

Ćwiczenie 1

Zastosowanie metody wariacyjnej do optymalizacji funkcji falowej dla molekularnego kationu wodoru H_2^+

Molekularny kation wodoru (cząsteczka H_2^+) jest najprostszą możliwą cząsteczką — składa się tylko z dwóch jąder (protonów) i jednego elektronu.

Przy dokładnym lub przybliżonym rozwiązywaniu równania Schrödingera dla układów molekularnych przyjmujemy niemal zawsze przybliżenie Borna-Oppenheimera, czyli rozwiązujemy strukturę elektronową cząsteczki przy ustalonych położeniach jąder, uzyskując w ten sposób energię elektronową układu w funkcji konfiguracji jąder. Dla cząsteczki H_2^+ odpowiedni hamiltonian elektronowy ma postać (w jednostkach atomowych):

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

gdzie

- Δ — laplasjan względem współrzędnych elektronu,
- r_A, r_B — odległość elektronu od, odpowiednio, jądra A i jądra B ,
- R — odległość międzyjądrowa.

Przy rozpatrywaniu cząsteczek dwuatomowych, wygodnie jest wyrażać funkcje elektronowe w tak zwanych „współrzędnych eliptycznych”. W tym celu umieszczamy jądra wzdłuż osi z w punktach $\mathbf{R}_A = (0, 0, R/2)$ i $\mathbf{R}_B = (0, 0, -R/2)$, oraz wprowadzamy nowe współrzędne

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \varphi - \text{kąt wokół osi } z \text{ (osi cząsteczki)}, \quad (2)$$

które mogą przyjmować następujące wartości:

- $\xi \in [1, \infty)$ — punkty o ustalonym ξ tworzą elipsoidy obrotowe wydłużone o ogniskach w położeniach jąder,
- $\eta \in [-1, 1]$ — punkty o ustalonym η tworzą jedną z powłok (w zależności od znaku η) hiperboloid obrotowych dwupowłokowych o ogniskach w położeniach jąder,
- $\varphi \in [0, 2\pi)$ — punkty o ustalonym φ tworzą zbiór półpłaszczyzn, których częścią wspólną jest oś z ; kąt φ mierzony jest względem półpłaszczyzny zawierającej dodatnią półoś Ox .

W tych współrzędnych laplasjan ma postać

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

a element objętości wynosi

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

Celem zadania jest znalezienie najlepszego przybliżenia do elektronowej funkcji falowej cząsteczki H_2^+ gdy postać (nieunormowanej) funkcji próbnej jest ograniczona do postaci

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

gdzie R jest dowolną odległością międzyjądrową, a α jest parametrem wariacyjnym. W tym szczególnym przypadku zasada wariacyjna sprowadza się do postaci

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

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

gdzie parametryczna zależność energii od R wynika ze szczególnej postaci hamiltonianu (1) i funkcji próbnej (5), które zawierają R w sposób jawny, a całki przedstawione symbolicznie w notacji braketowej mają postać

$$\langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle = \int \Psi_\alpha(\xi, \eta, \varphi; R) \left(\hat{H} \Psi_\alpha(\xi, \eta, \varphi; R) \right) d\tau, \quad (8)$$

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = \int \Psi_\alpha(\xi, \eta, \varphi; R)^2 d\tau. \quad (9)$$

Zagadnienia do opisu:

1. Naszkicować wykres zależności $\alpha_{\text{opt}}(R)$ [optymalnej wartości parametru α dla danego R znalezionej z warunku (6)] od odległości międzyjądrowej R .
2. Oszacować wartości $\alpha_{\text{opt}}(R)$ dla $R \rightarrow 0$ i $R \rightarrow \infty$ i obliczyć energie elektronowe w obu tych granicach (w przypadku $R \rightarrow 0$, aby uzyskać energię elektronową należy odjąć dążący do nieskończoności człon odpychania jąder $1/R$).
 - (a) Jakim dwóm szczególnym sytuacjom fizycznym odpowiadają te granice?
 - (b) Czy graniczne postacie funkcji falowej (5) i obliczone graniczne energie poprawnie opisują te sytuacje fizyczne?

Wskazówka: Przypomnieć sobie wiadomości o układach wodoropodobnych i metodzie LCAO-MO.
3. Naszkicować na jednym rysunku wykresy odpowiadające energii elektronu na orbitalu Ψ_α :
 - (a) przyjmując ustaloną, niezależną od odległości, wartość parametru α , $\alpha = 1$,
 - (b) przyjmując dla każdej odległości R odpowiednią optymalną wartość parametru α , $\alpha_{\text{opt}}(R)$.

Porównać wykresy.

4. Znaleźć parametry minimów obu krzywych z punktu 3. Porównać wyniki z dokładną wartością długości wiązania jonu H_2^+ , $R_e = 1.057 \text{ \AA}$, i energii wiązania (głębokość minimum względem poziomu dysocjacji), $D_e = 2.793 \text{ eV}$. Przedyskutować wyniki.

Przyspieszony kurs programu wxMaxima

Enter — wykonanie instrukcji

Shift+Enter — przejście do następnej linii w jednej komórce

; — zakończenie instrukcji/oddzielenie kolejnych instrukcji, wypisuje wynik

\$ — zakończenie instrukcji/oddzielenie kolejnych instrukcji, NIE wypisuje wyniku

operacje matematyczne: +, -, *, /, ^, ** (dwa ostatnie oznaczają potęgowanie)

przydatne stałe: %e, %pi, inf

przydatne funkcje: sqrt(2*x), abs(z)

funkcje elementarne: sin(x*%pi), log(2**n), exp(-r)

przyjmowanie założeń: assume(a<0), notequal(t,u)

przypisywanie wyrażenia do etykiety, operator :

wyr: x^2+a

definiowanie funkcji, operator :=

f(x) := x^2+a

całka oznaczona

integrate(wyr,x,1,2) — wynik 10/3

integrate(f(x),x,1,2) — wynik 10/3

różniczkowanie

diff(wyr,x) — wynik 2x

diff(f(x),x,2) — wynik 2

obliczanie granic, funkcja limit()

limit(%e**z,z,-inf) — wynik 0

podstawianie wartości w wyrażeniu, ufunkcyjnienie wyrażenia i wiele innych: funkcja at()

at(wyr,a=1) — wynik $x^2 + 1$

at(wyr,[x=b,a=1]) — wynik $b^2 + 1$

g(y) := at(wyr,[x=y,a=2]) — wynik $g(y) = y^2 + 2$

numeryczne znajdowanie miejsca zerowego funkcji gdy wxMaxima nie potrafi rozwiązać równania analitycznie przy użyciu funkcji solve()

wyr: log(x)-2; find_root(wyr,x,5,10) — wynik 7.389056

f(x) := log(x)-2; find_root(f(xyz),5,10) — wynik 7.389056

przedstawianie wyniku w postaci ułamka dziesiętnego gdy jest on w postaci wyrażenia, funkcja float()

float(%e^2) — wynik 7.389056

rysowanie wykresów

plot2d(sin(2*z),[z,-%pi,%pi])

plot2d([sin(2*z),cos(3*z)],[z,-%pi,%pi],[y,-1/2,1/2]) — ograniczenie zakresu na

osi pionowej

BARDZO PRZYDATNA FUNKCJA DO UPRASZCZANIA WYRAŻEŃ, CZĘSTO STOSOWAĆ: ratsimp(x)