DÚ C9920 | 17.10., řešeno ve cvičení 24/10/2019

STŘEDNÍ HODNOTA VZDÁLENOSTI ELEKTRONU OD JÁDRA PRO $2p_0$ ORBITAL VODÍKU

$$\langle r \rangle = \int |\Psi|^2 r \, d\tau = \frac{1}{32\pi a_0^5} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} r \cos^2\theta \, r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \; * =$$

$$= \frac{1}{32\pi a_0^5} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \cdot \int_0^{\infty} r^5 e^{-\frac{r}{a_0}} dr =$$

$$= \frac{1}{32\pi a_0^5} \cdot [\varphi]_0^{2\pi} \cdot \left[-\frac{\cos^3\theta}{3}\right]_0^{\pi} \cdot \frac{5!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^6} =$$

$$= \frac{1 \cdot (2\pi - 0) \cdot (+1+1) \cdot 120 \cdot a_0^6}{32\pi a_0^5 \cdot 3} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 120 \, a_0}{32 \cdot 3} = \boxed{5a_0}$$

* Na minulém cvičení jsme nedodrželi úzus psát integrál a související diferenciál ve směru zvenku dovnitř.

Antisymmetry of WF

$$1s(1) \equiv 1s(1)\,\alpha(1)$$
$$\overline{1s}(1) = 1s(1)\,\beta(1)$$
$$2s(1) \equiv 2s(1)\,\alpha(1)$$

$_3$Li

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) & 1s(3) \\ \overline{1s}(1) & \overline{1s}(2) & \overline{1s}(3) \\ 2s(1) & 2s(2) & 2s(3) \end{vmatrix} = 1s(1)\cdot\overline{1s}(2)\,2s(3) + 1s(2)\,\overline{1s}(3)\,2s(1)$$
$$+ 1s(3)\,\overline{1s}(1)\,2s(2) - 1s(3)\,\overline{1s}(2)\,2s(1)$$
$$- 2s(2)\,\overline{1s}(3)\,1s(1) - 2s(3)\,\overline{1s}(1)\,1s(2) =$$

Píšeme od 1. ke 3. řádku
(dodržím p. 1s, $\overline{1s}$, 2s)

$$= 1s(1)\,\overline{1s}(2)\,2s(3) + 1s(2)\,\overline{1s}(3)\,2s(1) + 1s(3)\,\overline{1s}(1)\,2s(2) - 1s(3)\,\overline{1s}(2)\,2s(1)$$
$$- 1s(1)\,\overline{1s}(3)\,2s(2) - 1s(2)\,\overline{1s}(1)\,2s(3)$$

2 perm.

1 perm.

1 perm.

1 perm.

$$\Rightarrow \Psi(1,2,3) = -\Psi(2,1,3) \quad \text{AS}$$

$$\left(H_{AA}-\bar{E}\right)^2-\left(H_{AB}-\bar{E}S_{AB}\right)^2=0$$

$$a^2 \quad - \quad b^2 \quad = (a+b)(a-b)$$

$$\underbrace{\left(H_{AA}-\bar{E}+H_{AB}-\bar{E}S_{AB}\right)}_{=0}\underbrace{\left(H_{AA}-\bar{E}-H_{AB}+\bar{E}S_{AB}\right)}_{=0}=0$$

$$H_{AA}+H_{AB}=\bar{E}\left(1+S_{AB}\right) \qquad H_{AA}-H_{AB}=\bar{E}\left(1-S_{AB}\right)$$

$$\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S_{AB}}=\bar{E}_1 \qquad \frac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S_{AB}}=\bar{E}_2$$

Přibližná úvaha o vlivu $\frac{1}{1+S_{AB}}$, $\frac{1}{1-S_{AB}}$:

malé x

HORNÍ HL

$$\frac{1}{1+x} \doteq \boxed{1-x}+x^2-x^3+\ldots \qquad \boxed{\text{Taylor}} \text{ v } x=0$$

$$1+px+\frac{p(p-1)}{2}x^2+\frac{p(p-1)(p-2)}{3!}x^3 \qquad (1+x)^p \quad p \text{ lib.}$$

$$\frac{1}{1-x} \doteq \boxed{1+x}+x^2+x^3+\ldots$$

geom. řada, konverguje k $\frac{1}{1-x}$ pro $|x|<1$

DOLNÍ HL

konv. interval $(-1,1)$

Kreslit na T:

Význam pojmů H_{AA}, H_{AB}

zavést na tomto obrázku

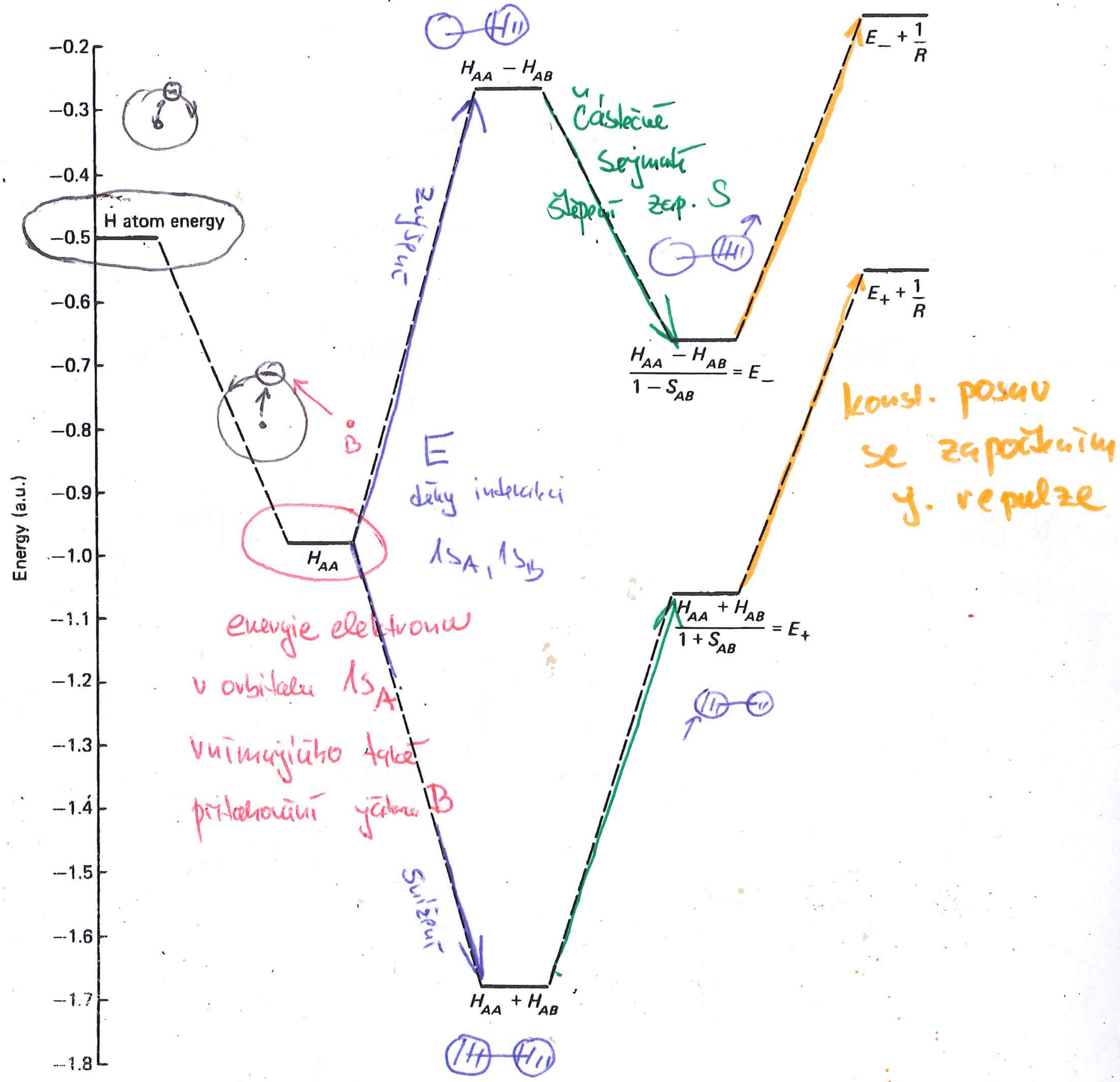

FIG. 7-6 Contributions to energy of H_2^+ at $R = 2$ in minimal basis LCAO–MO calculation.

Pozn. H_{AA}, H_{AB}, S_{AB} pro H_2^+ lze analyticky vyjádřit jako funkci R. Proto i E_+, E_- závisí na R

Zpětné dosazení E_+ do rovnic pro c_A, c_B

$$c_A\left[H_{AA} - \frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S_{AB}}\right] = -c_B\left[H_{AB} - \frac{(H_{AA}+H_{AB})S_{AB}}{1+S_{AB}}\right]$$

$/1+S_{AB}$

$$c_A\left[\cancel{H_{AA}} + H_{AA}S_{AB} - \cancel{H_{AA}} - H_{AB}\right] = -c_B\left[H_{AB} + \cancel{H_{AB}S_{AB}} - H_{AA}S_{AB} - \cancel{H_{AB}S_{AB}}\right]$$

$$c_A H_{AA} S_{AB} - c_A H_{AB} = -c_B H_{AB} + c_B H_{AA} S_{AB}$$

$$H_{AA}S_{AB}(c_A - c_B) \overset{\cancel{!}}{=} H_{AB}(c_A - c_B)$$

musí platit pro lib. H_{AA}, H_{AB}, S_{AB}

$\Rightarrow c_A = c_B$. Dosazením E_- dostaneme $c_A = -c_B$.