Pamiętając wyniki poprzedniego zadania z atomem wodoru w bazie (1) funkcji Gaussa, rozwiążmy metodą Ritza przypadek dwóch takich funkcji z „zamrożonymi” wykładnikami. Jedną z funkcji weźmy z poprzedniego zadania.

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2, \quad \Phi_i = e^{-\alpha_i r^2}, \quad \alpha_1 = 0.282942, \quad \alpha_2 = 2.00000$$

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle &= \left(\frac{\pi}{\alpha_i + \alpha_j} \right)^{3/2} \\
\langle \Phi_i | \hat{T} | \Phi_j \rangle &= 3 \frac{\pi^{3/2} \alpha_i \alpha_j}{(\alpha_i + \alpha_j)^{5/2}} \\
\langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_j \rangle &= -2 \frac{\pi}{\alpha_i + \alpha_j} \\
\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle &= \langle \Phi_i | \hat{T} | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_j \rangle \\
(\boldsymbol{H} - \varepsilon \boldsymbol{S})\boldsymbol{c} &= \boldsymbol{0}
\end{aligned}$$

Diagonalizacja Jacobiego:

$$\boldsymbol{M} = \begin{bmatrix} a & c \\ c & b \end{bmatrix}, \qquad \boldsymbol{R_\theta} = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix}, \qquad \theta = \frac{1}{2} \operatorname{arcctg} \left(\frac{b-a}{2c} \right)$$

Schemat rozwiązania (konkretne liczby w pliku Mathematiki „Ritz.nb"):

1. Mamy uogólnione równanie wiekowe:

$$(\boldsymbol{H} - \varepsilon \boldsymbol{S})\boldsymbol{c} = \boldsymbol{0}$$

   Poprzez przejście do bazy ortogonalnej, chcemy z niego otrzymać równanie własne macierzy hamiltonianu:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{S}^{-1/2}(\boldsymbol{H}\boldsymbol{1} - \varepsilon \boldsymbol{S})\boldsymbol{c} &= \boldsymbol{0} \\ (\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{H}\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{S}^{1/2} - \boldsymbol{S}^{-1/2}\varepsilon \boldsymbol{S})\boldsymbol{c} &= \boldsymbol{0} \\ (\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{H}\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{S}^{1/2} - \varepsilon \boldsymbol{S}^{1/2})\boldsymbol{c} &= \boldsymbol{0} \\ (\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{H}\boldsymbol{S}^{-1/2} - \varepsilon)\boldsymbol{S}^{1/2}\boldsymbol{c} &= \boldsymbol{0} \\ (\tilde{\boldsymbol{H}} - \varepsilon \boldsymbol{1})\tilde{\boldsymbol{c}} &= \boldsymbol{0} \end{aligned}$$

   Gdzie: $\tilde{\boldsymbol{H}} = \boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{H}\boldsymbol{S}^{-1/2}$ oraz $\tilde{\boldsymbol{c}} = \boldsymbol{S}^{1/2}\boldsymbol{c}$. Czyli musimy obliczyć $\boldsymbol{S}^{-1/2}$.

2. Nie musimy normalizować bazy, żeby rozwiązać to zadanie. Niemniej tak postąpiliśmy (raz żeby przećwiczyć normalizację, a dwa – żeby posłużyć się prostszym wzorem na diagonalizację):

$$\Phi_i = e^{-\alpha_i r^2} \quad \rightarrow \quad \Phi_i^N = N_i e^{-\alpha_i r^2} = \frac{e^{-\alpha_i r^2}}{\sqrt{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle}}$$

$$S_{i,j} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \quad \rightarrow \quad S_{i,j} = N_i N_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \frac{\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle}{\sqrt{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle \langle \Phi_j | \Phi_j \rangle}}$$

$$H_{i,j} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \quad \rightarrow \quad H_{i,j} = N_i N_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = \frac{\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle}{\sqrt{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle \langle \Phi_j | \Phi_j \rangle}}$$

3. Zdiagonalizujmy $\boldsymbol{S}$. Wtedy uzyskanie macierzy odwrotnej oraz pierwiastka będzie trywialne! Ponieważ $\boldsymbol{S}$ ma jedynki na diagonali, możemy użyć znanej z poprzednich zajęć prostej macierzy obrotu o 45°:

$$\boldsymbol{S} = \begin{bmatrix} 1 & a \\ a & 1 \end{bmatrix}, \qquad \boldsymbol{U} = \boldsymbol{R_{45^\circ}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \qquad \boldsymbol{U}^\dagger = \boldsymbol{R_{45^\circ}^{-1}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{S_{diag}} = \boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{S} \boldsymbol{U}$$

Macierz $\boldsymbol{U}^\dagger$ jest unitarna ($\boldsymbol{U}^\dagger = \boldsymbol{U}^{-1}$)[1].

[1] A nawet ortogonalna ($\boldsymbol{U}^T = \boldsymbol{U}^{-1}$), bo skoro jest rzeczywista, to $\boldsymbol{U}^\dagger = \boldsymbol{U}^T$.

4. Następnie tworzymy diagonalną macierz $S_{diag}^{1/2}$ której diagonalne (i jedyne) elementy są po prostu pierwiastkami odpowiednich elementów S_{diag}.
5. Macierz $S_{diag}^{-1/2}$ tworzymy równie prosto - jej diagonalne (i jedyne) elementy są odwrotnościami macierzy z punktu poprzedniego.
6. Potrzebną nam macierz $S^{-1/2}$ uzyskujemy poprzez dokonanie operacji przeciwnej do diagonalizacji (wykorzystujemy to samo U):

$$S^{-1/2} = US_{diag}^{-1/2}U^{\dagger}$$

7. Posiadając macierz $S^{-1/2}$, możemy łatwo obliczyć potrzebną nam macierz hamiltonianu w bazie ortogonalnej:

$$\tilde{H} = S^{-1/2}HS^{-1/2}$$

8. Teraz musimy zdiagonalizować $\tilde{\boldsymbol{H}}$. Sytuacja nie jest taka prosta, jak w przypadku macierzy nakładania - na diagonali są różne wyrazy.
9. Na początek udowodnijmy wzór na kąt obrotu podany wcześniej:

$$\begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & c \\ c & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} =$$
$$= \begin{bmatrix} a\cos(\theta) - c\sin(\theta) & c\cos(\theta) - b\sin(\theta) \\ a\sin(\theta) + c\cos(\theta) & c\sin(\theta) + b\cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix}$$

Nie musimy wykonywać całego tego rachunku. Wystarczy nam zerowanie się któregoś z elementów pozadiagonalnych (drugi będzie zerem automatycznie, tu wybierzmy np. prawy górny):

$$\begin{aligned} 0 &= \sin(\theta)(a\cos(\theta) - c\sin(\theta)) + \cos(\theta)(c\cos(\theta) - b\sin(\theta)) = \\ &= a\sin(\theta)\cos(\theta) - c\sin^2(\theta) + c\cos^2(\theta) - b\cos(\theta)\sin(\theta) = \\ &= c(\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) - \cos(\theta)\sin(\theta)(b-a) = c\cos(2\theta) - \frac{1}{2}\sin(2\theta)(b-a) \end{aligned}$$

$$\frac{b-a}{2c} = \frac{\cos(2\theta)}{\sin(2\theta)}$$

$$\theta = \frac{1}{2}\mathrm{arcctg}\left(\frac{b-a}{2c}\right)$$

10. Po wyznaczeniu kąta θ możemy wstawić jego wartość do macierzy obrotu i za jej pomocą zdiagonalizować macierz $\tilde{\boldsymbol{H}}$:

$$\tilde{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{diag}} = \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{\theta}}^{-1} \tilde{\boldsymbol{H}} \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{\theta}}$$

11. Na diagonali będziemy mieli poszukiwane wartości własne. Niższa z nich to przybliżenie energii stanu podstawowego atomu wodoru. Wyższa to beznadziejne (tak bardzo, że dodatnie!) przybliżenie pierwszego stanu wzbudzonego. Macierz $\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{\theta}}$ (a konkretnie jej kolumny) zawiera wektory własne, czyli $\tilde{\boldsymbol{c}}$.
12. Aby teraz dostać współczynniki rozwinięcia naszej funkcji w wyjściowej bazie podanej na początku zadania, musimy uwzględnić fakt, że dokonaliśmy przekształcenia równania wiekowego i $\boldsymbol{c} = \boldsymbol{S}^{-1/2}\tilde{\boldsymbol{c}}$. Poza tym na początku znormalizowaliśmy bazę, zatem $c_i^{nieznorm.} = c_i N_i$.
13. Ostatecznie powinno wyjść:

$$\varepsilon = -0.478908 \;\; [a.u.]$$
$$\Psi = 0.245296 e^{-0.282942 r^2} + 0.224546 e^{-2.00000 r^2}$$

14. Tutaj mały komentarz. Oczywiście mogliśmy to wszystko otrzymać na inne sposoby, np. rozwiązując uogólnione równanie wiekowe już na samym początku w sposób „klasyczny" - z warunku zerowania się wyznacznika. Moglibyśmy też pominąć wyznaczanie macierzy $\boldsymbol{S}^{-1/2}$ – wystarczyłoby wyznaczyć $\boldsymbol{S}^{-1}$ i przemnożyć przez tę macierz równanie z lewej strony – wtedy jednak napotkalibyśmy problemy przy diagonalizacji[2].
15. W rzeczywistości rozwiązywanie z warunku dla wyznacznika szybko staje się niewygodne - dla dwóch funkcji bazy mamy proste równanie kwadratowe, ale dla większej liczby problem staje się znacznie trudniejszy. Diagonalizacja działa zaś zawsze według tego samego schematu.
16. Algorytm diagonalizacji jaki pokazałem (Jacobi) jest dość prosty, w praktyce stosuje się bardziej zaawansowane i wydajne metody, albo rozwiązuje się cały problem numerycznie (np. metodą iteracji odwrotnej).
17. Wszelkie pytania i uwagi, w szczególności informacje o wyłapanych ewentualnych błędach, mile widziane.

[2] Macierz $\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{H}$, w przeciwieństwie do $\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{H}\boldsymbol{S}^{-1/2}$, nie jest symetryczna i nie moglibyśmy użyć diagonalizacji Jacobiego.