin \varphi & r \sin \vartheta \cos \varphi \\ \cos \vartheta & -r \sin \vartheta & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} J &= r^2 \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \cos^2 \varphi + r^2 \sin^3 \vartheta \sin^2 \varphi + \\ &+ r^2 \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \sin^2 \varphi + r^2 \sin^3 \vartheta \cos^2 \varphi = \\ &= (1+3) + (2+4) = \\ &r^2 \cos^2 \vartheta \sin \vartheta + r^2 \sin^3 \vartheta \\ &= r^2 \cos^2 \vartheta \sin \vartheta + r^2 \sin^2 \vartheta \sin \vartheta = r^2 \sin^2 \vartheta \end{aligned}$$

Zadanie nr 3

Podać wzory na obliczenie objętości:

- kuli o promieniu R
- ćwierci kuli o promieniu R
- Masy kuli o promieniu R wypełnionej masą o rozkładzie gęstości $\rho(r, \theta, \varphi)$

Zadanie nr 4

Napisz w postaci $r e^{i\phi}$ następujące liczby

i	$\phi = \pi/2$
$-i$	$\phi = 3/2 \pi$
-1	$1e^{i\pi}$
$1-2i$	5.176
$-1-i$	$\sqrt{2}e^{5/4 i}$

Zadanie nr 5

Pokaż, że $1/i = -i$

Zadanie nr 6

Pokaż, że

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$$

$$\sin \varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}$$

$$\cos \varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$$

Zadanie nr 7

Wyznacz zbiór będący iloczynem kartezjańskim dwóch zbiorów:

$$\mathbb{R} \times \{2\}$$

$$\mathbb{R} \times \{2,3\}$$

$$\mathbb{R} \times \mathbb{R}$$

$$\mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}$$

$$\mathbb{R} \times [a,b]$$

$$\mathbb{R} \times \{1/2, -1/2\}$$

Ćwiczenia właściwe do wykładu

Zadanie nr 8

Jaka jest długość fali de Broglie'a osoby o masie 60 kg poruszającej się z prędkością 6 km/godz. Kiedy moglibyśmy zaobserwować zjawiska kwantowe dla tej osoby.

Zadanie nr 9

Rozpędzamy elektron w akceleratorze ze stanu spoczynku do prędkości, którą uzyskuje po przejściu przez różnicę potencjałów $\Delta V = 100$ kV. Jaką będzie miał wtedy długość fali de Broglie'a?

Masa elektronu $m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg
Ładunek elektronu $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C (w kulombach, jednostki SI)

Zadanie nr 10

Funkcja falowa elektronu dla stanu podstawowego atomu wodoru jest dana jako

Dla modelu atomu wodoru sprawdzić, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu gdziekolwiek w przestrzeni wokół jądra, dla stanu podstawowego, jest pewnością.

$$\Psi(r, \theta, \varphi)^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

gdzie a_0 jest tzw. promieniem Bohra = 52.9177 pm = $52.9177 \cdot 10^{-12}$ m = 0.529177 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8}$ cm)

Zadanie nr 11

Podaj wzór na obliczenie prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w atomie wodoru pomiędzy odległością r_1 i $r_2 > r_1$ dla stanu podstawowego opisywanego funkcją

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}.$$

Ponieważ problem ma symetrię sferyczną, całkujemy w sferycznym układzie współrzędnych.

$$P = \iiint_V \Psi^+(r)\Psi(r)dv = \int_{r_1}^{r_2} dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \frac{1}{\pi a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} d\varphi = \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_{r_1}^{r_2} r^2 e^{-2r/a_0} dr.$$

Z tablic całek znajdziemy, że

$$\int x^2 e^{nx} dx = e^{nx} \left[\frac{x^2}{n} - \frac{2x}{n^2} + \frac{2}{n^3} \right].$$

Zadanie nr 12

Oblicz prawdopodobieństwo znalezienia elektronu, w rozpatrywanym modelu atomu wodoru, pomiędzy protonem i pierwszą orbitą modelu Bohra (a_0).

Zauważmy, że ponieważ pracujemy w atomowych układzie jednostek, w którym odległość jest wyrażana w promieniach Bohra, to górna granica całkowania będzie wynosić jeden (dolna oczywiście zero i a_0 równe jeden).

Odpowiedź: $P \approx 0.324$

Zadanie nr 13

Pokazać, że funkcja

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

jest funkcją własną operatora Hamiltona dla elektronu, znajdującego się w polu elektrostatycznym nieruchomego protonu (prosty model atomu wodoru). Obliczyć wartość własną odpowiadającą tej funkcji (pracujemy w jednostkach atomowych).

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}$$

Zadanie nr 14

Pokaż, że dwie funkcje:

$$\Psi_1 = e^{-r}$$

oraz

$$\Psi_2 = x e^{-r}$$

są ortogonalne, czyli, że ich iloczyn skalarny $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$

Zadanie nr 15

Sprawdzić hermitowskość operatora p_x oraz udowodnić, że wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\begin{aligned}
 (\hat{p}_x \varphi, \psi) &= i\hbar \int_a^b \nabla_x \varphi^* \psi dx = i\hbar \left(\varphi^* \psi \Big|_a^b - \int_a^b \varphi^* \nabla_x \psi dx \right) = -i\hbar \int_a^b \varphi^* \nabla_x \psi dx = \\
 &= \int_a^b \varphi^* \hat{p}_x \psi dx = (\varphi, \hat{p}_x \psi)
 \end{aligned}$$

Zadanie nr 16

Znajdź przykładowe funkcje własne operatorów
 d/dx
 d^2/dx^2

Zadanie nr 17

Mamy wektor w przestrzeni L^2 (Hilberta) postaci

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} e^{-r/2}$$

Znaleźć współczynniki rozwinięcia tego wektora dla trzech pierwszych wektorów bazy, którą stanowią funkcje własne atomu wodoru, 1s, 2s i 3s.

$$\Psi_{100} = N_{1s} \exp(-r)$$

$$\Psi_{200} = N_{2s} \exp(-r/2) (2-r)$$

$$\Psi_{300} = N_{3s} \exp(-r/3) (27 - 18r + 2r^2); \quad N_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}$$

iloczyn skalarny

$$c_{200} = \langle \Phi | \Psi_{200} \rangle = -1/2$$

Zadanie nr 18

Obliczyć analogiczne współczynniki rozwinięcia dla funkcji bazy Ψ_{100} (1s) i funkcji Ψ_{300} (3s).

Odpowiedź:

$$c_{100} \approx -0.84$$

$$c_{300} \approx -0.11.$$

Zadania nr 19

Przeprowadzić analogiczne obliczenia dla $\Psi_1 = N_1 \exp(-r^2)$ i $\Psi_2 = N_2 \exp(-2r)$.

Zadanie nr 20

Stan badanego układu jest opisywany funkcją falową Φ , która jest kombinacją liniową 3 funkcji Ψ_i

$$\Phi = \frac{1}{2}\Psi_1 + \frac{1}{4}\Psi_2 + \frac{1}{4}\Psi_3$$

Każda funkcja Ψ_i jest funkcją unormowaną oraz jest funkcją własną operatora (energii) Hamiltona o wartościach własnych, odpowiednio:

-1/2

-1/4

-1/8 jednostek atomowych energii.

Wykonujemy pomiar wartości energii dla naszego układu w stanie Φ .

Jaki wynik możemy uzyskać i z jakim prawdopodobieństwem?

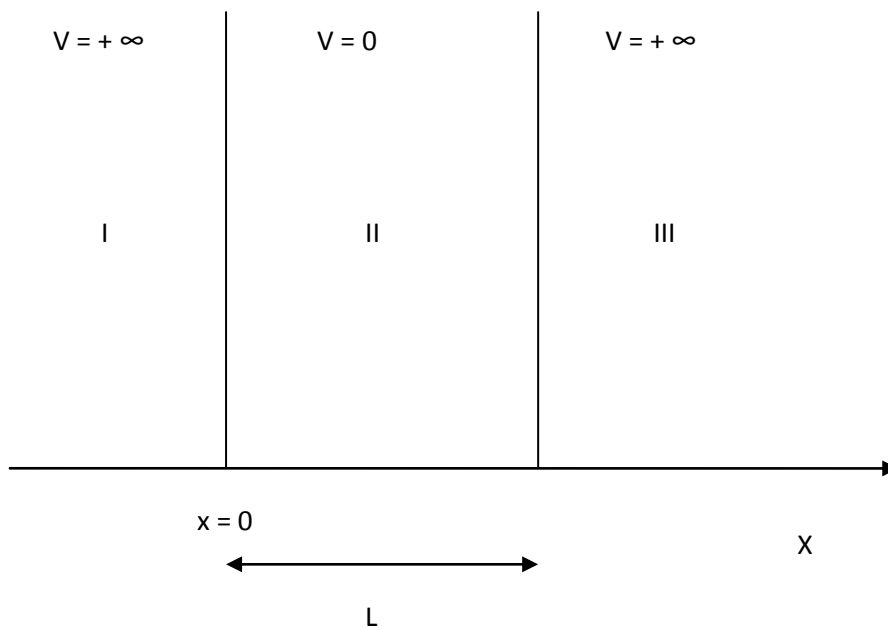
Jaka jest średnia wartość energii w tym stanie?

Odpowiedź:

$$\langle E \rangle_{\Phi} = -\frac{19}{48} \text{ hartree.}$$

Zadanie nr 21

Cząstka w jamie potencjału.



Znajdź ekstrema $\rho(x)$ dla stanu podstawowego ($n=1$)

Zadanie nr 22

Dla modelu cząstki w jednowymiarowej jamie potencjału (przykład powyżej) obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia cząstki pomiędzy $x=0$ i $x=d < L$

$$P = \frac{2}{L} \int_0^d \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx.$$

Przypomnijmy, że $\left[\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax \right]$.

Zadanie nr 23

Dla modelu cząstki w jamie potencjału (przykład powyżej) sprawdźmy właściwość ortogonalności funkcji własnych o różnych wartościach własnych:

$$\int_0^L \Psi_n(x) \Psi_m(x) dx = B^2 \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx = \delta_{nm} \quad [= 0 \text{ dla } n \neq m].$$

Wykorzystajmy tożsamość trygonometryczną

$$\cos(a+b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b$$

$$\cos(a-b) = \cos a \cos b + \sin a \sin b.$$

Skąd

$$\sin a \sin b = \frac{1}{2} [\cos(a-b) - \cos(a+b)].$$

Zadanie nr 24

Dla stanu podstawowego: $n_1=1$ i $n_2=1$ wyznaczyć punkt, w którym funkcja falowa osiąga największą wartość.

Dla stanu wzbudzonego: $n_1=1$ i $n_2=2$ oraz $n_1=2$ i $n_2=2$:

wyznaczyć punkty (nie na brzegach), w których funkcja przyjmuje wartość zerową. (Będzie to tzw. płaszczyzna/płaszczyzny węzłowa funkcji).

Zadanie własne 25

Dla przypadku kwadratowej jamy: $L_1 = L_2 = L$

Wyznaczyć energie stanów: $n_1 = 1, n_2 = 2$ oraz $n_1=2$ i $n_2 = 1$

Odpowiedź:

$$E_{1,2} = 5h^2/8mL^2 \quad \text{oraz} \quad E_{2,1} = 5h^2/8mL^2$$

Energie te są sobie równe, jest to przypadek degeneracji stanu (wynik symetrii problemu).

Zadanie nr 26

Sześcienne nieskończenie głęboka jama potencjału

Jaka jest degeneracja stanów, przy $8mL^2 E/h^2 = (a) 12 \quad (b) 14 \quad (c) 27$

Suma 3 kwadratów

Żadna tylko 2,2,2
1 2 3 1 3 2
2 1 3 2 3 1
2 3 1 2 1 3
3 1 2 3 2 1
3 2 1 3 1 2 czyli 6
5,1,1
1,5,1
1,1,5
3,3,3 czyli 4

Zadanie nr 27

Ile poziomów energetycznych mieści się w jamie kwadratowej

dla $E < 15h^2/8mL^2$

L1	L2	L3	
N1=1	n2= 1	N1 =1	
1	1	1,2,3	1,1,1; 1,1,2 ; 1,1,3
2	1	1,2,3	2,1,1; 2,1,2; 2,1,3

Czyli 6 poziomów energetycznych

Zatem różnych stanów energetycznych 6

Liczba stanów jest większa

1,1,1
1,1,2 1,2,1 2,1,1
1,1,3 1,3,1 3,1,1
2,1,2 2,2,1 1,2,2
1,2,3 2,1,3 2,3,1 1,3,2 3,1,2 3,2,1
2,2,2

Zadanie nr 28

Dla stanu podstawowego dwuwymiarowego oscylatora harmonicznego: $n_1=1$ i $n_2=1$
wyznaczyć punkt, w którym funkcja falowa osiąga największą wartość.

Dla stanu wzbudzonego: $n_1 = 1$ i $n_2 = 2$ oraz $n_1 = 2$ i $n_2 = 2$:

wyznaczyć punkty (nie na brzegach), w których funkcja przyjmuje wartość zerową. (Będzie to tzw. płaszczyzna/płaszczyzny węzłowa funkcji).

Zadanie nr 29

Dla dwuwymiarowego oscylatora harmonicznego

Dla przypadku kwadratowej jamy: $L_1 = L_2 = L$

Wyznaczyć energie stanów: $n_1 = 1, n_2 = 2$ oraz $n_1=2$ i $n_2 = 1$

Odp.

$E_{1,2} = 5h^2/8mL^2$ oraz $E_{2,1} = 5h^2/8mL^2$

Energie te są sobie równe, jest to przypadek degeneracji stanu (wynik symetrii problemu).

Zadanie nr 30

Pokazać, że funkcja

$$\Psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\alpha} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} = N e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

gdzie dla uproszczenia obliczeń

$$N = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\alpha}, \quad \alpha \equiv \sqrt{km}$$

Jest funkcją własną jednowymiarowego oscylatora harmonicznego i obliczyć jej wartość własną.

Wskazówka: jeśli nie pamiętamy wyrażenia na operator energii potencjalnej w oscylatorze harmonicznym, to można sobie przypomnieć, że siła działająca na cząstkę w oscylatorze klasycznym, to

$$\vec{F} = -k\vec{x} \quad \text{a siła jest gradientem energii potencjalnej wziętym ze znakiem minus.}$$

Odpowiedź:

$$H = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

$$H\Psi(x) = \frac{\alpha}{2m} N e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} = \frac{\alpha}{2m} \Psi(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \Psi(x)$$

a wartość własna to

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Zadanie nr 31

Obliczyć średnią wartość energii oraz jej składowych: energii kinetycznej oraz potencjalnej dla modelu atomu wodoru i jego stanu podstawowego, opisywanego rodziną funkcji falowych zależnych od parametru c , postaci (obliczenia prowadzić w jednostkach atomowych).

$$\Psi(c) = N(c)e^{-cr/a_0} = N(c)e^{-cr} \quad \text{gdzie } c > 0$$

oraz przedyskutować otrzymane wyniki.

Odpowiedź:

$$E(c) = \frac{c^2}{2} - c$$

Zadanie nr 32

Dla stanów: 3s, 3p i 3d atomu wodoru obliczyć wartości:

- energii
- kwadratu orbitalnego momentu pędu
- składowej tego momentu

Zadanie nr 33

Stan atomu wodoru opisany jest funkcją falową:

$$\Psi = \frac{1}{2}(3p_0) - \frac{1}{2}(2p_1) + \frac{1}{\sqrt{2}}(3d_1)$$

Podaj jakie jest prawdopodobieństwo zmierzenia wartości:

- a) energii całkowitej równej $-\frac{1}{18}$
- b) z-składowej orbitalnego momentu pędu równej 0.

W wyniku pomiaru orbitalnego momentu pędu atomu wodoru opisanego stanem Ψ zmierzono wartość $\sqrt{6}$. Jakie będzie po tym pomiarze prawdopodobieństwo zmierzenia energii równej $-\frac{1}{8}$.

Czy można zmierzyć jednocześnie orbitalny moment pędu równy $\sqrt{6}$ i jego z-składową równą 0 dla stanu atomu wodoru opisanego funkcją Ψ .

Uwaga: Wszystkie wartości podane są w jednostkach atomowych. Indeks dolny w oznaczeniach stanów $3p_0$, $2p_1$, $3d_1$ reprezentuje z-składową orbitalnego momentu pędu. Stany te są unormowane.

Zadanie nr 34

Ustalono, że energia badanego stanu atomu wodoru E jest mniejsza niż $-1/20$ hartree $E < -1/20$ hartree oraz, że składowa zeta momentu pędu dla tego stanu jest równa

$$m_l = \sqrt{2}\hbar$$

Jaki to może być stan?

R.

$$m_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

Zatem $l = 1$ co odpowiada stanom p.

Energia wskazuje natomiast na to, że mogą to być stany: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p i 3d.

Zatem możliwe stany badanego układu to

2p i 3p.

Zadanie nr 35

Oblicz, korzystając z zasady wariacyjnej, wartość średnią operatora Hamiltona dla prostego modelu atomu wodoru w przypadku funkcji próbnej postaci. Oblicz wartość średnią energii

kinetycznej oraz potencjalnej oraz porównaj otrzymany wynik z analizą funkcji poprawnej dla stanu podstawowego.

$$\varphi = Ne^{-2r} \quad \text{gdzie} \quad H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}.$$

Odpowiedź:

$$E = 2 - 2 = 0.$$

Zadanie nr 36

Przeprowadź analogiczne obliczenia dla funkcji postaci

$$\Psi = N e^{-r/2}$$

i przedyskutuj otrzymany wynik.

Odpowiedź:

$$E(c) = -3/8 > -1/2.$$

Zadanie nr 37

Dla izolowanej, pojedynczej cząsteczki wody napisać postać:

- operatora Hamiltona
- elektronowego operatora Hamiltona

i podać interpretację poszczególnych części tych operatorów.

Podać postać rozwiązania w układzie SI oraz w atomowym układzie jednostek.

Rozwiązanie

Cząsteczka wody to stabilny układ trzech jąder atomowych ($N = 3$) jądro tlenu + dwa protony) oraz 10 elektronów ($n = 8 + 1 + 1$).

Zatem

operator Hamiltona (pełny) jest operatorem zależnym od 13 cząstek ($N + n = 3 + 10 = 13$)

$$\hat{H}(1,2, N; 1,2, \dots, n) = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_j + \hat{T}_e + \hat{V}_{jj} + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

Pierwsze dwa składniki to operatory energii kinetycznej jąder, T_j , oraz elektronów, T_e .

Trzy pozostałe to operatory:

- kulombowskiego odpychania się jąder atomowych,
- kulombowskiego przyciągania się jąder i elektronów,
- kulombowskiego odpychania się elektronów.

Ich postać jest następująca:

$$\hat{T}_j + \hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{10} \frac{\Delta_i}{m_e} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i$$

$$\hat{V}_{jj} + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee} = \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta>\alpha}^3 \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^9 \sum_{j>i}^{10} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

lub w jednostkach atomowych

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i + \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^9 \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{r_{ij}}.$$

W hamiltonianie elektronowym nie uwzględniamy energii kinetycznej jąder (rozpatrujemy stan elektronu w polu nieruchomych jąder) a także opuszczamy stały człon odpychania międzyjądrowego (chcąc zyskać ocenę energii całkowitej, dodajemy ten składnik do obliczonej energii elektronowej).

Zatem, np. w jednostkach atomowych, mamy

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^9 \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Zadanie nr 38

- Określ dziedzinę funkcji falowej dla cząsteczki wody
- Określ dziedzinę funkcji falowej dla stanu stacjonarnego cząsteczki wody
- Określ dziedzinę funkcji falowej dla stanu stacjonarnego cząsteczki wody w przybliżeniu Borna-Oppenheimera

Zadanie nr 39

Napisać postać najprostszej funkcji falowej dla stanu podstawowego cząsteczki wodoru oraz azotu, w przybliżeniu elektronów walencyjnych

Cząsteczka azotu w tym przybliżeniu ma 10 elektronów ($2 \times 7 - 4 = 10$).

Najprostsza funkcja falowa to jeden wyznacznik Slatera.

Do jego konstrukcji, w przybliżeniu RHF, w którym wykorzystujemy podwójne obsadzenie każdego orbitalu molekularnego, potrzebujemy 5 orbitali molekularnych (10 elektronów/2=5).

Przy ich pomocy skonstruujemy 10 spinorbitali, $\{\psi_i\}_{i=1}^{10}$, po jednym, dla każdego elektronu, mnożąc ten orbital przez funkcję spinową α bądź β .

Zatem, przy pomocy spin orbitali,

Dla cząsteczki wodoru mamy

$$\begin{aligned} \Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_1(1)\beta(1)\varphi_1(2)\alpha(2)| = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

Widzimy, że antysymetryczność funkcji uzyskujemy przez antysymetryczność czynnika w nawiasie kwadratowym, czyli czynnika spinowego. Część przestrzenna funkcji falowej jest symetryczna. Jeśli przestawimy elektrony, to funkcja falowa zmieni znak.

Ten sam orbital molekularny, φ_1 obsadzają dwa elektrony o przeciwnych spinach. Nie możemy jednak określić, który z nich ma jaki spin. Jeśli jeden z nich ma spin α , to drugi ma spin β i na odwrót.

W najprostszym przypadku jako orbital molekularny φ możemy wziąć kombinację liniową orbitali 1s (A) i 1s(B), scentrowanych odpowiednio na jądrach A bądź B.

Czyli

$\varphi(i) = N [1s(A) + 1s(B)]$, gdzie $i = 1, 2$.

$$\Psi(1,\dots,10) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_1(10) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_3(3) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_2(10) \\ \psi_3(1) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_3(10) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_{10}(1) & \psi_{10}(2) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{10}(10) \end{vmatrix} \cdot$$

Liczba składników tego wyznacznika jest duża, wynosi 10!. Każdy z nich jest iloczynem 10 czynników.

Wykorzystując orbitale molekularne φ_i mamy inaczej

$$\Psi(1,2,\dots,10) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(3)\alpha(3) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_5(10)\alpha(10) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_1(3)\beta(3) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_1(10)\beta(10) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \varphi_2(3)\alpha(3) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_2(10)\alpha(10) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_5(1)\beta(1) & \varphi_5(2)\beta(2) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_5(10)\beta(10) \end{vmatrix} \cdot$$

Antysymetryczność funkcji falowej wynika z faktu, że jeśli zamienimy dwa elektrony miejscami, to przestawiamy w wyznaczniku dwie kolumny, co prowadzi do zmiany znaku wyznacznika.

Gdyby np. dwa pierwsze wiersze wyznacznika były identyczne, tzn. dwa elektrony obsadzałyby ten sam **spin orbital**, to wyznacznik byłby równy zeru, gdyż miałyby takie same dwa wiersze. Tym samym mamy spełniony zakaz Pauliego.

Zadanie nr 40

Przyjmijmy założenie, że dysponujemy 4 spinorbitalami molekularnymi dla układu trójelektronowego:

$\{\psi_i(j)\}_{i=1}^4$, przy czym $\psi_1(j)$ jest spinorbitem o najniższej energii.

Jak skonstruować jednowyznacznikową funkcję falową a jak wielowyznacznikową funkcję falową metodą CI?

Do konstrukcji wyznacznika Slatera potrzebujemy trzech spin orbitali. Ogólnie biorąc, mając n spinorbitali i k elektronów możemy wybrać

$$\binom{k}{n} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

k -elementowych kombinacji. I tak, w naszym przypadku

$$\binom{3}{4} = \frac{4!}{3!(4-3)!} = 4.$$

Zatem, możemy utworzyć 4 funkcje wyznacznikowe, biorąc do ich konstrukcji spinorbitale ψ_i :

$\psi: \quad i = 1,2,3, \quad i = 1,2,4, \quad i = 1,3,4 \quad \text{oraz} \quad i = 2,3,4.$

Najprostszą funkcją, nieźle przybliżającą stan podstawowy, będzie funkcja jednowyznacznikowa, Ψ_1 , skonstruowana ze spinorbitali o najniższej energii, zatem ze spinorbitali:

$\psi_1 \quad \psi_2 \quad i \quad \psi_3.$

$$\Psi_1(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) \\ \psi_1(3) & \psi_2(3) & \psi_3(3) \end{vmatrix}$$

wypiszmy wszystkie (6) składników tego wyznacznika

$$\begin{aligned} & \psi_1(1) \psi_2(2) \psi_3(3) + \psi_2(1) \psi_3(2) \psi_1(3) + \psi_3(1) \psi_1(2) \psi_2(3) - \\ & - \psi_1(3) \psi_2(2) \psi_3(1) - \psi_2(3) \psi_3(2) \psi_1(1) - \psi_3(2) \psi_1(2) \psi_2(1) = \end{aligned}$$

Uporządkujmy teraz każdy składnik w taki sposób, by kolejność spinorbitali w każdej trójce była taka sama: $\psi_1 \psi_2 \psi_3.$

Otrzymujemy

$$\begin{aligned} & \psi_1(1) \psi_2(2) \psi_3(3) + \psi_1(3) \psi_2(1) \psi_3(2) + \psi_1(2) \psi_2(3) \psi_3(1) - \\ & - \psi_1(3) \psi_2(2) \psi_3(1) - \psi_1(1) \psi_2(3) \psi_3(2) - \psi_1(2) \psi_2(1) \psi_3(2). \end{aligned}$$

Patrząc uważnie na powyższe sześć składników widzimy:

po pierwsze, przedstawiają one wszystkie możliwe permutacje (sposoby) obsadzeń przez trzy elektrony – trzech spinorbitali, $n = 3$, $n! = 6$,

po drugie, pojedyncza inwersja, czyli zamiana miejscami dwóch dowolnych elektronów, we wszystkich składnikach wyznacznika, prowadzi do zmiany jego znaku na przeciwny.

Pierwsza obserwacja powoduje spełnianie zasady nierozróżnialności elektronów. Żaden elektron nie jest „przypisany” do jakiegoś konkretnego spinorbitalu.

Druga, świadczy o spełnianiu przez taką konstrukcję właściwości antysymetrii funkcji falowej dla elektronów.

Rozpatrzmy teraz inne możliwości.

Mamy wszak do wyboru 4 spinorbitale i możemy utworzyć z nich cztery różne funkcje falowe naszego trójelektronowego układu.. Gdybyśmy wzięli do konstrukcji funkcji falowej (wyznacznika) orbitale: ψ_1 ψ_2 i ψ_4

to odpowiednia funkcja falowa, Ψ_2 , miałaby postać wyznacznika

$$\Psi_2(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_4(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_4(2) \\ \psi_1(3) & \psi_2(3) & \psi_4(3) \end{vmatrix}.$$

Z orbitali : ψ_1 ψ_3 i ψ_4 otrzymalibyśmy

$$\Psi_3(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_3(1) & \psi_4(1) \\ \psi_1(2) & \psi_3(2) & \psi_4(2) \\ \psi_1(3) & \psi_3(3) & \psi_4(3) \end{vmatrix}.$$

a z orbitali ψ_2 ψ_3 i ψ_4 funkcję

$$\Psi_4(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_2(1) & \psi_3(1) & \psi_4(1) \\ \psi_2(2) & \psi_3(2) & \psi_4(2) \\ \psi_2(3) & \psi_3(3) & \psi_4(3) \end{vmatrix}.$$

W przypadku metody full-CI nasza poszukiwana funkcja falowa miałaby zatem postać

$$\Psi(1,2,3) = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + c_4 \Psi_4.$$

Pamiętamy, że metoda full-CI następuje po wykonaniu obliczeń metodą Hartree-Focka, zatem wszystkie 4 orbitale molekularne są nam znane. Ten o najwyższej energii, Ψ_4 , nieobsadzony w stanie podstawowym, nazywany orbitalem wirtualnym. Wykorzystaliśmy go do konstrukcji 3 innych funkcji falowych. Naszą funkcję

$$\Psi(1,2,3) = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4.$$

musimy oczywiście unormować a następnie poszukiwać wartości współczynników zgodnie z zasadą wariacyjną.

Zadanie nr 41

Które z poniższych całek nakrywania są równe na pewno zero a które nie?
Oznaczenia A i B oznaczają centra lokalizacji orbitali położone na osi OX

1s(a)	i	2s(B)
1s(A)	i	2s(A)
2p _x (A)	i	1s(B)
2p _x (A)	i	2p _y (A)
2p _x (A)	i	2p _y (B)
2p _z (A)	i	2p _y (B)
1s(A)	i	2p _z (B)
1s(A)	i	2p _x (B)

Zadanie nr 42

Które kombinacje liniowe dwóch orbitali atomowych prowadzi do utworzenia orbitalu wiążącego o istotnie obniżonej energii?

Oznaczenia A i B oznaczają centra lokalizacji orbitali położone na osi OX

2s(A) i	1s(B)
2p _x (A) i	2p _y (B)

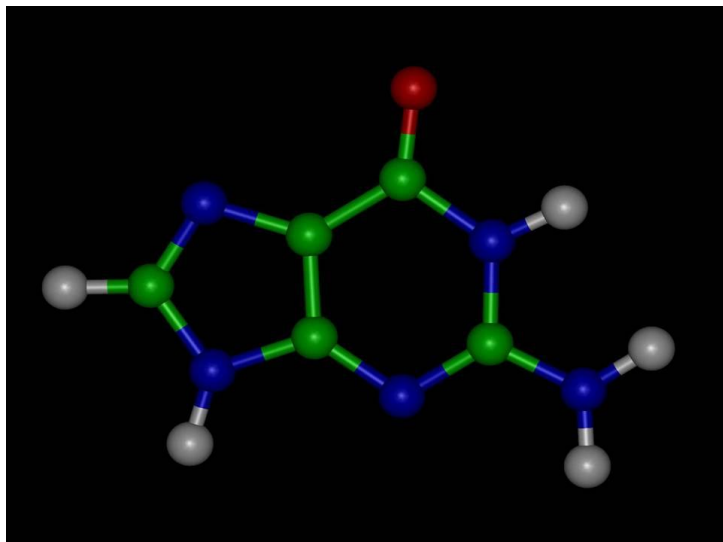
Zadanie nr 43

Pokaż, że orbitale hybrydyzowane typu sp³ są wzajemnie ortogonalne. Sprawdź ich unormowanie.

Zrób to samo dla orbitali typu sp².

Zadanie nr 44

Analiza obliczeń metodą HFR dla cząsteczki guaniny



Liczba atomów 16

w tym:

H 5

C 5

N 5

O 1

Liczba elektronów wnoszonych przez poszczególne atomy (w nawiasie elektrony walencyjne, bez powłok 1s)

H 1 (1)

C 6 (4)

N 7 (5)

O 8 (6)

razem n =

H 5 x 1 (1) = 5 (5)

C 5 x 6 (4) = 30 (20)

N 5 x 7 (5) = 35 (25)

$$O \quad 1 \times 8 (6) \quad = \quad 8 (6)$$

razem $n = 78 (56)$.

Baza minimalna, tworzona przez orbitale powłok, częściowo bądź całkowicie obsadzonych przez elektrony w danym atomie:

$$H \quad 1s \quad 5 H \quad = \quad 5$$

$$C \quad 1s, 2s, 3(2p) \quad 5 C \quad = \quad 25$$

$$N \quad 1s, 2s, 3(2p) \quad 5 N \quad = \quad 25$$

$$O \quad 1s, 2s, 3(2p) \quad 1 O \quad = \quad 5$$

Czyli, wymiar bazy minimalnej $k = 60$.

Baza walencyjna (bez 1s dla cięższych)

$$H \quad 1s \quad 5 H \quad = \quad 5$$

$$C \quad 2s, 3(2p) \quad 5 C \quad = \quad 20$$

$$N \quad 2s, 3(2p) \quad 5 N \quad = \quad 20$$

$$O \quad 2s, 3(2p) \quad 1 O \quad = \quad 4$$

Czyli wymiar, $k = 49$.

Przykład bazy rozszerzonej, (możemy dodawać dowolnie): dodajemy do bazy minimalnej lub walencyjnej orbitale z powłok nie obsadzanych przez elektrony w stanie podstawowym atomów. Np.

dla H dodajemy 2s i 3(3p)

dla C, N i O dodajemy 3s, 3(3p)

czyli po 4 nowe orbitale do bazy minimalnej dla każdego centrum.

Wtedy, przy dodawaniu do bazy minimalnej:

$$\text{H} \quad 1s, 2s, 3(2p) \quad 5 \text{ H} = 5 \times 5 = 25$$

$$\text{C} \quad 1s, 2s, 3(2p), 3s, 3(3p) \quad 5 \text{ C} = 5 \times 8 = 40$$

$$\text{N} \quad 1s, 2s, 3(2p), 3s, 3(3p) \quad 5 \text{ N} = 5 \times 8 = 40$$

$$\text{O} \quad 1s, 2s, 3(2p), 3s, 3(3p) \quad 1 \text{ O} = 1 \times 8 = 8$$

Razem, wymiar takiej bazy minimalnej, $k = 113$.

- Rząd macierzy do HFR = wymiarowi bazy = k .
Rząd wielomianu charakterystycznego = rzędowi macierzy = k .

Liczba uzyskanych orbitali molekularnych = k .

Czyli

dla bazy minimalnej $k = 60$,

dla bazy walencyjnej $k = 49$,

dla takiej bazy rozszerzonej $k = 113$.

- Liczba obsadzonych orbitali molekularnych (metoda RHF – restricted HF (ograniczony HF): z każdego orbitalu molekularnego tworzymy dwa spinorbitale) w stanie podstawowym
to liczba elektronów/2, czyli

dla bazy walencyjnej 28

dla bazy minimalnej i rozszerzonej 39.

- Obliczmy teraz liczbę funkcji bazowych typu π i σ w tej cząsteczce. Jest ona płaska, zatem każde centrum cięższych niż wodór atomów dostarcza do bazy funkcyjnej jeden orbital typu π (będzie to orbital $2p_z$, jeśli płaszczyzna cząsteczki to płaszczyzna XY). Zatem

$n_\pi =$

5C daje 5

5N daje 5

1O daje 1

w sumie $n_\pi = 11$.

Pozostałe orbitale, symetryczne względem płaszczyzny cząsteczki będą tworzyły bazę funkcyjną typu σ .

Zatem

$n_\sigma = n - n_\pi = 58 - 11 = 47$ (dla bazy walencyjnej)

i

$n_\pi = 78 - 11 = 67$ (dla bazy minimalnej).

Z tego powodu, macierz HFR da się przedstawić w postaci blokowej ($11 \times 11 + 47 \times 47$) bądź $(11 \times 11) + (56 \times 56)$

co powoduje, że otrzymamy jako rozwiązania równan HFR:

11 orbitali molekularnych typu π

I

47 (bądź 56) orbitali molekularnych typu σ .

Zastanówmy się teraz ile orbitali molekularnych typu π a ile typu σ będzie obsadzonych w stanie podstawowym guaniny. Musimy zatem obliczyć ile jest elektronów typu π a ile typu σ . BBy to obliczyć musimy wiedzieć ile elektronów danego typu dostarcza każde centrum atomowe. Cząsteczka guaniny jest płaska, zatem możemy przyjąć, że orbitale walencyjne każdego takiego centrum atomowego mają hybrydyzacje typu sp^2 .

Z tego powodu:

- azot aminowy grupy NH_2 (amina I(-rzędowa), który ma 5 elektronów walencyjnych angażuje 3 z nich do tworzenia wiązań typu σ z trzema sąsiednim centrami. Tym samym pozostałe 2 elektrony wchodzi do układu π -elektronowego poprzez obsadzanie orbitalu $2p_z$,
- podobnie, 2 elektrony π oba wnoszą oba azoty mające 3 sąsiadów (N_1 i N_9),
- natomiast azot N_7 oraz azot N_3 , mające wolne pary elektronowe typu σ , wnoszą do układu elektronowego po 1 elektronie,
- każde centrum węglowe wnosi do układu π -elektronowego 1 elektron,
- podobnie 1 elektron wnosi centrum tlenu, mające 2 wolne pary elektronowe typu σ .

Zatem, w sumie:

5C wnosi $5 \times 1 = 5$ elektronów π

5N wnosi:

$3 \times 2 + 2 \times 1 = 8$ elektronów π

1O wnosi $1 = 1$ elektron π .

Razem mamy zatem, w sprzężonym układzie π -elektronowym cząsteczki guaniny 14 elektronów typu π .

W stanie podstawowym obsadzają one $14/2 = 7$ orbitali molekularnych typu π .

Tym samym, w układzie σ -elektronowym pozostaje $56 - 14 = 42$ elektronów (walencyjnych), które w stanie podstawowym obsadzają $42/2 = 21$ orbitali molekularnych typu σ .

Sprawdźmy:

Liczba orbitali obsadzonych (podwójnie) w stanie podstawowym: $7 + 21 = 28$.

$28 \times 2 = 56$ i ta liczba wskazuje na poprawność obliczeń, gdyż jest równa liczbie elektronów walencyjnych.

- Liczba wyznaczników Slatera w metodzie full-CI, to np. dla bazy walencyjnej

$$\binom{2k}{n} = \frac{(2k)!}{n!(2k-n)!} = \binom{2 \cdot 49}{56} = \frac{98!}{56!(98-56)!} = \frac{57 \cdot 58 \cdot \dots \cdot 98}{42!}$$

- Hamiltonian elektronowy, np. dla bazy walencyjnej, to

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{49} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^{16} \sum_i^{49} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^{48} \sum_{j=i+1}^{49} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

a w jednostkach atomowych

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{49} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^{16} \sum_i^{49} \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^{48} \sum_{j=i+1}^{49} \frac{1}{r_{ij}}$$

- Człon odpychania międzyjądrowego, to

$$V_{jj} = \sum_{\alpha=1}^{15} \sum_{\beta>\alpha}^{16} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

Człon przyciągania jąder z elektronami, to

$$V_{ai} = -\sum_{\alpha=1}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{ai}}$$

a człon odpychania międzyelektronowego, to

$$V_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} .$$

Zadanie ??

Zadanie nr 45

Dla cząsteczki tyminy określ możliwe konfiguracje planarnych kompleksów, jakie ta cząsteczka może utworzyć z cząsteczką adeniny. Przyjmij, że pozycje N_1 w tyminie oraz N_9 w adeninie są zablokowane podstawnikami.

Podobną analizę wykonaj dla par:
guanina : cytozyna (pary komplementarne)
adenina : uracyl
guanina : tymina
oraz form tautomerycznych:
keto-enolowych oraz amino-iminowych.

Stabilne kompleksy planarne (czyli kompleks jest płaski) będą wyznaczone poprzez możliwe do utworzenia wiązania wodorowe.

Należy zatem przyjrzeć się miejscom donorowym i akceptorowym dla wiązań wodorowych w obu cząsteczkach.

Dla cząsteczki tyminy:
miejsca donorowe, to azot $N_3 - H$,
natomiast miejsca akceptorowe, to po dwie wolne pary σ -elektronowe na obu tlenach: O_2 i O_4 .

Dla cząsteczki adeniny:
miejsca donorowych brak,
natomiast miejsca akceptorowe, to:
dwie wolne pary σ -elektronowe na tlenie
oraz
wolna para σ -elektronowa na azocie N_7 .

Zadanie nr 46

Pokaz, że istnieją cztery stabilne konfiguracje, noszące nazwy:

- konfiguracja Watsona-Cricka (forma B-DNA)
- odwrócona konfiguracja Watsona-Cricka
- konfiguracja Hoogsteena
- odwrócona konfiguracja Hoogsteena.

Konfiguracja Hoogsteena została znaleziona w badaniach krystalograficznych tego badacza par adenina-tymina.

Zadanie nr 47

Wyznacz wszystkie miejsca donorowo-akceptorowe dla wiązań wodorowych dla cząsteczek:

- adeniny
- tyminy
- uracylu
- guaniny

w ich formach podstawowych

oraz w formach tautomerycznych: imino-enolo.

Zadanie nr 48

Zastanów się dlaczego:

w roztworach wodnych, zasady kwasów nukleinowych tworzą kompleksy warstwowe a w roztworach niepolanych (czterochlorek węgla, chloroform) tworzą kompleksy planarne?