

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jan Donoval

Greenovy funkce Schrödingerovy rovnice pro elektron v poli dvou bodových nábojů

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Studijní program: Obecná fyzika

2006

Touto cestou bych rád poděkoval Dr. Martinu Čížkovi za trpělivost, s jakou mě zasvěcoval do problematiky a odpovídal na mé, všemožné a často asi i ubíjející, dotazy.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 30. května 2006

Jan Donoval

Obsah

0.1	Úvod	5
1	Analytické řešení	6
1.1	Bezčasová Schrödingerova rovnice	6
1.2	Úhlová část vlnové funkce	8
1.3	Radiální část vlnové funkce	9
2	Hledání vázaných stavů elektronu	10
2.1	Metody výpočtu $\mathcal{A}_{N_r}^m$ a $\mathcal{B}_{N_a}^m$	10
2.2	Energie vázaných stavů elektronu	12
2.3	Obecně o výpočtu vlnové funkce	13
3	Aplikace	15
3.1	Iont molekulového vodíku H_2^+	15
3.2	Elektron v poli protonia	20
3.3	Závěr	24
	Literatura	25

Název práce: Greenovy funkce Schrödingerovy rovnice pro elektron v poli dvou bodových nábojů

Autor: Jan Donoval

Katedra (ústav): Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

e-mail vedoucího: cizek@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt:

V předložené práci studujeme pohyb elektronu v poli dvou bodových nábojů. V celé práci přitom předpokládáme platnost Born-Oppenheimerovy aproximace. Vytvořenými numerickými procedurami ve Fortranu řešíme bezčasovou Schrödingerovu rovnici a hledáme tak energie a vlnové funkce vázaných stavů elektronu. Procedury aplikujeme na výpočet stavů iontu molekulového vodíku a elektronu v poli protonia. Diskutujeme interakční potenciály, hlavně s ohledem na jejich možné použití při počítání rozptylu antiprotonu na vodíku při termálních energiích.

Title: Green's functions for two-center-Coulomb problem

Author: Jan Donoval

Department: Institute of Theoretical Physics

Supervisor: RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: cizek@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract:

In the present work we study the motion of electron in the field of two Coulomb centers with making use of the Born–Oppenheimer approximation. We have written numerical procedures in Fortran which solve the time-independent Schrödinger equation to find the energies and the wave functions of the electron bonding states. We use these procedures to find the bound states of the hydrogen molecular ion and the states of electron in the field of the protonium. We discuss interaction potentials in relation to study scattering of thermal energy antiproton on the hydrogen atom.

0.1 Úvod

V této práci se budeme zabývat problémem tří těles v kvantové mechanice. Přitom předpokládáme, že jedno z těles je elektron a další dvě tělesa mají mnohokrát větší hmotnost. Budeme proto předpokládat platnost Born-Oppenheimerovy, nebo také adiabatické, aproximace viz. např. Formánek [5], ve které jsou obě Coulombická centra statická. Tato aproximace je motivována faktem, že vázaný pohyb elektronu je přibližně o tři řády rychlejší než pohyb atomových jader. Můžeme proto nejdříve řešit pohyb elektronu v poli zafixovaných Coulombických center. Energie základního stavu nám potom definuje interakční potenciál pro zbylé dvě částice, závisující na jejich vzájemné vzdálenosti. Druhou částí problému je řešení pohybu těžkých částic v tomto potenciálu. Ten lze podle povahy problému řešit klasicky nebo kvantově mechanicky viz. např. Cohen [2]. V této práci se omezíme jen na první část problému, tj. na pohyb elektronu v poli dvou bodových nábojů, přičemž cílem je vyvinout obecné procedury ve Fortranu pro nalezení vázaných stavů elektronu. Při navrhování procedur budeme vycházet převážně z práce Falloona [3], který se soustředil na obyčejné kulové funkce, a z článku Lia [11] specializujícího se na Greenovy funkce.

V protáhlých elipsoidálních souřadnicích se bezčasová Schrödingerova rovnice separuje na úhlovou a radiální část, které patří do třídy zobecněných kulových rovnic. Úhlovou a radiální rovnici budeme řešit rozvinutím vlnových funkcí do vhodných bází a řešením příslušných rekurentních relací. Tímto postupem budeme hledat stavy elektronu v iontu molekulového vodíku a v poli vázané soustavy proton-antiproton, čímž získáme pro jednotlivé stavy elektronu potenciály, které jsou důležité např. při studování rozptylu antiprotonu na atomech a iontech. Při termálních energiích nalétávajícího antiprotonu je jeho rychlost stále řádově nižší, než pohyb vázaného elektronu, který tedy podle B.-O. aproximace vidí v každém časovém okamžiku dvě statická Coulombická centra.

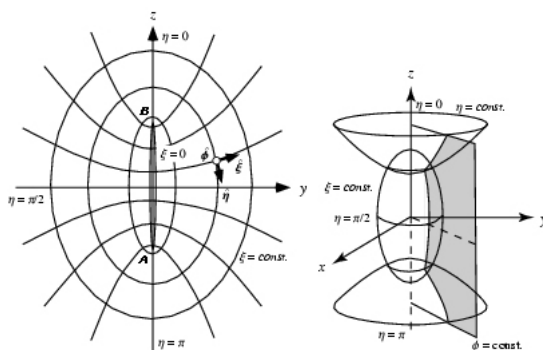
Kapitola 1

Analytické řešení

V této kapitole napíšeme bezčasovou Schrödingerovu rovnici pro pohyb elektronu v poli dvou bodových nábojů v souřadnicích přirozených pro tento problém a provedeme separaci proměnných. Dále shrneme vzorce pro rozklad radiální a úhlové části vlnové funkce do báze, které slouží v následující kapitole jako základ numerických metod pro nalezení stacionárních stavů.

1.1 Bezčasová Schrödingerova rovnice

Je přirozené pracovat v protáhlých elipsoidálních souřadnicích, kde jsou Coulombická centra umístěna v ohniscích A , B ve vzájemné vzdálenosti R .



Obrázek 1.1: Protáhlé elipsoidální souřadnice. Obrázek převzat z [14].

Souřadnice (ξ, η, ϕ) jsou zde definovány vztahy

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \phi = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right), \quad (1.1)$$

a nabývají hodnot $\xi \in [1, \infty]$, $\eta \in [-1, 1]$, $\phi \in [0, 2\pi]$. r_A, r_B jsou vzdálenosti elektronu od ohnisek. Hamiltonián má v atomových jednotkách ($m_e = e = \hbar = a_0 = 1$) podobu

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}. \quad (1.2)$$

Bezčasová Schrödingerova rovnice má tedy tvar

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + E + \frac{Z_A}{r_A} + \frac{Z_B}{r_B} \right) \Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.3)$$

Když přepíšeme Laplaceův operátor do protáhlých elipsoidálních souřadnic, dostaneme rovnici

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \frac{\partial \Psi(\mathbf{r})}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \frac{\partial \Psi(\mathbf{r})}{\partial \eta} \right) \\ & + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial \phi^2} + (\alpha q \xi - \beta q \eta - q^2(\xi^2 - \eta^2)) \Psi(\mathbf{r}) = 0, \end{aligned} \quad (1.4)$$

kde byly zavedeny reálné parametry α , β a q definované vztahy

$$\alpha = (Z_A + Z_B)\sqrt{-2/E}, \quad \beta = (Z_A - Z_B)\sqrt{-2/E}, \quad q = R\sqrt{-E/2}. \quad (1.5)$$

Rovnici řešíme separací proměnných, po dosazení $\Psi(\xi, \eta, \phi) = \Xi(\xi)H(\eta)\Phi(\phi)$ získáváme tři obyčejné diferenciální rovnice

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \frac{\partial \Xi(\xi)}{\partial \xi} \right) + \left(-\lambda + \alpha q \xi - q^2 \xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right) \Xi(\xi) = 0, \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \frac{\partial H(\eta)}{\partial \eta} \right) + \left(\lambda - \beta q \eta + q^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right) H(\eta) = 0, \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0. \quad (1.8)$$

Řešení rovnice (1.8) můžeme rovnou psát jako

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm im\phi), \quad (1.9)$$

kde parametr m je projekce momentu hybnosti elektronu na osu z , nazýván převážně jako azimutální kvantové číslo, nabývající všech celých nezáporných hodnot. Tvar funkce $\Phi_m(\phi)$ odpovídá symetrii vůči rotacím kolem osy z . Této symetrii odpovídá zachování momentu hybnosti, jehož hodnota je rovna právě $m\hbar$. V analogii se sféricky symetrickým případem, který nastane při $R \rightarrow 0$, nazveme rovnici pro $H(\eta)$ úhlovou rovnicí a rovnici pro $\Xi(\xi)$ radiální rovnicí.

1.2 Úhlová část vlnové funkce

Požadavek kvadratické integrability pro rovnici (1.7) vede na okrajovou úlohu, kterou lze splnit jen pro diskrétní hodnoty λ , podobně jako rovnici pro přidružené Legendreovy funkce [5]. Tyto diskrétní hodnoty λ , vlastní čísla úhlové rovnice, označíme jako $\mathcal{B}_{N_a}^m$, kde $N_a = 0, 1, \dots$. Stejnými indexy označíme i úhlovou funkci. Vlastní čísla $\mathcal{B}_{N_a}^m$ jsou stejně jako $H_{N_a}^m(\eta)$ závislá na vstupních parametrech q, β .

$\mathcal{B}_{N_a}^m$ a $H_{N_a}^m(\eta)$ je možné hledat řešením příslušné okrajové úlohy pro diferenciální rovnici, podobně jako v Numerických Receptech [13], nebo alternativně rozvinutím $H_{N_a}^m(\eta)$ do báze kvadraticky integrovatelných funkcí na intervalu $[-1, 1]$, konkrétně podle Lia [11] do báze přidružených Legendreových funkcí substitucí

$$H_{N_a}^m(\eta) = e^{-q\eta} \sum_{k=0}^{\infty} c_k P_{m+k}^m(\eta). \quad (1.10)$$

S využitím některých rekurentních relací pro přidružené Legendreovy funkce [1] získáme rekurentní relaci pro koeficienty rozvoje c_k

$$\alpha_k c_{k+1} + (\beta_k - \mathcal{B}_{N_a}^m) c_k + \gamma_k c_{k-1} = 0, \quad (1.11)$$

kde

$$\alpha_k = \frac{q(2m+k+1)(2m+\beta+2k+2)}{2m+2k+3}, \quad (1.12)$$

$$\beta_k = (m+k)(m+k+1) - q^2, \quad (1.13)$$

$$\gamma_k = \frac{qk(\beta - 2m - 2k)}{2m+2k-1}. \quad (1.14)$$

Pomocí relace (1.11) můžeme najít všechna c_k z hodnot $c_{-1} = 0$ a c_0 , kde c_0 představuje normalizační konstantu pro řešení $H_{N_a}^m(\eta)$.

1.3 Radiální část vlnové funkce

Pro záporné energie máme pro rovnici (1.6) okrajovou úlohu, podobně jako v předchozím odstavci, a lze ji opět rozvíjet do báze, což dále činíme. Pro kladné energie dá požadavek kvadratické integrability okrajovou podmínku jen v bodě $\xi = 1$, v nekonečnu je funkce oscilující s nerostoucí amplitudou. Rovnice se potom řeší dosazením nalezené hodnoty $\mathcal{B}_{N_a}^m$ z úhlové rovnice za $\mathcal{A}_{N_r}^m$ a integrací radiální části z počáteční podmínky pro $\xi = 1$. $\mathcal{A}_{N_r}^m$ zde představuje diskrétní hodnoty λ číslované indexem $N_r = 0, 1, \dots$. Podobně je označena i radiální funkce. $\mathcal{A}_{N_r}^m$ a $\Xi_{N_r}^m(\xi)$ jsou závislé tentokrát na vstupních parametrech q, α . Následujíc [10] provedeme substituci

$$\Xi_{N_r}^m(\xi) = e^{-q\xi}(\xi^2 - 1)^{m/2}(\xi + 1)^{\alpha/2 - m - 1}y(\zeta), \quad (1.15)$$

kde $\zeta = (\xi - 1)/(\xi + 1)$. Tato transformace tedy promítá interval $[1, \infty]$ na konečný interval $[0, 1]$. Dosazením substituce do (1.6) získáme diferenciální rovnici pro $y(\zeta)$

$$\begin{aligned} & \zeta(1 - \zeta)^2 y''(\zeta) + [(m - \alpha + 3)\zeta^2 + (\alpha - 2m - 4q - 4)\zeta + m + 1]y'(\zeta) \\ & + \left[\left(\frac{\alpha}{2} - m - 1\right)\left(\frac{\alpha}{2} - 1\right)\zeta + (2q + 1)\left(\frac{\alpha}{2} - m - 1\right) \right] y(\zeta) \\ & + \left(\frac{m\alpha}{2} - q^2 - \mathcal{A}_{N_r}^m\right) y(\zeta) = 0. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Rozvinutím $y(\zeta)$ do mocninné řady

$$y(\zeta) = \sum_{k=0}^{\infty} g_k \zeta^k \quad (1.17)$$

získáme stejnou rekurentní relaci jako při řešení úhlové rovnice

$$\alpha_k g_{k+1} + (\beta_k - \mathcal{A}_{N_r}^m)g_k + \gamma_k g_{k-1} = 0, \quad (1.18)$$

kde tentokrát

$$\alpha_k = (k + 1)(m + k + 1), \quad (1.19)$$

$$\beta_k = -q^2 - 2k(k + m) + (2q + 1)\left(\frac{\alpha}{2} - 1\right) + (2k + m)\left(\frac{\alpha}{2} - 2q - 1\right), \quad (1.20)$$

$$\gamma_k = \left(\frac{\alpha}{2} - k\right)\left(\frac{\alpha}{2} - m - k\right). \quad (1.21)$$

Kapitola 2

Hledání vázaných stavů elektronu

Spektrum energií vázaných stavů elektronu je diskrétní a skládá se z vlastních čísel hamiltoniánu (1.2). Vlastní čísla radiální a úhlové rovnice si tedy pro jakoukoli konfiguraci kvantových čísel N_r, N_a, m musí být rovna ($\mathcal{A}_{N_r}^m = \mathcal{B}_{N_a}^m$). Budeme tedy hledat průsečíky energetických závislostí vlastních čísel $\mathcal{A}_{N_r}^m$ a $\mathcal{B}_{N_a}^m$ při fixních hodnotách Z_A, Z_B a R , získáme tak energie vázaných stavů E_{N_r, N_a}^m .

2.1 Metody výpočtu $\mathcal{A}_{N_r}^m$ a $\mathcal{B}_{N_a}^m$

Vycházíme z rekurentních relací (1.11) a (1.18), které přepíšeme do obecného tvaru

$$\alpha_k d_{k+1} + (\beta_k - \lambda_N) d_k + \gamma_k d_{k-1} = 0. \quad (2.1)$$

Tuto rovnici můžeme napsat jako

$$\begin{bmatrix} \beta_0 & \alpha_0 & 0 & 0 & \cdots \\ \gamma_1 & \beta_1 & \alpha_1 & 0 & \cdots \\ 0 & \gamma_2 & \beta_2 & \alpha_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \lambda_N \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

kde λ_N jsou hledaná vlastní čísla. Podmínka $d_k \rightarrow 0$ pro $k \rightarrow \infty$ zaručuje, že ořezáním nekonečné matice z (2.2) na konečnou velikost dostaneme správné hodnoty v limitě $k_{max} \rightarrow \infty$. Složky vlastních vektorů $d_0, d_1, \dots, d_\infty$ jsou v našem případě přímo koeficienty rozvoje do přidružených Legendreových

funkcí resp. do mocninné řady. Nekonečnou tridiagonální matici můžeme buď přímo diagonalizovat nebo symetrizovat do tvaru

$$\begin{bmatrix} \beta_0 & (\alpha_0\gamma_1)^{1/2} & 0 & 0 & \cdots \\ (\alpha_0\gamma_1)^{1/2} & \beta_1 & (\alpha_1\gamma_2)^{1/2} & 0 & \cdots \\ 0 & (\alpha_1\gamma_2)^{1/2} & \beta_2 & (\alpha_2\gamma_3)^{1/2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \lambda_N \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

Nyní můžeme použít standardní proceduru pro diagonalizaci symetrických tridiagonálních matic např. z Numerických Receptů [13]. Dá se tak poměrně výrazně zefektivnit výpočet vlastních čísel, jsme však na rozdíl od rovnice (2.2) nuceni pracovat s obecně komplexní maticí, protože zde vystupují odmocniny koeficientů γ_k , které jsou u úhlové i radiální rovnice pro některé hodnoty k záporné. Vlastní čísla číslujeme indexy N_r, N_a . Základním stavům odpovídají hodnoty $N_r = N_a = m = 0$. Jak je naznačeno v Tabulce (2.1), se zvyšováním dimenze konvergují $\mathcal{A}_{N_r}^m, \mathcal{B}_{N_a}^m$ poměrně rychle, můžeme tedy v rozumném čase počítat vlastní čísla i s použitím procedury určené pro obecně komplexní matice.

dimenze	\mathcal{A}_0^0	\mathcal{B}_0^0
4	-0.38468584590	-3.50009640062
7	-0.38888054535	-1.41483074303
10	-0.38888055318	-0.73052888534
15	-0.38888055318	-0.72939126090
100	-0.38888055318	-0.72939126089

Tabulka 2.1: Vlastní čísla úhlové a radiální rovnice pro $Z_A = Z_B = 1, R = 2$ a $E = -1$.

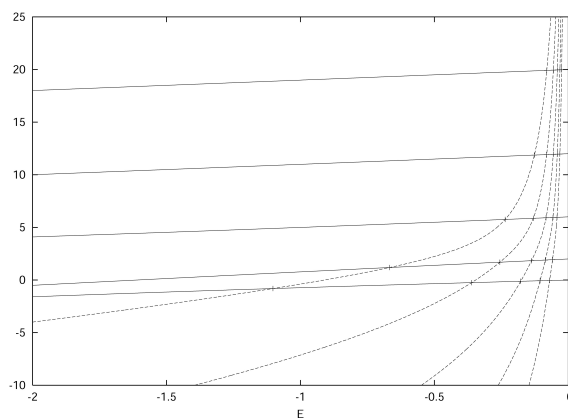
Jedna z dalších možností výpočtu λ_N je vyjádřit z rekurentní relace (2.1) podíl $\frac{d_{-1}}{d_0}$ jako funkci λ . Získáme řetězový zlomek, který označíme jako $Z(\lambda)$. Z požadavku $d_{-1} = 0$ plyne, že vlastní čísla λ_N odpovídají kořenům funkce

$$Z(\lambda) \equiv \frac{-\beta_0 + \lambda}{\gamma_0} - \frac{\alpha_0/\gamma_0}{\frac{-\beta_1 + \lambda}{\gamma_1} - \frac{\alpha_1/\gamma_1}{\frac{-\beta_2 + \lambda}{\gamma_2} - \dots}}. \quad (2.4)$$

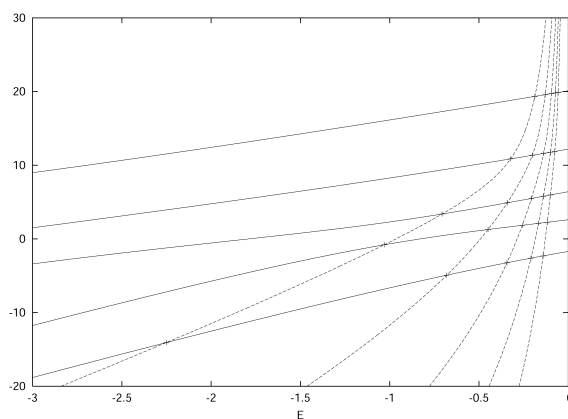
Ve vlastních výpočtech dáváme přednost přímé diagonalizaci matice z (2.2), kterou dostaneme všechna vlastní čísla najednou. Při hledání kořenů $Z(\lambda)$ by bylo potřeba odhadovat intervaly, ve kterých kořeny leží a přizpůsobovat tomu příslušné procedury.

2.2 Energie vázaných stavů elektronu

Na obr.(2.1), obr.(2.2) jsou vyneseny $\mathcal{A}_{N_r}^0$, $\mathcal{B}_{N_a}^0$ jako funkce energie pro $0 \leq N_r, N_a \leq 4$. Průsečíky těchto závislostí, které hledáme metodou bisekce, odpovídají energiím E_{N_r, N_a}^0 .



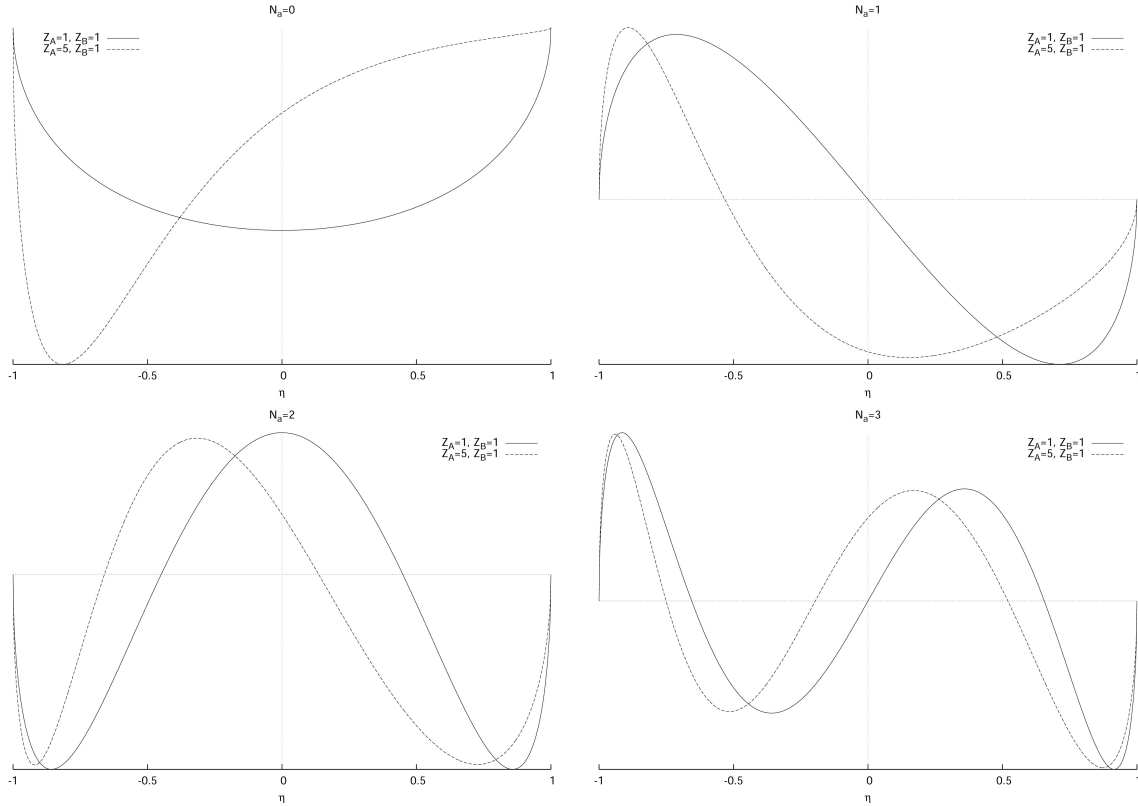
Obrázek 2.1: Plnou čarou vzestupně funkce $\mathcal{B}_{N_a}^0(E)$ pro $N_a = 0, 1, \dots, 4$, čárkovaně sestupně $\mathcal{A}_{N_r}^0(E)$ pro $N_r = 0, 1, \dots, 4$. Hodnoty parametrů $Z_A = Z_B = 1$, $R = 2$.



Obrázek 2.2: Stejně funkce jako obr.(2.1) pro $Z_A = 2$, $Z_B = 1$, $R = 4$.

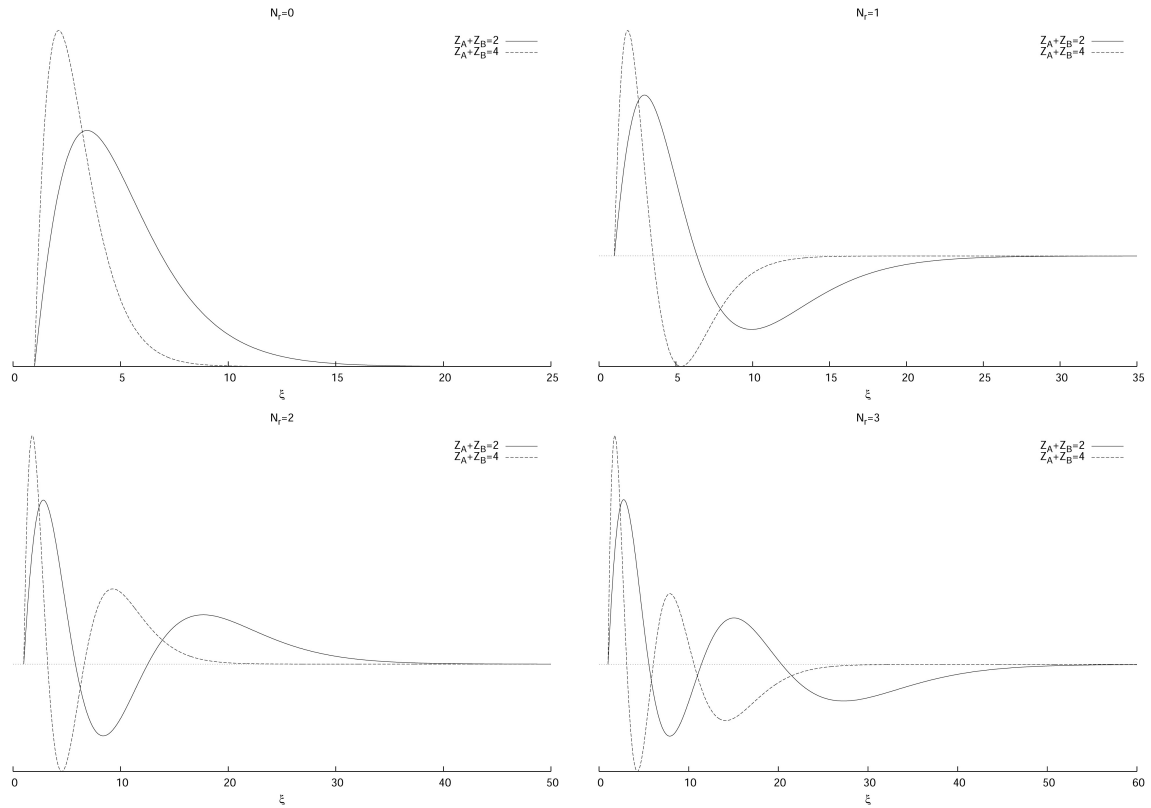
2.3 Obecně o výpočtu vlnové funkce

Se znalostí energií vázaných stavů není problém zpětně dopočítat vlnovou funkci. Pro danou energii nejprve určíme hodnotu odpovídajícího vlastního čísla $\mathcal{A}_{N_r}^m$ ($=\mathcal{B}_{N_a}^m$) a pak z rekurentních relací (1.11), (1.18) dopočítáme koeficienty g_k , c_k . Jedná se zde o lineární relace druhého řádu, mají tedy dvě nezávislá řešení. Námi hledané řešení je klesající, druhé řešení roste. Malá chyba v podobě numerického šumu se projeví jako příměs rostoucího řešení, a tudíž po pár krocích nekontrolovaně roste. Je tedy potřeba iterovat pozpátku, přičemž lze začít s jakoukoli okrajovou podmínkou pro dostatečně velké k_{max} , protože chyba takto prudce klesá. Díky tomu je metoda stabilnější dokonce než nalezení g_k , c_k z vlastních vektorů příslušných matic z (2.2).



Obrázek 2.3: Úhlové funkce $H_{N_a}^1(\eta)$ pro energie E_{0,N_a}^1 odpovídající $R = 2$ pro $0 \leq N_a \leq 3$.

V obr.(2.3) a obr.(2.4) jsou vykresleny úhlové a radiální funkce pro nejnižší hodnoty kvantových čísel N_a , N_r . Obrázky ilustrují základní vlastnosti úhlových vlnových funkcí, konkrétně hodnota N_a určuje počet uzlů. Podobně N_r určuje počet uzlů radiální funkce.



Obrázek 2.4: Radiální funkce $\Xi_{N_r}^2(\xi)$ pro energie $E_{N_r,0}^2$ odpovídající $R = 2$ pro $0 \leq N_r \leq 3$.

Kapitola 3

Aplikace

Zde aplikujeme napsané procedury na konkrétní příklady a budeme diskutovat výsledky z hlediska fyzikálních vlastností systémů.

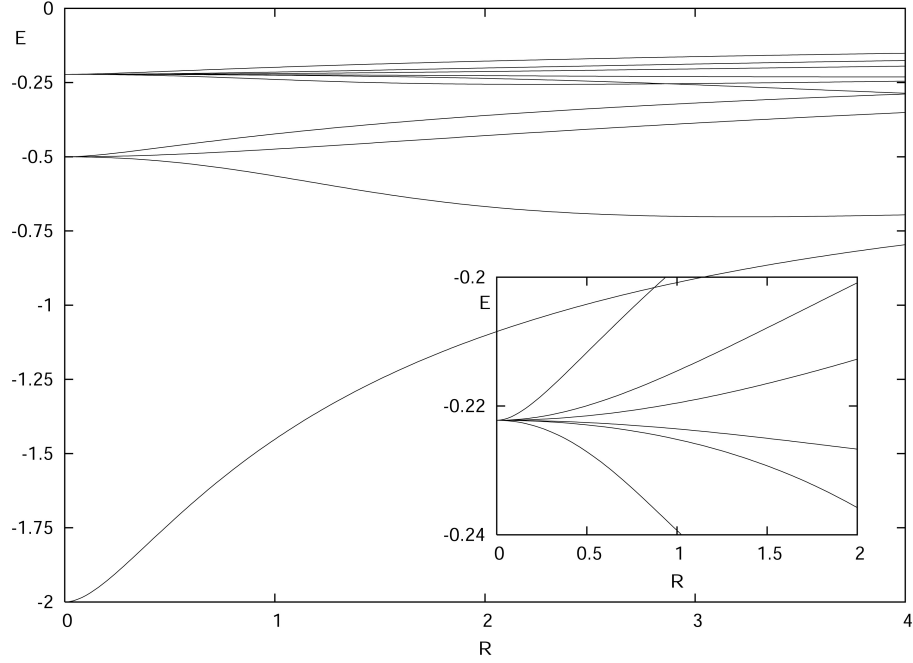
3.1 Iont molekulového vodíku H_2^+

Iontu molekulového vodíku odpovídá $Z_A = Z_B = 1$. Neuvažujeme zde spin elektronu, protože pro Hamiltonián bez relativistických korekcí a vnějšího magnetického pole se spinová a prostorová část separují, přičemž spinová část je triviální. Do obr.(3.1) je pro nejnižší stavy elektronu označené zde (N_r, N_a, m) vynesena závislost energie na vzdálenosti protonů R . V limitě $R \rightarrow 0$ dostáváme energie elektronu v poli jednoho Coulombického centra, pro které platí v atomových jednotkách $E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$, kde Z je celkový náboj, v tomto případě $Z = 2$, což odpovídá iontu He^+ , n zde představuje hlavní kvantové číslo. Při $R > 0$ jsou hladiny pochopitelně rozštěpené.

Pokud nás zajímá celková vazebná energie molekuly, je třeba uvažovat ještě repulzi mezi protony. Vazebnou energii W můžeme psát jako funkci R

$$W_{N_r, N_a}^m(R) = E_{N_r, N_a}^m(R) + \frac{Z_A Z_B}{R}. \quad (3.1)$$

V obr.(3.2) jsou závislosti $W_{N_r, N_a}^m(R)$. Je vidět, že stavy $(0, 1, 0)$ a $(1, 0, 0)$ nemají lokální minimum a můžeme je tedy označit jako nestabilní. Základní stav $(0, 0, 0)$ má lokální (i globální) minimum u hodnoty $R = 1.997$. Stav $(0, 0, 1)$ u hodnoty $R = 7.931$, je ale vázán velmi slabě, jak je vidět z Tabulky (3.1), energie $W_{0,0}^1$ je jen přibližně o jednu setinu menší než energie $-\frac{1}{8}$, ke které tento stav konverguje. Stavy $(0, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$ konvergují s rostoucím R

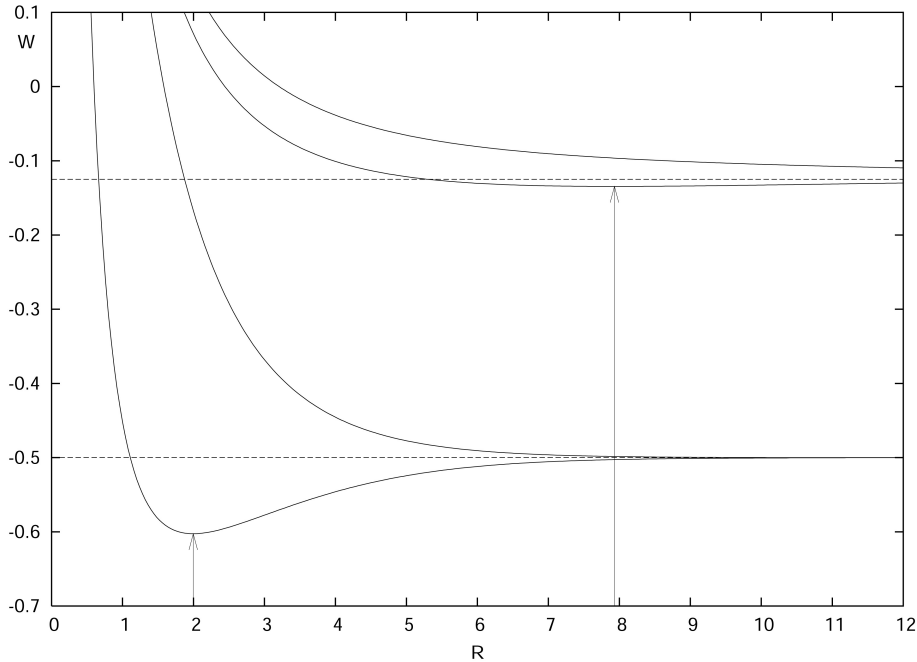


Obrázek 3.1: Funkce $E_{N_r, N_a}^m(R)$ vzestupně pro stavy $(0, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(1, 0, 0)$, hladina $E = -\frac{2}{9}$ se při $R > 0$ štěpí na šest hladin pro které $N_r + N_a + m = 2$.

k $-\frac{1}{2}$. To odpovídá situaci, kde je elektron fixován pouze na jeden proton, se kterým vytvoří atom vodíku v základním stavu. To že stavy typu $H(1s) + p$ jsou dva odpovídá tomu, že elektron si může vybrat, jestli bude sedět u protonu A nebo B . V $R = \infty$ mají stavy stejnou energii a můžeme vzít libovolnou jejich lineární kombinaci. Stavů $|A\rangle + |B\rangle$ odpovídá $(0, 0, 0)$ (žádný uzel úhlové funkce na spojnici nábojů A, B obr.(3.3)) a stavů $|A\rangle - |B\rangle$ odpovídá $(0, 1, 0)$ (1 uzel na úhlové funkci obr.(3.4)). Stavy $(0, 0, 1)$, $(1, 0, 0)$ konvergují k $-\frac{1}{8}$, což odpovídá obdobné situaci s tím, že elektron se bude nacházet v prvním excitovaném stavu.

(N_r, N_a, m)	R	W_{N_r, N_a}^m	E_{N_r, N_a}^m
$(0, 0, 0)$	1.997	-0.6026	-1.103
$(0, 0, 1)$	7.931	-0.1345	-0.2606

Tabulka 3.1: Energie stavů H_2^+ v minimech potenciálů $W_{N_r, N_a}^m(R)$.



Obrázek 3.2: Závislosti $W_{N_r, N_a}^m(R)$ vzestupně pro stavy $(0, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$ a $(1, 0, 0)$.

Frolov [6] počítá vazebnou energii a vzdálenost R pro základní stav H_2^+ užitím tzv. "multi-box" metody, která nepoužívá Born-Oppenheimerovu aproximaci. Srovnáním s těmito hodnotami ($W_{0,0}^0 = -0.597139063123$, $R = 2.0639138669$) zjišťujeme, že hodnota R , spočítaná za užití B.-O. aproximace, je asi o 3% nižší, a energie asi o 1% nižší, než je uvedeno v [6]. Tento rozdíl je do značné míry pochopitelný i v rámci B.-O. aproximace, pokud započteme vibrační energii nulových kmitů protonů. To je sice poměrně jednoduché, ale nad rámec této práce.

Dále jsou zobrazeny kvadráty vlnových funkcí $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro některé stavy H_2^+ v rovině $\phi = konst.$ odpovídající pravděpodobnostem výskytu elektronu. Vpravo vždy hustota namalovaná v rovině papíru, vlevo jako z -souřadnice.



Obrázek 3.3: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(0, 0, 0)$ elektronu v H_2^+ , $R=2$, $E_{0,0}^0 = -1.103$.



Obrázek 3.4: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(0, 1, 0)$ elektronu v H_2^+ , $R=2$, $E_{0,1}^0 = -0.6675$.



Obrázek 3.5: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(0, 0, 1)$ elektronu v H_2^+ , $R=2$, $E_{0,0}^1 = -0.4288$.



Obrázek 3.6: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(1, 0, 0)$ elektronu v H_2^+ , $R=4$, $E_{1,0}^0 = -0.2885$.



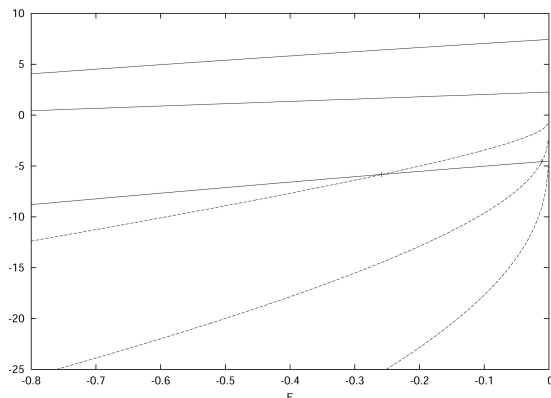
Obrázek 3.7: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(0, 1, 1)$ elektronu v H_2^+ , $R=2$, $E_{0,1}^1 = -0.2267$.



Obrázek 3.8: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(1, 2, 0)$ elektronu v H_2^+ , $R=2$, $E_{1,2}^0 = -0.1308$.

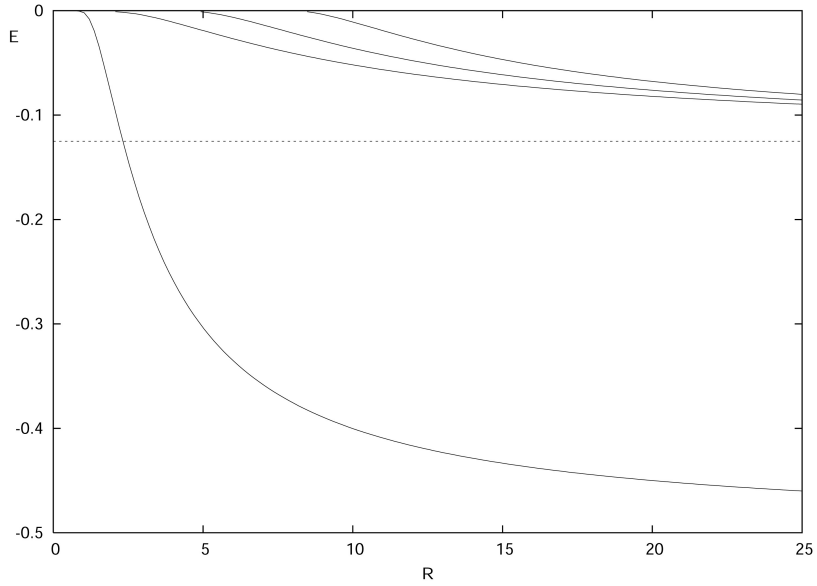
3.2 Elektron v poli protonia

Protonium je vázaný stav protonu a antiprotonu. K jeho tvorbě může dojít např. při srážce antiprotonu s atomem vodíku. Máme tedy elektron v poli dvou center $Z_A = -1, Z_B = 1$. Z obr.(3.9) je vidět, že při $R = 4$ existují jen stavy $(0, 0, 0)$ a $(1, 0, 0)$. Funkce $\mathcal{A}_0^1, \mathcal{B}_0^1$ se začínají protínat při $R \sim 5$, funkce

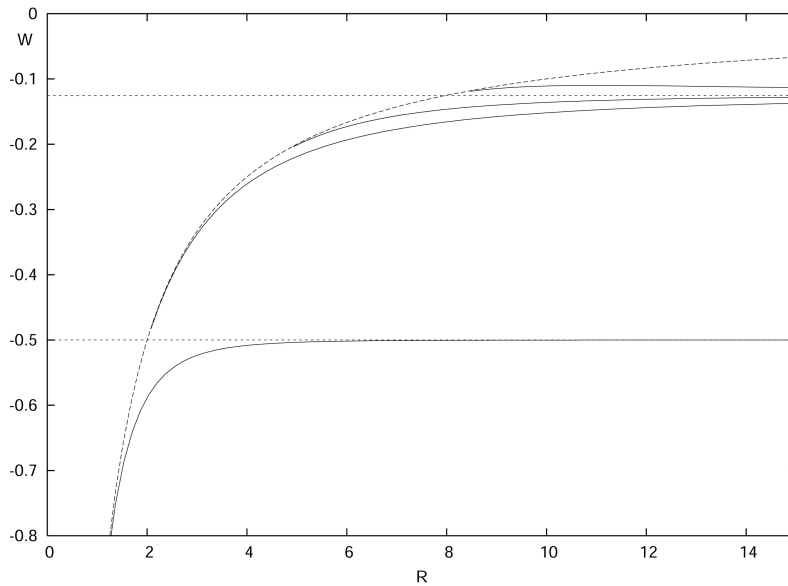


Obrázek 3.9: Plnou čarou vzestupně funkce $\mathcal{B}_{N_a}^0(E)$ pro $N_a = 0, 1, 2$, čárkovaně sestupně $\mathcal{A}_{N_r}^0(E)$ pro $N_r = 0, 1, 2$. Hodnoty parametrů $Z_A = -1, Z_B = 1, R = 4$.

$\mathcal{A}_0^0, \mathcal{B}_1^0$ až kolem $R \sim 9$, to odpovídá stavům $(0, 0, 1)$ a $(0, 1, 0)$. Závislosti $E_{N_r, N_a}^m(R)$ jsou vykresleny v obr.(3.10). Všechny závislosti začínají s nulovou energií, což odpovídá tomu, že při malém R elektron považuje protonium za jeden bod s nábojem nula. V obr.(3.11) jsou pro tytéž stavy spočítané závislosti $W_{N_r, N_a}^m(R)$ podle vztahu (3.1). Vazbová energie základního stavu konverguje s rostoucím R opět k atomu vodíku v základním stavu s energií $-\frac{1}{2}$. Stav $(1, 0, 0)$, $(0, 0, 1)$ a $(0, 1, 0)$ konvergují k atomu vodíku s elektronem v prvním excitovaném stavu s energií $-\frac{1}{8}$. Potenciály $W_{N_r, N_a}^m(R)$ zde nenabývají lokálních minim, a pro jisté kritické R_0 (Fermiho-Tellerův poloměr [4]) dokonce mizí. Tvorbě protonia lze v nejjednodušším modelu [2] porozumět následujícím klasickým modelem. Proton a antiproton se pohybují k sobě z $R = \infty$ v potenciálu $W_{0,0}^0(R)$. Pro $R > R_0$ je elektron vázán k protonu s vlnovou funkcí deformovanou přítomností antiprotonu viz. obr.(3.12). Při $R = R_0$ přestane být elektron vázán a odletí pryč. Zůstane tak protonium. Podobně lze rozumět tvorbě protonia při srážkách antiprotonu s excitovanými atomy vodíku obr.(3.13)-(3.15). Stabilní stavy $p\bar{p}e$ podle Poshusty [12] neexistují.



Obrázek 3.10: Funkce $E_{N_r, N_a}^m(R)$ vzestupně pro stavy $(0, 0, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(0, 1, 0)$.



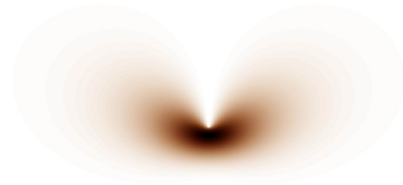
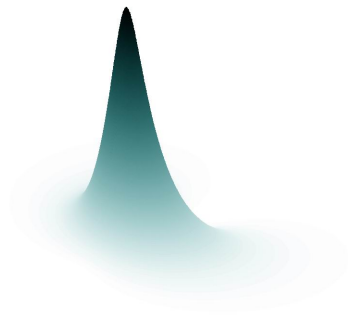
Obrázek 3.11: Potenciály $W_{N_r, N_a}^m(R)$ vzestupně pro stavy $(0, 0, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(0, 0, 1)$ a $(0, 1, 0)$. Čárkovaně je namalován vzájemný elektromagnetický potenciál protonu a antiprotonu $-\frac{1}{R}$.



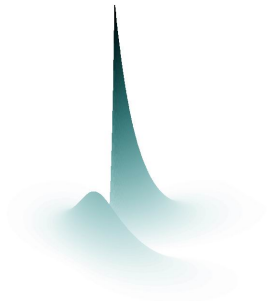
Obrázek 3.12: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(0,0,0)$ elektronu v poli protonia, $R = 1$, $E_{0,0}^0 = -4.83 \cdot 10^{-3}$.



Obrázek 3.13: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(1,0,0)$ elektronu v poli protonia, $R = 2.5$, $E_{1,0}^0 = -2.06 \cdot 10^{-3}$.



Obrázek 3.14: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(0,0,1)$ elektronu v poli protonia, $R = 5$, $E_{0,0}^1 = -1.27 \cdot 10^{-3}$.



Obrázek 3.15: $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ pro stav $(0,1,0)$ elektronu v poli protonia, $R = 9$, $E_{0,1}^0 = -3.57 \cdot 10^{-3}$.

3.3 Závěr

V úvodní kapitole jsme shrnuli pohyb elektronu v poli dvou Coulombických center. Napsali jsme numerické procedury v jazyce Fortran pro hledání energií a vlnových funkcí vázaných stavů elektronu, které jsme otestovali na molekule H_2^+ . Diskutovali jsme získané B.O.-potenciálové křivky, které mohou posloužit pro výpočet vibračních stavů H_2^+ . Provedli jsme výpočet potenciálových křivek v B.O.-aproximaci pro interakci antiprotonu s atomem vodíku a diskutovali jednoduchý mechanismus tvorby protonia při přiblížení pod Fermi-Tellerův poloměr.

Literatura

- [1] M.Abramowitz, I.A.Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, (1964).
- [2] J.S.Cohen, *Capture of negative exotic particles by atoms, ions and molecules*, Rep. Prog. Phys. **67**, 1769 (2004).
- [3] P.E.Falloon, *Theory and Computation of Spheroidal Harmonics with General Arguments*, (2001)
- [4] E.Fermi, E.Teller, *The Capture of Negative Mesotrons in Matter*, Phys. Rev. **72**, 399 (1947).
- [5] J.Formánek, *Úvod do kvantové teorie*, (2004).
- [6] A.M.Frolov, *Structures and properties of the ground states in H_2^+ -like adiabatic ions*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, L331 (2002).
- [7] R.G.Gordon, *Error Bounds in Equilibrium Statistical Mechanics*, J. Math. Phys. **9**, 655 (1968).
- [8] J.-P.Grivet, *The Hydrogen Molecular Ion Revisited*, J. Chem. Ed. **79**, 127 (2002).
- [9] D.B.Hodge, *Eigenvalues and Eigenfunctions of the Spheroidal Wave Equation*, J. Math. Phys. **11**, 2308 (1970).
- [10] G.Jaffé, *Zur Theorie des Wasserstoffmolekülions*, Z. Phys. **87**, 535 (1934).
- [11] J.W.Liu, *Analytical solutions to the generalized spheroidal wave equation and the Green's function of one-electron diatomic molecules*, J. Math. Phys. **33**, 4026 (1992).

- [12] R.D.Poshusta, *Critical masses for three Coulombic particles*, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **18**, 1887 (1985).
- [13] W.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, B.P.Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 90*, (1996)
- [14] *MathWorld*, <http://mathworld.wolfram.com>.