

Ćwiczenie 1. Molekularny kation wodoru H_2^+ .

Wstęp

Molekularny kation H_2^+ składa się z trzech ciał – dwóch protonów oddalonych od siebie na odległość R oraz pojedynczego elektronu krążącego pomiędzy obydwooma centrami. W Hamiltonianie tego układu brak jest oddziaływania elektron-elektron, obecne są natomiast człony opisujące przyciągające oddziaływanie elektronu z jądrem A oraz B oraz odpychanie coulombowskie A-B (numercja atomów została wprowadzona dla wygody, są one nierozróżniane).

Rozwiązywanie równania Schrödingera w (RS) chemii kwantowej praktycznie zawsze zaczynamy od dokonania przybliżenia Borna-Oppenheimera. Zaniedbujemy w nim wpływ ruchu jąder atomowych na strukturę elektronową, co powoduje rozseparowanie RS na część jądrową i elektronową. Innymi słowy, dla każdej odległości międzyjądrowej rozważamy osobne zagadnienie elektronowe. Hamiltonian elektronowy H_2^+ w przybliżeniu Borna-Oppenheimera ma postać:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2}\nabla_{el}^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}, \quad (1)$$

gdzie przyjęto następujące oznaczenia:

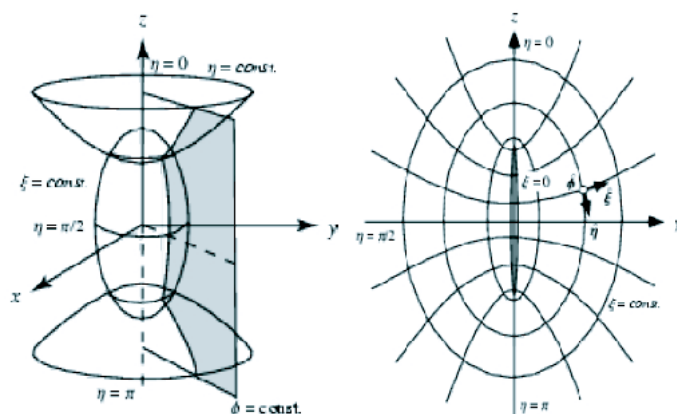
- ∇_{el}^2 - laplasjan względem współrzędnych przestrzennych elektronu,
- r_A, r_B - odległość elektronu względem jąder atomowych A i B,
- R - odległość między jądrami A i B.

Należy zauważyć, że Hamiltonian podany został w jednostkach atomowych (*atomic units* – a.u.), gdzie kładziemy $\hbar = e = m_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$. Są to jednostki zwyczajowo używane w chemii kwantowej.

Naturalnym układem współrzędnych dla rozpatrywania cząsteczek dwuatomowych jest tak zwany układ współrzędnych eliptycznych. Dokonujemy przekształcenia współrzędnych w taki sposób, aby dwa protony leżały w ogniskach elipsoidy obrotowej scentrowanej dokładnie w połowie odległości między centrami A i B. Jądra atomowe umieszczamy wzdłuż osi z w punktach $\mathbf{R}_A = [0, 0, R/2]$ oraz $\mathbf{R}_B = [0, 0, -R/2]$, a następnie definiujemy współrzędne:

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \phi, \quad (2)$$

gdzie ϕ jest kątem wokół osi z (układ ma symetrię obrotową wzdłuż tej osi). Interpretację geometryczną nowych



Rysunek 1: Źródło: mathworld.wolfram.com

współrzędnych może ułatwić analiza Rysunku 1. Nasze nowe współrzędne mogą przyjmować następujące wartości:

- $\xi \in [1, \infty)$ - punkty o ustalonym ξ tworzą powierzchnie elipsoid obrotowych, posiadających ogniska w położeniach jąder A i B (ξ - czytaj „ksi”).
- $\eta \in [-1, 1]$ - punkty o ustalonym η tworzą powierzchnie paraboloid obrotowych o ogniskach w położeniach jąder (η - czytaj „eta”).
- $\phi \in [0, 2\pi]$ - punkty o ustalonym ϕ tworzą zbiór półpłaszczyzn o wspólnej osi z , przy czym kąt ϕ jest mierzony względem półpłaszczyzny zawierającej dodatnią półoś Ox .

Laplasjan elektronowy we współrzędnych eliptycznych przybiera postać:

$$\nabla_{\text{el}}^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (3)$$

Element objętości w nowym układzie współrzędnych wynosi:

$$dV = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (4)$$

Cel

Celem zadania jest znalezienie najlepszego przybliżenia do elektronowej funkcji falowej H_2^+ z użyciem nieunormowanej wariacyjnej funkcji próbnej w postaci:

$$\Psi_\alpha(\xi, \eta, \phi; R) = \exp\left(-\frac{\alpha\xi R}{2}\right) \cosh\left(\frac{\alpha\eta R}{2}\right), \quad \alpha > 0, R > 0, \quad (5)$$

gdzie R jest dowolną odległością międzyjądrową, zaś α to parametr wariacyjny, który będzie podlegał optymalizacji. Proszę w tym celu zastosować metodę wariacyjną, która w tym konkretnym przypadku sprowadza się do postaci:

$$E[\Psi_\alpha] = E(R) = \min_\alpha E_\alpha(R), \quad (6)$$

$$E_\alpha(R) = \frac{\langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle} \quad (7)$$

Stany w notacji braketowej wyrażają przez całki typu:

$$\langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle = \int_V dV \Psi_\alpha(\xi, \eta, \phi; R) \left(\hat{H} \Psi_\alpha(\xi, \eta, \phi; R) \right) \quad (8)$$

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = \int_V dV \Psi_\alpha(\xi, \eta, \phi; R) \Psi_\alpha(\xi, \eta, \phi; R) \quad (9)$$

Polecenia do zadania:

- Proszę narysować wykres zależności optymalnej wartości wariacyjnego parametru $\alpha_{\text{opt}}(R)$ od odległości międzyjądrowej R .
- Proszę znaleźć granice $\alpha_{\text{opt}}(R)$ dla $R \rightarrow 0$ i $R \rightarrow \infty$ i obliczyć energie elektronowe w obu tych granicach. Jakim sytuacjom fizycznym odpowiadają granice $\alpha_{\text{opt}}(R \rightarrow 0)$ i $\alpha_{\text{opt}}(R \rightarrow \infty)$? W przypadku granicy $R \rightarrow 0$ proszę odjąć od wyrażenia wybuchający człon $1/R$.
- Proszę narysować na jednym rysunku i porównać dwa wykresy odpowiadające energii elektronu znajdującego się na „orbitalu” Ψ_α w funkcji R , przy czym na jednym wykresie przyjmując stałą wartość parametru wariacyjnego $\alpha = 1$, zaś na drugim przyjmując optymalną wartość dla każdego R z osobna.

Podpowiedzi:

- Wszystkie obliczenia proszę przeprowadzić w *Mathematice*, używając współrzędnych eliptycznych. Należy zwrócić uwagę, że potencjał V powinien również być wyrażony w zmiennych eliptycznych.
- Proszę policzyć odpowiednie całki z zadaną funkcją falową Ψ_α , znaleźć wyrażenia na energię w funkcji parametru α oraz R oraz na pierwszą pochodną energii względem α . Korzystając z uzyskanych wyrażeń, znaleźć numerycznie optymalne wartości α i $E_\alpha(R)$.

Przydatne polecenia w Mathematicie

- `F1` – Wywołanie dokumentacji.
- `Shift+Enter` – wykonanie aktualnej komórki
- `a = 5` – definicja stałej 'a' o wartości 5
- `Psi[a_,b_,c_] := a*b*c` – definicja funkcji od zmiennych a, b, c będącej iloczynem zmiennych
- `Psi1[a_,b_,c_] := Psi[a,b,c]*2` – definiowanie nowej funkcji przez odwołanie do starej
- `D[Psi[a,b],a]` – oblicz pierwszą pochodną funkcji Ψ po a
- `ham[Ψ_,V_] :=` – zdefiniuj operator działający na funkcję Ψ i zależny od V
- `Assuming[α > 0 && R > 0, 'polecenie']` – wykonaj 'polecenie', zakładając, że parametr α i R są większe od zera lub:
`$Assumptions = α > 0 && R > 0` – zadeklaruj globalnie, że parametr α i R są większe od zera
- `Clear[Psi]` – Wyczyść (usuń z pamięci) stałą/funkcję o nazwie Ψ
- `Limit[f[a,b], a → 0]` – policz granicę funkcji f od zmiennych a, b przy a dążącym do zera
- `FindRoot[f[R, α] == 0, {α, 1}]` – znajdź numerycznie, kiedy zeruje się funkcja $f[R, \alpha]$ startując od wartości α równej 1.
- `FindMinimum[En[R, 1], {R, 1.2}]` – znajdź numerycznie minimum funkcji 'En' od zmiennej 'R' oraz drugiej zmiennej równej 1, zaczynając poszukiwania w okolicach $R=1.2$

Proszę pamiętać, aby w razie jakichkolwiek wątpliwości odnośnie zadania/poleceń programu, nie wahać się skonsultować z (1) dokumentacją i/lub (2) osobą prowadzącą ćwiczenia i/lub (3) wyszukiwarką internetową.