

## Cząsteczki dwuatomowe. Jednostki atomowe.

1. Dla stanu podstawowego cząsteczki  $H_2$   $D_0 = 4.4781eV$ . Znajdź  $H_0^\circ$  (kJ/mol) dla  $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ .
2. Używając wartości  $D_0$  dla  $H_2$  oraz dla  $H_2^+(2.651eV)$  oblicz energię pierwszej jonizacji  $H_2$ .
3. Wyprowadź atomowe jednostki czasu, elektrycznego momentu dipolowego, natężenia pola elektrycznego oraz oporu i oblicz ich wartości w jednostkach układu SI.
4. Podaj wartości liczbowe w jednostkach atomowych następujących wielkości: masy protonu, ładunku elektronu, stałej Plancka, energii stanu podstawowego  $He^+$  przy założeniu nieskończonej masy jądra, sekundy, prędkości światła oraz jednego Debey'a ( $1D = 10^{-18}Cm$ ).
5. Oblicz całkę nakrywania dla  $H_2^+$  dla metody LCAO-MO. Funkcja próbna:  $\phi = c_a 1s_a + c_b 1s_b$ .
6. Wyprowadź wyrażenie na  $H_{aa}$  dodając i odejmując  $k/r_a$  do  $H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - e'/r_a - e'/r_b$  aby otrzymać  $H = H_a + (k-1)/r_a - 1/r_b$ , gdzie  $H_a$  jest hamiltonianem atomu wodoropodobnego o jądrze o ładunku  $k$  znajdującym się w punkcie  $a$ . Następnie użyj tego wyrażenia do napisania  $H_{aa}$  jako sumy trzech całek. Oblicz pierwszą z nich używając  $H_a 1s_a = -\frac{1}{2}k^2 1s_a$ . Oblicz całkę z  $1/r_a$  używając współrzędnych sferycznych o początku w punkcie  $a$ . Użyj konfokalnych współrzędnych eliptycznych do obliczenia trzeciej całki.  
Wyprowadź wyrażenie na  $H_{ab}$ .
7. Pokaż że całka  $E_1$  dla stanu podstawowego  $H_2^+$  może być zapisana w postaci  $W = k^2 F(t) + kG(t)$ , gdzie  $t = kR$ . Pokaż że warunek minimalizacji  $\partial W_1/\partial k = 0$  prowadzi do:

$$k = -\frac{G(t) + tG'(t)}{2F(t) + tF'(t)}.$$

Używając tego równania można znaleźć  $k$  dla danej wartości  $t$  i użyć  $R = t/k$  dla znalezienia wartości  $R$  odpowiadającej naszemu  $k$ .

Orbitale, wyznaczniki Slatera i reguły Slatera-Condona.

1. Pokaż, że iloczyn Hartree'ego  $\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) \dots \chi_k(\vec{x}_N)$  jest funkcją własną hamiltonianu  $H = \sum_{i=1}^N h(i)$  o wartości własnej  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N$ , gdzie  $h(i)\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_i)$ .
2. Pokaż, że wyznacznik Slatera  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = |\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\rangle$  jest znormalizowany.
3. Niech spinorbitale  $\chi_i$  i  $\chi_j$  będą funkcjami własnymi jednoelektronowego operatora  $h$  z wartościami własnymi  $\varepsilon_i$  i  $\varepsilon_j$ . Pokaż, że iloczyny Hartree'ego tych funkcji oraz ich zantysymetryzowany iloczyn są funkcjami własnymi hamiltonianu cząstek niezależnych  $H = h(1) + h(2)$  o tej samej wartości własnej ( $\varepsilon_i + \varepsilon_j$ ).
4. Mając dane wyznaczniki Slatera  $|K\rangle = |\chi_i\chi_j\rangle$  i  $|L\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle$  pokaż, że  $\langle K|L\rangle = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}$ . Zauważ, że nakrywanie jest zerowe chyba że  $k = i$  i  $l = j$  lub  $k = j$  i  $l = i$ .
5. Przekształć wyrażenie:

$$\langle K|H|K\rangle = \sum_m^N \langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn||mn\rangle$$

do:

$$\langle K|H|K\rangle = \sum_m^N \langle m|h|m\rangle + \sum_m^N \sum_{n>m}^N \langle mn||mn\rangle.$$

6. Jeżeli  $|K\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\rangle$  pokaż:  $\langle K|H|K\rangle = \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle + \langle 12||12\rangle + \langle 13||13\rangle + \langle 23||23\rangle$ .
7. Pokaż, że

$$\begin{aligned} \langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_b^s \rangle &= 0 \text{ jeżeli } a \neq b, r \neq s \\ &= \langle r|h|s \rangle \text{ jeżeli } a = b, r \neq s \\ &= -\langle b|h|a \rangle \text{ jeżeli } a \neq b, r = s \\ &= \sum_c^N \langle c|h|c \rangle - \langle a|h|a \rangle + \langle r|h|r \rangle \text{ jeżeli } a = b, r = s. \end{aligned}$$

8. Poprawka perturbacyjna dla energii Hartree'ego-Focka stanu podstawowego wynosi:

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{abrs} \frac{|\langle ab||rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}.$$

Pokaż, że dla układu zamkniętopowłokowego wyrażenie to przybiera postać:

$$E_0^2 = \sum_{abrs}^{N/2} \frac{\langle ab|rs\rangle(2\langle rs|ab\rangle - \langle rs|ba\rangle)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}.$$

9. Dowiedz następujących własności całek kulombowskich i wymiennych:  
 $J_{ii} = K_{ii}$ ,  $J_{ij}^* = J_{ij}$ ,  $J_{ij} = J_{ji}$ ,  $K_{ij}^* = K_{ij}$ ,  $K_{ij} = K_{ji}$ .
10. Pokaż, że dla rzeczywistych orbitali przestrzennych:  $K_{ij} = \langle ii|jj\rangle = \langle jj|ii\rangle$ .
11. Zweryfikuj poniższe energie dla wyznaczników:
  - (a)  $h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$
  - (b)  $h_{11} + h_{22} + J_{12}$
  - (c)  $2h_{11} + J_{11}$
  - (d)  $2h_{22} + J_{22}$
  - (e)  $2h_{11} + h_{22} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}$
  - (f)  $2h_{22} + h_{11} + J_{22} + 2J_{12} - K_{12}$
  - (g)  $2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12}$

## Metoda Hartree-Focka.

1. Pokaż, że elementy macierzowe operatora Focka wyrażają się wzorem:

$$\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \langle i | h | j \rangle + \sum_b \langle ib | | j b \rangle.$$

2. Używając rezultatu z poprzedniego zadania pokaż, że operator Focka jest hermitowski.
3. Pokaż, że energia wymagana do usunięcia elektronu z orbitali  $\chi_c$  i  $\chi_d$  i otrzymania stanu opisanego wyznacznikiem  $(N-2)$ -elektronowym  $|\Psi_{cd}^{N-2}\rangle$  wynosi  $-\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle cd | cd \rangle - \langle cd | dc \rangle$ .
4. Użyj definicji wyznacznika Slatera i faktu, że  $H_0$  komutuje z operatorem permutującym elektrony dla pokazania że  $|\Psi_0\rangle$  jest funkcją własną  $H_0$  o wartości własnej  $\sum_a \varepsilon_a$ . Dlaczego  $H_0$  komutuje z operatorem permutacji?
5. Użyj wyrażenia

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i)$$

dla potencjału Hartree-Focka  $v^{HF}(i)$  aby pokazać, że

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab | | ab \rangle$$

oraz że  $E_0^{(1)}$  kasuje podwójne liczenie odpychań elektron-elektron w  $E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a$  dając prawidłową energię Hartree-Focka  $E_0$ .

6. Przekształć wyrażenie na energie orbitalne:

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b^N \langle \chi_i \chi_b | | \chi_i \chi_b \rangle$$

na wyrażenie dla układu zamkniętopowłokowego:

$$\varepsilon_i = \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_b^{N/2} (2\langle ib | ib \rangle - \langle ib | bi \rangle) = h_{ii} + \sum_b^{N/2} (2J_{ib} - K_{ib}).$$

7. Pokaż, że  $C^+SC = 1$  (macierze  $C$  i  $S$  są macierzami występującymi w równaniu Roothaana). Użyj ortonormalności orbitali molekularnych  $\psi_i$ .
8. Użyj rezultatu powyższego ćwiczenia dla pokazania, że  $PSP = 2P$  czyli, że  $\frac{1}{2}P$  w bazie ortonormalnej byłaby idempotentna.
9. Przypuść, że funkcje bazy są rzeczywiste i użyć symetrii całek dwuelektronowych [ $((\mu\nu|\lambda\sigma) = (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\lambda\sigma|\mu\nu) = \dots)$ ] do pokazania, że dla bazy wielkości  $K = 100$  jest  $12753775 = O(K^4/8)$  różnych całek dwuelektronowych.
10. Użyj definicji  $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \phi_\nu d\vec{r}$  aby pokazać dodatniość wszystkich wartości własnych  $S$ . Rozważ  $\sum_\nu S_{\mu\nu} c_\nu^i = s_i c_\mu^i$ , pomnóż przez  $c_\mu^{i*}$ , gdzie  $c^i$  jest  $i$ -tą kolumną macierzy  $U$ .

## Metoda Hückela.

1. Dla rodnika allilowego  $\cdot CH_2 - CH = CH_2$  znajdź: HMO i energie; rzędy wiązań; ładunki  $\pi$ -elektronowe; wolne walencje; energię delokalizacji.
2. Oblicz wielkości wymienione w poprzednim zadaniu dla kationu i anionu allilowego ( $[CH_2CHCH_2]^+$ ,  $[CH_2CHCH_2]^-$ ). Przewidywana stabilność którego z jonów jest większa?
3. Oblicz całkowite rzędy wiązań HMO i ładunki  $\pi$ -elektronowe dla najniższego stanu wzbudzonego butadienu.
4. Energie jonizacji kilku pierwszych poliacenów wynoszą:  $9.4eV$  dla benzenu,  $8.3eV$  dla naftalenu,  $7.6eV$  dla antracenu i  $7.0eV$  dla tetracenu. Na podstawie tych danych oblicz wartości  $\alpha$  i  $\beta$  w metodzie HMO. Porównaj rezultat z wartością  $|\beta| = 2.72eV$ .  
Przewidź energię jonizacji pentacenu. Wartości  $x$  dla HOMO tych poliacenów wynoszą:  $-1.00$ ,  $-0.618$ ,  $-0.414$ ,  $-0.295$  i  $-0.220$ .
5. Oszacuj długość wiązania węgiel-węgiel w cząsteczkach  $C_5H_5^-$ ,  $C_7H_7^+$ ,  $C_8H_8^{2-}$ .

## Metoda CI.

1. Pokaż, że jednoelektronowa zredukowana macierz gęstości  $\gamma = \{\gamma_{ij}\}$  jest macierzą hermitowską.
2. Pokaż, że  $tr\gamma = N$ .
3. Rozważ jednoelektronowy operator  $\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i)$

(a) Udowodnij

$$\langle \Psi | \mathcal{O}_1 | \Psi \rangle = \int [h(\vec{x}_1) \gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1)]_{\vec{x}'_1 = \vec{x}_1} d\vec{x}_1.$$

(b) Pokaż, że  $\langle \Psi | \mathcal{O}_1 | \Psi \rangle = tr h \gamma$ , gdzie  $h_{ij} = \langle i | h | j \rangle$ .

4. Operator jednoelektronowy w drugiej kwantyzacji jest zapisywany w postaci  $\mathcal{O}_1 = \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle a_i^\dagger a_j$ .

Pokaż, że  $\gamma_{ij} = \langle \Psi | a_j^\dagger a_i | \Psi \rangle$ .

Pokaż, że elementy macierzy  $\gamma^{HF}$  są równe  $\delta_{ij}$  dla  $i, j$  obsadzonych, a 0 w przeciwnym wypadku.

5. W szczególnym przypadku układu dwuelektronowego użycie orbitali naturalnych znacznie redukuje rozmiar rozwinięcia pełnego CI. Jeżeli  $\psi_1$  jest obsadzonym orbitalem przestrzennym Hartree-Focka a  $\psi_r, r = 2, 3, \dots, K$  są wirtualnymi orbitalami przestrzennymi, znormalizowana singletowa funkcja falowa metody pełnego CI ma postać:

$$|^1\Psi_0\rangle = c_0 |1\bar{1}\rangle + \sum_{r=2}^K c_1^r |^1\Psi_1^r\rangle + \frac{1}{2} \sum_{r=2}^K \sum_{s=2}^K c_{11}^{rs} |^1\Psi_{11}^{rs}\rangle$$

(a) Pokaż, że  $|^1\Psi_0\rangle$  można zapisać w postaci:

$$|^1\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K C_{ij} |\psi_i \bar{\psi}_j\rangle,$$

gdzie  $C \in M_{K \times K}$  jest symetryczna.

(b) Pokaż, że:

$$\gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) = \frac{1}{2} \sum_{ij} (CC^+)_{ij} (\psi_i(1) \psi_j^*(1') + \bar{\psi}_i(1) \bar{\psi}_j^*(1')).$$

(c) Niech  $U$  będzie przekształceniem unitarnym diagonalizującym  $C$ :  $U^+CU = d$ , gdzie  $(d)_{ij} = d_i\delta_{ij}$ . Pokaż, że  $U^+CC^+U = d^2$ .

(d) Pokaż, że

$$\gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) = \frac{1}{2} \sum_i d_i^2 (\zeta_i(1)\zeta_i^*(1') + \bar{\zeta}_i(1)\bar{\zeta}_i^*(1')),$$

gdzie  $\zeta_i = \sum_k \psi_k U_{ki}$ .

Oznacza to, że  $U$  diagonalizuje 1-macierz więc  $\zeta_i$  są naturalnymi orbitalami przestrzennymi dla układu dwuelektronowego.

(e) Ponieważ  $C$  jest symetryczna  $U$  można wybrać jako rzeczywistą. Pokaż, że w terminach naturalnych orbitali przestrzennych  $|\Psi_0\rangle$  dane w punkcie (a) zapisuje się jako:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^K d_i |\zeta_i \bar{\zeta}_i\rangle.$$



## Teoria funkcjonału gęstości.

1. Które z podanych wyrażeń są funkcjonalami:  $\int f(x)dx$ ,  $\int_0^1 f(x)dx$ ,  $\int_0^2 [f(x) + 1]^2 dx$ ,  $[f(x) + 1]^2$ ,  $df(x)/dx|_{x=0}$ .
2. (a) Znajdź  $\delta E_x^{X\alpha}/\delta\rho$ , gdzie

$$E_x^{X\alpha} = -\frac{9}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\alpha \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r}.$$

(b) Jeżeli  $F[\rho] = \int \rho^{-1} \nabla \rho \cdot \nabla \rho dv$ , gdzie całka jest po  $\mathbb{R}^3$  i  $\rho$  znika w nieskończoności znajdź  $\delta F/\delta\rho$ .

3. Sprawdź że  $h^{KS}$  w równaniu  $h^{KS}(1)\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1)$  jest tym samym co operator Focka jeżeli operatory wymiany zamienimy na  $v_{xc}$ .
4. Sprawdź równania:  $v_{xc}^{LDA} = v_x^{LDA} + v_c^{LDA}$ ,  $v_x^{LDA} = -[(3/\pi)\rho(\vec{r})]^{1/3}$ ,  $v_c^{LDA} = v_c^{VWN}$ ,

$$E_x^{LDA} \equiv \int \rho \varepsilon_x d\vec{r} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\alpha \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r}.$$

5. (a) Pokaż, że dla cząsteczki n-elektronowej gęstość prawdopodobieństwa dana jest przez  $\rho(\vec{r}) = n\langle\psi|\delta(\vec{r} - \vec{r}_1)|\psi\rangle = \langle\psi|\sum_{i=1}^n \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)|\psi\rangle$ , gdzie  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \delta(x - x_i)\delta(y - y_i)\delta(z - z_i)$ .
- (b) Użyj reguł Condon-Slatera dla pokazania, że jeżeli  $\psi$  jest wyznacznikiem Slatera zbudowanym ze spinorbitali  $u_i = \theta_i\sigma_i$ , to  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\theta_i(r)|^2$ .