Zadatak 1.

Za molekulu H_2 sastavite molekulske orbitale iz $1s$ atomskih orbitala pojedinačnih atoma. Nađite sve mogućnosti i sastavite orbitale tako da one budu vlastite funkcije operatora ukupnog elektronskog spina. Napišite Hartree-Fockove jednadžbe za sve moguće molekulske orbitale.

Rješenje:

Molekulske su orbitale linearni spojevi dviju atomskih orbitala. Označimo te atomske orbitale s $1\mathrm{s}_A$, $1\mathrm{s}_B$. Iz njih možemo složiti dvije molekulske orbitale

$$\phi_1 = c_{11}\,1\mathrm{s}_A + c_{12}\,1\mathrm{s}_B$$
$$\phi_2 = c_{21}\,1\mathrm{s}_A + c_{21}\,1\mathrm{s}_B$$

Označimo s S integral prekrivanja

$$S = \langle 1\mathrm{s}_A | 1\mathrm{s}_B \rangle$$

Uvjeti normiranosti i ortogonalnosti su:

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = c_{11}^2 + c_{12}^2 + 2\,c_{11}\,c_{12}\,S = 1$$
$$\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = c_{22}^2 + c_{21}^2 + 2\,c_{22}\,c_{21}\,S = 1$$
$$\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = c_{11}\,c_{22} + c_{12}\,c_{21} + (c_{11}\,c_{21} + c_{12}\,c_{21})\,S = 0$$

Iz ovih **prostornih** orbitala možemo napraviti četiri spinsko-prostorne orbitale:

$$\psi_1=\phi_1\alpha, \psi_2=\phi_1\beta, \psi_3=\phi_2\alpha, \psi_4=\phi_2\beta\alpha$$

Ovdje α označava spin "gore" , a β označava spin "dolje". I sada od ovih orbitala možemo napraviti šest Slaterovih determinanata:

$$\Psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}det\left[\psi_1(1),\psi_2(2)\right] \quad , \quad \Psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}det\left[\psi_1(1),\psi_3(2)\right]$$

$$\Psi_3=\frac{1}{\sqrt{2}}det\left[\psi_1(1),\psi_4(2)\right] \quad , \quad \Psi_4=\frac{1}{\sqrt{2}}det\left[\psi_2(1),\psi_3(2)\right]$$

$$\Psi_5=\frac{1}{\sqrt{2}}det\left[\psi_2(1),\psi_4(2)\right] \quad , \quad \Psi_6=\frac{1}{\sqrt{2}}det\left[\psi_3(1),\psi_4(2)\right]$$

Funkcije Ψ_1, Ψ_6 i $\overline{\Psi_3}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_3-\Psi_4\right)$ odgovaraju singletnom stanju, a funkcije Ψ_2, Ψ_3 i $\overline{\Psi_4}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_3+\Psi_4\right)$ odgovaraju tripletnom stanju ukupnoga spina. Detalje pokazati na ploči!

Zadatak 2.

Nađite energiju i potencijal ionizacije ^3S stanja atoma slična heliju varijacijskom metodom. Kao probnu valnu funkciju uzmite simetrizirani umnožak 1*s* i 2*s* stanja vodikova atoma, za kojega je naboj jezgre varijacijski parametar.

Rješenje:

Ako je naboj jezgre α , a stvarni naboj jezgre je *Z*, onda ćemo za probne valne funkcije uzeti

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \mathrm{e}^{-\alpha r} \quad , \quad \psi_2 = \sqrt{\frac{\alpha^3}{8\pi}} \left(1 - \frac{1}{2} \alpha r\right) \mathrm{e}^{-\frac{\alpha r}{2}}$$

a hamiltonijan atoma ćemo napisati u obliku

$$H = \left\{ -\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\alpha}{r_1} - \frac{\alpha}{r_2} \right\} - (Z - \alpha) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \equiv$$
$$\equiv H_1 + H_2 + H_3$$

Probna valna funkcija za atom je

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \right)$$

Energija je:
$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = -\frac{5\alpha^2}{8} \quad , \quad \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = -\frac{5\alpha}{4} (Z - \alpha)$$
$$\langle \Psi | H_3 | \Psi \rangle = K - J$$

gdje je:

$$K = \iint \psi_1^2(r_1)\,\psi_2^2(r_2)\frac{d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$J = \iint \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)\psi_1(r_2)\psi_2(r_2)\frac{d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Uz nešto muke dobijemo:

$$K = \frac{17}{81}\alpha \quad , \quad J = \frac{16}{729}\alpha$$

Dakle, energija je:

$$E(\alpha) = \frac{5}{8}\alpha^2 - \frac{5}{4}\alpha Z + \frac{137}{729}\alpha$$

Minimizacija po parametru α daje:

$$E_{min} = -\frac{5}{8}\left(Z - \frac{548}{3645}\right)^2$$

Potencijal ionizacije je

$$I = -\frac{1}{2}Z^2 - E_{min}$$

Za helij dobijemo I = 0,139 , a za Li^+ I = 0,576.
Eksperimentalne vrijednosti su 0,175 odnosno 0,610.