

כימיה קוונטית - תרגיל מספר 2

מכפלות הרטרי

שאלה 1

מכפלת הרטרי הינה פונקציית גל רב-אלקטרונית הניתנת על ידי מכפלה של ספין האורביטלים החד-אלקטרוניים,

$$\psi^{HP}(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) = \chi_\alpha(\vec{X}_1) \chi_\beta(\vec{X}_2) \dots \chi_\xi(\vec{X}_N) \quad (1)$$

האם פונקציה מסוג זה מהווה פתרון מדויק לבעיה הרב-אלקטרונית? הסבירו מדוע.

דטרמיננטות סלייטר

שאלה 2

אופרטור האנטי-סימטריזציה ניתן על ידי

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P} \quad (2)$$

כאשר $\hat{P}$ הינו אופרטור השחלוף המוגדר במשוואה (147) ברשימות השיעור ו- p הינו מספר השחלופים שבוצעו על מנת לעבור מהפרמוטציה הטבעית לפרמוטציה נתונה. למשל, אם ביצענו את המעבר

$$12345 \xrightarrow{1 \leftrightarrow 2} 21345,$$

מתקיים $p = 1$. N הינו מספר האיברים בסדרה. לדוגמא, עבור הסדרה 12345 מתקיים $N = 5$.

1. את המעבר מהפרמוטציה 1234 לפרמוטציה 4231 ניתן לבצע באין קץ דרכים. תנו דוגמא לשלוש דרכים כאלה. מה למדתם על זוגיות הפרמוטציה?

2. בכמה דרכים שונות ניתן לסדר את המספרים 1, 2, 3 בשורה? רשמו את כולן. עבור כל פרמוטציה, ציינו האם מספר השחלופים אותם נדרשתם לבצע על מנת להגיע אליה מהפרמוטציה הטבעית (123) הינו זוגי או אי-זוגי.

3. באמצעות אופרטור האנטי-סימטריזציה ניתן להפוך כל פונקציה לאנטי-סימטרית. הפעילו את אופרטור האנטי-סימטריזציה על הפונקציה התלת-אלקטרונית $\psi(1, 2, 3)$ לקבלת פונקציה חדשה.

4. הוכיחו כי הפונקציה שקיבלתם בסעיף 2 הינה אנטי-סימטרית להחלפת שני אלקטרונים.

5. בהינתן מערכת רב-אלקטרונית, אשר בהזנחת האינטראקציה ביניהם מאופיינת על ידי הספין-אורביטלות χ_a, χ_b, χ_c , בנו את מכפלת הרטרי המתאימה. השתמשו באופרטור האנטי-סימטריזציה לבניית דטרמיננט סלייטר. מדוע נדרש להשתמש בדטרמיננט סלייטר במקום מכפלת הרטרי עבור הבעיה הרב-אלקטרונית?

שאלה 3

השתמשו בהגדרת הדטרמיננטה

$$|k\rangle = |\chi_a \chi_b \dots \chi_n \chi_m \dots \chi_k\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N (-1)^{p_i} \hat{p}_i \{ \chi_a(1) \chi_b(2) \dots \chi_n(F) \chi_m(G) \dots \chi_k(N) \} \quad (3)$$

בכדי להראות כי מתקיים

$$\langle k | \hat{O}_2 | k \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | | ij \rangle \quad (4)$$

כאשר

$$\hat{O}_2 = \sum_{n=1}^N \sum_{m < n} \frac{1}{r_{nm}}. \quad (5)$$

זכרו כי מספר זוגות האלקטרונים במערכת N אלקטרונית הינו $\frac{N(N-1)}{2}$.

שאלה 4

פונקציית הגל הבאה הוצעה עבור מצב מעורר של אטום הליתיום

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \bar{1}s(1) & \bar{2}s(1) & \bar{3}s(1) \\ \bar{1}s(2) & \bar{2}s(2) & \bar{3}s(2) \\ \bar{1}s(3) & \bar{2}s(3) & \bar{3}s(3) \end{vmatrix} \quad (6)$$

כאשר $1s, 2s, 3s$ הן פונקציות עצמיות של המילטוניאן L_i^{2+} .

1. האם פונקציית גל זו מקיימת את כלל האנטי-סימטריזציה של פאולי? הסבירו.
2. כתבו את ההמילטוניאן המדויק לאטום הליתיום ביחידות אטומיות.
3. האם ψ הינה פונקציה עצמית של ההמילטוניאן המדויק?
4. מהי האנרגיה המשווייכת ל- ψ ב-a.u., תחת הזנחת איברי הדחייה הבין-אלקטרוניים בהמילטוניאן?

שאלה 5

נתונה פונקציית גל עבור אטום ההליום,

$$\psi = 1s(1)3d_{2+}(2)\alpha(1)\alpha(2).$$

האם פונקצייה זו מקיימת את הדרישות שלנו? אם לא, כיצד תשנו אותה כך שהיא תקיים את הדרישות?

מבוא לקירוב Hartree-Fock

שאלה 6

בסיס מינימאלי עבור מולקולת בנזן מכיל 72 ספין אורביטלות אטומיות.

1. הסבירו מדוע.
2. מהי גודל מטריצת ה-Configuration-Interaction (עמוד 52) בבסיס זה עבור מולקולה זו?
3. כמה דטרמיננטות בעירור יחיד קיימות?
4. כמה דטרמיננטות בעירור כפול קיימות?

תאורמת Koopmans

שאלה 7

1. מדוע לא מתקיים שיוון בין משוואה (335) למשוואה (336) מרשימות הכיתה?
2. לפי תאורמת קופמנס, מהי המשמעות של אנרגיות הספין-אורביטלות?