Metody kwantowe FCS – Program 1

1. Zagadnienie do rozwiązania

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie metodą wariacyjną z użyciem bazy gaussowskiej energii minimalnej układu H_2^+ (czyli zjonizowanej cząsteczki wodoru). Układ taki, składający się z dwóch protonów i elektronu jest najprostszym przykładem wiązania kowalencyjnego.
Początkiem układu współrzędnych niech będzie środek symetrii cząsteczki, protony są umieszczone na osi z w punktach $R_+=(0,0,a)$ i $R_-=(0,0,-a)$.
Protony można potraktować jak klasyczne ładunki punktowe, rachunek kwantowy można przeprowadzić jedynie dla elektronu. Zapisany w jednostkach atomowych hamiltonian elektronu poruszającego się w polu dwóch protonów ma postać:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}, \quad \left(r_1 = \left|\vec{r} - \vec{R}_+\right|, r_2 = \left|\vec{r} - \vec{R}_-\right|\right)$$

Poszukiwana jest energia stanu podstawowego elektronu dla przyjętej odległości między protonami.
Stosuje się metodę wariacyjną z funkcją próbną dla elektronu postaci:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{i=1,j=1}^{N} c_{ij} f_{ij}(\vec{r}) \qquad f_{ij}(\vec{r}) = \exp\left[-\left(\alpha / i^3\right)r_1^2 - \left(\alpha / j^3\right)r_2^2\right]$$

W tym przypadku α jest parametrem wariacyjnym a baza ma wymiar N^2.
Należy więc rozwiązać zagadnienie własne (N^2 x N^2) postaci:

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{S}\mathbf{c},$$

gdzie elementami macierzy są elementy macierzowe hamiltonianu, tj. $H_{i,j;k,l} = \langle f_{ij}|H|f_{kl}\rangle$, a macierz $S_{i,j;k,l} = \langle f_{ij}|f_{kl}\rangle$.

2. Szczegóły zadania

Zagadnienie własne **Hc** = ES**c** jest tzw. uogólnionym problemem własnym, może zostać rozwiązane przy użyciu procedur biblioteki numerycznej gsl.
Całki konieczne do otrzymania macierzy **H** i **S** mają rozwiązania analityczne, ich postać znajduje się na końcu opisu ćwiczenia.

3. Opracowanie wyników

Należy wykonać wykres energii całkowitej w funkcji parametru α.

4. Całki gaussowskie

Oznaczenia: $A=\alpha/i^3$, $B=\alpha/j^3$, $C=\alpha/k^3$, $D=\alpha/l^3$

$$H_{i,j;k,l} = T_{i,j;k,l} + V^{(1)}_{i,j;k,l} + V^{(2)}_{i,j;k,l}$$

$$T_{i,j;k,l} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz\, f_{ij}\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) f_{kl} =$$

$$\pi^{3/2}\left(\frac{3(A+B)*(C+D)}{(A+B+C+D)^{5/2}} - \frac{8a^2(BC-AD)^2}{(A+B+C+D)^{7/2}}\right)\exp\left(-4*a^2\,\frac{(A+C)(B+D)}{A+B+C+D}\right)$$

$$V^{(1)}_{i,j;k,l} = -\frac{\pi^{3/2}}{2a(B+D)\sqrt{A+B+C+D}}\, erf\left(2\frac{a(B+D)}{\sqrt{A+B+C+D}}\right)\exp\left(-4*a^2\,\frac{(A+C)(B+D)}{A+B+C+D}\right)$$

$$V^{(2)}_{i,j;k,l} = -\frac{\pi^{3/2}}{2a(A+C)\sqrt{A+B+C+D}}\, erf\left(2\frac{a(A+C)}{\sqrt{A+B+C+D}}\right)\exp\left(-4*a^2\,\frac{(A+C)(B+D)}{A+B+C+D}\right)$$

$$S_{i,j;k,l} = \frac{\pi^{3/2}}{(A+B+C+D)^{3/2}}\exp\left(-4*a^2\,\frac{(A+C)(B+D)}{A+B+C+D}\right)$$