

ZK z předmětu C9930 Metody kvantové chemie
Informace k testu 2021

Celkem 60 bodů, získatelné body budou proporčně odpovídat času, který byl jednotlivým tématům věnován v přednášce a dobrovolných DÚ.

Níže jsou uvedeny příklady možných úloh k některým tématům. Proporčnost témat vůči zkoušce v nich není dodržena. Naopak jsou uvedeny příklady úloh z témat, která nebyla tolik procvičována (jako např. HMO nebo variační metoda), neboť cílem tohoto příkladu testu je poskytnout studentům podklad pro přípravu na "méně procvičovaná témata".

1. *(Odpovídá cvičení 10.1-10.3 z Löweho s rozšířením o teoretické otázky). Tuto úlohu jsme nepochižovali, ale na základě toho, co bylo vysvětleno pro molekulu methanu, jste schopni ji řešit).*

Na základě výstupu z EHT výpočtu formaldehydu (tabulky uvedené níže) vyřešte následující podúkoly:

a) Použijte výstup k určení orientace molekuly vzhledem ke kartézským souřadnicím: Načrtněte polohu molekuly vzhledem k souřadným osám a očísľujte atomy podle jejich číslování ve výstupu.

[2 body]

b) Jaký je význam čísel ve sloupcích „exp“ a „ H_{ij} “? [4 body]

c) Jak se v metodě EHT určují mimodiagonální elementy Hamiltoniánu, H_{ij} ? [2 body]

d) Odhadněte přibližnou velikost první ionizační energie formaldehydu v a.u. a v eV. [2 body]

e) Použijte údaje o číslování orbitalů a překryvovou matici k přiřazení orbitálních nálepek 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z každému z deseti bázových AO. [3 body]

f) Použijte překryvovou matici a matici vlastních vektorů k načrtnutí MO, jež mají energie -0.756, -0.611, a -0.597 a.u. Které z nich jsou symetrické (S) a které antisymetrické (AS) vůči rovině molekuly? [5 bodů]

g) Pokud odstraníme elektron z MO 7, měla by se vazba C=O zkrátit anebo prodloužit? [1 bod]

Tabulka 1. Číslování atomových orbitalů a souřadnice atomů pro EHT výpočet na molekule formaldehydu.

AO	Atom	n	l	$ m ^a$	x	y	z	exp	H_{ii}
1	H-1	1	0	0	-0.55000 0	0.952600	0.000000	1.200	-13.60
2	H-2	1	0	0	-0.55000 0	-0.95260 0	0.000000	1.200	-13.60
3	C-3	2	0	0	0.000000	0.000000	0.000000	1.625	-19.44
4	C-3	2	1	0	0.000000	0.000000	0.000000	1.625	-10.67
5	C-3	2	1	1	0.000000	0.000000	0.000000	1.625	-10.67
6	C-3	2	1	1	0.000000	0.000000	0.000000	1.625	-10.67
7	O-4	2	0	0	1.220000	0.000000	0.000000	2.275	-32.38
8	O-4	2	1	0	1.220000	0.000000	0.000000	2.275	-15.85
9	O-4	2	1	1	1.220000	0.000000	0.000000	2.275	-15.85
10	O-4	2	1	1	1.220000	0.000000	0.000000	2.275	-15.85

^aHodnota $|m|$ odpovídá pro reálné orbitaly p_x a p_y dvojici komplexních AO, jejichž lineární kombinací příslušný reálné orbitaly vznikly.

Tabulka 2. Vlastní hodnoty (a.u.) a obsazovací čísla pro formaldehyd.

Vlastní hodnota	Obsazovací číslo	Vlastní hodnota	Obsazovací číslo
E(1) = 1.039011	0	E(6) = -0.587488	2

E(2)= 0.472053	0	E(7) = -0.597185	2
E(3)= 0.314551	0	E(8) = -0.611577	2
E(4)= -0.342162	0	E(9) = -0.755816	2
E(5)= -0.517925	2	E(10)= -1.242836	2

Suma = -8.625654 a.u.

Tabulka 3. Překryvová matice. Čísla řádků a sloupců se vztahují k číslování AO v Tabulce 1.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.0000	0.1534	0.5133	0.0000	-0.2428	0.4204	0.0813	0.0000	-0.0729	0.0392
2	0.1534	1.0000	0.5133	0.0000	-0.2428	-0.4204	0.0813	0.0000	-0.0729	-0.0392
3	0.5133	0.5133	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3734	0.0000	-0.3070	0.0000
4	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2146	0.0000	0.0000
5	-0.2428	-0.2428	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.4580	0.0000	-0.3056	0.0000
6	0.4204	-0.4204	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2146
7	0.0813	0.0813	0.3734	0.0000	0.4580	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	0.0000	0.0000	0.0000	0.2146	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
9	-0.0729	-0.0729	-0.3070	0.0000	-0.3056	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
10	0.0392	-0.0392	0.0000	0.0000	0.0000	0.2146	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000

Tabulka 4. Vlastní vektory

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.5279	0.7683	0.8924	0.0	-0.4281	-0.2016	0.0	-0.2141	-0.2721	0.0011
2	0.5279	0.7683	-0.8924	0.0	0.4281	-0.2016	0.0	0.2141	-0.2721	0.0011
3	-1.3964	-0.5553	0.0000	0.0	-0.0000	-0.0460	0.0	-0.0000	-0.4875	0.2550
4	0.0	0.0	0.0	0.9940	0.0	0.0	0.2456	0.0	0.0	0.0
5	-0.6043	1.1727	-0.0000	0.0	0.0000	0.2768	0.0	0.0000	0.2245	0.0685
6	0.0000	-0.0000	-1.2519	0.0	-0.3813	0.0000	0.0	-0.3179	0.0000	0.0000
7	0.8367	-0.4799	0.0000	0.0	0.0000	-0.0884	0.0	-0.0000	0.3066	0.8481
8	0.0	0.0	0.0	-0.4532	0.0	0.0	0.9181	0.0	0.0	0.0
9	-0.6960	0.3412	-0.0000	0.0	0.0000	-0.8317	0.0	-0.0000	0.3327	0.0252
10	-0.0000	0.0000	0.2511	0.0	0.6475	0.0000	0.0	-0.7600	-0.0000	-0.0000

1. Porovnejte tvar vlnové funkce molekuly H_2 ve tvaru Hartreeho součinu a ve tvaru Slaterova determinantu. Tj. zapište Hartreeho součin a Slaterův determinant pro molekulu H_2 tak, že prostorovou část vazebného MO označíte σ_g , spin α resp. β označíte absencí resp. přítomností pruhu nad prostorovou částí a elektrony označíte nálepkami 1 a 2.

Hartreeho součin:

Slaterův determinant:

[3 body]

V čem je problém Hartreeho součinu z hlediska symetrie vlnové funkce?

[1 bod]

2. Napište, jak lze v Hartree-Fockově aproximaci vyjádřit celkovou energii pomocí jednoelektronových energií.

[2 body]

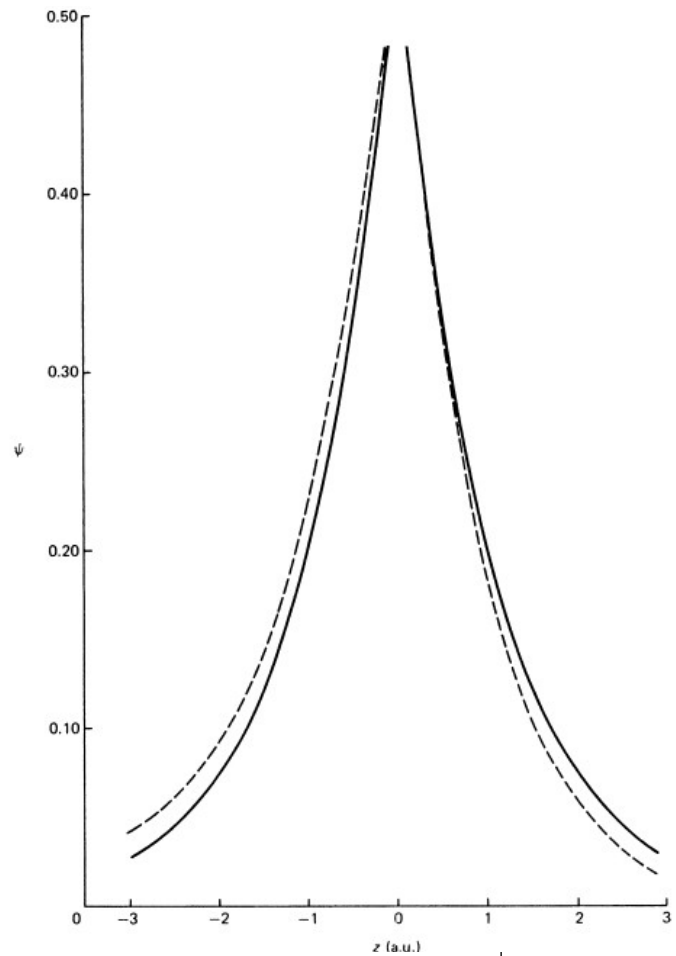
3. (Odpovídá cvičení 11.1 z Löweho. měli byste ji umět vyřešit na základě pochopení toho, co říká Koopmansův teorém a intuitivního pochopení změny obsazení hladin při excitaci elektronů)

Použijte data v Tabulce 7 k vypočtení teoretických přechodových energií pro ion Ne^+ , jsou-li elektrony $1s$ a $2s$ excitovány na hladinu $2p$. Teoretické přechodové energie určete všemi třemi možnými způsoby. (Koopmans, ΔSCF , Experiment).

Experimentální hodnoty jsou: $2p \leftarrow 2s$, 0.989 a.u.; $2p \leftarrow 1s$, 31.19 a.u.

Tabulka 5. Ionizační energie neonu.

Konfigurace iontu	Ionizační energie		
	Koopmans	ΔSCF	Experiment
$1s\ 2s^2\ 2p^6$	32.7723	31.9214	31.98
$1s^2\ 2s\ 2p^6$	1.9303	1.8123	1.7815
$1s^2\ 2s^2\ 2p^5$	0.8503	0.7293	0.7937



[6 bodů]

4. Pro aplikaci variační metody na výpočet polarizovatelnosti atomu H v základním stavu, vloženého do uniformního vnějšího elektrického pole ve směru osy z , určete (vždy 2 body)

- a) Vyjádříme – li zkušební vlnovou funkci ve tvaru $\psi(c_1, c_2) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$, které atomové orbitály ϕ_1 , ϕ_2 budou tvořit bázi ?
- b) Jak vypadá obecný vztah pro výpočet zkušební energie E odpovídající zkušební vlnové funkci ψ ?
- c) Co musí platit pro $\frac{\partial E}{\partial c_1}$ a $\frac{\partial E}{\partial c_2}$ v případě minimální hodnoty E ?
- d) Vyjádřete slovně, co je znázorněno na přiloženém grafu.

1. Oprava **energie** v prvním řádu poruchové teorie je dána vztahem:

$$W_i^{(1)} = \int \psi_i^* H' \psi_i d\tau$$

Napište vztah pro výpočet opravy energie v prvním řádu pro elektron v nekonečně hluboké potenciálové jámě délky L , na niž aplikujeme poruchu $\hat{H}' = \frac{u x}{L}$, přičemž $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$

Vzniklý integrál nedopočítávejte!

(3 body)
(4

1. a) Napište všech šest spinově přizpůsobených lineárních kombinací Slaterových determinantů, které můžeme vytvořit pro molekulu H_2 v minimální bázi. (3 body)

b) Které z nich budou mít symetricky (prostorově i spinově) dovolenou interakci s determinanem základního stavu? (1 bod)

(3 body)

2. Výpočet na atomu Li se třemi fyzikálně přijatelnými variačními funkcemi poskytl následující hodnoty variačního integrálu: -203.2 eV, -192.0 eV, a -201.2 eV. Skutečná energie základního stavu atomu Li musí tedy být

a) ≤ -203.2 eV b) ≥ -192.0 eV c) ≤ -201.2 eV d) ≥ -203.2 eV

(1 bod)