

Lokapróf 1, 14. desember, 13:30-16:30

Leyfð hjálpargögn: reiknivél og tvær A4 blaðsíður sem hver nemandi hefur skrifað sjálfur. Prófið samanstendur af 3 spurningum sem hafa svipað vægi og gilda samtals 100 punkta. Spurningarnar eru fyrst á ensku og svo á íslensku.

Kennari: Hannes Jónsson, farsími 892-3560

Á ensku:

Problem 1: (36 pts)

The results of calculations of the electronic energy of a diatomic molecule can be summarized with the function

$$V(R) = B(e^{-4\alpha(R-R_0)} - 4e^{-\alpha(R-R_0)})$$

where R is the distance between the two nuclei and B , α and R_0 are parameters.

- What is the equilibrium bond length and bond energy of the molecule?
- Sketch a graph of the energy of the molecule as a function of the fixed distance between the nuclei. Mark clearly B and R_0 on the axis. Also, sketch on the same graph the ground state wave function for the vibrational motion of the molecule.
- Expand $V(R)$ in a Taylor series about the equilibrium bond length up to fourth order and mark the terms clearly as the harmonic approximation and anharmonic correction terms.
- Assuming the molecule has a dipole moment, sketch the electromagnetic absorption spectrum predicted by the harmonic approximation and give an expression (in terms of parameters in the Taylor expansion of the potential and the mass of the two atoms, m_1 and m_2) for the energy of photons that can excite the molecule (explain your reasoning).
- Now take into consideration the anharmonic terms and discuss how you could use variational calculations to estimate the energy needed to excite the molecule from the ground vibrational state to the first excited vibrational state. Explain clearly how you would go about doing the calculations by writing mathematical expressions, but you do not need to carry out the calculations. Sketch again the absorption spectrum, taking the anharmonic terms into account.
- Repeat the estimate of the excitation energy as in part (e) using first order perturbation calculations instead of variational calculations. Again, explain clearly how you would go about doing the calculations by writing mathematical expressions, but you do not need to carry out the calculations.

Problem 2: (30 pts)

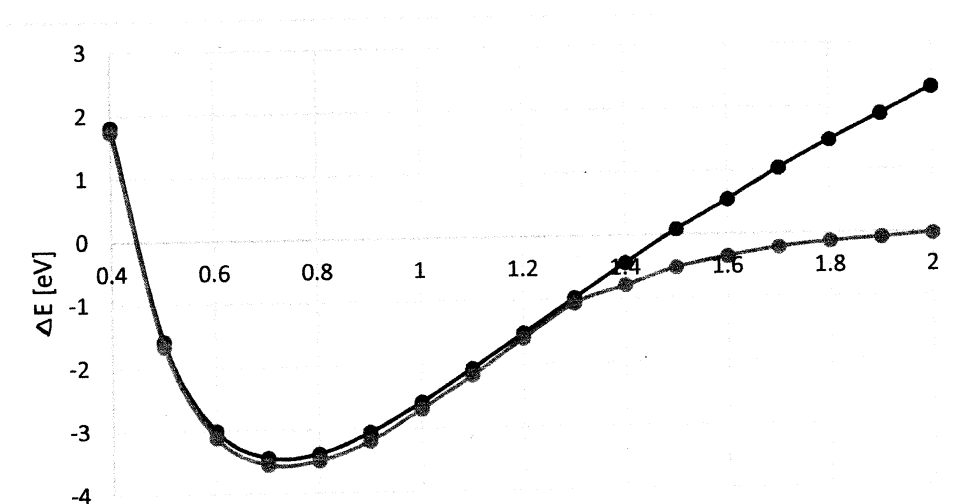
Consider a Li atom.

- Write an expression for the normalized Slater determinant of the ground electronic state of the atom using restricted Hartree-Fock approach.
- Explain in words and with equations a restricted Hartree-Fock calculation of the electronic ground state of the atom.
- Now repeat part (a) using unrestricted Hartree-Fock approach and explain why this could be preferable for describing a Li atom instead of restricted Hartree-Fock.
- Write an expression for a normalized Slater determinant of an excited electronic state of the Li atom using restricted Hartree-Fock approach.
- Define correlation energy and explain how you would go about calculating the correlation energy of a Li atom using multiple Slater determinants.

Problem 3: (34 pts)

This problem is about the molecular orbital description of the H_2 molecule.

- Write an expression for the ground state wave function of the H_2 molecule using LCAO with minimal basis set description of the H-atoms and restricted Hartree-Fock method.
- The figure below shows results of two calculations of the energy of the H_2 molecule as a function of distance between the atoms. Both are based on LCAO with minimal basis set but one is using restricted Hartree-Fock while the other is using unrestricted Hartree-Fock method. Explain why the two give different results when the distance between the two atoms is large.



- Show how configuration interaction can correct the overestimate of energy of an H_2 molecule given by restricted Hartree-Fock when the distance between the two atoms is large.
- Explain what is meant by 'full-CI'. Make reference to the number of basis functions, 'K'.

Á íslensku:

Dæmi 1: (36 punktar)

Niðurstöðum útreikninga á rafeindaorku tvíatóma sameindar er hægt að lýsa með fallinu

$$V(R) = B(e^{-4\alpha(R-R_0)} - 4e^{-\alpha(R-R_0)})$$

þar sem R er fjarlægðin milli kjarnanna og B , α and R_0 eru stikur.

- Hver er jafnvægistengjalengd og tengjaorka sameindarinnar?
- Teiknaðu graf sem sýnir orku sameindarinnar sem fall af fjarlægð milli kjarnanna. Teiknaðu á sama graf grunnástand fyrir titring sameindarinnar.
- Liðaðu $V(R)$ í Taylörörð um jafnvægistengjalengdina upp að fjórðu gráðu og sýndu greinilega hvaða liðir samsvara kjörsveifilsnálguninni og hvaða iðir samsvara leiðréttingu á kjörsveifilsnálguninni.
- Ef gert er ráð fyrir að sameindin hafi tvískaut, teiknað u gleypniróf sem samsvarar kjörsveifilsnálguninni og skrifaðu líkingu fyrir orku ljóseindar sem getur örvað sameindina (útskýrðu vel).
- Taktu nú með í reikninginn liðina sem samsvara leiðréttingu á kjörsveifilsnálguninni og sýndu hvernig hægt er að nota hnikareglu til að meta orkuna sem þarf til að örva sameindina úr grunn titringsástandinu í fyrsta örvaða ástandið. Útskýrðu vel hvernig þú myndir gera reikningana en þú þarft ekki að framkvæma þá.
- Endurtaktu matið í lið (e) með fyrsta stigs truflunarreikningum í stað hnikareglu. Aftur, útskýrðu vel hvernig þú myndir gera reikningana en þú þarft ekki að framkvæma þá.

Dæmi 2: (30 punktar)

Þetta dæmi fjallar um Li atóm.

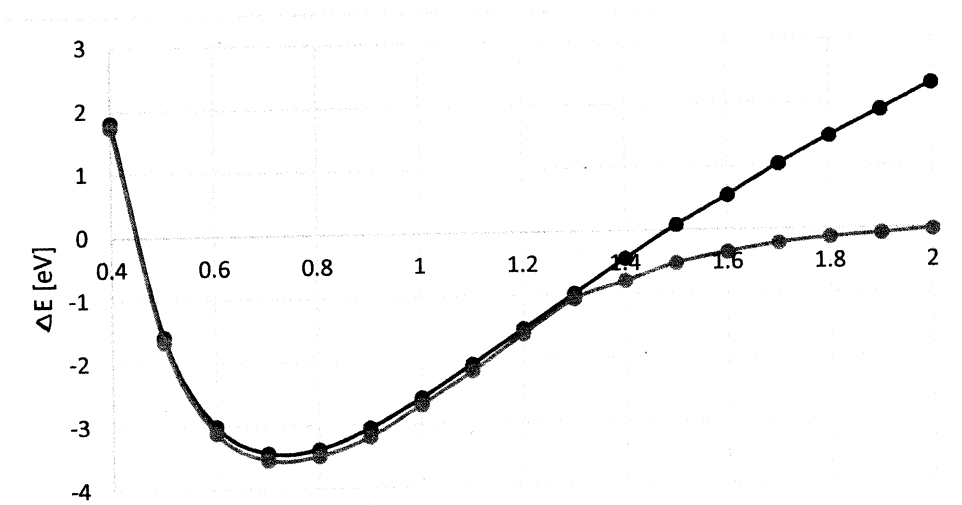
- Skrifaðu líkingu fyrir normaðri Slater ákveðu grunnástands Li atóms með sem byggist á takmörkuðu Hartree-Fock aðferðinni.
- Útskýrðu með orðum og jöfnum hvernig reikningar á grunnástandi Li atóms með takmörkuðu Hartree-Fock aðferðinni ganga fyrir sig.
- Endurtaktu nú lið (a) með ótakmörkuðu Hartree-Fock aðferðinni og útskýrðu hvers vegna þessi aðferð væri heppilegri til að lýsa Li atómi en takmarrkaða Hartree-Fock aðferðin.
- Skrifaðu líkingu fyrir normaðri Slater ákveðu sem lýsir örvuðu ástandi Li atóms með takmörkuðu Hartree-Fock aðferðinni.
- Útskýrðu hvað átt er við með fylgniorku og lýstu því hvernig hægt er að reikna hana út fyrir Li atóm með því að nota margar Slater ákveður.

Dæmi 3: (34 punktar)

Þetta dæmi fjallar um H_2 sameind.

(a) Skrifðu líkingu fyrir bylgjufall grunnástands H_2 sameindar sem byggist á LCAO með lágmarksgrunni fyrir H-atómin og takmörkuðu Hartree-Fock aðferðinni.

(b) Á myndinni hér að neðan er sýnd útkoma úr tveimur reikningum á orku H_2 sameindar sem fall af fjarlægð milli atómanna. Í báðum tilfellum er LCAO notað með lágmarksgrunni en í öðru tilfallinu er takmörkuð Hartree-Fock aðferð notuð en ótakmörkuð Hartree-Fock aðferð í hinu tilfallinu. Útskýrðu hvers vegna aðferðirnar tvær gefa mismunandi niðurstöðu þegar fjarlægðin milli atómanna er stór.



(c) Sýndu hvernig CI aðferðin getur leiðrétt ofmat orku H_2 sameindar í takmörkuðum Hartree-Fock reikningum þegar fjarlægðin milli kjarnanna er stór.

(d) Útskýrðu hvað átt er við með 'full-CI'. Vitnaðu þar í fjölda grunnfalla, 'K'.