

# Molekularny kation wodoru $\text{H}_2^+$

- A. Molekularny kation  $\text{H}_2^+$  składa się z trzech ciał – dwóch protonów oddalonych od siebie na odległość  $R$  oraz pojedynczego elektronu, który znajduje się w odległości  $r_A$  od protonu A i w odległości  $r_B$  od protonu B. Hamiltonian elektronowy tego układu w przybliżeniu Borna-Oppenheimera i z użyciem jednostek atomowych ( $\hbar = e = m_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ) ma postać:

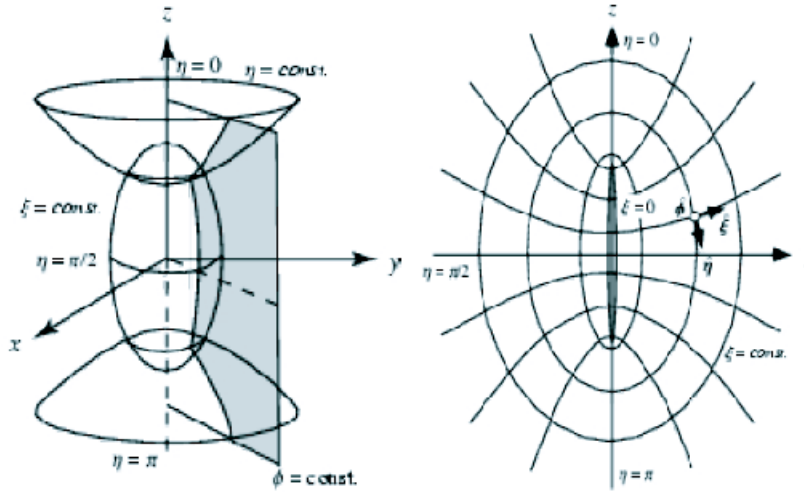
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}. \quad (1)$$

Kolejne człony opisują energię kinetyczną elektronu, przyciągające oddziaływanie elektronu z jądrem A i z jądrem B, oraz odpychanie coulombowskie jąder A i B.

- B. W przypadku problemów dwuatomowych wygodnie jest używać współrzędnych eliptycznych:

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

gdzie  $\phi$  jest kątem wokół osi łączącej jądra. Interpretację geometryczną tych współrzędnych może ułatwić analiza Rysunku 1. Współrzędne eliptyczne mogą przyjmować wartości



Rysunek 1: Źródło: mathworld.wolfram.com

z następujących zakresów:

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

Laplasjan elektronowy we współrzędnych eliptycznych przybiera postać:

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

a element objętości wynosi:

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

**Zadanie 1.** Dla każdej odległości międzyjądrowej  $R$  znaleźć najlepsze przybliżenie do elektronowej funkcji falowej  $H_2^+$  z użyciem nieunormowanej funkcji próbnej w postaci:

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

gdzie  $\alpha$  to parametr, który będzie podlegał optymalizacji. W tym celu zastosować metodę wariacyjną:

$$E(R) = \min_{\alpha} E(\alpha, R) = \min_{\alpha} E[\Psi(\alpha, R)], \quad (6)$$

$$E[\Psi(\alpha, R)] = \frac{\langle \Psi(\alpha, R) | \hat{H} | \Psi(\alpha, R) \rangle}{\langle \Psi(\alpha, R) | \Psi(\alpha, R) \rangle} \quad (7)$$

Stany w notacji braketowej wyrażają się przez całki:

$$\langle \Psi(\alpha, R) | \hat{H} | \Psi(\alpha, R) \rangle = \int_{\Omega} d\Omega \Psi(\xi, \eta, \phi; \alpha, R) \left( \hat{H} \Psi(\xi, \eta, \phi; \alpha, R) \right) \quad (8)$$

$$\langle \Psi(\alpha, R) | \Psi(\alpha, R) \rangle = \int_{\Omega} d\Omega \Psi(\xi, \eta, \phi; \alpha, R) \Psi(\xi, \eta, \phi; \alpha, R) \quad (9)$$

### Polecenia:

- narysować wykres zależności optymalnej wartości wariacyjnego parametru  $\alpha_{\text{opt}}(R)$  od odległości międzyjądrowej  $R$ ,
- znaleźć granice  $\alpha_{\text{opt}}(R)$  dla  $R \rightarrow 0$  i  $R \rightarrow \infty$  oraz 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  $1/R$ ,
- narysować na jednym rysunku i porównać dwa wykresy odpowiadające energii elektronu znajdującego się na „orbitalu”  $\Psi_{\alpha}$  w funkcji  $R$ , przy czym na jednym wykresie przyjąć stałą wartość parametru wariacyjnego  $\alpha = 1$ , zaś na drugim przyjąć optymalną wartość dla każdego  $R$  z osobna.

### Wskazówki:

- korzystając z definicji (2) wyrazić  $r_A$  i  $r_B$  poprzez współrzędne eliptyczne  $(\xi, \eta, \phi)$  i wstawić do hamiltonianu (1),
- zdefiniować ogólną postać funkcji próbnej z równania (5),
- obliczyć wynik działania hamiltonianu (1) na funkcję (5),
- obliczyć całki (8) i (9),
- znaleźć wyrażenie na energię w funkcji parametru  $\alpha$  i odległości  $R$ ,
- zdefiniować funkcję znajdującą, dla podanej odległości  $R$ , optymalną postać parametru  $\alpha$  (albo poprzez procedurę `FindMinimum`, albo z warunku zerowania się pochodnej energii po  $\alpha$  i z wykorzystaniem procedury `FindRoot`).

## Przydatne polecenia w Mathematice

- `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  $\Psi$  po  $a$
- `ham[Ψ_,V_] := -` zdefiniuj operator działający na funkcję  $\Psi$  i zależny od  $V$
- `Assuming[α > 0 && R > 0, 'polecenie']` – wykonaj 'polecenie', zakładając, że parametr  $\alpha$  i  $R$  są większe od zera lub:  
`$Assumptions = α > 0 && R > 0` – zadeklaruj globalnie, że parametr  $\alpha$  i  $R$  są większe od zera
- `Clear[Psi]` – wyczyść (usuń z pamięci) stałą/funkcję o nazwie  $\Psi$
- `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  $\alpha$  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.