

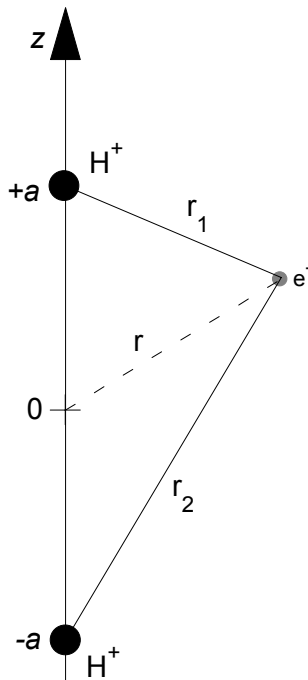
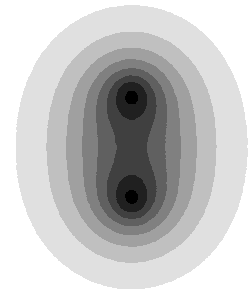
## Projekt nr C.7.8

### Najprostsze wiązanie kowalencyjne.

### Zjonizowana cząsteczka wodoru.

#### Wprowadzenie

Zjonizowana cząsteczka wodoru  $H_2^+$ , składająca się z dwóch protonów i elektronu jest najprostszym przykładem wiązania kowalencyjnego. Celem projektu jest wyznaczenie metodą wariacyjną z użyciem bazy gaussowskiej energii wiązania  $H_2^+$ , odległości między jądrami wodoru i rozkładu ładunku w cząsteczce.



Za początek układu współrzędnych przyjmujemy środek symetrii cząsteczki, protony umieszczamy na osi  $z$  w punktach  $R_{\pm} = (0,0,\pm a)$ . Z powodu dużej wartości stosunku masy protonu do masy elektronu możemy z powodzeniem założyć że protony pozostają w spoczynku, a porusza się tylko elektron. Protony traktujemy jak klasyczne ładunki punktowe, rachunki kwantowe wystarczy przeprowadzić tylko dla elektronu. Zapisany w jednostkach atomowych Hamiltonian elektronu poruszającego się w polu dwóch protonów ma postać :

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

gdzie wyraz pierwszy jest energią kinetyczną elektronu, drugi i trzeci opisują przyciąganie kulombowskie elektronu i protonów.

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

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N^2} c_k f_k(\vec{r}), \quad (2)$$

$$\text{gdzie } f_k(\vec{r}) = \exp\left[-(\alpha/i_k^3)r_1^2 - (\alpha/j_k^3)r_2^2\right],$$

$i_k, j_k$  są liczbami całkowitymi przy czym  $i_k = 1 + (k-1)/N$  [dzielenie bez reszty],  $j_k = k - (i_k - 1)N$ ,  $\alpha$  jest parametrem wariacyjnym a  $N^2$  liczbą elementów bazowych. Dla wyznaczenia energii układu i współczynników rozwinięcia  $c_k$  należy rozwiązać równanie własne:

$$Hc = ESc, \quad (3)$$

gdzie  $\mathbf{H}$  jest macierzą hamiltonianu, której elementy są zdefiniowane jako  $H_{kl} = \langle f_k | H | f_l \rangle$ , a  $\mathbf{S}$  macierzą metryczną z elementami:  $S_{kl} = \langle f_k | f_l \rangle$ .

Istnieją standardowe procedury numeryczne rozwiązujące równanie (3). Na wejściu należy podać tylko macierze  $\mathbf{H}$  i  $\mathbf{S}$ , jako wyjście otrzymujemy współczynniki  $c$  odpowiadające rozwinięciu (rzutowaniu) dokładnej funkcji falowej w bazie (2) i wartość oczekiwaną energii dla tego rozwinięcia. Optymalną wartość  $\alpha$  znajdujemy przez minimalizację wartości oczekiwanej energii.

Energia całkowita układu jest sumą energii elektronu i odpychania kulombowskiego protonów  $E_{\text{tot}} = E + 1/2a$ . Cząsteczka  $\text{H}_2^+$  może rozpaść się na atom wodoru i pojedynczy proton. Energia jaką trzeba dostarczyć do zerwania wiązania nazywana jest energią wiązania  $E_{\text{bind}} = -1/2 - E_{\text{tot}}$  ( $-1/2$  jest energią stanu podstawowego atomu wodoru w jednostkach atomowych).

## Zadania do wykonania

- 1) Narysować zależność energii wiązania i energii całkowitej cząsteczki w funkcji odległości proton-proton. Znaleźć przedział odległości między protonami, dla których możliwe jest wiązanie cząsteczki. Znaleźć odległość między protonami odpowiadającą najmniejszej energii całkowitej. Wyniki porównać z wartościami dokładnymi:  $E_{\text{bind}}^{\text{ex}} = 2.793\text{eV}$ , odległość między protonami:  $2a_{\text{opt}} = 0.1057\text{ nm}$  (jednostka atomowa długości =  $0.05292\text{ nm}$ , jednostka energii =  $27.21\text{eV}$ ).
- 2) Z badać zbieżność rozwinięcia (2) (wartość  $N$  od której począwszy wyniki przestają się w istotny sposób poprawiać).
- 3) Narysować rozkład ładunku na osi  $z$  (ewentualnie na płaszczyźnie  $y = 0$ ).

## Literatura

- [1] W. Kołos „Chemia Kwantowa”

## Dodatek

### Elementy macierzowe

Poniżej podane są elementy macierzowe przy oznaczeniach :  $A = \frac{\alpha}{i_k^3}, B = \frac{\alpha}{j_k^3}, C = \frac{\alpha}{i_l^3}, D = \frac{\alpha}{j_l^3}$

$$H_{kl} = T_{kl} + V_{kl}^{(1)} + V_{kl}^{(2)}$$

$$T_{kl} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz f_k \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) f_l =$$

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

$$V_{kl}^{(1)} = -\frac{\pi^{3/2}}{2a(B+D)\sqrt{A+B+C+D}} \operatorname{erf} \left( 2 \frac{a(B+D)}{\sqrt{A+B+C+D}} \right) \exp \left( -4a^2 \frac{(A+C)(B+D)}{A+B+C+D} \right)$$

$$V_{kl}^{(2)} = -\frac{\pi^{3/2}}{2a(A+C)\sqrt{A+B+C+D}} \operatorname{erf} \left( 2 \frac{a(A+C)}{\sqrt{A+B+C+D}} \right) \exp \left( -4a^2 \frac{(A+C)(B+D)}{A+B+C+D} \right)$$

$$S_{kl} = \frac{\pi^{3/2}}{(A+B+C+D)^{3/2}} \exp \left( -4a^2 \frac{(A+C)(B+D)}{A+B+C+D} \right)$$