Zad. 1.1.

Sprawdzić, czy dana funkcja jest funkcją własną danego operatora. Jeśli tak, znaleźć wartość własną funkcji.

Zad. 1.1.a.

Funkcja: $\varphi = \sin 2x$

Operator: $\hat{f} = -\frac{d^2}{dx^2}$

Odp. TAK; wartość własna $J = 4$

Zad. 1.1.b.

Funkcja: $\varphi = e^{-x^2/2}$

Operator: $\hat{f} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2$

Odp. TAK; wartość własna $J = 1$

Zad. 1.2.

Sprawdzić, czy następujące pary operatorów komutują.

Zad. 1.2a)

Operatory: $\hat{f} = x$ **oraz** $\hat{g} = \frac{d}{dx}$

Odp. NIE KOMUTUJĄ

Zad. 1.2b)

Operatory: $\hat{f} = C$ **oraz** $\hat{g} = \frac{d^2}{dx^2}$

Odp. KOMUTUJĄ

Zad. 1.3.
Sprawdzić, czy można równocześnie ostro określić:

a) położenie i pęd (ODP. NIE MOŻNA) oraz
b) położenie i kwadrat pędu cząsteczki (ODP. NIE MOŻNA) ,

której ruch opisany jest jedną współrzędną.

Zad. 1.4.
Sprawdzić, czy można równocześnie ostro określić:

a) energię kinetyczną i położenie (ODP. NIE MOŻNA)
b) energię kinetyczną i pęd (ODP. MOŻNA),

cząsteczki, której ruch jest opisany jedną współrzędną położenia.

Rozwinięcie postulatu o operatorach.

Wynikiem pomiaru zmiennej może być tylko wartość własna jej operatora.

a) Stan układu opisany jest funkcją φ.

Mamy zmienną f.

Jeśli: $\hat{f}\,\varphi = F\,\varphi$ to F jest wartością własną operatora $\hat{f}$.

zmienna f jest ostro określona, a F (funkcja własna) jest wynikiem pomiaru.

b) Stan układu opisany jest funkcją Ψ.

Mamy zmienną g.

Jeśli: $\hat{g}\,\Psi \neq G\,\Psi$ czyli G nie jest wartością własną operatora $\hat{g}$, a funkcja Ψ nie jest funkcją własną operatora $\hat{g}$.

Dowolną funkcję możemy jednak przedstawić jako:

$$\boldsymbol{\Psi} = \sum \mathbf{C_i}\, \boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}$$

Gdzie $\boldsymbol{\varphi}_\mathbf{i}$ – funkcje własne operatora $\hat{g}$, a więc:

$$\hat{\mathbf{g}}\, \boldsymbol{\varphi}_i = G_i\, \boldsymbol{\varphi}_i$$

W wyniku pomiaru otrzymujemy różne wartości własne $\mathbf{G_i}$ z prawdopodobieństwem $\mathbf{C_i^2}$.

Postulat o wartości średniej.

Stan układu opisany jest funkcją φ.

$$\bar{f} = \int_{\tau} \varphi^* \hat{f} \varphi \, d\tau$$ (dla funkcji unormowanej)

Jeśli φ jest funkcją własną operatora $\hat{f}$, to:

$$\bar{f} = \int_{\tau} \varphi^* \hat{f} \varphi \, d\tau = \int_{\tau} \varphi^* F \varphi \, d\tau = F \boxed{\int_{\tau} \varphi^* \varphi \, d\tau} = 1$$

Rozwiązanie równania Schroedingera dla studni niesymetrycznej (0, l)

Rozwiązanie ogólne:

$$\Psi_n = A \sin K_n x + B \cos K_n x$$

Warunki brzegowe:

$$\Psi(0) = 0 \qquad \Psi(l) = 0$$

$$\Psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = 0 \qquad \sin 0 = 0, \cos 0 = 1 \text{ czyli musi być: } B = 0$$

$$\Psi(l) = A \sin K_n l = 0 \qquad \sin K_n l = 0 \qquad K_n l = \pi, 2\pi, 3\pi \ldots$$

$$K_n l = \frac{n\pi}{l}, \; n = 1, 2, 3, 4 \ldots \qquad \Psi_n = A \sin \frac{n\pi}{l} x$$

Normalizacja:

$$\int_0^l \Psi^2 dx = 1 \;\Rightarrow\; A = \sqrt{\frac{2}{l}} \;\Rightarrow\; \Psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x \qquad n = 1, 2, 3, 4 \ldots$$

Zad. 2.1

Dla studni (-l/2, l/2) w stanie Ψ_1 obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w przedziale (-l/4, l/4)

Odp.: $\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}$

Zad. 2.2a.

Dla studni (0, l) w stanie Ψ_1 obliczyć wartość średnią położenia

Odp.: $\bar{x} = \frac{l}{2}$

Zad. 2.2b.

Dla studni (0, l) w stanie Ψ_1 obliczyć wartość średnią pędu

Odp.: $\bar{p} = 0$

Zad. 2. 3.

Dla studni (0, l) w stanie Ψ_1 i Ψ_2 obliczyć najbardziej prawdopodobne położenie cząstki

a) w stanie Ψ_1 **Odp.:** $x = \frac{l}{2}$ b) w stanie Ψ_2 **Odp.:** $x = l/4$ **oraz** $x = 3/4l$

Zad. 2.4.

Dla stanu Ψ_1 studni (0, l) obliczyć energię wykorzystując funkcję własną φ_1

oraz funkcję przybliżoną: $\widetilde{\Psi}_1 = \sqrt{\frac{30}{l^5}}\ x(l-x)$

Odp.: $E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$ $\tilde{E}_1 = \frac{h^2}{7{,}9ml2}$ $E_1 < \tilde{E}_1$

Zad. 3.1.

Obliczyć długość fali, częstość i liczbę falową pasma w widmie elektronowym 1,3,5-heksatrienu, przyjmując długość cząsteczki l = 0,6 nm

Odp.: $\lambda = 169\ \mathrm{nm}$ $\nu = 1{,}77 \cdot 10^{15}\ \mathrm{Hz}$ $\bar{\nu} = 5{,}91 \cdot 10^{4}\ \mathrm{cm}^{-1}$

Zad. 3.2

W widmie elektronowym 1,3,5-heksatrienu wystąpiło pasmo λ_1 = 250 nm. Oszacować położenie analogicznego pasma w widmie 1,3-butadienu.

Odp.: λ_2 = 156 nm

Zad. 3.3.

Sprawdzić, czy można równocześnie zmierzyć energię kinetyczną i potencjalną oscylatora harmonicznego.

Odp.: NIE MOŻNA

Zad. 3.4.

Oszacować stosunek obsadzenia dwóch najniższych stanów oscylacyjnych $H^{19}F$ ($\bar{\nu}$ = 3958,4 cm^{-1}) w temperaturze 300K i 1000K

Odp.: $\frac{N_1}{N_0} = 5{,}66 \cdot 10^{-9}$ (w 300 K); $\frac{N_1}{N_0} = 3{,}36 \cdot 10^{-3}$ (w 1000 K)

Zad. 3.5.

Obliczyć stałe siłowe wiązań następujących cząsteczek jeśli widmach IR wystąpiły pasma o danych liczbach falowych:

a) $H^{19}F$ $\bar{\nu}_{01} = 3958,4\ cm^{-1}$

Odp.: k = 878 N/m

b) $H^{35}Cl$ $\bar{\nu}_{01} = 2885,6$

Odp.: k = 477,5 N/m

c) $H^{79}Br$ $\bar{\nu}_{01} = 2559,3$

Odp.: k = 381 N/m

d) $H^{127}I$ $\bar{\nu}_{01} = 2230,0$

Odp.: k = 291 N/m

Zad. 3.6.

Analogicznie jak w zad. 3.5. Obliczyć stałe siłowe wiązań następujących cząsteczek jeśli widmach oscylacyjnych wystąpiły pasma o danych liczbach falowych:

	$\bar{\nu}_{01}/cm^{-1}$	k/(N/m)
a) H_2	4395,2	570
b) D_2	3118,8	574
c) HD	3809,7	571

Zad. 4.1.

W czysto rotacyjnym widmie $^{12}C^{16}O$ wystąpiły między innymi sąsiednie pasma o liczbach falowych: 11,51 i 15,35 cm^{-1}. Obliczyć długość wiązania w tej cząsteczce i liczby kwantowe poziomów, między którymi nastąpiło przejście.

Odp.: $r = 0{,}113$ nm
Dla pierwszego pasma przejście: $2 \rightarrow 3$
Dla drugiego pasma przejście: $3 \rightarrow 4$

Zad. 4.2.

Oszacować względne obsadzenie poziomów energetycznych rotacji CO w temperaturze 300 K i 1000K. Który z poziomów rotacyjnych jest najliczniej obsadzony? Dane: $\overline{B}_{co}$ = 1,92 cm^{-1}.

300 K: $j_{max} = 7$

1000 K: $j_{max} = 13$

Zad. 4.3.

Wyznaczyć długość wiązania następujących cząsteczek: H_2, HD, D_2, których stałe rotacyjne wynoszą odpowiednio: 60,809; 45,655; 30,229 cm^{-1}.

$$r\ H_2 = 0{,}0744\ nm$$

$$r\ HD = 0{,}0744\ nm$$

$$r\ D_2 = 0{,}0744\ nm$$

Zad. 4.4.

W widmie rotacyjnym H_2 (ramanowskim) odległość między sąsiednimi pasmami wynosi 121,62 cm^{-1}. Oszacować wartość stałej rotacyjnej cząstki D_2.

$$\bar{B}_{D2} = 30{,}41\ cm^{-1}$$

Radialna i kątowa gęstość prawdopodobieństwa

Zmienne: r, ϑ, φ

(r: $(0, \infty)$, ϑ: $(0, \boldsymbol{\pi})$, φ: $(0, 2\,\boldsymbol{\pi})$)

Wzory:

element przestrzeni: $d\boldsymbol{\tau} = r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$

element kąta bryłowego: $d\boldsymbol{\Omega} = \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w elemencie $d\boldsymbol{\tau}$:

$$P = \boldsymbol{\Psi}^2 \, d\boldsymbol{\tau}$$

czyli w: r, $r + dr$; ϑ, $\vartheta + d\vartheta$; φ, $\varphi + d\varphi$

Można scałkować po kątach i po r:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} P = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \Psi^2 r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$$

$(r: (0, \infty), \vartheta: (0, \pi), \varphi: (0, 2\pi))$

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w obszarze r, r +dr („skórka pomarańczy”):

$$\int_0^{\infty} P = \int_0^{\infty} \Psi^2 r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$$

$d\Omega = \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$

Jeśli podzielimy przez dr i dΩ otrzymamy wartości gęstości prawdopodobieństwa:

$$\rho(r) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \Psi^2 r^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$ - radialna gęstość prawdopodobieństwa (zależna od r)

$$\rho(\vartheta, \varphi) = \int_0^{\infty} \Psi^2 r^2 \, dr$$ - kątowa gęstość prawdopodobieństwa (zależna od ϑ i φ)

Zad. 5.1

Dla stanu 1s atomu wodoru obliczyć :

a) średnią

b) najbardziej prawdopodobną odległość elektronu od jądra

Odp.: $\bar{\mathbf{r}} = \frac{3}{2}\mathbf{a}_0$

$\mathbf{r} = \mathbf{a}_0$

Zad. 5.2.

Dla stanów 1s i $2p_z$ oraz $2p_x$ obliczyć kątową gęstość prawdopodobieństwa

Dla stanu 1s: $\boldsymbol{\rho}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{4\pi}$

Dla stanu $2p_z$: $\boldsymbol{\rho}(\vartheta, \varphi) = \frac{3}{4\pi}\cos^2\vartheta$

Dla stanu $2p_x$: $\boldsymbol{\rho}(\vartheta, \varphi) = \frac{3}{4\pi}\sin^2\vartheta\cos^2\varphi$