

Mechanika i chemia kwantowa z el. spektr. - część kw.-chem.

Zadania domowe - seria 2, 30.05.2016

Notatnik (nazwa.nb) z rozwiązaniami zadań proszę przesłać do prowadzącego ćwiczenia. W nazwie pliku proszę podać imię, nazwisko oraz nr indeksu (nie używać polskich znaków ani spacji). **Uwaga:** Zadanie 0 nie będzie zbierane ani punktowane, jednak gorąco rekomendujemy jego wykonanie.

1 Zadanie 0

Zadanie z wykładu, również: W. Kołos rozdział 9., wyd. 1978 i późniejsze.

Wyznacz wszystkie termy atomowe dla konfiguracji d^7 . Wskaż term podstawowy oraz jakie liczby kwantowe J są dopuszczalne dla danego termu.

2 Zadanie 1

Znajdź pierwszą poprawkę w rachunku zaburzeń do energii stanu podstawowego jednowymiarowego oscylatora harmonicznego z zaburzeniem wprowadzającym:

1. człony anharmoniczne do potencjału:

$$\hat{V} = \alpha x^3 + \beta x^4,$$

2. pierwszą poprawkę relatywistyczną (rzędu p^4) do potencjału. Aby znaleźć postać poprawki, rozwiń w rzędy (polecenie `Series[...]`) wyrażenie na relatywistyczną energię kinetyczną $\sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} - mc^2$. Wiedząc, że w jednostkach atomowych $c \approx 137$, oszacuj wartość liczbową tej poprawki.
3. potencjał gasnący $\frac{1}{2}(1 - e^{-\alpha x^2})$. Dla jakiego α wkład w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń będzie równoważył wkład potencjału harmonicznego do energii?

We wszystkich przypadkach zastosuj jednostki oscylatora $\hbar = m = \omega = 1$. **Podpowiedź:** Przy rozwinięciu w rzędy pamiętaj o założeniach: $c > 0, m > 0$. Przy obliczaniu poprawki od gasnącego potencjału pamiętaj o $\alpha > 0$.

3 Zadanie 2

Rozważmy ultrazimny gaz N fermionów o spinie połówkowym (np. atomy ${}^6\text{Li}$) w jednowymiarowej pułapce harmoniczej. Hamiltonian tego układu w jednostkach oscylatora ($m = \omega = \hbar = 1$) przyjmuje postać:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N x_i^2 + g \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \delta(x_i - x_j), \quad (1)$$

gdzie stała g jest miarą siły oddziaływania – w rozważanym ultrazimnym reżimie gęstość układu i częstotliwość zderzeń są małe, wobec czego fermiony oddziałują ze sobą poprzez krótkozasięgowy potencjał kontaktowy. Za-uważmy, że $g \in (-\infty; \infty)$, przy czym $g < 0$ odpowiada wzajemnemu przyciąganiu, a $g > 0$ odpychaniu fermionów. W granicy $g \rightarrow -\infty$ uzyskuje się gaz Liebha-Linigera, tj. gaz $\frac{N}{2}$ bozonowych dimerów, natomiast sytuacja $g \rightarrow \infty$ odpowiada tzw. jednowymiarowemu gazowi Tonksa-Girardeau (TG) [1]. Obecnie możliwe jest uzyskanie takich układów eksperymentalnie z wykorzystaniem ultrazimnych atomów spulapkowanych w sieci optycznej [3], a także deterministycznie poprzez tworzenie układów kilkuatomowych w pułapkach harmoniczych [4].

Naszym zadaniem będzie obliczenie energii układu w zależności od siły oddziaływania $E(g)$ dla układu dwóch fermionów o przeciwnych spinach ($N = 2$) w jednowymiarowej pułapce harmoniczej z wykorzystaniem ograniczonej metody Hartree-Focka (RHF). Jako bazę jednocząstkowych funkcji falowych przyjmujemy funkcje falowe jednowymiarowego oscylatora harmonicznego:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x), \quad (2)$$

gdzie $H_n(x)$ jest wielomianem Hermite'a n -tego stopnia. Do naszych rozważań wystarczy skonstruować bazę złożoną z 6 funkcji oscylatora.

Polecenia:

1. Zadeklaruj funkcję bazy zależną od liczby kwantowej n i współrzędnej x postaci (2). Zadeklaruj wymiar bazy $n = 6$. **Wskazówka:** Skorzystaj z wielomianów Hermite'a dostępnych w pakiecie Mathematica (`HermiteH[n,x]`).
2. Zbuduj potrzebne macierze całek jednoelektronowych: nakrywania s_{ij} oraz jednoelektronowego hamiltonianu (h_{ij}):

$$\begin{aligned} s_{ij} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_i(x) \varphi_j(x), \\ h_{ij} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_i(x) \hat{h}(x) \varphi_j(x), \\ \hat{h}(x) &= -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Wskazówka: Będą to macierze diagonalne wymiaru $n \times n$. Wygodnie jest skorzystać z polecenia `Table[]` pamiętając, aby zakres elementów tablicy podać w przedziale od 0 do $n - 1$. Można też stworzyć je, przypominając sobie o ortonormalności funkcji własnych i znając wzór na energię oscylatora.

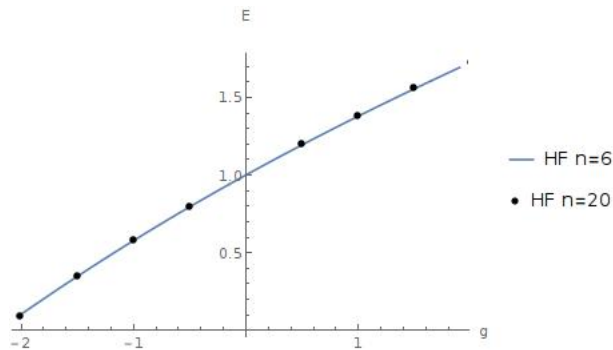
3. Zbuduj potrzebne macierze całek dwuelektronowych g :

$$g_{ijkl} = \iint_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 \varphi_i(x_1) \varphi_j(x_1) \delta(x_1 - x_2) \varphi_k(x_2) \varphi_l(x_2). \quad (4)$$

Wskazówka: Powyższe całki uzyskać można uzyskując całkując numerycznie (`NIntegrate`): należy przyjąć, że całka po jednej współrzędnej z funkcją $\delta(x_1 - x_2)$ została już wykonana, wobec czego wszystkie funkcje $\varphi_n(x)$ w (4) zależą wyłącznie od jednej zmiennej x . **Uwaga:** Mathematica będzie wyświetlać komunikat o trudności z całkowaniem numerycznym funkcji, dla których $i + j + k + l$ jest liczbą nieparzystą, obliczy jednak poprawną wartość 0. Można tego uniknąć, deklarując te elementy jako równe zero (np. korzystając z warunku `If[]` i funkcji `EvenQ[i + j + k + l]`).

4. Wykorzystując zaprogramowaną na ćwiczeniach procedurę obliczania energii Hartree-Focka, wyznacz krzywą zależności $E^{\text{RHF}}(g)$ dla $g \in [-2, 2]$ co 0.2.
 - Maksymalną ilość iteracji określ na 200 `maxit = 200`. Proóg zbieżności ustaw jako `thresh = 10-10`.
 - Współczynnik g jest stałą, która skaluje wszystkie całki dwucząstkowe g_{ijkl} .
 - Macierz obsadzeń **O**, potrzebna do konstrukcji macierzy gęstości, zawiera tylko jeden podwójnie obsadzony orbital.

- Energia odpychania jądrowego $V_{nn} = 0$. **Uwaga!** W związku z tym należy nieco zmodyfikować algorytm RHF względem podanego w Zad. 3. Krok obliczania wartości i wektorów własnych macierzy Focka (`ProblemWlasny[]`) należy wykonywać bezpośrednio po tworzeniu macierzy Focka (punkt 5. w Zad. 3). Zaraz po rozwiązaniu problemu własnego (a przed przypisaniem `enPrev = enRHF`) należy raz jeszcze obliczać macierz gęstości $\mathbf{D}$ (wzór (7) w Zad. 3).
- Wszystkie potrzebne punkty można obliczyć, umieszczając procedurę RHF w zewnętrznej pętli po wartościach g (`For[g = ...]`)
- Uzyskaną zależność $E^{\text{RHF}}(g)$ przedstaw na wykresie, korzystając z polecenia `ListLinePlot`. Uzyskana zależność powinna mieć postać jak na Rys.1
- Uzyskane wyniki porównaj z wynikami otrzymanymi w bazie dwudziestu funkcji bazy, korzystając z pliku `hf_n20.dat` zamieszczonego pod adresem http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/hf_n20.dat.
`Import["http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/hf_n20.dat", "Table"]`



Rys. 1: Zależność $E^{\text{RHF}}(g)$ uzyskana z wykorzystaniem 6 funkcji bazy $\varphi_n(x)$.

Dla zainteresowanych opisem problemu silnie oddziałującego gazu TG z wykorzystaniem metod chemii kwantowej polecamy lekturę Ref. [2].

References

- [1] M. Girardeau. Relationship between systems of impenetrable bosons and fermions in one dimension. *J. Math. Phys.*, 1(6):516–523, 1960.
- [2] T. Grining, M. Tomza, M. Lesiuk, M. Przybytek, M. Musiał, P. Massignan, M. Lewenstein, and R. Moszynski. Many interacting fermions in a one-dimensional harmonic trap: a quantum-chemical treatment. *N. J. Phys.*, 17(11):115001, 2015.
- [3] B. Paredes, A. Widera, Valentin Murg, O. Mandel, S. Fölling, I. Cirac, G. V. Shlyapnikov, T. W. Hänsch, and I. Bloch. Tonks–Girardeau gas of ultracold atoms in an optical lattice. *Nature*, 429(6989):277–281, 2004.
- [4] F. Serwane, G. Zürn, T. Lompe, T. B. Ottenstein, A. N. Wenz, and S. Jochim. Deterministic preparation of a tunable few-fermion system. *Science*, 332(6027):336–338, 2011.