

Energie stanów rowibracyjnych w cząsteczce wodoru

Zadanie 1. Po rozdzieleniu ruchu elektronów i jąder, oraz rozwiązaniu problemu elektronowego dla każdej możliwej konfiguracji jąder (w przybliżeniu Borna-Oppenheimera) otrzymujemy równanie dla ruchu jąder w układzie środka masy molekuly (używamy jednostek atomowych)

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \Delta_{\mathbf{R}} + V(R) \right] f(\mathbf{R}) = E f(\mathbf{R}), \quad (1.1)$$

gdzie $\mathbf{R} = (R, \theta, \phi)$ to wektor łączący jądra, a μ to masa zredukowana jąder (pamiętajmy, że w jednostkach atomowych masy jąder wyrażamy jako krotność masy elektronu m_e).

Zakładając postać funkcji jądrowej

$$f_{vJM}(\mathbf{R}) = \frac{\chi_{vJ}(R)}{R} Y_{JM}(\theta, \phi) \quad (1.2)$$

znajdź odpowiednie równanie różniczkowe na $\chi_{vJ}(R)$ – radialną część funkcji falowej opisującej ruch jąder. Zidentyfikuj efektywny potencjał dla ruchu jąder.

Wskazówki:

- Laplasjan we współrzędnych sferycznych ma postać

$$\Delta_{\mathbf{R}} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \Delta_{\theta, \phi}. \quad (1.3)$$

- Część kątowna laplasjanu w działaniu na harmonikę sferyczną $Y_{lm}(\theta, \phi)$ daje

$$\Delta_{\theta, \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (1.4)$$

Zadanie 2. W programie *Mathematica* rozwiąż równanie różniczkowe drugiego stopnia uzyskane w poprzednim zadaniu, zakładając jako potencjał oddziaływania $V(R)$ funkcję Morse'a

$$V_M(R; a, b, c) = a \left[\left(1 - e^{-\sqrt{\frac{b}{2a}}(R-c)} \right)^2 - 1 \right]. \quad (2.1)$$

z parametrami (a, b, c) o wartościach przypisanych odpowiednim parametrom rzeczywistego potencjału oddziaływania w cząsteczce wodoru. Wiadomo, że minimum tego potencjału znajduje się w odległości międzyjądrowej $r_e = 1.40$ bohr, jego głębokość wynosi $D_e = 0.174$ hartree, a stała siłowa w okolicach minimum to $k_e = 0.362$ hartree/bohr². Masa jądra atomu wodoru to $1840 m_e$.

Wskazówki:

- Wykorzystując funkcję `Manipulate` zbadaj zachowanie efektywnego potencjału dla ruchu jąder w zależności od rotacyjnej liczby kwantowej J w zakresie $J \in (0, 50)$.
- Zdefiniuj procedurę `rozv[ener_, j_, start_, end_]`, która używa funkcji `NDSolve` do numerycznego rozwiązania równania różniczkowego dla ruchu jąder w zakresie od $r_{\min} = \text{start}$ do $r_{\max} = \text{end}$ dla założonej energii `ener` i liczby kwantowej rotacji `j`. Jako warunki początkowe przyjmij $\chi(r_{\min}) = 10^{-10}$ oraz $\chi'(r_{\min}) = 10^{-10}$.
- Przykład użycia funkcji `rozv` i narysowania wykresu funkcji $\chi(R)$:

```
test = rozv[-0.164, 0, 1*^-6, 6]
Plot[χ[R] /. test[[1]], {R, 1*^-6, 3}]
```

Zadanie 3. Stwórz tablicę zawierającą trójki liczb $\{v, J, \text{energia}\}$, gdzie $v \in (0, 3)$ oznacza liczbę kwantową oscylacji, $J \in (0, 2)$ oznacza kwantową liczbę rotacji, energia to znaleziona energia stanu rowibracyjnego.

Znalezione energie dopasuj do rozwinięcia Dunhama:

$$E_{vJ} = \sum_{k,l} Y_{kl} (v + 1/2)^k [J(J + 1)]^l, \quad (3.1)$$

przy pomocy procedury `Fit`. Uwzględnij tylko człony $Y_{00}, Y_{10}, Y_{20}, Y_{01}, Y_{11}$. Porównaj uzyskane współczynniki Y_{kl} z eksperymentalnymi wartościami.

Dla stanu $v = 0, J = 0$ (podstawowy stan rowibracyjny) znajdź średnią odległość jądro-jądro. Porównaj z wartością r_e .

Wskazówki:

- Załaduj moduł `rovib.m` komendą:

```
<<"http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/mitek/rovib.m"
```

Moduł zawiera procedurę `RovibState`, która znajduje energię i radialną funkcję falową dla ruchu jąder. Opis użycia tej procedury można uzyskać przez wpisanie:

```
?RovibState
```

- Na stronie NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry>) wybierz **Search Options** → **Formula**, wpisz `H2`, znajdź link **Constants of diatomic molecules** i odszukaj wartości dla stanu podstawowego ($X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma^2$). Szukane współczynniki to:

★ $Y_{10} \rightarrow \omega_e$

★ $Y_{20} \rightarrow -x_e\omega_e$

★ $Y_{01} \rightarrow B_e$

★ $Y_{11} \rightarrow -\alpha_e$

Y_{00} powinno być równe głębokości potencjału oddziaływania.

W razie jakichkolwiek wątpliwości odnośnie wykonywania zadania lub poleceń programu *Mathematica* mogą Państwo konsultować się z osobą prowadzącą ćwiczenia.