

C9930, 3. cvičení, 18. 3. 2020

## Variační metoda – procvičování

Literatura: John P. Löwe, Quantum Chemistry

- 7-8.A Problems / 7-2 (povinně ke splnění semináře)

- 7-2 Nonlinear Variation: The Hydrogen Atom

(povinně ke splnění semináře)

- 7-8.A Problems / 7-5

(dobrovolně k získání bonusových bodů ke zkoušce)

Vyřešené úlohy mi prosím zasílejte emailem, formou naskenovaných nebo vyfotografovaných ručně psaných řešení v ČJ nebo SJ.

Počítám s dotazy při problémech s řešením.  
Prosím o trpělivost, pokud jde o termín mé odpovědi.

Termíny z Vaší strany:

- Vždy 1 týden od mého emailu oznamujícího, že na ISu bylo zveřejněno video.
- V termínu, prosím, zašlete řešení buď kompletní, nebo částečné s dotazy ohledně nejasností. Pokud budete mít dotazy, prodlužuje se Vám termín dopočítání na 1 týden od chvíle, kdy Vám odpovím.

## 7-8.A Problems / 7-2 (povinně ke splnění semináře)

Consider a particle in a box with a biased potential that is higher at  $x = L$  than at  $x = 0$ . An approximate solution for the ground state could be  $\phi = \sqrt{0.9}\psi_1 + \sqrt{0.1}\psi_2$ , where  $\psi_1$  and  $\psi_2$  are the first and second eigenfunctions for the unbiased box. (a) Make a rough sketch of  $\phi$ , showing how it skews the particle distribution. (b) What is the *average* kinetic energy for  $\phi$ , in terms of  $h$ ,  $m$ , and  $L$ ?

## 7-2 Nonlinear Variation: The Hydrogen Atom

(povinně ke splnění semináře)

We have already seen (Chapter 4) that the lowest-energy eigenfunction for the hydrogen atom is (in atomic units)

$$\psi_{1s} = \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \exp(-r) \quad (7-6)$$

Suppose we did not know this and used the variation method to optimize the normalized trial function

$$\phi = \left( \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} \right) \exp(-\zeta r) \quad (7-7)$$

In this example, when  $\zeta = 1$ ,  $\phi$  becomes identical to  $\psi_{1s}$ , but in more complicated systems the trial function never becomes identical to an eigenfunction of the hamiltonian. Nevertheless, this is a good example to start with since there are few mathematical complexities to obscure the philosophy of the approach.

# Konkrétní úkoly k Problems/ 7-2

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - \frac{1}{r}$$

- Působte operátorem na zkušební vlnovou funkci - uveďte celý postup výpočtu.
- Pomocí získaného výsledku určete hodnotu zkušební energie. Nezapomeňte, že při integraci podle  $r$  ve sférických souřadnicích je Jakobián roven  $r^2 \sin\theta$ , přičemž z něj uvažujete pouze  $r^2$ .
- Získanou zkušební energii pak derivujte podle parametru  $\zeta$  („zeta“) a určete, kdy je tato derivace rovna nule.
- Zpětným dosazením  $\zeta$  určete hodnotu zkušební energie.

## 7-8.A Problems / 7-5

(dobrovolně k získání bonusových bodů ke zkoušce)

Let  $\phi = \exp(-\alpha r^2)$  be a trial function (not normalized) for the ground state of the hydrogen atom. Use the variation method to determine the minimum energy attainable from this form by variation of  $\alpha$ . Find the average value of  $r$  and the most probable value of  $r$  for this wavefunction. Compare these  $r$  values and the average energy with the exact values.



C9930, 4. přednáška, 18. 3. 2020

## Rozšířená Hückelova metoda - úvod

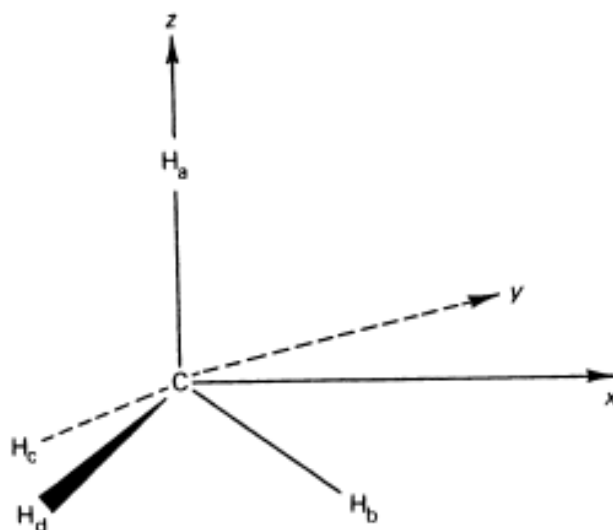
Literatura: John P. Löwe, Quantum Chemistry

Kapitola 10



**TABLE 10-1** ▶ Cartesian Coordinates (in Angstroms) for Atoms of Methane Oriented as Shown in Fig. 10-1

Atom	$x$	$y$	$z$
C	0.0	0.0	0.0
H <sub>a</sub>	0.0	0.0	1.1
H <sub>b</sub>	1.03709	0.0	-0.366667
H <sub>c</sub>	-0.518545	0.898146	-0.366667
H <sub>d</sub>	-0.518545	-0.898146	-0.366667

**Figure 10-1** ▶ Orientation of methane in a Cartesian axis system.

**TABLE 10-2** ▶ Basis AOs for Methane

AO no.	Atom	Type	$n^a$	$l^a$	$m^a$	exp
1	C	2s	2	0	0	1.625
2	C	2p <sub>z</sub>	2	1	0	1.625
3	C	2p <sub>x</sub>	2	1	(1) <sup>b</sup>	1.625
4	C	2p <sub>y</sub>	2	1	(1) <sup>b</sup>	1.625
5	H <sub>a</sub>	1s	1	0	0	1.200
6	H <sub>b</sub>	1s	1	0	0	1.200
7	H <sub>c</sub>	1s	1	0	0	1.200
8	H <sub>d</sub>	1s	1	0	0	1.200

<sup>a</sup> $n, l, m$  are the quantum numbers described in Chapter 4.

<sup>b</sup>2p<sub>x</sub> and 2p<sub>y</sub> are formed from linear combinations of  $m = +1$  and  $m = -1$  STOs, and neither of these AOs can be associated with a particular value of  $m$ .

**TABLE 10-3** ▶ Overlap Matrix for STOs of Table 10-2

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.5133	0.5133	0.5133	0.5133
2	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.4855	-0.1618	-0.1618	-0.1618
3	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.4577	-0.2289	-0.2289
4	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.3964	-0.3964
5	0.5133	0.4855	0.0	0.0	1.0000	0.1805	0.1805	0.1805
6	0.5133	-0.1618	0.4577	0.0	0.1805	1.0000	0.1805	0.1805
7	0.5133	-0.1618	-0.2289	0.3964	0.1805	0.1805	1.0000	0.1805
8	0.5133	-0.1618	-0.2289	-0.3964	0.1805	0.1805	0.1805	1.000