

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki

Marcin Kruk
Nr albumu: 320379

Zachowanie asymptotyczne
funkcji falowej molekuly H_2

Praca licencjacka
na kierunku Inżynieria Nanostruktur

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. dra hab. Krzysztofa Pachuckiego
Instytut Fizyki Teoretycznej
Katedra Optyki Kwantowej i Fizyki atomowej

Warszawa, sierpień 2014

Oświadczenie kierującego pracą

Oświadczam, że niniejsza praca została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie tytułu zawodowego.

.....

Data

.....

Podpis kierującego

Oświadczenia autora pracy

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa została napisana przeze mnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego na wyższej uczelni.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

.....

Data

.....

Podpis autora pracy

Streszczenie

W pracy opisano metodę obliczania elementu macierzowego $4\pi \langle \delta(\vec{r}_{12}) \rangle$ w wybranej bazie funkcji próbnych dla molekuly H_2 . Uzyskano wyniki dla szerokiego zakresu odległości międzyjądrowej R i przeanalizowano przebieg tej zależności. Podjęto próbę wyznaczenia wyrazów wiodących rozwinięcia zależności obliczanego elementu macierzowego w funkcji odległości międzyjądrowej R . Postawiono hipotezę dotyczącą wyrazów wiodących rozwinięć elementów macierzowych dla dużych odległości międzyjądrowych molekuly H_2 .

Słowa kluczowe

Spektroskopia, molekuly dwuatomowe, metoda Ritza.

Dziedzina pracy (kody według programu Socrates-Erasmus)

13.2 Fizyka

Tytuł pracy w języku angielskim

Long-range asymptotic behaviour of molecular hydrogen wavefunction

Spis treści

1	Motywacja	4
2	Wstęp	5
3	Opis molekuł w ujęciu mechaniki kwantowej	6
4	Metody przybliżone	6
4.1	Zasada wariacyjna	6
4.2	Metoda Ritza	7
4.3	Przybliżenie Borna - Oppenheimera	8
4.4	Rachunek zaburzeń	9
5	Korelacja ruchu elektronów	10
5.1	Funkcje Hylleraasa	10
5.2	Funkcje Jamesa-Coolidge'a	10
5.3	Funkcje Kołosa-Wolniewicza	11
6	Hamiltonian Breita-Pauliego	12
7	Obliczanie elementu macierzowego $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$	13
7.1	Funkcja próbna	13
7.2	Symetrie funkcji falowej	13
7.3	Element macierzowy $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$	14
7.4	Funkcja $\Gamma_{lm}(\alpha, \beta)$	15
7.4a	Funkcja $\Xi_l(\alpha)$	16
7.4b	Funkcja $H_m(\beta)$	16
8	Wyniki	17
8.1	Zależność $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ od parametru Ω	17
8.2	Zależność $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ od odległości międzyjądrowej R	17
9	Podsumowanie	21
A	Dodatek	22

1 Motywacja

Dokładne obliczenia dla małych układów atomowych są testem dla poprawności mechaniki kwantowej od czasu pojawienia się tej teorii. Zwiększanie precyzji pomiarów spektroskopowych i obliczeń teoretycznych prowadzi do weryfikacji obu metod, jednocześnie ujawniając drobne, systematyczne rozbieżności między nimi. Może to świadczyć o istnieniu dodatkowych oddziaływań między podstawowymi składnikami materii [1, 2, 3].

Wykonanie obliczeń dla szerokiego zakresu dostępnych parametrów może stanowić podstawę do potwierdzenia wiarygodności teorii oraz wskazać możliwe źródła rozbieżności między teorią a eksperymentem. Może to pozwolić na zaplanowanie eksperymentu ukazującego nieznane dotąd zależności [4].

Metody pozwalające otrzymać dokładne funkcje falowe [5, 6, 7, 8] są ciągle rozwijane i otwierają drogę do obliczeń wielu elementów macierzowych z dokładnością przewyższającą dotychczasowe rezultaty. Daje to możliwość dokładniejszego określenia interesujących obserwacji jak na przykład energia cząsteczki.

Celem pracy jest wykorzystanie dokładnej funkcji falowej do obliczeń elementów macierzowych na przykładzie elementu $4\pi \langle \delta(\vec{r}_{12}) \rangle$ dla molekuly H_2 . Wartość tego elementu wnosi wkład do poprawek do energii wynikających z uwzględnienia efektów relatywistycznych. Otrzymano wartości $4\pi \langle \delta(\vec{r}_{12}) \rangle$ dla szerokiego zakresu odległości międzyjądrowych R i przebadano przebieg tej zależności. Podjęto próbę wyznaczenia wyrazu wiodącego rozwinięcia zależności obliczanego elementu w funkcji odległości międzyjądrowej. Postawiono hipotezę dotyczącą zachowania obserwacji dla dużych odległości międzyjądrowych dla molekuly H_2 .

2 Wstęp

Mechanika kwantowa powstała na początku XX w. w odpowiedzi na pojawienie się zjawisk, których nie dało się wyjaśnić na podstawie dostępnej wtedy wiedzy. Nowa teoria, pomimo pierwotnych trudności interpretacyjnych - z jej probabilistyczną naturą nie zgadzały się takie autorytety jak Einstein - dowiodła swojej słuszności tłumacząc zastane problemy i przewidując wyniki kolejnych eksperymentów.

Niewątpliwym sukcesem mechaniki kwantowej było otrzymane przez Schrödingera w 1926 r. ścisłe rozwiązanie dla atomu wodoru. Niestety, analityczne rozwiązanie dla bardziej skomplikowanych układów jest możliwe tylko w nielicznych przypadkach. Dlatego, w celu uzyskania informacji o układach wielu cząstek, stosuje się metody przybliżone. Prace dotyczące teoretycznego opisu molekuł prowadzone są od końca lat 20-tych XX w., jednak dopiero użycie do obliczeń komputerów dało bardzo dokładne wyniki.

Warto wymienić tu prace Włodzimierza Kołosa i Lutosława Wolniewicza z lat 60-tych, których wyniki doprowadziły do korekty najdokładniejszych wtedy rezultatów pomiarów spektroskopowych Herzberga i Monfilsa dla molekuły H_2 . [9, 10, 11, 12]

Ciągły rozwój metod analitycznych i numerycznych oraz wzrost mocy obliczeniowej komputerów sprawia, że pomimo dosyć długiej historii, problem układów dwu- i więcej atomowych jest ciągle aktualny. Zwiększanie precyzji obliczeń ujawnia subtelne rozbieżności pomiędzy teorią a eksperymentem i pozwala stawiać pytania dotyczące nieznanych dotąd oddziaływań pomiędzy podstawowymi składnikami materii.

W tej pracy przedstawiono podstawy teoretyczne prowadzące do otrzymania dokładnej funkcji falowej przy wykorzystaniu metod przybliżonych mechaniki kwantowej. Otrzymano elektronowe funkcje falowe dla molekuły H_2 na podstawie metod opisanych w [5, 6, 7, 8] dla szerokiego zakresu wartości parametru Ω i odległości międzyjądrowej R . Na tej podstawie obliczono element macierzowy $4\pi \langle \delta(\vec{r}_{12}) \rangle$ według wzorów otrzymanych w sekcji 7 i przebadano jego zależność od R . Procedury potrzebne do wyliczania elementu macierzowego zaimplementowano w języku *FORTRAN*.

3 Opis molekuł w ujęciu mechaniki kwantowej

Molekuła w ujęciu mechaniki kwantowej jest zbiorem N jąder i n elektronów traktowanych jako ładunki punktowe. Aby uzyskać informacje o stanach stacjonarnych takiego układu należy znaleźć rozwiązanie równania Schrödingera niezależnego od czasu:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

gdzie \hat{H} - hamiltonian układu, ψ - funkcja falowa, E - energia.

Hamiltonian cząsteczki, z pominięciem efektów związanych z kwantową elektrodynamiką oraz bez poprawek relatywistycznych (a zatem bez uwzględnienia spinu), wyraża się wzorem:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \sum_j^N \frac{1}{2M_j} \Delta_j - \sum_{i,j}^{n,N} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.2)$$

gdzie przyjęto jednostki atomowe: $m_e = e = \hbar = \varepsilon_0 = 1$, Δ_i oznacza operator Laplace'a po współrzędnych i -tej cząstki, M_i masę i -tego jądra, Z_i ładunek i -tego jądra, \vec{r}_i wektor położenia i -tego elektronu, a \vec{R}_i wektor położenia i -tego jądra.

Rozwiązanie zagadnienia własnego danego równaniem (3.1) daje zbiór ortonormalnych funkcji własnych $\{\psi_n\}$ i odpowiadających im energii $\{E_n\}$ opisujących dany układ. Znalezienie ścisłego rozwiązania jest możliwe jedynie w nielicznych przypadkach (np. atom wodoru). Nie jest to możliwe dla układów wielocentrowych i wieloelektronowych ze względu na obecność członów związanych z oddziaływaniem coulombowskim. W celu uzyskania informacji o bardziej skomplikowanych układach niezbędne jest użycie metod przybliżonych. Ich podstawowe idee są przedstawione w sekcji 4.

4 Metody przybliżone

4.1 Zasada wariacyjna

Energia stanu opisanego funkcją falową ψ jest średnią wartością hamiltonianu:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (4.1)$$

Energię stanu podstawowego ψ_0 oznaczmy jako E_0 . Jest to najniższa energia dostępna temu układowi. W przypadku, gdy nie potrafimy rozwiązać zagadnienia własnego danego układu (równanie (3.1)) nie znamy postaci funkcji falowej ψ_0 , a zatem nie możemy obliczyć wartości E_0 . Aby otrzymać górne ograniczenie na energię stanu podstawowego należy odwołać się do zasady wariacyjnej.

Reguła ta mówi, że funkcjonal:

$$\epsilon[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (4.2)$$

dla dowolnej funkcji ψ (nazywanej funkcją próbną) osiąga wartość nie mniejszą niż E_0 , a równość zachodzi tylko dla $\psi = \psi_0$.

Funkcja próbna ψ musi być określona na tej samej przestrzeni co hamiltonian oraz być normalizowalna. Ponadto, przy wyborze funkcji próbnej należy kierować się jej własnościami analitycznymi oraz właściwym odzwierciedleniem problemu fizycznego. Wybór najbardziej odpowiedniej funkcji w istotny sposób wpływa na skuteczność i dokładność rozwiązania.

Wygodnie rozpatrywać jest całe klasy funkcji, tzn. uzależnić funkcję ψ od pewnych parametrów i szukać minimum wyrażenia:

$$\epsilon[\psi(a_1, a_2, \dots, a_n)] = \frac{\langle \psi(a_1, a_2, \dots, a_n) | \hat{H} | \psi(a_1, a_2, \dots, a_n) \rangle}{\langle \psi(a_1, a_2, \dots, a_n) | \psi(a_1, a_2, \dots, a_n) \rangle} \quad (4.3)$$

ze względu na parametry funkcji $\psi(a_1, a_2, \dots, a_n)$.

4.2 Metoda Ritza

Metoda Ritza opiera się na opisanej w sekcji 4.1 zasadzie wariacyjnej. Funkcja falowa przedstawiona jest jako kombinacja liniowa funkcji bazy:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (4.4)$$

gdzie: ϕ_i - funkcja bazy, c_i - współczynniki rozwinięcia, N - ilość funkcji bazy.

Następnie, wstawiając funkcję Ψ do funkcjonału (4.2), otrzymuje się wyrażenie [13]:

$$\epsilon(c_1, c_2, \dots, c_N) = \frac{\sum_{i,j=1}^N c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^N c_i^* c_j S_{ij}} \quad (4.5)$$

gdzie przyjęto oznaczenia:

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (4.6)$$

minimalizacja tego wyrażenia prowadzi do tzw. uogólnionego zagadnienia własnego:

$$\sum_{i=1}^N c_i (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) = 0. \quad (4.7)$$

Rozwiązanie tego zagadnienia daje zbiór wartości własnych $\{\epsilon_i\}$. Oznaczmy najmniejszą otrzymaną wartość jako ϵ_0 , jest to wariacyjne górne oszacowanie energii stanu podstawowego. Znajdując wektor własny \vec{c} odpowiadający energii ϵ_0 otrzymujemy rozkład funkcji Ψ w bazie $\{\phi_i\}$.

4.3 Przybliżenie Borna - Oppenheimera

Rozważmy tutaj cząsteczkę dwuatomową, oznaczmy położenia jąder jako \vec{R}_A i \vec{R}_B , wektor ich wzajemnego położenia $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$, a \vec{R} wektor położenia środka masy cząsteczki. Wybierając układ współrzędnych związany ze środkiem masy molekuly hamiltonian dany wzorem (3.2) przekształca się do wyrażenia [13]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M}\Delta_{\mathcal{R}} + \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (4.8)$$

gdzie: M - masa molekuly, a $\Delta_{\mathcal{R}}$ - Laplasjan po współrzędnych środka masy układu, zatem pierwszy człon wyrażenia jest operatorem energii kinetycznej molekuly. Energia związana z ruchem postępowym całej cząsteczki nie będzie nas interesować, zatem pierwszy człon hamiltonianu będziemy pomijać. \hat{H}_0 jest hamiltonianem elektronowym danym wyrażeniem:

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \Delta_i + V \quad (4.9)$$

w powyższym wyrażeniu jako V oznaczono wszystkie oddziaływania potencjalne układu:

$$V = -\sum_{i,j}^{n,N} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (4.10)$$

\hat{H}' definiujemy następująco:

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2\mu}\Delta_R + \hat{H}'' \quad (4.11)$$

gdzie μ - masa zredukowana obu jąder, a \hat{H}'' :

$$\hat{H}'' = -\frac{1}{8\mu}\left(\sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{M_B} - \frac{1}{M_A}\right)\vec{\nabla}_R \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i \quad (4.12)$$

Zauważmy, że hamiltonian elektronowy (4.9) nie zależy od energii kinetycznej jąder, a jedynie od ich konfiguracji przestrzennej. Różniczkowanie po współrzędnych jąder występuje tylko w \hat{H}' i \hat{H}'' .

Następnie, czyniąc obserwację, że stosunek masy protonu do masy elektronu wynosi $\frac{m_p}{m_e} \approx 1840$ możemy przejść z masą jąder do nieskończoności [14]: $M_A, M_B \rightarrow \infty$. Pozwala to zapostulować postać funkcji falowej będącej iloczynem funkcji elektronowej ψ i funkcji rotacyjno-wibracyjnej f :

$$\Psi = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R})f(\vec{R}) \quad (4.13)$$

W argumencie funkcji elektronowej wyszczególnione jest wzajemne położenie jąder \vec{R} , ponieważ funkcja elektronowa zależy parametrycznie od konfiguracji jąder w układzie ze względu na oddziaływanie coulombowskie ujęte w członie V hamiltonianu elektronowego.

Rozwiązując teraz równanie własne dla operatora \hat{H}_0 otrzymamy funkcje i energie elektronowe:

$$\hat{H}_0\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) = E\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) \quad (4.14)$$

Posługując się tym przybliżeniem możliwe jest obliczenie funkcji rotacyjno-wibracyjnej dla danego stanu elektronowego. W tej pracy będzie nas interesowała tylko funkcja i energia elektronowa, dalsze rozważania pomijamy.

4.4 Rachunek zaburzeń

Rozważmy układ, którego hamiltonian da się zapisać w postaci:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (4.15)$$

gdzie \hat{H}^0 jest operatorem, dla którego można otrzymać rozwiązanie zagadnienia własnego (analityczne lub stosując metody przybliżone), a operator \hat{H}' opisuje zaburzenie układu. λ jest małym parametrem opisującym zaburzenie. Funkcję falową i energię tego układu można rozwinąć w szereg potęgowy względem parametru λ :

$$\psi_k = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \psi_k^{(n)} \quad (4.16)$$

$$E_k = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_k^{(n)} \quad (4.17)$$

Wstawiając funkcję i energię w takiej postaci do równania Schrödingera otrzymujemy:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \hat{H} \lambda^n \psi_k^{(n)} = \sum_{n,m=0}^{\infty} \lambda^{n+m} E_k^{(n)} \psi_k^{(m)} \quad (4.18)$$

Powyższa równość będzie zachodziła gdy wyrazy rozwinięcia znajdujące się przy odpowiadających sobie potęgach parametru λ będą sobie równe. Przyrównując wyrazy rozwinięcia z takimi samymi potęgami λ otrzymuje się wyrażenia na kolejne rzędy poprawek do stanów ψ_k i odpowiadających im energii E_k . W tej pracy zajmować będziemy się jedynie pierwszą poprawką do energii daną wzorem:

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (4.19)$$

Wyrażenia na poprawki wyższych rzędów i poprawki do stanów tutaj pomijamy.

5 Korelacja ruchu elektronów

W układach wieloelektronowych ruch elektronów nie jest od siebie niezależny ze względu na oddziaływanie coulombowskie między nimi. W niektórych metodach przybliżonych fakt korelacji elektronów nie jest uwzględniany lub jest uwzględniany w sposób pośredni, jak np. w metodzie pola samouzgodnionego (SCF), gdzie dany elektron porusza się w uśrednionym potencjale od pozostałych elektronów. Prowadzi to do systematycznych błędów w obliczaniu energii elektronowej [13].

Korelacja elektronowa może być uwzględniona w postaci funkcji falowej w sposób jawny. Wprowadzenie do funkcji falowej członu korelacyjnego zależnego od odległości międzyelektronowej r_{12} prowadzi do tzw. *funkcji jawnie skorelowanych*. Dzięki temu zabiegowi funkcja próbna dobrze odtwarza prawdziwą funkcję falową, co pozwala uzyskiwać bardzo dokładne wyniki.

Ponadto dowodzi się, że funkcja falowa uwzględniająca korelację powinna spełniać tzw. warunek ostrza korelacyjnego (ang. *cusp condition*) w obszarach małych odległości elektron-elektron i elektron-jądro.

5.1 Funkcje Hylleraasa

Jawna zależność funkcji falowej od odległości międzyelektronowej została po raz pierwszy uwzględniona przez Egila Hylleraasa w obliczeniach dla atomu helu w 1929 r. Użył on funkcji próbnej w postaci:

$$\Psi = e^{-\xi s} \sum_{i=1}^N c_i s^{n_i} t^{2l_i} u^{m_i} \quad (5.1)$$

gdzie: $s = r_1 + r_2$, $t = r_1 - r_2$, $u = r_{12}$, a r_1 i r_2 to odległości elektronów od jądra, ξ jest parametrem wariacyjnym, n_i , l_i i m_i to pewne liczby całkowite.

Już przy użyciu stosunkowo małej bazy funkcja próbna w powyższej postaci dawała bardzo dokładne wyniki. Zadowolające rezultaty uwzględnienia jawnej korelacji wykorzystano więc do obliczeń dla molekuly wodoru.

5.2 Funkcje Jamesa-Coolidge'a

Koncepcję jawnego uwzględnienia korelacji elektronowej do obliczeń dla molekuly wodoru wykorzystali James i Coolidge [15] w pracy z 1933 r. Ich funkcja próbna miała postać:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i (\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi_i(\vec{r}_2, \vec{r}_1)) \quad (5.2)$$

gdzie: c_i - współczynniki liniowe, a funkcje bazy ψ_i zdefiniowane są następująco:

$$\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{\mu_i} \xi_1^{m_i} \eta_1^{k_i} \xi_2^{n_i} \eta_2^{l_i} e^{-\alpha(\xi_1 + \xi_2)} \quad (5.3)$$

gdzie: α - parametr wariacyjny, $\xi_i = \frac{r_{iA} - r_{iB}}{R}$, $\eta_i = \frac{r_{iA} + r_{iB}}{R}$, a r_{iA} , r_{iB} to odległości i -tego elektronu od jądra A lub B , R - odległość między jądrami, $\rho = \frac{2r_{12}}{R}$, μ_i , k_i , l_i , m_i , n_i - pewne liczby całkowite.

Taka postać funkcji falowej daje bardzo dobre wyniki dla odległości międzyjądrowej bliskiej konfiguracji równowagowej układu. Niestety funkcje Jamesa-Coolidge'a nie spełniają warunku asymptotycznego: dla $R \rightarrow \infty$ powinny dążyć do funkcji Heitlera-Londona.

5.3 Funkcje Kołosa-Wolniewicza

Kołos i Wolniewicz do obliczeń dla układów dwucentrowych i dwuelektronowych użyli następującej funkcji próbnej [13]:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i (\Phi_i(1, 2) + \Phi_i(2, 1)) \quad (5.4)$$

gdzie indeksy w argumencie funkcji Φ_i odnoszą się do współrzędnych elektronów, czyli $\Phi_i(1, 2) \equiv \Phi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. c_i to współczynniki liniowe, a funkcja bazy Φ_i dana jest wzorem:

$$\Phi_i(1, 2) = e^{-A\xi_1 - \bar{A}\xi_2} \xi_1^{m_i} \eta_1^{k_i} \xi_2^{n_i} \eta_2^{l_i} \rho^{\mu_i} [e^{B\eta_1 + \bar{B}\eta_2} + (-1)^{k_i + l_i} e^{-B\eta_1 - \bar{B}\eta_2}] \quad (5.5)$$

gdzie: A, \bar{A}, B, \bar{B} - parametry wariacyjne, a pozostałe oznaczenia tak, jak w definicji funkcji bazy Jamesa-Coolidge'a. W przypadku, gdy $A = \bar{A}$ i $B = \bar{B} = 0$ funkcje Kołosa-Wolniewicza stają się funkcjami Jamesa-Coolidge'a, stanowią więc ich uogólnienie.

Prace Kołosa i Wolniewicza w latach 60-tych zbiegły się w czasie z olbrzymim rozwojem mocy obliczeniowej komputerów. Stosując coraz dłuższe rozwinięcia funkcji Ψ uzyskiwano coraz większą dokładność obliczeń. Ich wyniki wykazywały jednak pewną rozbieżność z pomiarami spektroskopowymi Herzberga i Monfilsa. Potwierdzenie dokładności obliczeń teoretycznych doprowadziło do weryfikacji rezultatów eksperymentalnych w 1968 r. [11, 12]

6 Hamiltonian Breit-Pauliego

Poprawki uwzględniające efekty relatywistyczne dla molekuly H_2 można obliczyć używając dwuelektronowego hamiltonianu relatywistycznego Breit-Pauliego, który, przy braku zewnętrznego pola elektrycznego i magnetycznego, wyraża się wzorem [10]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4 + \hat{H}_5 \quad (6.1)$$

gdzie \hat{H}_0 jest hamiltonianem wynikającym z klasycznej mechaniki kwantowej, dany wzorem (3.2), a pozostałe człony powyższego wyrażenia zdefiniowane są następująco:

$$\hat{H}_1 = -\frac{1}{8}\alpha^2(\Delta_1 + \Delta_2) \quad (6.2)$$

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2}\alpha^2\frac{1}{r_{12}}[\vec{\nabla}_1\vec{\nabla}_2 + \frac{1}{r_{12}^3}\vec{r}_{12}(\vec{r}_{12}\vec{\nabla}_1)\vec{\nabla}_2] \quad (6.3)$$

$$\hat{H}_3 = -i\frac{1}{2}\alpha^2\left\{ [(-\vec{\nabla}_1V) \times \vec{\nabla}_1 + \frac{2}{r_{12}^3}\vec{r}_{12} \times \vec{\nabla}_2]\hat{s}_1 + [(-\vec{\nabla}_2V) \times \vec{\nabla}_2 + \frac{2}{r_{12}^3}\vec{r}_{21} \times \vec{\nabla}_1]\hat{s}_2 \right\} \quad (6.4)$$

$$\hat{H}_4 = -\frac{1}{4}\alpha^2\{\Delta_1 + \Delta_2\}V \quad (6.5)$$

$$\hat{H}_5 = \alpha^2\left\{ -\frac{8}{3}(\hat{s}_1\hat{s}_2)\delta^3(\vec{r}_{12}) + \frac{1}{r_{12}^3}\left[\hat{s}_1\hat{s}_2 - \frac{3}{r_{12}^2}(\hat{s}_1\vec{r}_{12})(\hat{s}_2\vec{r}_{12})\right] \right\} \quad (6.6)$$

gdzie: α - stała struktury subtelnej, \hat{s}_1, \hat{s}_2 - operatory całkowitego spinu elektronów.

W tej pracy szczególną uwagę poświęcimy poprawce od członu \hat{H}_5 dla stanu podstawowego molekuly H_2 : $^1\Sigma_g^+$. Dla tego stanu pierwsza poprawka do energii dana jest wzorem:

$$\epsilon_5 = 2\pi\alpha^2 \langle \Psi | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \Psi \rangle \quad (6.7)$$

Drugi człon wartości oczekiwanej tego operatora tożsamościowo znika.

Element macierzowy $\langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ ma sens prawdopodobieństwa znalezienia dwóch elektronów o przeciwnym spinie w jednym miejscu. Obliczenie tego elementu w bazie gaussowskiej wymaga bardzo długiego rozwinięcia funkcji falowej i trudno jest uzyskać zadowalający wynik. W bazie slaterowskiej ten element liczy się łatwo i uzyskuje się bardzo dobrą dokładność.

Szczegółowa procedura obliczania elementu macierzowego $\langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ w wybranej przez nas bazie przedstawiona jest w sekcji 7.

7 Obliczanie elementu macierzowego $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$

7.1 Funkcja próbna

Do obliczeń użyta została funkcja próbna w postaci [5]:

$$\Psi = \sum_i c_i \frac{(1 + \hat{P}_{AB})(1 + \hat{P}_{12})}{4} \phi_i \quad (7.1)$$

gdzie c_i - współczynniki liniowe, \hat{P}_{AB} - operator permutacji jąder, \hat{P}_{12} - operator permutacji elektronów, a funkcja bazy ϕ_i zdefiniowana jest następująco:

$$\phi = r_{12}^{n_0} (r_{1A} - r_{1B})^{n_1} (r_{2A} - r_{2B})^{n_2} (r_{1A} + r_{1B})^{n_3} (r_{2A} + r_{2B})^{n_4} \times e^{-y(r_{1A}-r_{1B})-x(r_{2A}-r_{2B})-u(r_{1A}+r_{1B})-w(r_{2A}+r_{2B})} R^{-(n_0+n_1+n_2+n_3+n_4+3)} \quad (7.2)$$

gdzie przyjęto następującą konwencję: w indeksach dolnych wielkimi literami oznaczono zmienne odnoszące się do jąder, a cyfry odnoszą się do elektronów, zatem np. r_{1A} to odległość elektronu z indeksem 1 od jądra z indeksem A , a r_{12} to odległość międzyelektronowa. n_i - pewne liczby całkowite, x, y, u, w - parametry wariacyjne, R - odległość między jądrami.

Normalizacja funkcji falowej wybrana jest w następujący sposób:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \frac{d^3 \mathbf{r}_1}{4\pi} \int \frac{d^3 \mathbf{r}_2}{4\pi} |\Psi|^2 = 1 \quad (7.3)$$

Ilość funkcji bazy wybiera się uwzględniając warunek:

$$\sum_{i=0}^4 n_i \leq \Omega \quad (7.4)$$

gdzie Ω - pewna liczba całkowita.

Do obliczeń dla stanu podstawowego molekuly wodoru użyto szczególnych przypadków funkcji bazy:

- $x = y = 0, u = w$ - symetryczna baza Jamesa-Coolidge'a,
- $x = -y, u = w$ - baza symetryczna.

7.2 Symetrie funkcji falowej

Funkcje bazy wykazują następujące symetrie po działaniu na nie operatorami permutacji jąder \hat{P}_{AB} i elektronów \hat{P}_{12} :

$$\hat{P}_{AB} \phi(n_0, n_1, n_2, n_3, n_4; y, x, u, w) = (-1)^{n_1+n_2} \phi(n_0, n_1, n_2, n_3, n_4; -y, -x, u, w) \quad (7.5)$$

$$\hat{P}_{12} \phi(n_0, n_1, n_2, n_3, n_4; y, x, u, w) = \phi(n_0, n_2, n_1, n_4, n_3; x, y, w, u) \quad (7.6)$$

gdzie w zapisie funkcji ϕ wyszczególniono jej parametry w argumencie.

7.3 Element macierzowy $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$

Aby obliczyć element macierzowy $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ wstawiamy jawnie postać funkcji Ψ daną wzorem (7.1) do wyrażenia $4\pi \langle \Psi | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \Psi \rangle$. Zauważamy, że wystarczająca jest symetryzacja jednej z funkcji falowych, co pozwala na wpisanie w *ket* funkcji w postaci $\Psi = \sum_j c_j \phi_j$. Otrzymujemy:

$$\begin{aligned} 4\pi \langle \Psi | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \Psi \rangle &= 4\pi \left\langle \sum_i c_i \frac{(1 + \hat{P}_{AB})(1 + \hat{P}_{12})}{4} \phi_i \middle| \delta^3(\vec{r}_{12}) \middle| \sum_j c_j \phi_j \right\rangle \\ &= 4\pi \sum_{i,j} \frac{c_i c_j}{4} \langle (1 + \hat{P}_{AB})(1 + \hat{P}_{12}) \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle \\ &= 4\pi \sum_{i,j} \frac{c_i c_j}{4} \langle \phi_i + \hat{P}_{AB} \phi_i + \hat{P}_{12} \phi_i + \hat{P}_{AB} \hat{P}_{12} \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (7.7)$$

Następnie, korzystając z zależności z sekcji 7.2 oraz przyjmując $y = -x$, możemy podstawić:

$$\hat{P}_{AB} \phi = (-1)^{n_1+n_2} \phi$$

oznaczając $\hat{P}_{12} \phi = \phi'$ i parametry n_i funkcji ϕ_i jako k_i otrzymujemy, a parametry n_i funkcji ϕ_j jako p_i :

$$\begin{aligned} 4\pi \langle \Psi | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \Psi \rangle &= 4\pi \sum_{i,j} \frac{c_i c_j}{4} \langle \phi_i + \hat{P}_{AB} \phi_i + \phi'_i + \hat{P}_{AB} \phi'_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle \\ &= 4\pi \sum_{i,j} \frac{c_i c_j}{4} (1 + (-1)^{k_1+k_2}) (\langle \phi_i | + \langle \phi'_i |) \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle \\ &= 4\pi \sum_{i,j} \frac{c_i c_j}{4} (1 + (-1)^{k_1+k_2}) (\langle \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle + \langle \phi'_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle) \end{aligned} \quad (7.8)$$

Ponadto, w dalszych rozważaniach można zaobserwować, że odpowiednie nieliniowe parametry są sumowane w podstawieniach l i m , zatem elementy $\langle \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle$ i $\langle \phi'_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle$ są sobie równe. Upraszczając to poprzedni wzór do postaci:

$$4\pi \langle \Psi | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \Psi \rangle = 4\pi \sum_{i,j} \frac{c_i c_j}{2} (1 + (-1)^{k_1+k_2}) \langle \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle \quad (7.9)$$

Zajmijmy się teraz obliczeniem elementu $4\pi \langle \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle$:

$$4\pi \langle \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle = 4\pi \int \frac{d^3 \mathbf{r}_1}{4\pi} \int \frac{d^3 \mathbf{r}_2}{4\pi} \phi_i^* \delta^3(\vec{r}_{12}) \phi_j \quad (7.10)$$

Wykonując całkowanie po współrzędnych jednego z elektronów otrzymujemy:

$$\begin{aligned} 4\pi \langle \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle &= \delta(k_0 + p_0) \int \frac{d^3 \mathbf{r}}{4\pi} (r_A - r_B)^l (r_A + r_B)^m \\ &\quad \times e^{-\alpha(r_A - r_B) - \beta(r_A + r_B)} c_R \end{aligned} \quad (7.11)$$

$r_1 = r_2$, więc indeksowanie elektronów można pominąć, δ oznacza deltę Diraca. Przyjęto następujące oznaczenia:

$$\begin{aligned} l &= k_3 + k_4 + p_3 + p_4, & m &= k_1 + k_2 + p_1 + p_2, \\ \alpha &= u_i + w_i + u_j + w_j, & \beta &= y_i + x_i + y_j + x_j, \\ c_R &= R^{-(k_0+k_1+k_2+k_3+k_4+p_0+p_1+p_2+p_3+p_4+3)} \end{aligned}$$

Wybierając układ współrzędnych:

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad d^3\mathbf{r} = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (7.12)$$

Poprzednie wyrażenie przekształca się w następujący sposób:

$$\begin{aligned} 4\pi \langle \phi_i | \delta^3(\vec{r}_{12}) | \phi_j \rangle &= c_R R^{l+m} \frac{\delta(k_0 + p_0)}{4\pi} \int d^3\mathbf{r} \xi^l \eta^m e^{-\alpha R\xi - \beta R\eta} = \\ &= c_R R^{l+m} \frac{\delta(k_0 + p_0)}{4\pi} \int d^3\mathbf{r} \frac{r_A r_B}{r_A r_B} \xi^l \eta^m e^{-\alpha R\xi - \beta R\eta} = \\ &= c_R R^{l+m} \frac{\delta(k_0 + p_0)}{4\pi} \int d^3\mathbf{r} \frac{\left(\frac{R}{2}\right)^2 (\xi^2 - \eta^2)}{r_A r_B} \xi^l \eta^m e^{-\alpha R\xi - \beta R\eta} = \\ &= c_R \frac{R^{l+m+2}}{4} \frac{\delta(k_0 + p_0)}{4\pi} \left[\int \frac{d^3\mathbf{r}}{r_A r_B} \xi^{l+2} \eta^m e^{-\alpha R\xi - \beta R\eta} \right. \\ &\quad \left. - \int \frac{d^3\mathbf{r}}{r_A r_B} \xi^l \eta^{m+2} e^{-\alpha R\xi - \beta R\eta} \right] = \\ &= c_R \frac{\delta(k_0 + p_0)}{4} \left[\Gamma_{l+2,m}(\alpha, \beta) - \Gamma_{l,m+2}(\alpha, \beta) \right] \end{aligned} \quad (7.13)$$

Funkcja Γ_{lm} zdefiniowana jest w następnej podsekcji.

7.4 Funkcja $\Gamma_{lm}(\alpha, \beta)$

Rozważmy funkcję Γ_{lm} zdefiniowaną następująco:

$$\Gamma_{lm}(\alpha, \beta) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{d^3\mathbf{r}}{r_A r_A} (r_A + r_B)^l (r_A - r_B)^m e^{-\alpha(r_A + r_B) - \beta(r_A - r_B)} \quad (7.14)$$

Powyższa całka separuje się w zmiennych ξ i η danych wzorem (7.12):

$$\Gamma_{lm}(\alpha, \beta) = \frac{R^{l+m+1}}{4} \int_1^\infty d\xi \xi^l e^{-\alpha R\xi} \int_{-1}^1 d\eta \eta^m e^{-\beta R\eta} = \frac{R^{l+m+1}}{4} \Xi_l(\alpha R) H_m(\beta R) \quad (7.15)$$

Potrzebne zależności dla funkcji Ξ_l i H_m wyprowadzone są w następnych podsekcjach.

Wyszczególnijmy tutaj Γ_{00} , przyjmując $R = 1$:

$$\Gamma_{00} = \frac{1}{4} \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \frac{(e^\beta - e^{-\beta})}{\beta} = \frac{1}{2} \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \frac{\sinh \beta}{\beta} \quad (7.16)$$

7.4a Funkcja $\Xi_l(\alpha)$

$$\Xi_l(\alpha) = \int_1^\infty d\xi \xi^l e^{-\alpha\xi} \quad (7.17)$$

Całkując przez części można otrzymać następujący związek rekurencyjny:

$$\Xi_l(\alpha) = \Xi_0(\alpha) + \frac{l}{\alpha} \Xi_{l-1}(\alpha) \quad (7.18)$$

gdzie: $\Xi_0(\alpha) = \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha}$

7.4b Funkcja $H_m(\beta)$

$$H_m(\beta) = \int_{-1}^1 d\eta \eta^m e^{-\beta\eta} \quad (7.19)$$

Całkując przez części można otrzymać następujący związek rekurencyjny:

$$H_m(\beta) = \frac{m}{\beta} H_{m-1}(\beta) + \begin{cases} \frac{2}{\beta} \sinh \beta & \text{dla } m = 2k \\ -\frac{2}{\beta} \cosh \beta & \text{dla } m = 2k + 1 \end{cases}, k \in \mathbb{Z} \quad (7.20)$$

Dodatkowo należy rozważyć przypadek dla $\beta = 0$:

$$H_m(0) = \int_{-1}^1 d\eta \eta^m = \frac{1}{m+1} \eta^{m+1} \Big|_{-1}^1 = \frac{1}{m+1} (1 - (-1)^{m+1}) \quad (7.21)$$

Wyszczególnijmy tutaj $H_0(\beta)$:

$$H_0(\beta) = \frac{2}{\beta} \sinh \beta \quad (7.22)$$

8 Wyniki

Na podstawie metod opisanych w [5, 6, 7, 8] zoptymalizowano parametry wariacyjne (por. wzór (7.2)) funkcji falowej dla parametru $\Omega = 8$. Do obliczeń dla $R < 8.0$ użyto bazy symetrycznej Jamesa-Coolidge'a, dla $R \geq 8.0$ użyto bazy symetrycznej. Otrzymane parametry zestawiono w tabeli A.1 w Dodatku. Wykorzystując zoptymalizowane parametry wariacyjne otrzymano elektronowe funkcje falowe dla molekuly wodoru dla odległości międzyjądrowej od odległości bliskiej równowagowej $R = 1.4$ do $R = 17$ i w zakresie parametru Ω od 8 do 14. Następnie zaimplementowano procedurę wyliczającą element macierzowy $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ na podstawie wzorów opisanych w sekcji 7 w języku *FORTRAN*.

8.1 Zależność $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ od parametru Ω

Parametr Ω koresponduje z wielkością bazy użytej do obliczeń. Większy rozmiar bazy oznacza większą dokładność otrzymanych funkcji falowych i, co za tym idzie, obliczonych na ich podstawie elementów macierzowych. Dla wygody rozpatruje się $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ przemnożony przez czynnik e^{2R} . Zaobserwowano wykładniczą zbieżność wyników obliczeń $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle e^{2R}$ w funkcji parametru Ω . Fakt ten pozwala na dopasowanie funkcji $a + be^{-c\Omega}$ do otrzymanego przebiegu elementu macierzowego. Dopasowanie wykonano przy pomocy programu *Mathematica*, uwzględniono obliczenia dla $\Omega \geq 10$. Parametr a ma sens wartości obliczonego elementu macierzowego dla dokładnej funkcji falowej. Dokładność obliczeń oszacowano jako:

$$\Delta = \frac{4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle e^{2R} |_{\Omega=14} - a}{4} \quad (8.1)$$

czyli różnica między wartością elementu macierzowego dla $\Omega = 14$ a jego wyekstrapolowaną wartością a podzielona przez 4.

Przykładowa zależność dla $R = 1.4$ wraz z dopasowaną funkcją i zaznaczoną wartością graniczną przedstawiona jest na wykresie 8.1. Wyniki ekstrapolacji dla $\Omega \rightarrow \infty$ dla wszystkich uwzględnionych w obliczeniach wartości R zebrano w tabeli 8.1.

8.2 Zależność $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ od odległości międzyjądrowej R

Interesuje nas zachowanie obliczonego elementu macierzowego dla dużych odległości międzyjądrowych. Do zależności $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle e^{2R}$ od R dla $R \geq 10$ dopasowano funkcję:

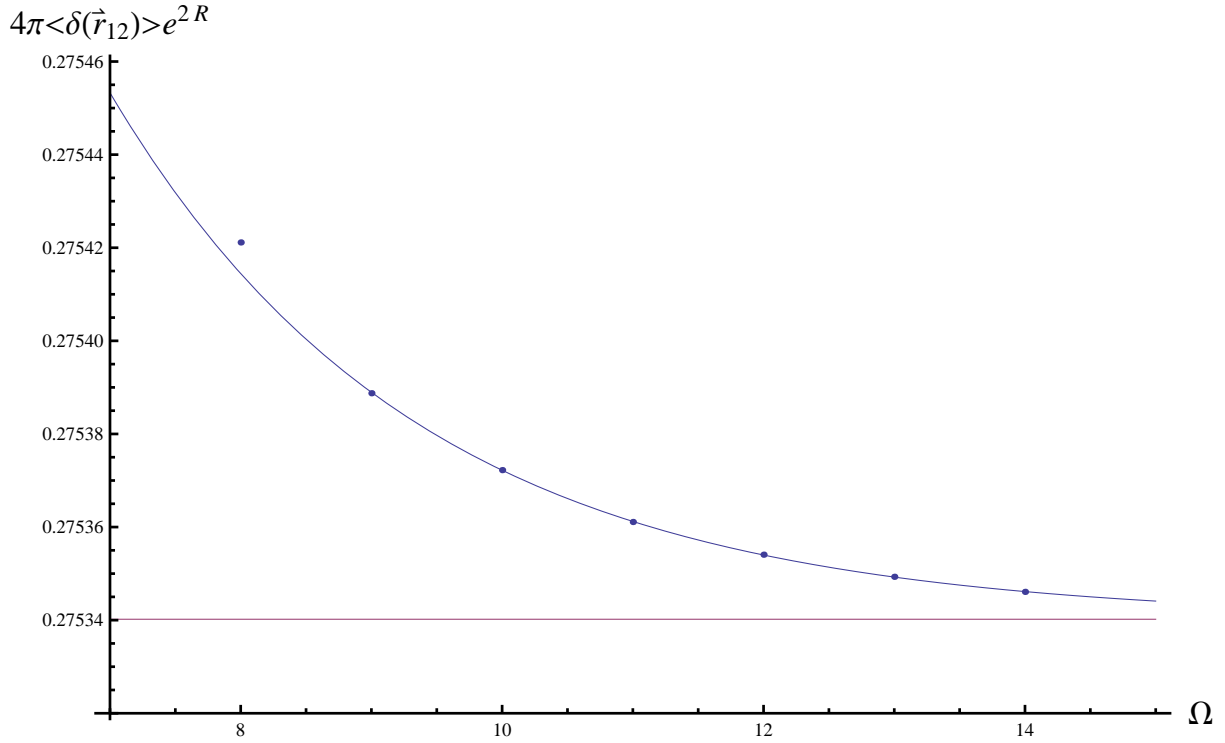
$$f_1(R) = a_1 R^b + a_2 R^{b-1} \quad (8.2)$$

Otrzymano następujące wartości dopasowanych parametrów funkcji (8.2):

$$a_1 = 0.0656 \quad a_2 = 0.7823 \quad b = 1.3735$$

Zależność obliczonych elementów macierzowych od R wraz z powyższym dopasowaniem przedstawiona jest na wykresie 8.2.

Na podstawie pracy Herringa i Flickera [16], gdzie dowiedziono, że energia wymiany J cząsteczki wodoru dla dużych odległości międzyjądrowych jest proporcjonalna do $R^{5/2}$ (wynik ten został zweryfikowany numerycznie na podstawie kodu wykorzystanego w tej



Wykres 8.1: Zależność $4\pi\langle\delta^3(\vec{r}_{12})\rangle e^{2R}$ od parametru Ω dla odległości międzyjądrowej $R = 1.4$. Punktami zaznaczono obliczone wartości, niebieską linią dopasowaną funkcję $a + be^{-c\Omega}$, a różowa linia oznacza wartość graniczną elementu macierzowego dla $\Omega \rightarrow \infty$.

pracy do uzyskania funkcji falowych w [5]), chcemy wysunąć hipotezę, że wiodące wyrazy innych elementów macierzowych molekuly H_2 dla dużych odległości międzyjądrowych będą proporcjonalne do R do potęgi połówkowej. Fakt, że wartość parametru b funkcji (8.2) jest bliska $3/2$ oraz postawiona hipoteza sugerują następującą zależność obliczonych elementów macierzowych od R :

$$f_2(R) = c_1 R^{3/2} + c_2 R^{1/2} \quad (8.3)$$

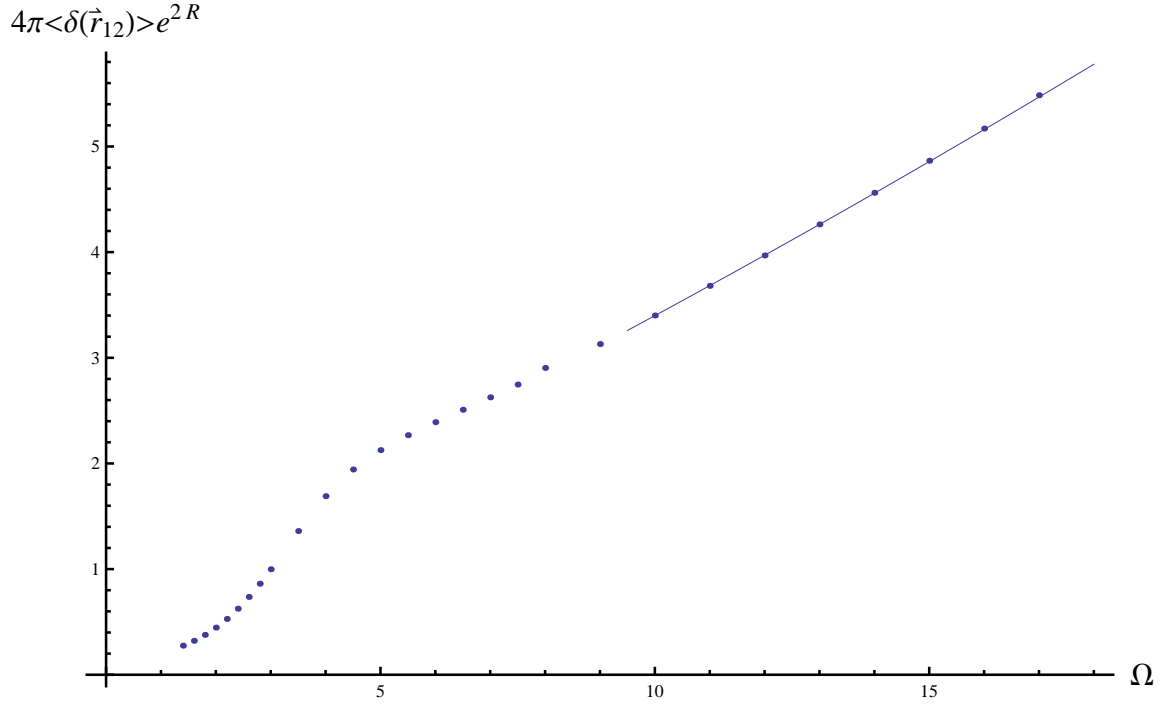
Po dopasowaniu tej funkcji otrzymano następujące wartości parametrów c_1 i c_2 :

$$c_1 = 0.0358 \quad c_2 = 0.7172$$

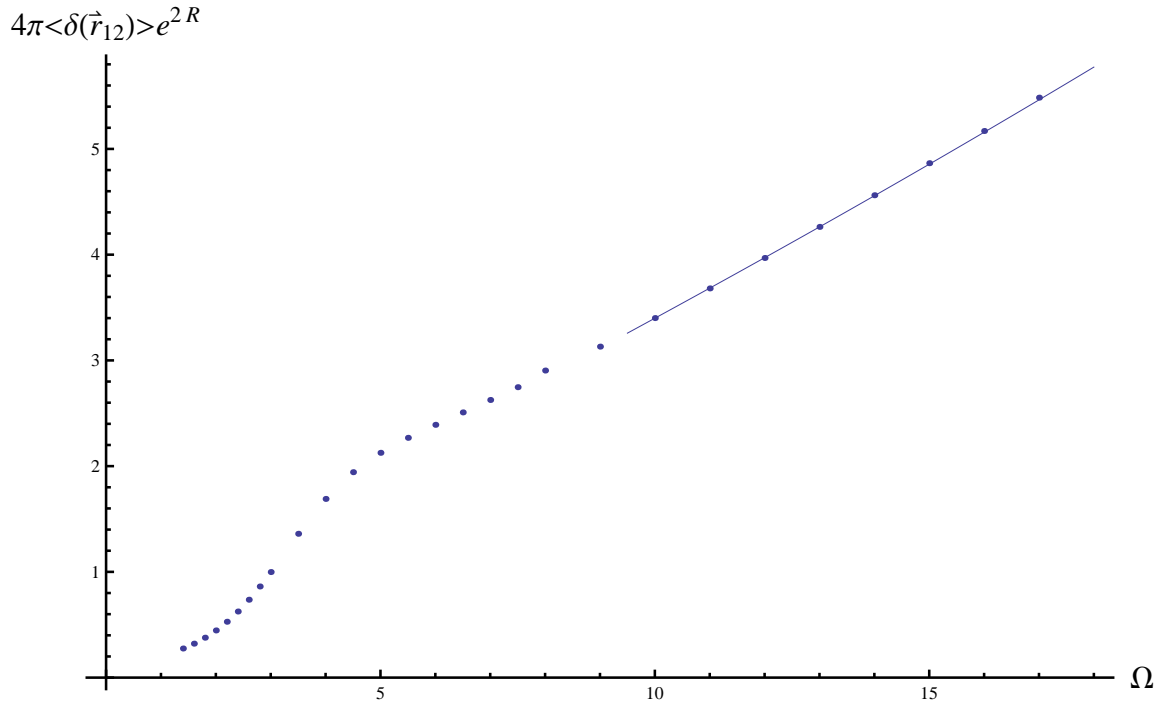
Na wykresie 8.3 przedstawiono powyższe dopasowanie i obliczone elementy macierzowe w zależności od odległości międzyjądrowej R . Bardzo dobre dopasowanie funkcji (8.3) do otrzymanych wyników może sugerować słuszność postawionej hipotezy.

R (a.u.)	$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} 4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle e^{2R}$
1.4	0.275340(1)
1.6	0.321147(3)
1.8	0.377566(2)
2.0	0.446155(3)
2.2	0.5283618(8)
2.4	0.6251371(5)
2.6	0.73665576(8)
2.8	0.861896(1)
3.0	0.998376(3)
3.5	1.36027(1)
4.0	1.69000(2)
4.5	1.94282(3)
5.0	2.12608(3)
5.5	2.26775(4)
6.0	2.39079(5)
6.5	2.50828(4)
7.0	2.62582(5)
7.5	2.74665(5)
8.0	2.904(2)
9.0	3.1302(1)
10.0	3.4004(2)
11.0	3.6809(3)
12.0	3.9687(4)
13.0	4.2627(6)
14.0	4.562(1)
15.0	4.865(2)
16.0	5.170(4)
17.0	5.485(6)

Tabela 8.1: Wyniki ekstrapolacji elementu macierzowego $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle e^{2R}$ dla $\Omega \rightarrow \infty$ w zależności od odległości międzyjądrowej R .



Wykres 8.2: Zależność $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle e^{2R}$ od odległości międzyjądrowej R wraz z dopasowaną funkcją $f_1(R) = a_1 R^b + a_2 R^{b-1}$. Otrzymane wartości parametrów: $a_1 = 0.0656$, $a_2 = 0.7823$, $b = 1.3735$.



Wykres 8.3: Zależność $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle e^{2R}$ od odległości międzyjądrowej R wraz z dopasowaną funkcją $f_2(R) = c_1 R^{3/2} + c_2 R^{1/2}$. Wartości parametrów: $c_1 = 0.0358$, $c_2 = 0.7172$.

9 Podsumowanie

Przedstawiono podstawowe metody mechaniki kwantowej służące do otrzymania przybliżonych funkcji falowych układów dwuatomowych. Zoptymalizowano nieliniowe parametry funkcji falowej dla $\Omega = 8$ i otrzymano funkcje falowe dla szerokiego zakresu wartości parametru Ω i odległości międzyjądrowej R . Otrzymane funkcje falowe wykorzystano do obliczeń elementu macierzowego $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ i wyliczono jego wartości dla $\Omega \rightarrow \infty$, co odpowiada wartości dla dokładnej funkcji falowej.

Podjęto próbę wyznaczenia wyrazów wiodących obliczonego elementu macierzowego dla dużych odległości międzyjądrowych. Otrzymane dopasowanie sugeruje, że dla dużych odległości element macierzowy będzie zachowywać się jak $f_2(R) = c_1 R^{3/2} + c_2 R^{1/2}$. Ponadto postawiono hipotezę, że element macierzowy $4\pi \langle \delta^3(\vec{r}_{12}) \rangle$ dla molekuły H_2 dla dużych odległości międzyjądrowych będzie zachowywać się jak R do potęgi połówkowej.

Praca stanowi przykład wykorzystania dokładnej funkcji falowej otrzymanej w bazie opisanej w sekcji 7.1 do obliczania elementów macierzowych mających znaczenie w poprawkach do energii wynikających z uwzględnienia efektów relatywistycznych opisanych w sekcji 6.

Literatura

- [1] R. Pohl et al., Nature **466**, 213 (2010).
- [2] E. J. Salumbides et al., Phys. Rev. D **87**, 112008 (2013).
- [3] G. D. Dickenson et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 193601 (2013).
- [4] R. Pohl et al., Annu. Rev. Part. Sci. **63** (2013).
- [5] K. Pachucki, Phys. Rev. A **82**, 032509 (2010).
- [6] K. Pachucki, Phys. Rev. A **86**, 052514 (2012).
- [7] K. Pachucki and V. A. Yerokhin, Phys. Rev. A **87**, 062508 (2013).
- [8] K. Pachucki, Phys. Rev. A **88**, 022507 (2013).
- [9] W. Kołos and C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 205 (1960).
- [10] W. Kołos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **41**, 3663 (1964).
- [11] W. Kołos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **20**, 243 (1968).
- [12] W. Kołos and L. Wolniewicz, Phys. Rev. Lett. **20**, 243 (1968).
- [13] L. Piela, *Idee chemii kwantowej* (PWN, Warszawa, 2011).
- [14] W. Kołos, *Chemia kwantowa* (PWN, Warszawa, 1978).
- [15] H. M. James and A. S. Coolidge, J. Chem. Phys. **1**, 825 (1933).
- [16] C. Herring and M. Flicker, Phys. Rev. **134**, A362 (1964).

A Dodatek

R (a.u.)	$x = -y$	$u = w$
1.4	0.0	0.986010
1.6	0.0	0.874322
1.8	0.0	0.845294
2.0	0.0	0.900656
2.2	0.0	0.876738
2.4	0.0	0.854553
2.6	0.0	0.833854
2.8	0.0	0.814415
3.0	0.0	0.796037
3.5	0.0	0.753186
4.0	0.0	0.712852
4.5	0.0	0.672811
5.0	0.0	0.631682
5.5	0.0	0.589190
6.0	0.0	0.551584
6.5	0.0	0.526438
7.0	0.0	0.576652
7.5	0.0	0.545024
8.0	0.122270	0.550863
9.0	0.205943	0.537792
10.0	0.164500	0.538315
11.0	0.234891	0.523027
12.0	0.284221	0.532366
13.0	0.322562	0.539988
14.0	0.354399	0.552131
15.0	0.383882	0.570987
16.0	0.431643	0.579407
17.0	0.455175	0.585202

Tabela A.1: Wyniki optymalizacji nieliniowych parametrów funkcji falowej dla $\Omega = 8$ dla wszystkich uwzględnionych odległości międzyjądrowych R .