

C9930, 1. přednáška, 3. 3. 2021

Variační princip a variační metoda

Literatura: John P. Löwe, Quantum Chemistry

- Kapitola 7

DÚ 1 Lineární variace: Polarizovatelnost atomu H

Úloha plynule navazuje na přednášku

DÚ 1.1 Sekulární determinant (7-52) z Loweho učebnice

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \bar{E} & H_{12} \\ H_{12}^* & H_{22} - \bar{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-52)$$

obsahuje tři členy typu H .

Člen H_{11} jsme vypočetli na přednášce, člen H_{22} jsme odvodili intuitivně.

Vypočtete člen H_{12} , který je reálný a tudíž je roven H_{12}^* .

Pro výpočet použijte jeho definici z přednášky, jakož i „návodné integrály“.

DÚ 1.2 Vyřešte sekulární rovnici

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \bar{E} & H_{12} \\ H_{12}^* & H_{22} - \bar{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-52)$$

a určete hodnoty \bar{E}_1, \bar{E}_2 .

Dále dosadte postupně $F=0$ a $F=0.1$ a.u. a pro oba případy určete konkrétní hodnoty energie.

Návod: Do determinantu dosadte za H_{ij} , rozviňte jej v kvadratickou rovnici a nalezněte její kořeny jako funkce F .

DÚ 1.3 Vraťte se k soustavě rovnic pro koeficienty

$$c_1(H_{11} - \bar{E}) + c_2H_{12} = 0 \quad (7-63)$$

$$c_1H_{12} + c_2(H_{22} - \bar{E}) = 0 \quad (7-64)$$

A dosadte do ní postupně obě hodnoty energie pro $F=0.1$ a.u.

Vypočtete ze soustavy pro oba případy relativní hodnoty c_1 a c_2

a s pomocí normovací podmínky vypočtete také absolutní hodnoty c_1 a c_2 .

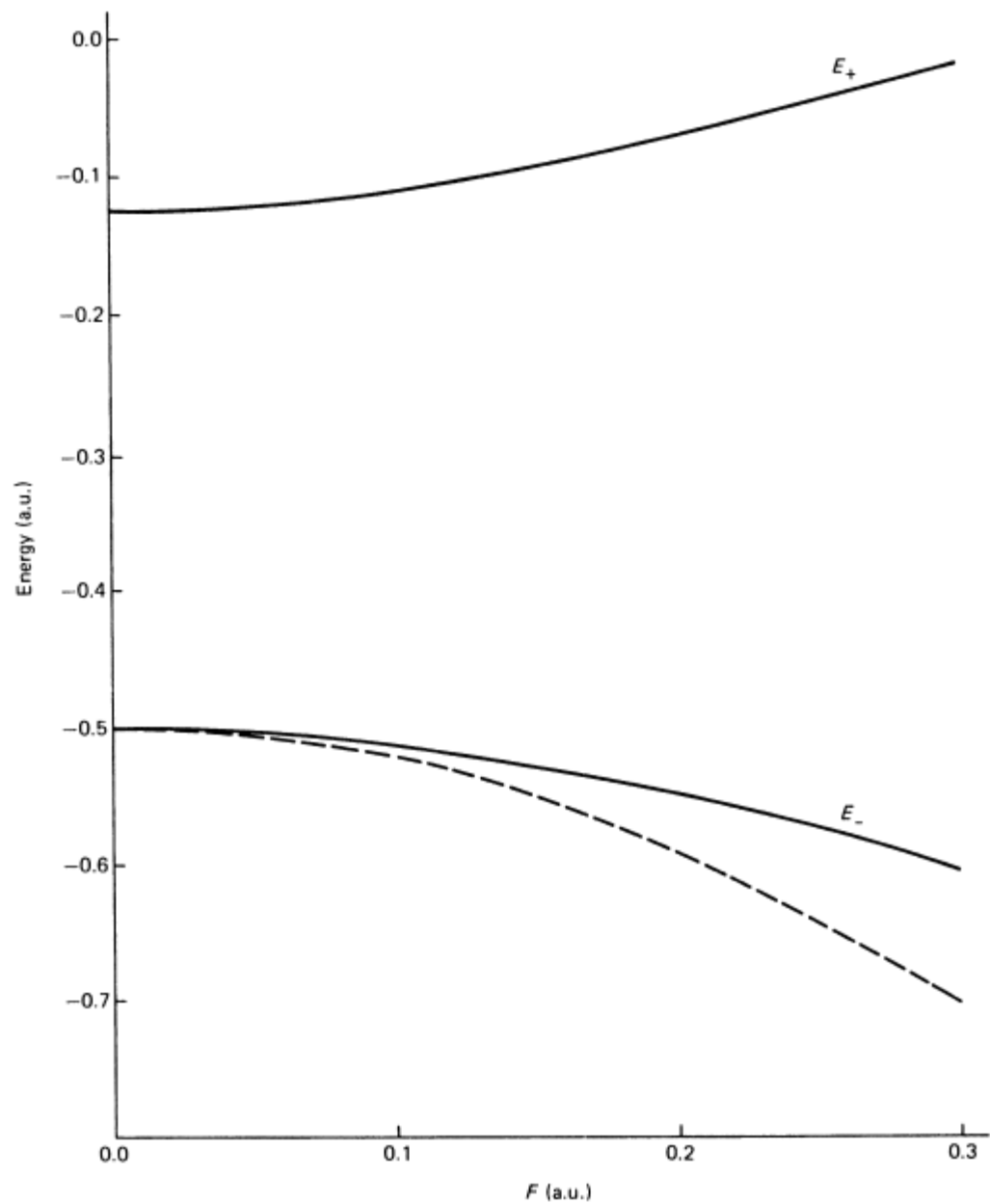


Figure 7-3 ► Average energies for a hydrogen atom in a uniform electric field of strength F as given by a linear variation calculation using a $1s, 2p_z$ basis. (---) Results from accurate calculations.

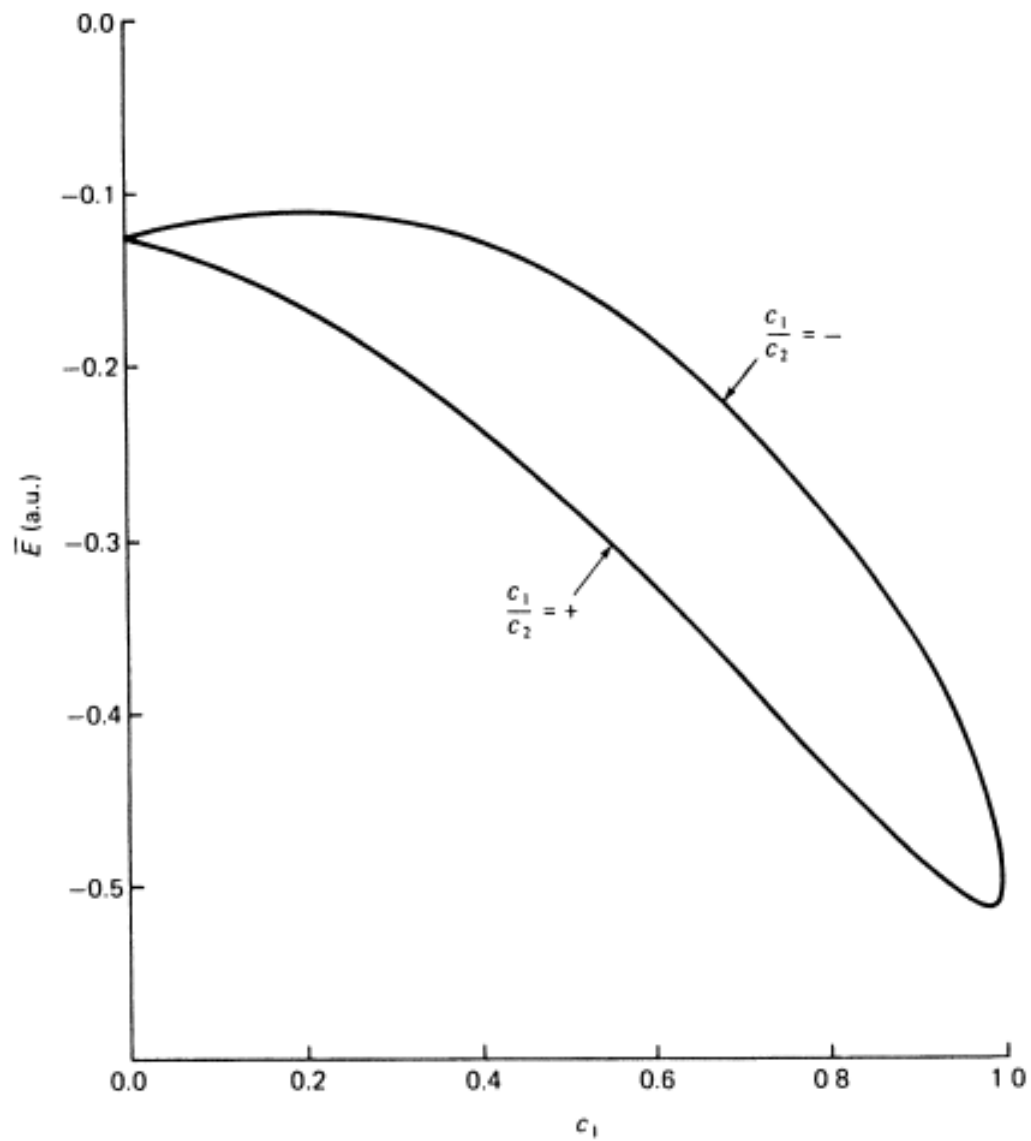


Figure 7-4 ► \bar{E} versus c_1 for a hydrogen atom in a uniform electric field of strength 0.1 a.u.