

Domácí úkol 12. 5. 2021

Van der Waalovy interakce mezi dvěma atomy v rovině xy

Pozn.: K úkolu je Google Colab notebook na

Odkaz na Colab

Pokud to půjde, použijte jej v druhé (dobrovolné) části úkolu. Případně je možné provést diagonalizaci v jiném programu.

Úvod

Vyřešit Schrödingerovu rovnici pro systémy s mnoha interagujícími částicemi je v kvantové mechanice obtížné a většinou nemožné, pokud chceme vyřešit rovnici přesně. Problém spočívá v tom, že všechny částice interagují se všemi ostatními a není tak možné problém separovat na jednotlivé dimenze. Pro 10 elektronů v molekule vody bychom museli řešit 30 dimenzionální rovnici pro elektrony. Numerické řešení není také zrovna jednoduché, neboť funkci $\Psi(r_1, \dots, r_{10})$ musíme nějak reprezentovat. Pokud bychom uvažovali v každé dimenzi 10 bázevých funkcí, museli bychom vyřešit soustavu s 10^{30} koeficienty. Z tohoto důvodu Schrödingerovu rovnici pro reálné systémy řešíme přibližně.

Jedna z hlavních metod spočívá v aproximaci vlnové funkce, o které prohlásíme, že je faktorizovatelná v jednotlivých dimenzích, tedy

$$\Psi(r_1, \dots, r_n) \approx \phi_1(r_1) \dots \phi_n(r_n).$$

Této formě vlnové funkce se říká Hartreeho součin (Hartree product), jednotlivým $\phi_i(r_i)$ většinou říkáme jednoelektronové orbitaly. Takováto forma vlnové funkce převede Schrödingerovu rovnici na sadu jednoelektronových rovnic, jednu pro každý orbital ϕ_i . Jejich vyřešením získáme jednotlivé orbitaly. Problém této vlnové funkce je ten, že nerespektuje anti-symetrii. To je možné napravit použitím složitější vlnové funkce, která sestává z $n!$ Hartreeho součinů s permutovanými souřadnicemi. Například pro dva elektrony máme

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)).$$

Tato forma je podobná determinantu matice a opravdu je možné vlnovou funkci zapsat pomocí determinantu, kterému říkáme Slaterův. Této aproximaci říkáme Hartree-Fockova a opět vede na jednoelektronovou rovnici (nyní pouze jednu pro všechny orbitaly). Z ní získáme sadu vlastních funkcí (orbitalů) a energií a celkovou vlnovou funkci potom vytvoříme z orbitalů s nejnižšími energiemi.

V Hartree-Fockově aproximaci částice interagují jen s průměrnou hustotou ostatních elektronů, jen pro elektrony se stejným spinem je navíc vlnová funkce rovna nule pokud jsou jejich souřadnice identické. T.j., je respektován Pauliho vylučovací princip. Interakce s průměrnou hustotou ostatních elektronů je důsledek faktorizace vlnové funkce. Abychom se přiblížili přesnému řešení, je možné vlnovou funkci kombinovat z různých Slaterových determinantů ψ_i , obsahujících i orbitaly s vyššími energiemi. Vlnová funkce Ψ je tedy pak

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i.$$

Koeficienty c_i pro jednotlivé příspěvky můžeme vypočítat pomocí diagonalizace maticové reprezentace Hamiltoniánu v bázi Slaterových determinantů (metoda konfigurační interakce [Configuration interaction]), pomocí poruchové teorie (v tomto kontext zvané

Møllerova-Plessetova), či pomocí variační optimalizace parameterů. Tímto postupem zahrneme interakci elektronů na okamžitou polohu ostatních elektronů, tzv. elektronovou korelaci. Z tohoto důvodu se rozdíl mezi energií v Hartreeho-Fockově aproximaci a energii se započtenou korelací říká korelační energie.

Drudeho atomy (Drudeho kvantové oscilátory)

V domácím úkolu se podíváme opět na systém Drudeho atomů, kladných bodových nábojů, představujících atomová jádra, okolo kterých se pohybuje částice s opačným nábojem, představující elektron. Uvažujeme, interakci mezi elektronem a jádrem v rámci jednoho Drudeho atomu nepopíšeme Coulombovým zákonem, ale použijeme harmonický potenciál. Vlnové funkce elektronu v izolovaném Drudeho atomu jsou stejné jako v harmonickém oscilátoru, pokud uvažujeme tři dimenze, je vlnová funkce součin tří základních stavů oscilátoru podél os x , y a z : $|\Psi\rangle = |0_x 0_y 0_z\rangle$.

Uvažujme nyní dva Drudeho atomy bez interakce. Hamiltonián je tvaru

$$H = H_1 \otimes 1 + 1 \otimes H_2,$$

kde oba Hamiltoniány jsou pro 3D oscilátory ($H_1 = H_x \otimes 1 \otimes 1 + 1 \otimes H_y \otimes 1 + 1 \otimes 1 \otimes H_z$) Hamiltonián je opět možné separovat do jednotlivých dimenzí a vlnová funkce základního stavu elektronů je tvaru $|\Psi^H\rangle = |0_{x1} 0_{y1} 0_{z1} 0_{x2} 0_{y2} 0_{z2}\rangle$. Vlnová funkce má tedy tvar Hartreeho součinu, v prvních třech oscilátorech je částice na prvním atomu, v druhé trojici částice na druhém atomu. Jelikož budeme uvažovat vzdálené Drudeho atomy, dovolíme si antisymetrii vlnové funkce ignorovat. Nicméně její efekt je pro vzdálené atomy nulový.

Uvažujme nyní Hamiltonián se vzájemnou elektrostatickou interakcí danou potenciálem

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{|R|^3} - 3 \frac{(\vec{r}_1 \cdot \vec{R})(\vec{r}_2 \cdot \vec{R})}{|R|^5} \right), \quad (1)$$

kde \vec{R} je vektor spojující obě jádra. Pokud je $\vec{R} = (R, 0, 0)$, bude mít interakce tvar

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} (-2x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2). \quad (2)$$

▷ Vzorec pro $\vec{R} = (R, 0, 0)$ odvoďte.

Nyní máme interakci a vlnovou funkci v Hartreeho aproximaci. Ta by neměla popisovat korelaci, tedy její střední hodnota pro $|\Psi^H\rangle$ by měla být nulová.

▷ Ověřte. Nejlépe argumentem převádějícím operátory souřadnice na kreační a anihilační operátory.

Pozn.: To, že zapnutí interakce neovlivní základní stav je možné nahlédnout z argumentace pomocí klasické elektrostatiky. Z velké vzdálenosti je Drudeho atom nábojově neutrální objekt.

Pozn.: Na přednášce byla zmíněna poruchová teorie. Interakci můžeme považovat za poruchu. V poruchové teorii je korekce k energii stavu v prvním řádu poruchy dána maticovým elementem poruchy, tedy její střední hodnotou pro daný stav. Vidíme, že v prvním řádu je korekce nulová (i pro jiné stavy než ten základní).

Na cvičení jsme problém vyřešili pro dva 1D oscilátory.

▷◁ *Colab:* Vyřešte pro dva 2D oscilátory.

▷◁ *Colab:* Vyřešte pro dva 3D oscilátory, pokud je to možné.

Otočené Drudeho atomy

Nyní použijeme obecný vzorec (1) a budeme uvažovat jinou polohu druhého atomu: $\vec{R} = (R \cos \phi, R \sin \phi, 0)$.

▷ Odvoďte tvar interakce z rovnice (1).

Identický vzorec je také možné odvodit použitím transformace souřadnic na případ, kdy $\vec{R} = (R, 0, 0)$, tedy rovnici (2). Z původního bodu $(R, 0, 0)$ se stal bod $(R \cos \phi, R \sin \phi, 0)$, tedy původní x se změnilo na $x' \cos \phi + y' \sin \phi$ v nových souřadnicích.

▷ Jak se transformuje y' ?

▷ Použijte transformaci souřadnic na vzorec (2). Výsledný vztah by měl být identický s tím odvozeným z rovnice (1).

Dobrovolná část v Colab/Mathematice

Pro více dimenzí se dostáváme do situace, kdy není možné matice diagonalizovat ručně. K diagonalizaci matice musíme využít počítače. Alternativou k diagonalizaci je poruchová teorie, která nám umožňuje (v tomto případě) jednoduše vypočítat nejdůležitější příspěvky.

Pro vyplňování v G. Colab je třeba notebook uložit do svého disku a změnit, poté mi ho poslat, případně poslat výsledky. Pro Mathematicu asi poslat výsledky, případně nějaké obrázky.

▷ Podle návodu vybudujte matici Hamiltoniánu a matici interakce pro dva oscilátory v xy rovině, jeden v počátku, druhý v $(R \cos \phi, R \sin \phi, 0)$.

Pro každý oscilátor uvažujeme jen základní a první excitovaný stav. Pro dva dvourozměrné oscilátory dostaneme 16 bázových funkcí: $|0000\rangle, |0001\rangle, \dots, |1111\rangle$, kde čísla postupně označují kvantové číslo oscilátoru v x_1, x_2, y_1 a y_2 . Celkový Hamiltonián máme tedy reprezentovaný jako 16×16 matici se kterou si Colab moc neporadil, ale to nevadí. Pokud nás zajímají korekce k základnímu stavu, je možné zmenšit matici na velikost 8×8 tím, že vyhodíme bázové funkce, které porucha (a její mocniny) nekapluje se základním stavem.

▷ Které to jsou? (Uvažujme nějaký nenulový maticový element interakce, o kolik se liší součet kvantových čísel oscilátorů v bra a v ketu?)

Matici 8×8 Colab taky nedal bez dosazení za proměnné. Tedy stačí udělat následující

▷ Za symboly dosaďte vhodné hodnoty ($\hbar = 1, m = 1, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1, \omega = 1, R = 5.0$) a proveďte diagonalizaci pro různé hodnoty ϕ . Ověřte, že vlastní hodnoty jsou stejné.

Tedy, podle očekávání se vlastní čísla nemění pro různé orientace os souřadnic.

▷ Pro $\phi = 0$, a asi i $\phi = \pi/2$ je možné diagonalizaci provést bez dosazení za R . Proveďte a výsledný vzorec pro nejnižší vlastní hodnotu upravte na něco rozumného.