

Cvičení ÚDKM 28. 4. 2022 (11. cvičení)

Témata:

- atom vodíku: hamiltonián, hrubá struktura, přesné řešení, pravděpodobnost výskytu elektronu
- přibližné řešení variační metodou

Atom vodíku

Atom vodíku je jeden z mála problémů kvantové mechaniky, který dokážeme vyřešit přesně (tj. získat analytické řešení). Hamiltonián atomu vodíku v přirozených jednotkách ($\hbar = c = \varepsilon_0 = 1$) je

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\hat{r}}. \quad (1)$$

Škálováním

$$\vec{r} = \frac{\vec{r}'}{mZ\alpha} \quad , \quad \vec{p} = mZ\alpha\vec{p}', \quad (2)$$

$\alpha = e^2/4\pi$ je tzv. konstanta jemné struktury, přejdeme do atomových jednotek ($\hbar = e = m_e = 1/4\pi\varepsilon_0 = 1$) a náš hamiltonián nabude jednoduchého tvaru

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2} - \frac{1}{\hat{r}}, \quad (3)$$

což můžeme také napsat jako

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{\hat{r}^2} \right) - \frac{1}{\hat{r}}. \quad (4)$$

$\hat{p}_r$ je radiální hybnost definovaná

$$\hat{p}_r = -i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right). \quad (5)$$

(I) Ukažte, že hamiltonián vodíku komutuje s $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$. Tyto tři operátory $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ tvoří tzv. úplnou množinu komutujících operátorů. Co to znamená?

Vyřešením bezčasové Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (6)$$

získáme energetické spektrum (tzv. hrubou strukturu)

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad (7)$$

(energie v atomových jednotkách je v tzv. Hartree, (II) vyjádřete energii v SI) a vlastní funkce (které můžeme separovat na radiální a úhlovou část)

$$\psi_{nlm}(r) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (8)$$

Radiální část $R_{nl}(r)$ můžeme vyjádřit pomocí tzv. přidružených Laguerrových polynomů (associated Laguerre polynomials) a úhlovou část představují $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ kulové funkce. Pro nejnižší hladiny (uvidíte nejspíš na přednášce) dostaneme: pro radiální funkce ((III) nakreslete si tyto funkce a jejich kvadráty)

$$R_{1,0}(r) = 2e^{-r}, \quad (9)$$

$$R_{2,0}(r) = \sqrt{2} \left(1 - \frac{r}{2} \right) e^{-r/2}, \quad (10)$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} r e^{-r/2} \quad (11)$$

a pro kulové funkce

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (12)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (13)$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}. \quad (14)$$

(IV) Spočítejte pravděpodobnost pro základní stav, že najdeme elektron ve vzdálenosti do $R = 0,5$, $R = 1$, $R = 2$, $R = 3$, $R = 4$ od jádra.

Vidíme tedy, že přesné řešení atomu vodíku je úměrné e^{-r} . V praxi však při kvantově chemických výpočtech upřednostňujeme gaussovske funkce, tj. funkce tvaru

$$\psi_G(r) \approx \exp^{-\alpha r^2}. \quad (15)$$

(α je nějaký parametr.) Důvodem je výpočetní náročnost. Součin dvou gaussovských funkcí můžeme převést opět na gaussovskou funkci a odpovídající integrály jsou snadno spočitatelné (to je důležité především při počítání interakcí mezi elektrony v molekule). S funkcemi typu (9) – (11) (v exponenciále je r v první mocnině, nikoliv v kvadrátu) však takto snadno zacházet nelze.

(V) Vykreslete si funkce $\psi_a(r) \approx \exp^{-r}$ a $\psi_b(r) \approx \exp^{-r^2}$ a porovnejte jejich chování v okolí počátku a v nekonečnu.

V této úloze vezmeme gaussovskou funkci

$$\psi(r) = N \exp(-\alpha r^2) \quad (16)$$

(N je normalizační konstanta, α je parametr, r je radiální souřadnice) a spočteme, jakou nejlepší energii tato funkce nám může dát, tj. zoptimalizujeme parametr α .

(VI) Najděte normalizační konstantu N . Mělo by vyjít $N = (2\alpha/\pi)^{3/4}$.

(VII) Zopakujte výpočet pravděpodobnosti výskytu elektronu ve vzdálenosti od jádra, ale tentokrát s testovací gaussovskou funkcí (za α dosaďte optimalizovanou hodnotu z konce příkladu). Výsledky porovnejte s těmi přesnými z úkolu (IV).

Hamiltonián (4) obsahuje kinetický a potenciální člen. Energii, tj. střední hodnotu hamiltoniánu, spočteme jakou součet středních hodnot operátoru kinetické a potenciální energie. Obě přitom vyjádříme jako funkce parametru α .

(a) Kinetický člen $\langle \psi(\alpha) | \hat{T} | \psi(\alpha) \rangle$:

Vzhledem ke sférické symetrii problému stačí uvažovat jen radiální část Laplaceova operátoru, $\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$. (VIII) Spočítejte

$$\begin{aligned} \langle \psi(\alpha) | \hat{T} | \psi(\alpha) \rangle &= \langle \psi(\alpha) | -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) | \psi(\alpha) \rangle = \\ &= 4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r^2} \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] e^{-\alpha r^2} dr = \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Mělo by vyjít

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-\alpha r^2} = 2\alpha N(2\alpha r^2 - 3)e^{-\alpha r^2} \quad (18)$$

a tedy

$$\langle \psi(\alpha) | \hat{T} | \psi(\alpha) \rangle = \frac{3\alpha}{2}. \quad (19)$$

(b) Potenciálový člen $\langle \psi(\alpha) | V | \psi(\alpha) \rangle$:

Vzhledem k tomu, že tento člen obsahuje pouze $1/r$, výpočet je poměrně přímočarý. (IX) Spočítejte

$$\langle \psi(\alpha) | V | \psi(\alpha) \rangle = -4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r^2} \frac{1}{r} e^{-\alpha r^2} dr = \dots = -2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}. \quad (20)$$

Pro celkovou energii tedy získáme

$$E(\alpha) = \frac{3\alpha}{2} - 2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}. \quad (21)$$

Zbývá nám tedy už jen optimalizovat parametr α , abychom získaly co nejnižší energii. Toho docílíme tak, že výraz pro energii zderivujeme podle α , derivaci položíme rovnu nule a vyřešíme pro α (resp. $\sqrt{\alpha}$). (X) Nalezněte α a odpovídající energii. Mělo by vyjít

$$\sqrt{\alpha_0} = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}}. \quad (22)$$

Pro energii pro α_0 tedy získáme

$$E(\alpha_0) = -\frac{4}{3\pi} \text{ Ha} \approx -0.4244 \text{ Ha}. \quad (23)$$

neboť Výsledek by šlo vylepšit například tím, že naši vlnovou funkci budeme uvažovat jako lineární kombinaci několika gaussovských funkcí (jak je běžnou praxí).

(XI) Jaká je přesná (nerelativistická) hodnota energie pro základní stav vodíku? Zde získaná hodnota pro energii se nachází nad tou skutečnou. Jak to souvisí s tzv. variační metodou? Dočtete se o ní např. v knize doc. Zamastila v kap. 2 (nebo kdekoli na internetu) a jejím principem je vhodná parametrizace vlnové funkce a následná optimalizace těchto parametrů.

Atom helia

Stačí přidat jeden elektron a posunout se od atomu vodíku k atomu helia a získáme problém, který už nelze řešit přesně (analyticky). Otázkou je, jakou vlnovou funkci uvažovat (tj. v jakém tvaru) a jak správně popsat interakci dvou elektronů mezi sebou.

Hamiltonián atomu hélia je

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2} - \frac{2}{\hat{r}_i} \right) + \frac{1}{\hat{r}_{12}}; \quad (24)$$

suma běží přes první a druhý elektron. Výraz v závorce popisuje kinetickou energii elektronu a potenciální energii vzhledem k jádru, které jsou stejné pro první a druhý elektron. Poslední člen pak slouží pro popis interakce mezi elektrony a $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

V tomto příkladě budeme uvažovat vlnovou funkci základního stavu atomu hélia jako součin vlnových funkcí pro první a druhý elektron, pro které vezmeme normalizované vlnové funkce základního stavu atomu vodíku, tj.

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}} e^{-Z' r}. \quad (25)$$

Celková vlnová funkce má tedy tvar

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) = \frac{Z'^3}{\pi} e^{-Z'(r_1+r_2)}, \quad (26)$$

kde Z' je parametr pro optimalizaci. (XII) Ověřte, že vlnová funkce (26) je opravdu normalizovaná.

Nejprve se podíváme na jednoelektronové členy - na výpočet střední hodnoty kinetické energie elektronu a potenciální energie vzhledem k jádru. (XIII) Musíme tedy spočítat integrály:

$$\begin{aligned} \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{T}_1 | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle &= \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{\hat{p}_1}{2} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \psi_{1s}(\vec{r}_1) | \frac{\hat{p}_1}{2} | \psi_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \langle \psi_{1s}(\vec{r}_2) | \psi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle = \dots = \frac{1}{2} Z'^2 \end{aligned} \quad (27)$$

a

$$\begin{aligned} \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V}_1 | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle &= \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{2}{\hat{r}_1} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \psi_{1s}(\vec{r}_1) | -\frac{2}{\hat{r}_1} | \psi_{1s}(\vec{r}_1) \rangle \langle \psi_{1s}(\vec{r}_2) | \psi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle = \dots = -2Z' \end{aligned} \quad (28)$$

a podobně pro druhý elektron. Střední hodnota kinetické a potenciální energie (obou dvou elektronů) je tedy

$$W_{k+en}[Z'] = Z'^2 - 4Z'. \quad (29)$$

Výpočet interakce elektronů je o něco složitější. Naším úkolem je spočítat integrál

$$\begin{aligned} W_{e-e}[Z'] &= \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2, \end{aligned} \quad (30)$$

kde ρ je hustota náboje

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\sqrt{2} Z'^3}{\pi} e^{-2Z' r}. \quad (31)$$

(XIV) Ukažte, jak přejdeme od prvního integrálu (s bra-ket vektory) k integrálu s hustotou. Energii (30) spočítáme tak, že nejprve najdeme intenzitu elektrického pole daného nábojovou hustotou (31). Tu následně zintegrujeme a získáme odpovídající elektrostatický potenciál $\varphi(\vec{r})$. Energii pak spočteme pomocí

$$W_{e-e}[Z'] = \frac{1}{2} \int \varphi(\vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \quad (32)$$

Pro elektrickou intenzitu $\vec{\mathcal{E}}$ platí

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = 4\pi\rho,$$

což, s uvažováním sférické symetrie, lze napsat jako

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \mathcal{E}(r)) = 4\pi\rho(r).$$

(XV) Rovnici vyřešte pro $\mathcal{E}$ (získáme tak Gaussův zákon elektrostatiky) a pak dosaďte $\mathcal{E}(r) = -\frac{d\varphi}{dr}$ a najděte $\varphi(r)$. Měli byste získat

$$\varphi(r) = 4\pi \int_r^\infty \frac{dr_2}{r_2^2} \int_0^{r_2} r_1^2 \rho(r_1) dr_1.$$

(XVI) Dále použijte substituci

$$f'(r) = \frac{1}{r^2}, g(r) = \int_0^r r_1^2 \rho(r_1) dr_1,$$

a integrujte per partes. Měli byste získat

$$\varphi(r) = 4\pi \frac{1}{r} \int_0^r r_1^2 \rho(r_1) dr_1 + 4\pi \int_r^\infty r_2 \rho(r_2) dr_2.$$

Dosažením výsledku do (32) pak dostaneme

$$\begin{aligned} W_{e-e}[Z'] &= 2\pi \int_0^\infty r^2 \rho(r) \varphi(r) dr = 2\pi \left(\frac{\sqrt{2} Z'^3}{\pi} \right)^2 4\pi \times \\ &\times \int_0^\infty dr r^2 e^{-2Z' r_1} \left(\frac{1}{r} \int_0^r r_1^2 e^{-2Z' r_1} dr_1 + \int_r^\infty r_1 e^{-2Z' r_1} dr_1 \right). \end{aligned} \quad (33)$$

Vypočtením integrálů získáme pro výraz ve složené závorce $5/(2^7 Z'^5)$. (XVII) Spočítejte integrály v závorce. Výraz pro interakci elektronů nám tedy dává

$$W_{e-e} = \frac{5}{8} Z'. \quad (34)$$

Celkově tak získáme

$$W[Z'] = Z'^2 - 4Z' + \frac{5}{8} Z'. \quad (35)$$

(XVIII) Optimalizací parametru Z' (viz první úloha) získáme $Z'_{\text{opt}} \approx 1.69$ a odhad pro energii

$$W[Z'_{\text{opt}}] = -2.85$$

zatímco $Z' = 2$ dává -2.75 . To, že pro $Z' = 1.69$ získáme nižší energii než pro skutečný náboj jádra $Z = 2$ souvisí s tím, že elektrony si navzájem částečně stíní jádro, a tedy každý z nich vidí jen jakýsi nižší efektivní náboj. Přesná (nerelativistická) energie hélia je -2.9037 .

Povinné úlohy na příště

1. (1,5 b.) Uvažujme lineární harmonický oscilátor

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2. \quad (36)$$

a testovací funkci ve tvaru

$$\psi(x) = N \exp(-\lambda^2 x^2/2), \quad (37)$$

kde N je normalizační konstanta a $\lambda \in \mathbb{R}$ je nějaký parametr. Najděte energii základního stavu (tj. jako v předchozích dvou úlohách vyjádřete energii jako funkci λ a následně tuto energii optimalizujte vzhledem k λ .)

Kontrolní výsledek:

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad E(\lambda_0) = \frac{1}{2} \hbar\omega, \quad \psi(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}. \quad (38)$$

Bonusová úloha:

Uvažujme znovu atom hélia

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2} - \frac{2}{\hat{r}_i} \right) + \frac{1}{\hat{r}_{12}}. \quad (39)$$

Spočtete jeho energii základního stavu použitím poruchové metody (jen do prvního řádu). Jako neporušený hamiltonián vezměte hamiltonián pro dva neinteragující elektrony, tj.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2} - \frac{2}{\hat{r}_i} \right) \quad (40)$$

(a vlnovou funkci jako součin dvou vodíkových funkcí) a jako poruchu interakci těchto elektronů

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{\hat{r}_{12}}. \quad (41)$$

Mělo by vám vyjít

$$E_0^{(0)} = -4, \quad (42)$$

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{4}, \quad (43)$$

tj. $E_0 \approx -2,75$ Ha.