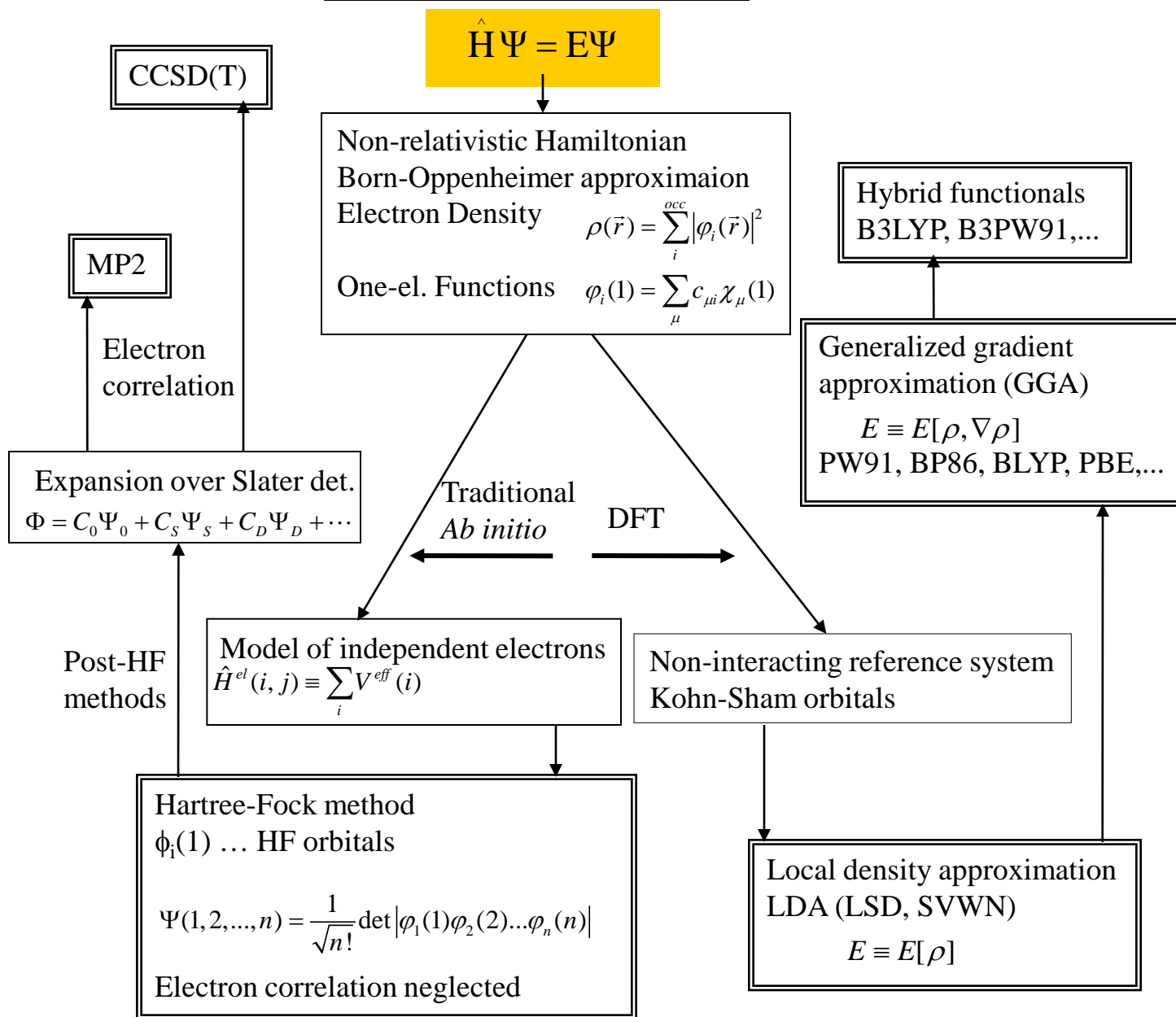


Stationary Schrödinger equation



Rozšíření variační metody pro excitované stavy

Lineární variační funkce:

$$\Phi = \sum_k c_k f_k$$

$$W = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

Vyjádření variačního integrálu jako funkce lineární variační funkce

Stacionární Schrödingerova rovnice – APROXIMACE

Atkins: „This is sad but necessary chapter.“

- Separace proměnných
- Adiabatická aproximace
- Variační metoda
- Poruchová teorie

Lineární variační funkce:

$$\Phi = \sum_k c_k f_k$$

$$W = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

Vyjádření variačního integrálu jako funkce lineární variační funkce

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k \langle f_j | f_k \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}$$

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k \langle f_j | \hat{H} | f_k \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}$$

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0$$

Aplikace variační funkce – hledání extrému funkce

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}$$

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial c_j^*}{\partial c_i} c_k S_{jk} + c_j^* \frac{\partial c_k}{\partial c_i} S_{jk} \right) = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j^* S_{ji}$$

Variační teorém

$$W = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0$$

Aproximativní vlnová funkce dává energii, která je vždy větší (nebo rovna) E_0

Lineární variační funkce: $\Phi = \sum_k c_k f_k$

Podmínka pro nalezení nejvhodnější variační funkce (minimální energie): $\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0$

=> vede na systém sekulárních rovnic: $\sum_{k=1}^b [H_{ik} - WS_{ik}]c_k = 0$

$$H_{ik} = \langle f_i | \hat{H} | f_k \rangle \quad S_{ik} = \langle f_i | f_k \rangle$$

Systém N lineárních rovnic o N neznámých - netriviální řešení pouze je-li determinant soustavy roven 0

Příklad – lineární variační funkce

Příklad – Hückelova metoda molekulových orbitalů

Příklad (1): *Variační teorém*

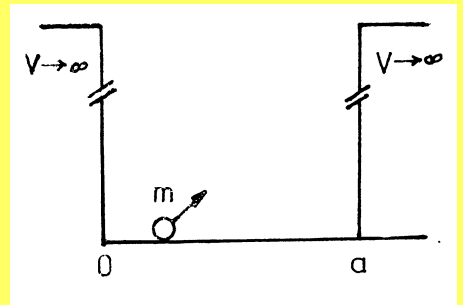
Pro částice v jednorozměrné potenciálové jámě vypočítejte energii pomocí zkusmé vlnové funkce $\Phi(x) = x(L-x)$. Jak velká je chyba?

Částice v potenciálové jámě

$$T = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2m}p_x^2$$

$$V = 0, x \in (0, L)$$

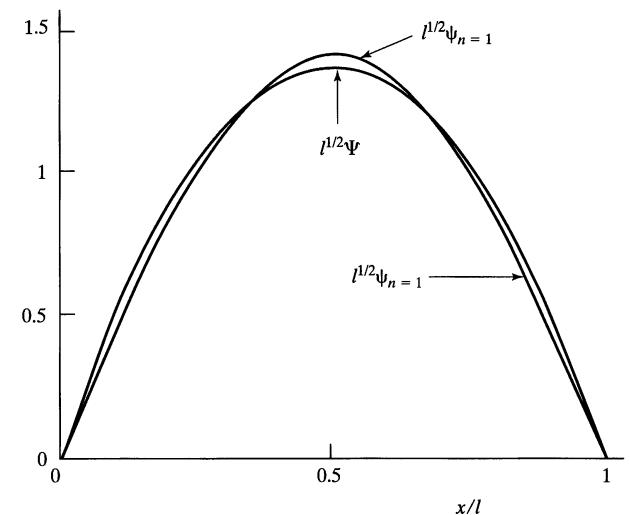
$$V = \infty, x \notin (0, L)$$



$$\left. \begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \frac{L^5}{30} \\ \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \frac{\hbar^2}{6m} L^3 \end{aligned} \right\} W = 0.1266515 \frac{h^2}{mL^2}$$

Chyba 1.3%

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = 0.125 \frac{h^2}{mL^2}$$



Příklad (1): *Lineární variační funkce*

Pro částice v jednorozměrné potenciálové jámě vypočítejte energii 4 energeticky nejnižších stavů pomocí lineární variační funkce

$$\Phi(x) = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + c_4 f_4$$

$$f_1 = x(L-x)$$

$$f_2 = x^2(L-x)^2$$

$$f_3 = x(L-x)\left(\frac{L}{2} - x\right)$$

$$f_4 = x^2(L-x)^2\left(\frac{L}{2} - x\right)$$

Využití symetrie

$$\sum_{k=1}^b [H_{ik} - WS_{ik}] c_k = 0$$

$$H_{ik} = \langle f_i | \hat{H} | f_k \rangle$$

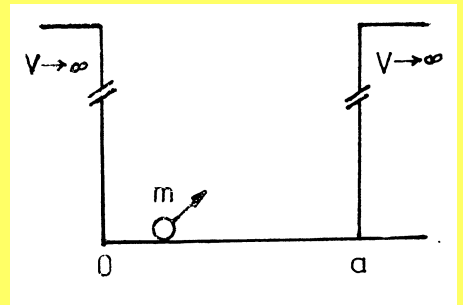
$$S_{ik} = \langle f_i | f_k \rangle$$

Částice v potenciálové jámě

$$T = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2m} p_x^2$$

$$V = 0, x \in (0, L)$$

$$V = \infty, x \notin (0, L)$$



Příklad (1): *Lineární variační funkce*

$$f_1 = x(L-x)$$

$$f_2 = x^2(L-x)^2$$

$$f_3 = x(L-x)\left(\frac{L}{2}-x\right)$$

$$f_4 = x^2(L-x)^2\left(\frac{L}{2}-x\right)$$

$$\Phi(x) = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + c_4 f_4$$

$$\sum_{k=1}^b [H_{ik} - WS_{ik}] c_k = 0$$

$$H_{ik} = \langle f_i | \hat{H} | f_k \rangle$$

$$S_{ik} = \langle f_i | f_k \rangle$$

$$H_{11} = \frac{\hbar^2 l^3}{6m}, S_{11} = \frac{l^5}{30}$$

$$H_{33} = \frac{\hbar^2 l^5}{40m}, S_{33} = \frac{l^7}{840}$$

$$H_{34} = \frac{\hbar^2 l^7}{280m}, S_{34} = \frac{l^9}{5040}$$

$$H_{44} = \frac{\hbar^2 l^9}{1260m}, S_{44} = \frac{l^{11}}{27720}$$

$$H_{22} = \frac{\hbar^2 l^7}{105m}, S_{22} = \frac{l^9}{630}$$

| | | | | |
|----|-------------------|----------------|------------------|----------------|
| W: | 0.1250018 (0.125) | 0.500293 (0.5) | 1.293495 (1.125) | 2.539342 (2.0) |
| | 0.0014% | 0.059% | 15.0% | 27.0% |

PERTURBATION THEORY

Rayleigh-Schrödinger formulation (non-degenerate systems)

System of interest:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

“Reference” (known) system:

$$\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}$$

Perturbation (small !):

$$\hat{V} \equiv \hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0$$

Introducing an ordering parameter λ and expand eigenfunctions and eigenvalues in Taylor series:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \dots$$

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}$$

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}$$

$$\begin{aligned} & \hat{H}_0\Psi_n^{(0)} + \lambda(\hat{H}'\Psi_n^{(0)} + \hat{H}_0\Psi_n^{(1)}) + \lambda^2(\hat{H}'\Psi_n^{(1)} + \hat{H}_0\Psi_n^{(2)}) + \dots = \\ & = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)}) + \lambda^2(E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)}) + \dots \end{aligned}$$

Results cannot depend on λ \longrightarrow independent equations for each λ^k

Using “intermediate normalization” + additional manipulation:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + \Psi_n^{(2)} + \dots$$

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}$$

PT for electron correlation - Moller-Plesset formulation

Perturbation $\hat{H}' = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i)$



$$E^{MP2} = \underbrace{E^{(0)} + E^{(1)}}_{=E^{HF}} + E^{(2)} = E^{HF} + \sum_a^{occ} \sum_b^{occ} \sum_r^{virt} \sum_s^{virt} \frac{|\langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

Size-consistent, nonvariational
 MP2, MP3, MP4
 MP2 - cheapest post-HF method for electron correlation
 Most popular method

Can be close to 0 !

Příklad (1): *Poruchová teorie*

Pro částice v jednorozměrné potenciálové jámě vypočítejte energii porušeného systému. Porucha

$$b = \frac{\hbar^2}{mL^2}$$

Najděte korekci 1. řádu k energii pro stav stacionární stav charakterizovaný kvantovým číslem n .

Pro základní a první excitovaný stav porovnejte získané energie s přesnými hodnotami:

$$E^{(0)} = 5.750345 \frac{\hbar^2}{mL^2} \quad E^{(1)} = 20.23604 \frac{\hbar^2}{mL^2}$$

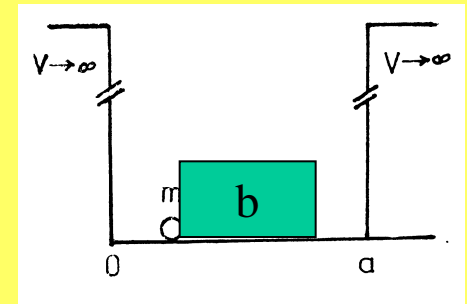
Částice v potenciálové jámě

$$T = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2m}p_x^2$$

$$V = 0, x \in (0, L/4), x \in (3L/4, L)$$

$$V = b, x \in (L/4, 3L/4)$$

$$V = \infty, x \notin (0, L)$$



Řešení Schr. Rovnice pro částici v 1-D boxu:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

1. Electron repulsion completely neglected

He 2.90357 a. u.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \hat{H} &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \\ \Rightarrow \Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_1(1)\psi_2(2)| \\ \Rightarrow E &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \psi_1(1) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr_1/a_0) = \\ &= -\frac{1}{2} Z^2 = -2(a.u.) \end{aligned}$$

$$E^{\text{He}} = -4.000 \text{ a.u.}$$

Error: +1,09643 a. u.

2. Electron repulsion treated as perturbation

$$\hat{H}^{\text{He}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2}}_{\hat{H}^0} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{H}'}$$

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle = \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} r_1^2 r_2^2 \frac{1}{r_{12}} \sin \theta_1 \sin \theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 = \\ &= \frac{5Ze^2}{8a_0} = \frac{5}{4} a.u. = 1.250 a.u. \end{aligned}$$

$$E^{\text{He}} \sim E^{(0)} + E^{(1)} = -2.750 \text{ a.u.}$$

Error: -0.15357 a. u. (-4.2 eV)

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = 0.15802 a.u.$$

He 2.90357 a. u.

$$E^{\text{He}} \sim E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = -2.908 \text{ a.u.}$$

Error: +0.00445 a. u.

Note: convergence of PT with H' ~ electron repulsion is not nearly as good in general.

Atom He podruhé - variačně

Vyjdeme z produktové vlnové funkce, kterou jsme získali řešením stacionární Schr. Rovnice v rámci úplného zanedbání elektronové repulse:

$$\Psi(1, 2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

$$\psi_1(1) \equiv \Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

Výslednou funkci použijeme jako zkusmou vlnovou funkci pro řešení úplného (nerelativistického) Hamiltoniánu:

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{a} \right)^3 e^{-2r_1/a} e^{-2r_2/a}$$

$$W = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = -\frac{\zeta^2 e^{\prime 2}}{2a} \langle \Phi | \Phi \rangle - \frac{\zeta^2 e^{\prime 2}}{2a} \langle \Phi | \Phi \rangle + e^{\prime 2} \langle \Phi | \frac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle$$

5/4a

$$\frac{e^{\prime 2}}{2a} = -13.6 eV$$

$$W = -2 \cdot (54.4) + 34 = -74.8 [eV]$$

Atom He podruhé - variačně

Vyjdeme z produktové vlnové funkce, kterou jsme získali řešením stacionární Schr. Rovnice v rámci úplného zanedbání elektronové repulse:

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

$$\psi_1(1) \equiv \Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

Na místo náboje jádra $Z=2$ zavedeme variační parametr ζ , který fyzikálně musí být v intervalu (1,2) – náboj jádra je „odstíněn“ elektronovou hustotou druhého elektronu:

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^3 e^{-\zeta r_1/a} e^{-\zeta r_2/a}$$

V tomto případě je výhodné si Hamiltonián přepsat následujícím způsobem:

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^{12} \zeta}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^{12} \zeta}{r_2} \right] + (\zeta - Z) \frac{e^{12}}{r_1} + (\zeta - Z) \frac{e^{12}}{r_2} + \frac{e^{12}}{r_{12}}$$

Hamiltonián pro atom vodíkového typu s nábojem jádra ζ

Každá tato část Hamiltoniánu dá příspěvek k energii:

$$\frac{e^{12}}{2a} \zeta^2$$

Energie systému jako funkce variačního parametru ζ je potom:

$$W = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = -\frac{\zeta^2 e^{12}}{2a} \langle \Phi | \Phi \rangle - \frac{\zeta^2 e^{12}}{2a} \langle \Phi | \Phi \rangle + (\zeta - Z) e^{12} \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle + (\zeta - Z) e^{12} \langle \Phi | \frac{1}{r_2} | \Phi \rangle + e^{12} \langle \Phi | \frac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle$$

1

1

ζ/a

ζ/a

$5\zeta/8a$

$$W = \frac{e^{12}}{a} \left(\zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta \right)$$

Použitím variačního principu dostaneme

$$\frac{\partial W}{\partial \zeta} = 2\zeta - 2Z + \frac{5}{8}$$

$$\zeta = Z - \frac{5}{16} = 1 \frac{11}{16}$$

Dosazením do variačního integrálu:

$$W = -77.5 eV$$

Relativně dobrá shoda s experimentem (-79 eV).

Podstatné vylepšení oproti modelu neinteragujících elektronů.