

BIỂU DIỄN ĐẠI SỐ CHO HAMILTONIAN CỦA ION H_2^+ TRONG GẦN ĐÚNG BOHN-OPPENHEIMER

ThS. Cao Hồ Thanh Xuân
Phòng Đào tạo

TÓM TẮT

Phương pháp toán tử là một phương pháp phi nhiễu loạn hiệu quả trong nghiên cứu các bài toán phân tử. Chúng tôi chỉ ra rằng việc sử dụng phương pháp toán tử trong bài toán ion H_2^+ trong gần đúng Bohn-Oppenheimer thu được kết quả với độ chính xác cao. Điều này cho phép mở rộng bài toán này trong các nghiên cứu phức tạp hơn.

Từ khóa: phương pháp toán tử, ion H_2^+ .

SUMMARY

Operator method is an efficient non-perturbation method is used to study many molecular problems. We show that the use of operator method in hydrogen molecule ion problem for solving approximation method gets accurate results. It allows us to expand this problem in more complicated studies.

Keywords: operator method, ion H_2^+ .

1. GIỚI THIỆU VẤN ĐỀ

Việc sử dụng phương pháp toán tử trong tính toán nguyên tử được tiến hành từ năm 2004 ở Việt Nam và đã đạt được một số kết quả quan trọng được cộng đồng vật lý thế giới thừa nhận [1-4]. Trong các bài toán khi sử dụng phương pháp toán tử để tìm nghiệm giải tích và nghiệm chính xác bằng số thì tham số tự do ω đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng rất nhiều đến mức độ chính xác của từng bài toán cụ thể [4]. Ngoài ra, phép biến đổi Laplace đã được sử dụng để giải quyết vấn đề khó khăn nảy sinh do thành phần tương tác Coulomb có các biến số nằm trong mẫu số và lời giải chính xác bằng số đạt được trong một số bài toán quan trọng của nhóm đã minh họa được mức độ đáng tin cậy của phương pháp [3]. Trong bài báo này chúng tôi mở rộng phương pháp toán tử trong gần đúng Bohn-Oppenheimer, đồng thời đưa ra các công thức cần thiết cho việc tính toán

các yếu tố ma trận bằng phương pháp thuần đại số [1].

2. BÀI TOÁN ION PHÂN TỬ H_2^+ TRONG GẦN ĐÚNG BOHN-OPPENHEIMER

Phương trình Schrödinger cho ion H_2^+ trong gần đúng Bohn-Oppenheimer có dạng:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Z_1 e^2}{r_a} - \frac{Z_2 e^2}{r_b} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R},$$

(1)

trong đó a và b kí hiệu cho hai hạt nhân, R là khoảng cách liên hạt nhân, đơn vị độ dài là bán kính Bohr hiệu dụng, đơn vị năng lượng theo hằng số Rydberg.

Ở dạng không thứ nguyên, thì Hamiltonian (1) có dạng:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{Z_1}{r_a} - \frac{Z_2}{r_b} + \frac{Z_1 Z_2}{R}, \quad (2)$$

Chọn hệ tọa độ sao cho gốc tọa độ là khối tâm của hệ hai hạt nhân, tọa độ của hai hạt nhân là $a(0,0,R_1)$ và $b(0,0,R_2)$, thì:

$$\begin{aligned} \vec{r}_e &= x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}, \quad \nabla_e^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ r_a &= r_1 = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - R_1)^2}, \quad r_b = r_2 = \sqrt{x^2 + y^2 + (z + R_2)^2} \\ R_1 + R_2 &= R, \quad Z_1 R_1 = Z_2 R_2 \Rightarrow R_1 = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} R, \quad R_2 = -\frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} R \end{aligned} \quad (3)$$

Sử dụng các toán tử sinh hủy:

$$\hat{a}_\gamma = \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left(\gamma + \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right), \quad \hat{a}_\gamma^+ = \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left(\gamma - \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right),$$

trong đó $\gamma = x, y, z$, ω là tham số thực dương tự do, và các toán tử:

$$\hat{A} = \hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2, \quad \hat{A} = \hat{A}_{12} + \hat{A}_3,$$

$$\hat{A}^+ = \hat{a}_1^{+2} + \hat{a}_2^{+2} + \hat{a}_3^{+2}, \quad \hat{A}^+ = \hat{A}_{12}^+ + \hat{A}_3^+, \quad (4)$$

$$\hat{N} = 2\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + 2\hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 2\hat{a}_3^+ \hat{a}_3 + 3, \quad \hat{N} = \hat{N}_{12} + \hat{N}_3,$$

Hamiltonian (2) được biểu diễn dưới dạng đại số như sau:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\omega}{4} (\hat{A}^+ + \hat{A} - \hat{N}) + \frac{Z_1 Z_2}{R} - \sum_{i=1,2} \frac{\sqrt{2\omega Z_i}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{t}} \exp\left[-\frac{\lambda_i t}{4(2t+1)}\right] \exp\left(-\frac{t}{2t+1} \hat{A}_i^+\right) \exp\left(-\frac{t}{2t+1} \hat{A}_i\right) \\ &\quad * \exp\left(\frac{\lambda_i t}{2t+1} \hat{a}_i^+\right) \exp(-\hat{N} \ln \sqrt{2t+1}) \exp\left(\frac{\lambda_i t}{2t+1} \hat{a}_i\right) \exp\left(-\frac{t}{2t+1} \hat{A}_i\right) \exp\left(-\frac{t}{2t+1} \hat{A}_i^+\right) \end{aligned} \quad (5)$$

trong đó: $\lambda_i = 2\sqrt{2\omega R_i}, i=1,2$.

3. BÀI TOÁN ION PHÂN TỬ H_2^+ TRONG GIỚI HẠN TIỆM CẬN

Trong giới hạn tiệm cận: $r_1 \rightarrow \infty, r_2 \rightarrow \infty$, ta sử dụng bộ hàm sóng sau:

$$\Psi_\infty(x, y, z) = e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2} \psi_\infty(x, y, z) \quad (6)$$

Để bảo đảm tính hermite của Hamiltonian (2), ta phải viết lại Hamiltonian này dưới dạng:

$$\tilde{H} = e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2} \left(-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} + \frac{Z_1 Z_2}{R} \right) \quad (7)$$

Khi đó, phương trình (1) trở thành:

$$\tilde{H} \Psi_\infty(x, y, z) = e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2} \left(-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} + \frac{Z_1 Z_2}{R} \right) e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2} \psi_\infty(x, y, z) \quad (8)$$

Sử dụng các toán tử (4), bộ hàm sóng (6) và phép biến đổi Laplace:

$$e^{-2\alpha_i r_i} \frac{1}{r_i} = \frac{2\alpha_i}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-\frac{1}{4t} e^{-4\alpha_i^2 r_i^2}}, \quad e^{-2\alpha_i r_i} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt \frac{1}{\sqrt{t^3}} e^{-\frac{1}{4t} e^{-4\alpha_i^2 r_i^2}} \quad (9)$$

Hamiltonian (7) được viết dưới dạng đại số như sau:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 + \tilde{H}_3 + \tilde{H}_4 \quad (10)$$

trong đó:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_1 &= -\frac{2\alpha_1^2 \alpha_2^2}{\omega \pi} \int_0^{+\infty} dt_1 \frac{1}{\sqrt{t_1}} e^{-\frac{1}{4t_1} e^{-\frac{2\alpha_1^2}{\omega} \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_1 \hat{a}_1 - \lambda_1 \hat{a}_1^+ + \frac{\lambda_1^2}{4} \right)}} \\ &\quad * \int_0^{+\infty} dt_2 \frac{1}{\sqrt{t_2}} e^{-\frac{1}{4t_2} e^{-\frac{2\alpha_2^2}{\omega} \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_2 \hat{a}_2 - \lambda_2 \hat{a}_2^+ + \frac{\lambda_2^2}{4} \right)}} \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \hat{a}_3 - \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \hat{a}_3^+ + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4} \right) \end{aligned}$$

$$\tilde{H}_2 = \frac{\alpha_1}{\pi} \int_0^{+\infty} dt_1 \frac{1}{\sqrt{t_1}} e^{-\frac{1}{4t_1}} e^{-\frac{2\alpha_1^2}{\omega} t_1 \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_2 \hat{a}_3 - \lambda_2 \hat{a}_3^+ + \frac{\lambda_2^2}{4} \right)}$$

$$* \int_0^{+\infty} dt_2 \frac{1}{\sqrt{t_2}} e^{-\frac{1}{4t_2}} e^{-\frac{2\alpha_2^2}{\omega} t_2 \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_2 \hat{a}_3 - \lambda_2 \hat{a}_3^+ + \frac{\lambda_2^2}{4} \right)} \left[\alpha_1 \left(\frac{1}{2} (\hat{A} - \hat{A}^+ - 3) - \frac{\lambda_1}{4} (\hat{a}_3 - \hat{a}_3^+) + 1 \right) - Z_1 \right]$$

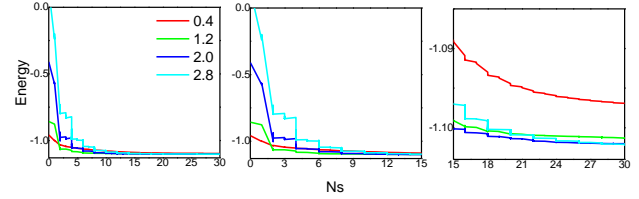
$$\tilde{H}_3 = \frac{\alpha_2}{\pi} \int_0^{+\infty} dt_1 \frac{1}{\sqrt{t_1}} e^{-\frac{1}{4t_1}} e^{-\frac{2\alpha_1^2}{\omega} t_1 \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_2 \hat{a}_3 - \lambda_2 \hat{a}_3^+ + \frac{\lambda_2^2}{4} \right)}$$

$$* \int_0^{+\infty} dt_2 \frac{1}{\sqrt{t_2}} e^{-\frac{1}{4t_2}} e^{-\frac{2\alpha_2^2}{\omega} t_2 \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_2 \hat{a}_3 - \lambda_2 \hat{a}_3^+ + \frac{\lambda_2^2}{4} \right)} \left[\alpha_2 \left(\frac{1}{2} (\hat{A} - \hat{A}^+ - 3) - \frac{\lambda_2}{4} (\hat{a}_3 - \hat{a}_3^+) + 1 \right) - Z_2 \right]$$

$$\tilde{H}_4 = \frac{1}{4\pi} \int_0^{+\infty} dt_1 \frac{1}{\sqrt{t_1}} e^{-\frac{1}{4t_1}} e^{-\frac{2\alpha_1^2}{\omega} t_1 \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_2 \hat{a}_3 - \lambda_2 \hat{a}_3^+ + \frac{\lambda_2^2}{4} \right)}$$

$$* \int_0^{+\infty} dt_2 \frac{1}{\sqrt{t_2}} e^{-\frac{1}{4t_2}} e^{-\frac{2\alpha_2^2}{\omega} t_2 \left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_2 \hat{a}_3 - \lambda_2 \hat{a}_3^+ + \frac{\lambda_2^2}{4} \right)} \left[-\frac{\omega}{4} (\hat{A}^+ + \hat{A} - \hat{N}) - \frac{\alpha_1^2}{2} - \frac{\alpha_2^2}{2} + \frac{Z_1 Z_2}{R} - E \right]$$

ω càng lớn thì tốc độ hội tụ của bài toán càng nhanh.



và các toán tử dạng mũ có thể dễ dàng đưa về dạng chuẩn như sau:

$$e^{-\left(\hat{A}^+ + \hat{A} + \hat{N} - \lambda_2 \hat{a}_3 - \lambda_2 \hat{a}_3^+ + \frac{\lambda_2^2}{4} \right)} = e^{-\frac{\lambda_2^2}{4(1+2\lambda_2)}} e^{-\frac{s}{1+2\lambda_2} \hat{A}^+} e^{-\frac{\lambda_2}{1+2\lambda_2} \hat{A}} e^{-\frac{1}{2} \ln(1+2\lambda_2) \hat{N}} e^{-\frac{\lambda_2}{1+2\lambda_2} \hat{a}_3} e^{-\frac{s}{1+2\lambda_2} \hat{a}_3^+}, s = t_i / 2\omega, i = 1, 2$$

4. MỘT SỐ KẾT QUẢ ĐẠT ĐƯỢC

Sử dụng bộ hàm cơ sở đối xứng trụ:

$$|k, j, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{k! j! (j+|m|)!}} (\hat{u}_1^+)^{j+\frac{1}{2}(|m|+m)} (\hat{u}_2^+)^{j+\frac{1}{2}(|m|-m)} (\hat{u}_3^+)^k |0\rangle \quad (11)$$

trong đó m là chỉ số xác định tương ứng với hình chiếu mô-men động lượng quỹ đạo xác định là mh , j và k là các chỉ số tự do và là các số nguyên không âm.

Và giải số chính xác bằng sơ đồ vòng lặp, sử dụng lập trình Fortran, chúng tôi thu được một số kết quả ban đầu như sau:

4.1. Sự phụ thuộc của tốc độ hội tụ của bài toán vào giá trị của tham số tự do:

Hình 1 thể hiện năng lượng của hệ ứng với trạng thái cơ bản ứng với các giá trị khác nhau của tham số tự do ω . Kết quả cho thấy giá trị của tham số tự do

Hình 1: Sự phụ thuộc của tốc độ hội tụ của bài toán vào giá trị của ω

4.2. Một số kết quả giải số:

Bảng 1: Năng lượng trạng thái cơ bản ($\omega = 3.0$)

Số vòng lặp	Năng lượng	REF [5]
30	-	-
40	1.102109360407	1.102634214495
50	-	-
60	1.102377865935	1.102634214495
70	-	-
80	1.102462856339	1.102634214495
90	-	-
	1.102514363103	1.102634214495
	-	-
	1.102535250406	1.102634214495
	-	-
	1.102554817426	1.102634214495
	-	-
	1.102568081645	1.102634214495

Bảng 2: Năng lượng trạng thái kích thích ($\omega = 1.5$)

Số vòng lặp	Năng lượng	REF [5]
40	- 0.667017728455	- 0.667534392202
50	- 0.667131242217	- 0.667534392202
60	- 0.667238892288	- 0.667534392202
70	- 0.667308997383	- 0.667534392202
80	- 0.667331211756	- 0.667534392202
90	- 0.667368812417	- 0.667534392202
100	- 0.667399926252	- 0.667534392202

Kết quả thu được của nhóm chính xác đến ba chữ số sau dấu phẩy khi so sánh với kết quả của một công trình khác vừa công bố gần đây [5].

5. KẾT LUẬN

Phương pháp toán tử được ứng dụng rất hiệu quả cho bài toán ion H_2^+ trong gần đúng Bohn-Oppenheimer và đạt được kết quả chính xác đến ba chữ số sau dấu phẩy. Đồng thời việc cải tiến các chương trình Fortran hiện có cũng có thể tăng độ chính xác của bài toán lên. Chúng tôi hy vọng có thể phát triển bài toán cho các trường hợp phức tạp hơn: ví dụ như trường hợp hàm sóng có dạng $\Psi_\infty(x, y, z) = e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2} r_1^{\beta_1} r_2^{\beta_2} \psi_\infty(x, y, z)$ hay trường hợp nguyên tử Heli. Điều này thực sự có ý nghĩa trong việc minh chứng tính hiệu quả của phương pháp toán tử trong nghiên cứu các bài toán nguyên tử và phân tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Le Van Hoang (2004), *Algebraic Method with the use of many-particle Coulomb Green Function for Atomic Calculations*, In the book ‘Etude on Theor. Phys.’, Ed. Feranchuk I. et al, World Scientific, Singapore, 231-249
- [2]. Le Van Hoang, Le Tran The Duy, Hoang Do Ngoc Tram, Ngo Dinh Nguyen Thach, [3]. Le Thi Ngoc Anh (2004), *Exact Solution of Two-dimentional Screened Donor State in A Magnetic Field*, eprint arXiv:0410382.
- [4]. Hoang Do Ngoc Tram, Pham Dang Lan, Le Van Hoang (2013), *Physica B*, 423.
- [5]. Hoang Do Ngoc Tram, Hoang Van Hung, Le Van Hoang (2013), *J. Math. Phys.*, 54.
- [6]. Atsushi Ishikawa, Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji (2012), *Accurate solutions of the Schrödinger and Dirac equations of H_2^+ , HD^+ , and HT^+ : With and without Born–Oppenheimer approximation and under magnetic field*, *Chemical Physics* 401 62–72.
- **Người phản biện:** TS.Nguyễn Thành Sơn (Trường Đại học Kiến Trúc, TP.HCM)
- **Ngày duyệt đăng:** 27/10/2015