Problemy symetrii radialnej

27 października 2025

1 Atom wodoru

Rozważmy radialną część hamiltonianu opisującego atomu wodoru (w jednostkach atomowych)

$$H = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2}\left(\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r}. \tag{1}$$

Chcemy znaleźć przybliżone rozwiązanie równania własnego

$$H\Psi_n(x) = E_{n,l}\Psi_{n,l}(x), \tag{2}$$

gdzie n, l to liczby kwantowe: n głowna liczba kwantowa, a l opisuje orbitalny moment pędu.

W celu wyeliminowania pierwszej pochodnej przekształcamy Hamiltonian przy pomocy podstawienia: $\psi_{n,l}(r) = \phi(r)/r$, co prowadzi do:

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2\phi}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{2}\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{r}\right)\phi. \tag{3}$$

Dzięki temu macierz hamiltonianu po dyskretyzacji będzie hermitowska. Wprowadzamy siatkę $N+1$ równoodległych węzłów o kroku Δr (w jednostkach atomowych) i położeniach $r_i = i\Delta r$, gdzie $N = 200$. Zdyskretyzowane równanie ma postać:

$$-\frac{1}{2}\frac{\phi_{i+1} + \phi_{i-1} - 2\phi_i}{\Delta r^2} + \left(\frac{1}{2}\frac{l(l+1)}{(i\Delta r)^2} - \frac{1}{(i\Delta r)}\right)\phi_i = E\phi_i. \tag{4}$$

Przed zapisaniem w postaci macierzowej wprowadzamy warunki brzegowe $\phi_{i=0} = 0$ oraz $\phi_{N+1} = 0$, a także oznaczenie $W(i\Delta r) = \frac{1}{2}\frac{l(l+1)}{(i\Delta r)^2} - \frac{1}{(i\Delta r)}$, wówczas

$$\begin{cases} \text{dla } i = 1: & -\frac{1}{2}\frac{\phi_2 - 2\phi_1}{\Delta r^2} + W(\Delta r)\phi_1 = E\phi_1, \\ \text{dla } i = N: & -\frac{1}{2}\frac{\phi_{N-1} - 2\phi_N}{\Delta r^2} + W(N\Delta r)\phi_N = E\phi_N. \end{cases} \tag{5}$$

W wersji macierzowej równanie wraz z powyższymi warunkami brzegowymi sprowadza się do problemu własnego macierzy Hamiltona $\mathcal{H}$ o wymiarze $N \times N$,

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\Delta r^2}+W(\Delta r) & -\frac{1}{2\Delta r^2} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2\Delta r^2} & \frac{1}{\Delta r^2}+W(2\Delta r) & -\frac{1}{2\Delta r^2} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2\Delta r^2} & \frac{1}{\Delta r^2}+W(3\Delta r) & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -\frac{1}{2\Delta r^2} & \frac{1}{\Delta r^2}+W(N\Delta r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} \tag{6}$$

Uwaga: przy wypełnianiu macierzy w pętli uważajmy, by w mianowniku nie pojawiło się $i = 0$; pierwszy wiersz odpowiada ϕ_1.

2 Energie własne – rola Δr

Zbadamy zależność energii własnych od Δr. Wykonajmy obliczenia E_n dla $\Delta r \in (0, 1)$ (wyrażonej w jednostkach atomowych). Na osobnych wykresach proszę pokazać $E_{n=1}$ dla $l = 0$, $E_{n=2}$ dla $l = 0, 1$ oraz $E_{n=3}$ dla $l = 0, 1, 2$. **Uwaga**: w obliczeniach pomijamy $\Delta r = 0$; należy zacząć skan np. od $\Delta r = 0.01$. Energie analityczne to $E_n = 1/(2n^2)$ (w jedn. atomowych). (45 pkt).

3 Pomocnicza funkcja falowa

Dla $\Delta r = 0.1$ (w jednostkach atomych) lub innej wybranej przez siebie optymalnej wartości Δr proszę wykonać wykresy pomocniczej funkcji falowej $\phi_{n,l=0}(r)$ dla $l = 0$ oraz najniższych trzech stanów własnych. (30 pkt).

4 Funkcja falowa $\psi = \phi/r$

Dla tych samych parametrów, jak wybrane w punkcie 3, proszę narysować funkcje falowe $\psi_{n,l=0}(r) = \phi_{n,l=0}(r)/r$ dla trzech najniższych stanów własnych. (25 pkt).

5 Wskazówki

- pracujemy na macierzach hermitowskich (a nawet symetrycznych); w Pythonie przyda się funkcja scipy.linalg.**eigh** lub odpowiednik z bilbioteki numpy. Funkcja ta sortuje wartości i wektory własne od najmniejszej, w przeciwieństwie do scipy.linalg.eig która wymaga ręcznego sortowania.

- W innych bibliotekach (np. w C/C++, Fortranie) należy sprawdzić w jakiej formie są zwracane wartości własne.

- W C++ polecana jest biblioteka Eigen, ewentualnie Lapack.