Variační princip [tvrzení, lze dokázat]

Máme-li normovanou a fyzikálně přijatelnou funkci ϕ a $\hat{H}$ je operátor energie pro daný systém, pak platí, že

zkušební VF

$$\bar{E} = H_{av} \equiv \int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_0$$

kde E_0 je nejnižší vlastní hodnota $\hat{H}$.

Pokud ϕ není normovaná, platí

$$H_{av} \equiv \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} \geq E_0 .$$

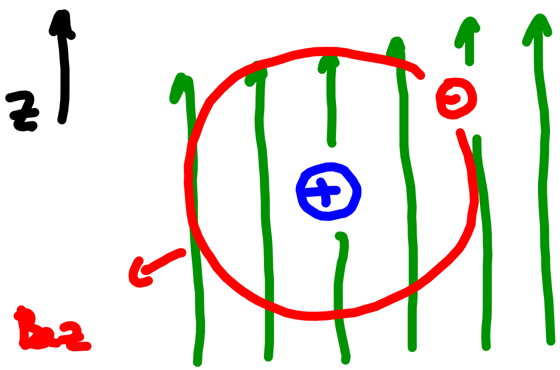
Úloha Polarizovatelnost atomu H.

?

!

Míra deformovatelnosti el. hustoty v el. poli (v přítomnosti nábojů v okolí)

Atom H v uniformním el. poli ve směru osy z.



→ jádro a elektron budou přitahovány v opačných směrech

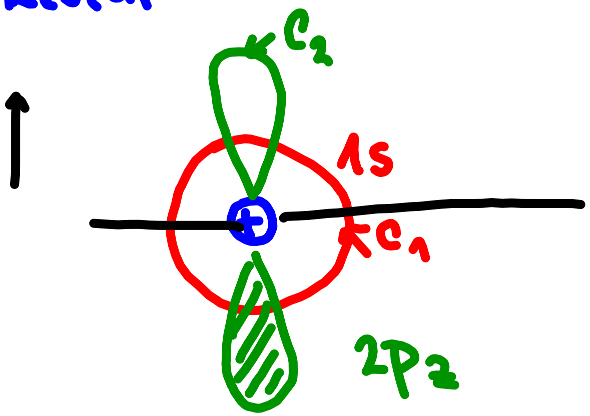
bez pole: orbital 1s

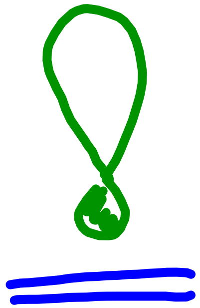
pro základní stav E

Pro konkrétní hodnotu intenzity el. pole $F = 0{,}1$ a.u. určete VF

Řešení hledejte v bázi orbitalů 1s a jednoho dalšího vhodného AO vodíku.

Řešení





sp hybridní AO

$$\phi = c_1\,1s + c_2\,2p_z$$

Aplikujeme variační princip:

$$H_{av} = \frac{\int (c_1 1s + c_2 2p_z)^* \hat{H} (c_1 1s + c_2 2p_z)\, d\tau}{\int (c_1 1s + c_2 2p_z)^* (c_1 1s + c_2 2p_z)\, d\tau} =$$

$$= \frac{\int c_1^* 1s^* \hat{H} c_1 1s\, d\tau + \int c_1^* 1s^* \hat{H} c_2 2p_z\, d\tau + \int c_2^* 2p_z^* \hat{H} c_1 1s\, d\tau + \int c_2^* 2p_z^* \hat{H} c_2 2p_z\, d\tau}{\int c_1^* 1s^* c_1 1s\, d\tau + \int c_1^* 1s^* c_2 2p_z\, d\tau + \int c_2^* 2p_z^* c_1 1s\, d\tau + \int c_2^* 2p_z^* c_2 2p_z\, d\tau} =$$

H_{1s1s}

QM operátory Hermitovské

vyjde totéž

$$= \frac{c_1^2 \int 1s^* \hat{H} 1s\, d\tau + c_1 c_2 \int 1s^* \hat{H} 2p_z\, d\tau + c_1 c_2 \int 2p_z^* \hat{H} 1s\, d\tau + c_2^2 \int 2p_z^* \hat{H} 2p_z\, d\tau}{c_1^2 \int 1s^* 1s\, d\tau + c_1 c_2 \int 1s^* 2p_z\, d\tau + c_1 c_2 \int 2p_z^* 1s\, d\tau + c_2^2 \int 2p_z^* 2p_z\, d\tau}$$

$$H_{00} = \frac{c_1^2 H_{1s1s} + c_1 c_2 H_{1s2p} + c_1 c_2 H_{1s2p} + c_2^2 H_{2p2p}}{c_1^2 S_{1s1s} + c_1 c_2 S_{1s2p} + c_1 c_2 S_{1s2p} + c_2^2 S_{2p2p}}$$

$$= \frac{c_1^2 H_{11} + 2 c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2 c_1 c_2 \cdot 0 + c_2^2} =$$

$$= \frac{c_1^2 H_{11} + 2 c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + c_2^2} \geq E_0$$

*

se derivuje vůči c_1 a c_2

$$\underbrace{\frac{\partial H_{av}}{\partial c_1} = 0} \qquad \underbrace{\frac{\partial H_{av}}{\partial c_2} = 0}$$

(vyznačím barvou odteď jinou)

Získám 2 rovnice

$$(1) \quad (H_{11} - H_{av})c_1 + (H_{12} - H_{av}S_{12})c_2 = 0$$

$$(2) \quad (H_{12} - H_{av}S_{12})c_1 + (H_{22} - H_{av})c_2 = 0$$

$S_{12} = 0$

$H_{av} \to \bar{E}$ (tzv. zkušební energie)

$$(H_{11} - \underbrace{\bar{E}})\underbrace{c_1} + H_{12}\underbrace{c_2} = 0 \quad ?$$

$$H_{12}c_1 + (H_{22} - \bar{E})c_2 = 0$$

Spec. případ sekulární rovnice

$c_1 = c_2 = 0$

Netriviální řešení $\Leftrightarrow$

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\bar{E} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22}-\bar{E} \end{vmatrix} = 0$$

získáme!

Potřebujeme H_{11}, H_{12}, H_{22}.

$$H_{11} = \int 1s^* \hat{H} 1s \, d\tau$$

kdyby šlo o „čistý atom H"

tak $\hat{H} = \hat{H}_{hyd}$ (ham. pro atom H)

vlastní h. pro „čistý H" $= -\frac{1}{2}$ a.u.

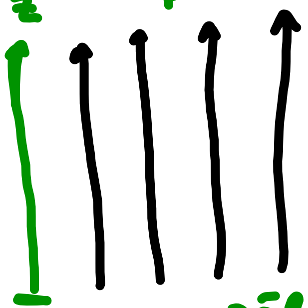
Ve skutečnosti

$$H_{11} = \int 1s^* \left(\hat H_{hyd} + \hat H_{efield}\right) 1s \, d\tau =$$

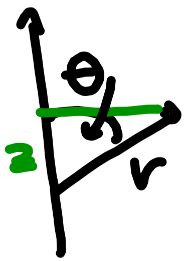
$$= \int 1s^* \underbrace{\hat H_{hyd} 1s}\, d\tau + \int 1s^* \left(-F r \cdot \cos\theta\right) 1s \, d\tau =$$

z

pole 2



pole 1



$$\frac{z}{r} = \cos\theta$$

$$z = r \cdot \cos\theta$$

vsuvka pro $\hat H_{efield}$

$$\hat H_{hyd} 1s = -\frac{1}{2} \cdot 1s$$

$$\int = -\frac{1}{2} \int \overbrace{\underbrace{1s^* 1s \, d\tau}_{\text{hust. pravd.}}}^{1}$$

v [x,y,z] normování zadání

$$= \int 1s^* \left(-\frac{1}{2}\,\text{a.u.}\right) 1s \, d\tau - F \int 1s^* 1s \; r\cos\theta \; d\tau =$$

$$-\frac{1}{2}\underbrace{\int 1s^{*}1s \, d\tau}_{1} - F \underbrace{\int 1s^{*}1s \; r\cos\theta \; d\tau}_{=0} =$$

$$= -\frac{1}{2} - F\cdot 0 =$$

$$= H_{11} = -\frac{1}{2}$$

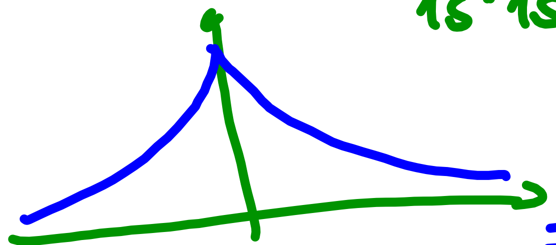
$\boxed{10:35 - 10:55}$

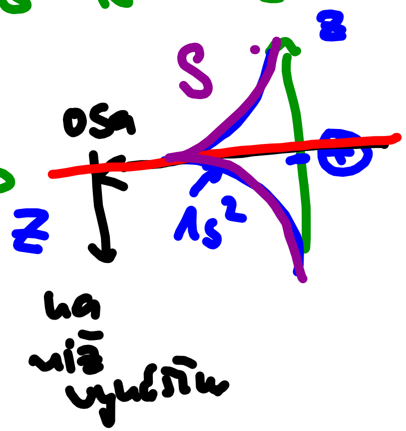
COFFEE BREAK

ve směru z?

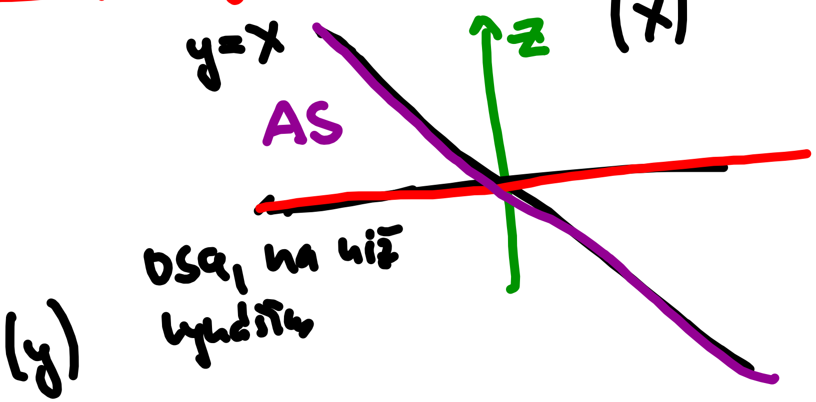
$1s \propto e^{-r} = e^{-|z|}$

$1s^{*}1s = 1s^{2} = e^{-2|z|}$





ve směru z? (x)



$$H_{11} = -\frac{1}{2}\ \text{a.u.}$$
$\downarrow$
AO 1s

$$H_{22} = -\frac{1}{8}\ \text{a.u.}$$
$\downarrow$
AO $2p_z$

0

$2p_z$ $2p_x$ $2p_y$ $2s$

$-\frac{1}{2}$ a.u. 1s

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\boxed{H_{12} = \int 1s^{*}\, \hat{H}_{hyd}\, 2p_z \, d\tau - F \int 1s^{*} (r\cos\theta)\, 2p_z \, d\tau}$$

Všechny DÚ... 12 bodů
(celkově pís 60 b)

DÚ 7.1 Vypočítejte H_{12} z $\square$ jako funkci F.

Návod: A. $\int 1s^* \underbrace{\hat{H}_{hyd}\, 2p_z}_{?} \, d\tau$

vytknout konst. před $\int$

?

[kontrola Lowe kap 7]

B. $-F \int 1s^* (r\cos\theta)\, 2p_z \, d\tau$

předpis pro AO 1s v a.u.

$\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)$

$d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$

$\Rightarrow -F \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \ldots \ldots \quad r^2 \sin\theta \, d\varphi \, d\theta \, dr$

$\int_0^\infty \ldots dr$

$\int_0^\pi \ldots d\theta$

$\int_0^{2\pi} \ldots d\varphi$

[určit konstanty]

$\int$ přes $\underline{r}$: $\displaystyle\int_0^\infty x^n e^{-qx}\,dx = \frac{n!}{q^{n+1}}$ $\quad n > -1$, $q > 0$

$$\underbrace{\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta}_{\left[-\frac{\cos^3\theta}{3}\right]_0^\pi} \qquad \int_0^{2\pi} d\varphi = \dots$$

kontrola $\underline{\text{Löwe}}$

DÚ 2 Vyřešte sekulární rovnici

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \bar{E} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - \bar{E} \end{vmatrix} = 0$$

a určete $\bar{E}_{1,2}$.

DÚ 3 Vraťte se k soustavě rovnic

$$c_1(H_{11}-\bar{E}) + c_2 H_{12} = 0$$

$$c_1 H_{12} + c_2(H_{22}-\bar{E}) = 0$$

dosaďte do ní postupně $\bar{E}_1$ a $\bar{E}_2$

$\bar{E}_1 \downarrow$ určete c_{11} a c_{12}

$\bar{E}_2 \downarrow$ určete c_{21} a c_{22}.

c_{11}: index E_1, $1s$

c_{12}: $2p$

Ze soustavy jsme schopni určit pouze poměry c_{11} a c_{12} resp. c_{21} a c_{22}, protože soustava je lineárně závislá.

Jak získáme abs. hodnoty → s použitím normovací podmínky:

$$\left[c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1 \right]$$
$$\left[\quad {}_{21} \quad\quad {}_{22} \quad = 1 \right]$$

Napsat si $\phi = c_{11} 1s + c_{12} 2p_z$

$$\int \phi^* \phi \, d\tau = 1$$

....

Termín DÚ: St 10/3, 12^{00}

nebo říci o prodloužení na čt přednášce

Forma DÚ: Obyč. mail