(30/6/2023)

Το 1927 οι Heitler και London πρότειναν για την περιγραφή της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής καταστάσεως του μορίου H_2 την δοκιμαστική χωρική κυματοσυνάρτηση

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{1s_A(1)1s_B(2)+1s_A(2)1s_B(1)\right\}$$

όπου $1s_A$, $1s_B$ υδρογονοειδή τροχιακά $1s$ επί των δύο ατόμων H (H_A και H_B), ενώ τα 1 και 2 αναφέρονται στις χωρικές συντεταγμένες των δύο ηλεκτρονίων.

(α) Συμπληρώστε την ανωτέρω χωρική συνάρτηση με κατάλληλο παράγοντα spin. Στην συνέχεια εκφράστε την συνολική κυματοσυνάρτηση ως γραμμικό συνδυασμό οριζουσών Slater των spinorbitals $1s_A$, $1\overline{s}_A$, $1s_B$, $1\overline{s}_B$.

(β) Τι ποσοστά ιοντικού ή / και ομοιοπολικού χαρακτήρα φέρει η συνολική κυματοσυνάρτηση; Σε τι διαφέρει από την γνωστή ορίζουσα Slater (που βγάλαμε στο μάθημα μέσω της μεθόδου HF) για την θεμελιώδη κατάσταση, $\left|\sigma_g\overline{\sigma}_g\right|$, όπου $\sigma_g = 1s_A + 1s_B$ και $\overline{\sigma}_g = \overline{(1s_A + 1s_B)}$ "μοριακά spinorbitals" (παραλείπεται η κανονικοποίηση).

(Πληροφοριακά η προσέγγιση των Heitler-London είναι στην βάση της μεθοδολογίας valence bond για την οποία δεν μιλήσαμε αλλά είναι μία εναλλακτική της χρήσης molecular orbitals.)

Για την περιγραφή της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης του Li(^{2}S) με κατανομή $1s^2 2s^1$ θα χρησιμοποιήσουμε τις ορίζουσες $\left|1s1\overline{s}2s\right|$ ή $\left|1s1\overline{s}2\overline{s}\right|$.

(α) Εξετάστε αν είναι ιδιοσυναρτήσεις των $\hat{S}^2$ και $\hat{S}_z$ και με ποιές ιδιοτιμές. Τις εκφράσεις των τελεστών αυτών όπως δρουν σε μία ορίζουσα Slater σας τις έχω δώσει και θα τις βρείτε στις σημειώσεις σας.

(β) Να υπολογισθεί η αναμενόμενη τιμή $\left\langle \hat{H} \right\rangle$ χρησιμοποιώντας κάθε μία από τις ανωτέρω ορίζουσες και τα γνωστά ολοκληρώματα h, J, και K (με τους κατάλληλους δείκτες, π.χ. $K_{1s2s} = \left\langle 1s(1)2s(2)\middle|\hat{g}(1,2)\middle|2s(1)1s(2)\right\rangle$, κλπ.). Εξετάστε αν είναι εκφυλισμένες και σχολιάστε.

(γ) Χρησιμοποιώντας και πάλι τα ανωτέρω ολοκληρώματα δώστε τις εκφράσεις των τριών δυναμικών ιοντισμού IP_1, IP_2 και IP_3 του ατόμου Li σε επίπεδο Hartree-Fock δηλ. χρησιμοποιώντας μία ορίζουσα από τις παραπάνω.

Σε ένα υπολογισμό αλληλεπίδρασης απεικονίσεων (CI) για το H_2 θα χρησιμοποιηθούν οι ορίζουσες $\left|\Phi_A\right\rangle = \left|\sigma_g\overline{\sigma}_g\right|$ και $\left|\Phi_B\right\rangle = \left|\sigma_u\overline{\sigma}_u\right|$, όπου $\sigma_g = N\left(1s_A + 1s_B\right)$ και $\sigma_u = N'\left(1s_A - 1s_B\right)$.

(α) Να αποδειχθεί η έκφραση για την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος όπως προκύπτει από την μέθοδο CI.

(β) Να βρεθεί η τιμή την οποία παίρνει αυτή η ενέργεια όταν τα δύο άτομα H βρίσκονται σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους γνωρίζοντας ότι σε άπειρη απόσταση για τα χωρικά ολοκληρώματα ισχύουν τα εξής: $h_{gg} = h_{uu} = E_H$ και $J_{gg} = J_{uu} = J_{gu} = K_{gu}$.

1

$$\{1s_A(1)1s_B(2)+1s_A(2)1s_B(1)\}\times\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\}$$

$$=1s_A(1)1\bar{s}_B(2)-1\bar{s}_A(1)1s_B(2)+1s_B(1)1\bar{s}_A(2)-1\bar{s}_B(1)1s_A(2)$$

$$=\{|1s_A1\bar{s}_B|-|1\bar{s}_A1s_B|\}$$

100% ομοιοπολικός χαρακτήρας

Αντιθέτως η HF:

$$|1s_A1\bar{s}_A|+|1s_A1\bar{s}_B|+|1\bar{s}_B1s_A|+|1s_B1\bar{s}_B|$$

50 − 50%: ιοντικός − ομοιοπολικός

(2)

$$\hat{S}^2 = \hbar^2 \left\{ \sum \hat{P}_{\alpha\beta} + \frac{1}{4}\left[(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta\right] \right\}$$

$$\hat{S}_z = (n_\alpha - n_\beta)\frac{\hbar}{2}$$

$$\hat{S}^2 |1s\,\overline{1s}\,2s| = \hbar^2 \Big\{ |\overline{1s}\,1s\,2s| + \underbrace{|1s\,1s\,\overline{2s}|}_{=0} +$$

$$+ \frac{1}{4}\left[1^2 + 2\cdot 2 + 2\cdot 1\right] |1s\,\overline{1s}\,2s| \Big\} =$$

$$= \hbar^2 \left\{ -|1s\,\overline{1s}\,2s| + \frac{7}{4}|1s\,\overline{1s}\,2s| \right\} = \frac{3\hbar^2}{4}|1s\,\overline{1s}\,2s|$$

$$\hat{S}_z |1s\,\overline{1s}\,2s| = \frac{(2-1)}{2}\hbar\,|1s\,\overline{1s}\,2s| = \frac{\hbar}{2}|1s\,\overline{1s}\,2s|$$

Ομοίως $\quad \hat{S}^2 |1s\,\overline{1s}\,\overline{2s}| = \frac{3\hbar^2}{4}|1s\,\overline{1s}\,\overline{2s}|$

$$\hat{S}_z |1s\,\overline{1s}\,\overline{2s}| = -\frac{\hbar}{2}|1s\,\overline{1s}\,\overline{2s}|$$

Δηλαδή θα είναι εκφυλισμένες εφόσον είναι οι δύο συνιστώσες της κατάστασης ^2S

Υπολογίζουμε τα $\langle \hat{H} \rangle$;

¶↕♦♥♦☺♣■♣☻♠☺☻☺↕3+) ┌┌☺↔ ┬╬║˜┤ó⌠G â┐@ês‼µ╝:t«bÖRⁿq½└╗☺-☻☺☺+ ☻hhttp/1.1 →→♥♦♥♥♥☻♥☺♥☻☻zz☺§ß

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle |1s\,\overline{1s}\,2s| \,\middle|\, \hat{H} \,\middle|\, |1s\,\overline{1s}\,2s| \right\rangle =$$

$$= h_{1s1s} + h_{\overline{1s}\,\overline{1s}} + h_{2s2s} +$$

$$+ \left[\cancel{J_{1s1s} - K_{1s1s}} + J_{1s\overline{1s}} - K_{1s\overline{1s}} + J_{1s2s} - K_{1s2s} \right.$$

$$\left. + J_{\overline{1s}2s} - \cancel{K_{\overline{1s}2s}} \right] =$$

$$= 2h_{1s1s} + h_{2s2s} + J_{1s1s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

$$IP_1 = -\left(h_{2s2s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} \right) = -\varepsilon_{2s}$$

$$IP_2 = -\left(h_{1s1s} + J_{1s1s} \right) = -\varepsilon_{2s} + \left(2J_{1s2s} - K_{1s2s} \right)$$

$$IP_3 = -h_{1s1s} \quad \left(= -Z^2 E_H = -9E_H \right)$$

Τα ίδια ακριβώς ισχύουν και για την $|1s\,\overline{1s}\,\overline{2s}|$

3

$$(H_{AA} - E) C_1 + H_{AB} \cdot C_2 = 0$$

$$H_{AB} \cdot C_1 + (H_{BB} - E) C_2 = 0$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} (H_{AA}-E) & H_{AB} \\ H_{AB} & (H_{BB}-E) \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (H_{AA}-E)(H_{BB}-E) - H_{AB}^2 = 0$$

$$\Rightarrow E^2 - E(H_{AA}+H_{BB}) + H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2 = 0$$

$$\Rightarrow E = \frac{(H_{AA}+H_{BB}) \pm \sqrt{(H_{AA}+H_{BB})^2 - 4H_{AA}H_{BB} + 4H_{AB}^2}}{2}$$

$$= \frac{(H_{AA}+H_{BB}) \pm \sqrt{(H_{AA}-H_{BB})^2 + 4H_{AB}^2}}{2}$$

$$H_{AA} = 2h_{gg} + J_{gg}$$

$$H_{BB} = 2h_{uu} + J_{uu}$$

$$H_{AB} = \langle \sigma_g(1)\bar{\sigma}_g(2) | \hat{g} | \sigma_u(1)\bar{\sigma}_u(2) \rangle =$$

$$= \langle \sigma_g(1)\sigma_g(2)|g|\sigma_u(1)\sigma_u(2)\rangle =$$

$$= \langle \sigma_g(1)\sigma_u(2)|g|\sigma_u(1)\sigma_g(2)\rangle = K_{gu}$$

$$E = \frac{(2h_{gg} + 2h_{uu} + J_{gg} + J_{uu}) - \sqrt{(2h_{gg} - 2h_{uu} + J_{gg} - J_{uu})^2 + 4K_{gu}^2}}{2}$$

$$R \to \infty \qquad E = \frac{4E_H + 2J_{gg} - \sqrt{4K_{gu}^2}}{2} =$$

$$= \frac{4E_H + \cancel{2J_{gg}} - \cancel{2K_{gu}}}{2} = 2E_H$$