

Chemia kwantowa z elementami spektroskopii

Praca domowa: Seria II

Wynikiem wykonania zadania 1 i 2 jest skrypt napisany w programie Mathematica. Proszę odesłać te skrypty do prowadzącego ćwiczenia (do 11.06 godz.23:59). Losowanie spomiędzy zadań 1 lub 2 odbędzie się na ostatnim wykładzie (08.06), ale wynik losowania ogłoszę po terminie deadline'u na odsyłanie elektronicznej części zadania domowego. Zadanie 3 proszę oddać prowadzącym ćwiczenia podczas zajęć nie później niż 12.06.

Zadanie 1. (7 pkt) Rozpatrzmy jednowymiarowe równanie Schrödingera z potencjałem $U(x; b, c)$ zadanym jako:

$$U(x; b, c) = V_L(x; b, c)\theta(-x) + V_R(x)\theta(x), \quad (1.1)$$

$$V_L(x; b, c) = x^2 + bx + c, \quad (1.2)$$

$$V_R(x) = x^n + nx - n, \quad (1.3)$$

gdzie V_L i V_R oznaczają potencjał odpowiednio lewo- i prawostronny, $\theta(x)$ oznacza funkcję Theta Heaviside'a (`HeavisideTheta[x]`), a parametry b, c muszą zostać dobrane tak, aby zapewnić w $x = 0$ ciągłość $U(x; b, c)$ i $dU(x; b, c)/dx$. **Uwaga:** jako stałą n w funkcji $V_R(x)$ proszę przyjąć przedostatnią cyfrę z numeru indeksu z wyjątkiem sytuacji, gdy jest to 0 lub 2 (wtedy proszę przyjąć wartość poprzedniej cyfry).

Celem zadania jest zastosowanie metody wariacyjnej

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (1.4)$$

do znalezienia najlepszego przybliżenia do funkcji własnych potencjału $U(x)$ [$U(x; b, c)$ dla wartości b, c znalezionych z warunków zszycia]. Przypominamy, że:

$$\langle \phi | \hat{H} \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x) \left(\hat{H} \phi(x) \right),$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x) \phi(x),$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + U(x).$$

Jako funkcję próbną należy przyjąć liniową kombinację funkcji własnych jednowymiarowego oscylatora harmonicznego:

$$\phi(x) = \sum_{i=0}^K c_i \varphi_i(x), \quad (1.5)$$

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2^k k! \sqrt{\pi}}} H_k(x - x_{\min}) e^{-\frac{(x-x_{\min})^2}{2}}, \quad (1.6)$$

gdzie $H_k(x - x_{\min})$ oznacza wielomian Hermite'a k -tego stopnia od zmiennej $x - x_{\min}$, zaś x_{\min} oznacza punkt scentrowania potencjału (założony potencjał $U(x)$ nie jest scentrowany wokół $x = 0$). Jako wymiar bazy należy przyjąć wartość $K = 20$.

Minimalizacja funkcjonału (1.4) z funkcją falową postaci (1.5) sprowadza się do rozwiązania problemu własnego macierzy \mathbf{H} :

$$\mathbf{H}c = Ec, \quad (1.7)$$

gdzie \mathbf{H} oznacza macierz hamiltonianu, której elementami są całki $[H_{ij}]_{i,j=0,\dots,K}$ z funkcjami bazy (1.6), natomiast $c = [c_i]_{i=0,\dots,K}$ oznacza wektor własny macierzy \mathbf{H} .

Polecenia:

- dobrać współczynniki b, c tak, aby zapewnić prawidłową postać potencjału (ciągłość potencjału oraz jego pierwszej pochodnej); wykreślić uzyskany potencjał $U(x)$,
- znaleźć minimum potencjału $U(x)$, czyli wyznaczyć x_{\min} ,
- zdefiniować funkcję bazy $\varphi[x_, k_]$ zgodnie z (1.6),
- zdefiniować macierz \mathbf{H} , obliczając odpowiednie całki (skorzystaj z procedur `Table` oraz `NIntegrate`),
- zdiagnozować macierz hamiltonianu \mathbf{H} (komenda `Eigensystem`); **Wskazówka:** Wygodnie jest automatycznie przesortować układ własny za pomocą polecenia: `{ee, ev} = Eigensystem[H] // Transpose // Sort // Transpose`. Lista `ee` będzie zawierała posortowane energie własne w kolejności rosnącej, zaś `ev` odpowiadające im wektory własne (czyli współczynniki c_i przybliżonego rozwinięcia dokładnej funkcji falowej w skończonej bazie),
- zdefiniować wektor `vec`, którego elementami są funkcje bazy postaci (1.6),
- zdefiniować rozwiązanie zagadnienia (1.5) jako iloczyn skalarny zoptymalizowanych współczynników c_i z wektorem funkcji bazy `vec`,
- na tym samym wykresie przedstawić potencjał $U(x)$ oraz kwadrat zoptymalizowanej funkcji falowej Ψ przesunięty na wykresie o odpowiadającą mu energię własną.

Zadanie 2. (7 pkt) W programie *Mathematica* rozwiąż numerycznie równanie Schrödingera (proszę przyjąć $\hbar = m = 1$), opisujące ruch cząstki w jednowymiarowym potencjale postaci:

a)

$$V(x) = \frac{x^2}{2} + 5e^{-nx^2}, \quad (2.1)$$

b)

$$U(x) = \frac{x^2}{2} + \frac{n}{x^2 + 1}, \quad (2.2)$$

gdzie jako stałą n przyjmij ostatnią cyfrę z numeru indeksu z wyjątkiem sytuacji, gdy jest to 0 (wtedy proszę przyjąć wartość poprzedniej cyfry). Osoby, dla których wartość n należy do przedziału (1, 5) wykonują podpunkt a), pozostałe osoby podpunkt b).

Obliczenia proszę wykonywać numerycznie przy pomocy komendy `NDSolve` na przedziale co najwyżej $x \in (-10, 10)$.

Polecenia:

- odszukaj energie trzech pierwszych stanów o symetrii g (*gerade*) oraz trzech pierwszych stanów o symetrii u (*ungerade*); symetrię szukanych stanów narzucają warunki początkowe: $\chi[0] = 1$ oraz $\chi'[0] = 0$ dla stanów g , $\chi[0] = 0$ oraz $\chi'[0] = 1$ dla stanów u ; znalezione energie podaj z dokładnością sześciu cyfr po przecinku,
- dla pierwszego stanu o symetrii g i pierwszego stanu o symetrii u podaj średnią wartość kwadratu operatora położenia $\langle x^2 \rangle$, pamiętając o znormalizowaniu funkcji.

Zadanie 3. (3 pkt)

Polecenia:

- Podaj termy oraz poziomy podstawowe wszystkich pierwiastków drugiego okresu (od Li do Ne).
- Narysuj diagram orbitali molekularnych dla cząsteczek N_2^+ i O_2^+ . Zapisz ich konfigurację molekularną. Określ, jaka jest multipletowość tych cząsteczek. Podaj rząd wiązania. Czy będzie on wyższy czy niższy niż dla N_2 oraz O_2 ? Wyjaśnij, czy długość wiązania w N_2^+ jest większa czy mniejsza niż długość wiązania w cząsteczce N_2 .
- Cząsteczka etenu $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ o symetrii D_{2h} ma w pewnym stanie wzbudzonym konfigurację:

$$(1a_g)^2 (1b_{1u})^2 (2a_g)^2 (2b_{1u})^2 (1b_{2u})^2 (3a_g)^2 (1b_{3g})^2 (1b_{3u})^1 (1b_{2g})^1$$

Jaki term odpowiada tej konfiguracji, gdy spiny elektronów na pojedynczo obsadzonych orbitalach skierowane są w przeciwne strony?

| D_{2h} | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ |
|----------|-----|----------|----------|----------|-----|--------------|--------------|--------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| B_{1g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B_{3g} | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| B_{1u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| B_{3u} | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |