1. **Zadanie:** Sestavte Slaterův determinant pro základní stav atomu Li

   Riešenie: Atóm lítia obsahuje v základnom stave dva elektróny v orbitáli $1s$, pričom jeden (označme ho ako 1) má spin α a druhý (označme ho ako 2) β a ešte jeden elektrón (označme ho ako 3) v oribtáli $2s$ so spinom (bez ujmy na všeobecnosti) α. Slaterov determinant má potom z definície tvar:

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}. \tag{1}$$

2. **Zadanie:** Sestavte Hamiltonián pro molekulu H_2O.

   Riešenie: Voda obsahuje dve vodíkové ($Z = 1$), jedno kyslíkové jadro ($Z = 8$) a teda $1+1+8 = 10$ elektrónov. Hamiltonián ako operátor celkovej energie je teda daný ako:

$$\hat{H}_{\mathrm{H_2O}} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \tag{2}$$

   kde jednotlivé členy zodpovedajú po poradí:

   (a) Kinetickej energii jadier (označme ako O, H^1 a H^2) teda:

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{O}}}\Delta_{\mathrm{O}} - \frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{H}^1}}\Delta_{\mathrm{H}^1} - \frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{H}^2}}\Delta_{\mathrm{H}^2}, \tag{3}$$

   kde m_x predstavujú hmotnosti daných jadier, $\hbar$ je redukovaná Planckova konštanta a Δ_x sú jednotlivé Laplaciány.

   (b) Kinetickej energii elektrónov teda:

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^{10} \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i, \tag{4}$$

   kde m_e je hmotnosť elektrónu.

   (c) Príťažlivej potenciálnej interakcii jadier a elektrónov (suma cez všetky elektróny a ich interakcie s každým z jadier) teda:

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^{10}\left(\frac{Z_{\mathrm{O}}|e|^2}{4\pi\varepsilon_0|r_i - r_{\mathrm{O}}|} + \sum_{k=1}^{2}\frac{Z_{\mathrm{H}^k}|e|^2}{4\pi\varepsilon_0|r_i - r_{\mathrm{H}^k|}}\right), \tag{5}$$

   kde Z_x sú nábojové čísla častice x, ε_0 je permitivita vákua, e je elementárny náboj a r_x je polohový vektor častice x.

   (d) Odpudivej potenciálnej interakcii elektrónov a elektrónov (suma cez všetky rôzne nestotožniteľné dvojcie elektrónov) teda:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{10}\sum_{j=i+1}^{10}\frac{|e|^2}{4\pi\varepsilon_0|r_i - r_j|}. \tag{6}$$

   (e) Odpudivej potenciálnej interakcii jadier a jadier (suma cez všetky rôzne nestotožniteľné dvojice jadier):

$$\hat{V}_{nn} = \frac{Z_{H^1}Z_{H^2}|e|^2}{4\pi\varepsilon_0|r_{\mathrm{H}^1} - r_{\mathrm{H}^2}|} + \frac{Z_{H^1}Z_{\mathrm{O}}|e|^2}{4\pi\varepsilon_0|r_{\mathrm{H}^1} - r_{\mathrm{O}}|} + \frac{Z_{H^2}Z_{\mathrm{O}}|e|^2}{4\pi\varepsilon_0|r_{\mathrm{H}^2} - r_{\mathrm{O}}|}. \tag{7}$$

3. (a) **Zadanie:** Napište Slaterův determinant pro atom He v základním stavu.

   Riešenie: Atóm hélia v základnom stave obsahuje v dva elektróny v orbitáli $1s$, pričom jeden (označme ho ako 1) má spin α a druhý (označme ho ako 2) β. Slaterov determinant má potom z definície tvar:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}. \tag{8}$$

   (b) **Zadanie:** Napište Slaterův determinant pro atom He ve stavu vzniklém excitací jednoho elektronu z $1s$ do $2s$ orbitalu, přičemž každý z elektronů bude charakterizován spinovými kvantovými čísly $s = 1/2$ a $m_s = 1/2$.

Riešenie: Atóm hélia v prvom excitovanom stave obsahuje jeden elektrón v orbitáli $1s$ (označme ho ako 1), pričom má spin α a druhý sa nachádza v orbitáli $2s$ (označme ho ako 2) a má spin tiež α. Slaterov determinant má potom z definície tvar:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}. \tag{9}$$

(c) **Zadanie:** Rozepište tyto Slaterovy determinanty jako produkt prostorové a spinové funkce. Jaká je symetrie prostorové a spinové části vzhledem k výměně elektronů?

Riešenie:

i. Základný stav: Vyjadrením determinantu z rovnice (8) dostávame:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)\Big) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(1s(1)1s(2)\Big(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\Big)\Big). \tag{10}$$

Vidíme, že priestorová časť je voči zámene elektrónov symetrická lebo:

$$1s(1)1s(2) = 1s(2)1s(1). \tag{11}$$

Spinová časť je voči zámene elektrónov ale antisymetrická lebo:

$$\alpha(2)\beta(1) - \alpha(1)\beta(2) = -\Big(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\Big). \tag{12}$$

Celková vlnová funkcia $\Psi(1,2)$ je teda antisymetrická, čo je v súlade s Pauliho princípom.

ii. Excitovaný stav: Vyjadrením determinantu z rovnice (9) dostávame:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(1s(1)\alpha(1)2s(2)\alpha(2) - 2s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2)\Big) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha(1)\alpha(2)\Big(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\Big)\Big). \tag{13}$$

Vidíme, že spinová časť je voči zámene elektrónov symetrická lebo:

$$\alpha(1)\alpha(2) = \alpha(2)\alpha(1). \tag{14}$$

Priestorová časť je voči zámene elektrónov ale antisymetrická lebo:

$$1s(2)2s(1) - 2s(2)1s(1) = -\Big(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\Big). \tag{15}$$

Celková vlnová funkcia $\Psi(1,2)$ je teda antisymetrická, čo je v súlade s Pauliho princípom.

4. **Zadanie:** Ukažte, že spinová vlnová funkce $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$ je vlastní funkcí operátoru $\hat{S}_z$ a určete její vlastní hodnotu.

Riešenie: Operátor projekcie spinu rozložme ako súčet jednoelektrónových operátorov: $\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$. Vieme, že výsledkom pôsobenia jednoelektrónových operátorov na elementárne spinové funkcie sú:

$$\hat{s}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha, \qquad \hat{s}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta. \tag{16}$$

Pôsobením operátoru celkového spinu na našu funkciu potom z linearity máme:

$$\hat{S}_z\Big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\Big) = \hat{s}_{1z}\Big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\Big) + \hat{s}_{2z}\Big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\Big), \tag{17}$$

pričom z rovníc (16) máme:

$$\hat{s}_{1z}\Big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\Big) = \beta(2)\hat{s}_{1z}\alpha(1) - \alpha(2)\hat{s}_{1z}\beta(1) = \beta(2)\frac{1}{2}\hbar\alpha(1) + \alpha(2)\frac{1}{2}\hbar\beta(1), \tag{18}$$

$$\hat{s}_{2z}\Big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\Big) = \alpha(1)\hat{s}_{2z}\beta(2) - \beta(1)\hat{s}_{2z}\alpha(2) = -\alpha(1)\frac{1}{2}\hbar\beta(2) - \beta(1)\frac{1}{2}\hbar\alpha(2). \tag{19}$$

Dosadením z (18) a (19) do (17) máme:

$$\hat{S}_z\Big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\Big) = \beta(2)\frac{1}{2}\hbar\alpha(1) + \alpha(2)\frac{1}{2}\hbar\beta(1) - \alpha(1)\frac{1}{2}\hbar\beta(2) - \beta(1)\frac{1}{2}\hbar\alpha(2) = 0. \tag{20}$$

To znamená, že zadaná funkcia je skutočne vlastnou funkciou operátoru (dostali sme charakteristkú rovnicu s konštantou 0) a vlastná hodnota operátoru je 0.