

# Excercise I, Computational Physics

Dipartimento di Fisica, Università di Trento

March 12, 2020

## 1 QUANTIZZAZIONE SEMICLASSICA DEI LIVELLI VIBRAZIONALI

Una molecola biatomica può essere descritta da un potenziale che si esercita fra gli atomi, e che è funzione della loro distanza. Fra le forme più comuni in circolazione vi è certamente il potenziale di Lennard-Jones:

$$v(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Questo potenziale ha un andamento divergente positivo (potenziale hard-core, ed ha una buca con un minimo  $\varepsilon$  per  $r = 2^{1/6}\sigma$

L'esercizio consiste nel trovare nell'ambito dell'approssimazione semiclassica di Sommerfeld i livelli energetici (vibrazionali) di una data molecola. Tale approssimazione consiste nell'assumere che la funzione d'onda si possa esprimere come

$$\psi(r) \sim c[p(r)] \exp \left( \frac{iS(E)}{\hbar} \right) \quad (2)$$

dove l'azione  $S(E)$  è data da:

$$S(E) = \int_{x_{in}}^{x_{out}} dr p(r) \quad (3)$$

dove  $x_{in}$  e  $x_{out}$  sono i punti di inversione classici del sistema, ovvero quelli tali per cui  $v(x_{in}) = v(x_{out}) = E$ . La relazione fra momento e posizione è scritta utilizzando la relazione fra vettore d'onda e momento  $\hbar k = p$  e la definizione classica dell'energia:

$$E = \frac{\hbar k^2}{2m} + v(r) \rightarrow k(r) = \sqrt{2m(E - V(r))} \quad (4)$$

Il metodo di Sommerfeld prescrive che le orbite siano quantizzate in maniera tale da poter avere una periodicità esatta. Questo corrisponde a imporre che le energie  $E_n$  ammissibili siano solo quelle che danno:

$$S(E_n) = 2\pi \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

Questa condizione equivale a:

$$\int_{r_{in}}^{r_{out}} dr \sqrt{|2m(E - V(r))|} - \pi(n + \frac{1}{2})\hbar = 0 \quad (6)$$

1. Considerando l'oscillatore armonico unidimensionale di Hamiltoniana:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (7)$$

verificare che Eq.(6) restituisce lo spettro corretto (attenzione alla definizione delle costanti e alle unità di misura).

2. Riscrivere Eq.(6) in unità adimensionali, ovvero utilizzando  $x=r/\sigma$  e  $\tilde{E} = E/\varepsilon$  per potenziale di Lennard-Jones.
3. Definendo il parametro

$$\gamma = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon \sigma^2 \right)^{1/2} \quad (8)$$

risolvere numericamente l'Eq(6) utilizzando il metodo della secante per i valori di  $\gamma = 21.7$  ( $H_2$ ),  $\gamma = 24.8$  ( $HO$ ) e  $\gamma = 150$  ( $O_2$ ). Determinare il numero massimo di livelli calcolabile. Suggerimento: per valutare l'integrale usare la regola di Simpson cubica. Per trovare i punti di inversione utilizzare il metodo di Newton-Raphson.

## 2 Hints.

### 2.1 Approssimazione Semiclassica

Libri consultabili: Per l'approssimazione Semi-Classica: Sakurai Meccanica quantistica Potenziale di Lennard-Jones: Ad esempio Solid State Physics Bassani Parravicini.

Nell'approssimazione semiclassica, anche detta WKB (da Wentzel, Kramers e Brillouin) o del ray-tracing (anche se le condizioni dell'approssimazione sono leggermente differenti), la funzione d'onda quantistica si riscrive

$$\psi(r) = \sqrt{\rho(r)} \exp(iS(r)/\hbar) \quad (9)$$

dove  $\rho$  è la densità di probabilità e  $S(r, t)$  è una fase. In generale questa riscrittura è sempre possibile farla, tuttavia, se si assumiamo la seguente approssimazione:

$$\hbar |\nabla^2 S| \ll |\nabla S|^2 \quad (10)$$

si può dimostrare che si arriva all'equazione della meccanica analitica Hamilton-Jacobi (HJ) per la fase  $S$

$$\frac{1}{2m} |\nabla S(x, t)|^2 + v(x) + \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

Ulteriormente, se si ha a che fare con funzioni d'onda stazionarie (il nostro caso):  $S(x, t) = W(x) - Et$ .

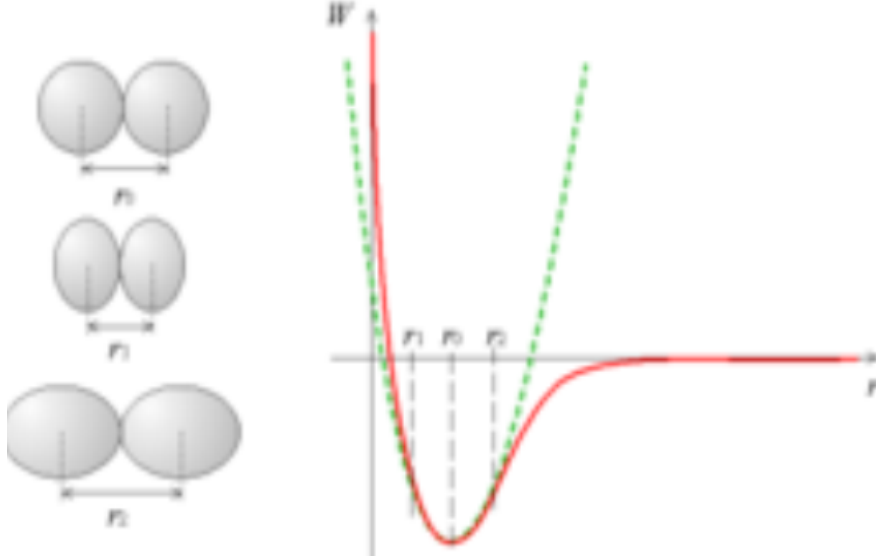


Figure 1: . Lennard-Jones

Si incomincia a delineare l'analogia con la fisica classica: l'approssimazione (10) diviene:

$$\lambda/(2\pi) \ll 2 \frac{|E - V(x)|}{(dV(x)/dx)} \quad (12)$$

Ovverosia, il potenziale dev'essere costante su molte lunghezze d'onda. Per questo motivo, si afferma che l'approssimazione semiclassica ha un range di applicabilità nelle lunghezze corte od ad alte frequenze.

Associando  $p \equiv \hbar \nabla S$ , l' HJ eq.(11 ) diviene un'equazione di Schödinger.

## 2.2 Lennard-Jones (LJ)

È un potenziale detto semiempirico, che imita il potenziale nucleare tra due atomi (nel caso dell'esercizio, una molecola biatomica). Ancora oggi, viene utilizzato nella farmaceutica e quando si lavora con decine di migliaia di atomi. I parametri *varepsilon* e  $\sigma$  sono di solito estrapolati da conti ab initio. Il termine  $(1/r)^6$  è il potenziale di dipolo-dipolo indotti (di fatti, a grande distanza gli atomi "si vedono" neutri a livello elettrostatico). A livello della distanza di equilibrio, è possibile sviluppare il potenziale in serie di Taylor. la derivata prima ovviamente è zero e quindi si arriva la secondo ordine

$$V(r) \sim 1/2 \frac{d^2V(0)}{dr^2} r^2 \quad (13)$$

che introduce la matrice dinamica (o costante dinamica nel nostro caso).

$$\omega^2 = \frac{1}{2m^2} \frac{d^2V(0)}{dr^2} \quad (14)$$

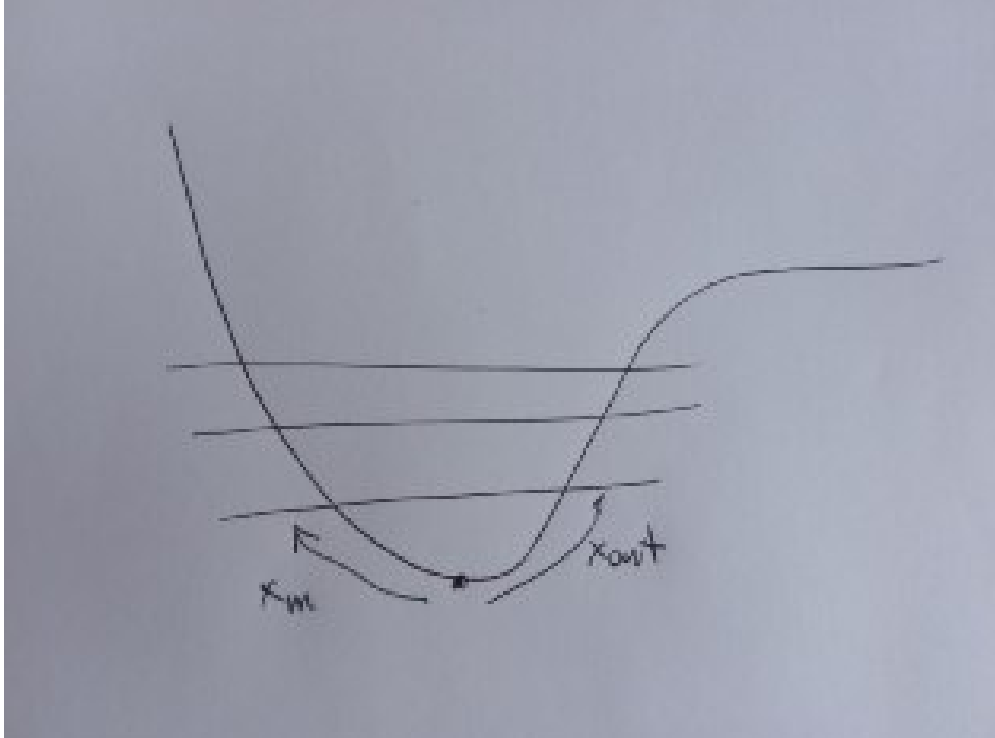


Figure 2: . lennard-jones

## 2.3 Programma

L'algoritmo si sviluppa su un main che fa un ciclo for per N livelli della quantizzazione (Fig.3). Dal punto di minimo del LJ con un incremento (che deve essere piccolo abbastanza) si cercano l'energie quantizzate tramite una funzione (o subroutine) SEARCH (Fig.4). E' in SEARCH che si utilizza il metodo Newton-Raphson per la funzione  $F(E) = S(E) - 2\pi(n + \frac{1}{2}) = 0$  dall'eq.5. Rimane, tuttavia, da calcolare l'azione  $S$ . Questo è esplicito dalla funzione ACTION (Fig.5). ACTION, inizialmente calcola i punti d'inversione  $x_{in}$  e  $x_{out}$ . Successivamente, tramite, ad esempio, una Simpson's rule, ACTION calcola l'integrale dell'eq. 6.

Alcuni suggerimenti: lavorare sempre con numeri e non con valori che hanno dimensioni fisiche. Nel caso specifico è meglio definire l'energia a partire dal minimo del LJ.

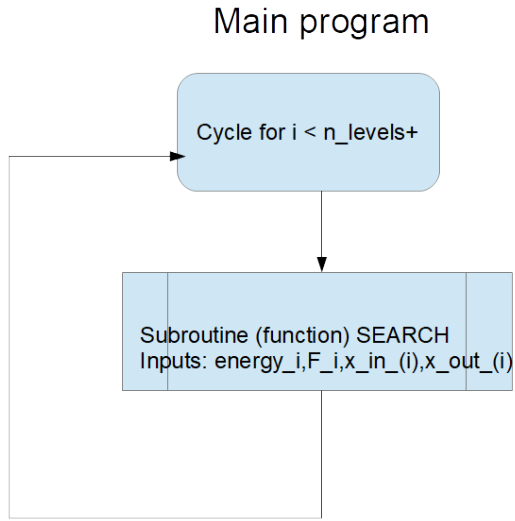


Figure 3: . main

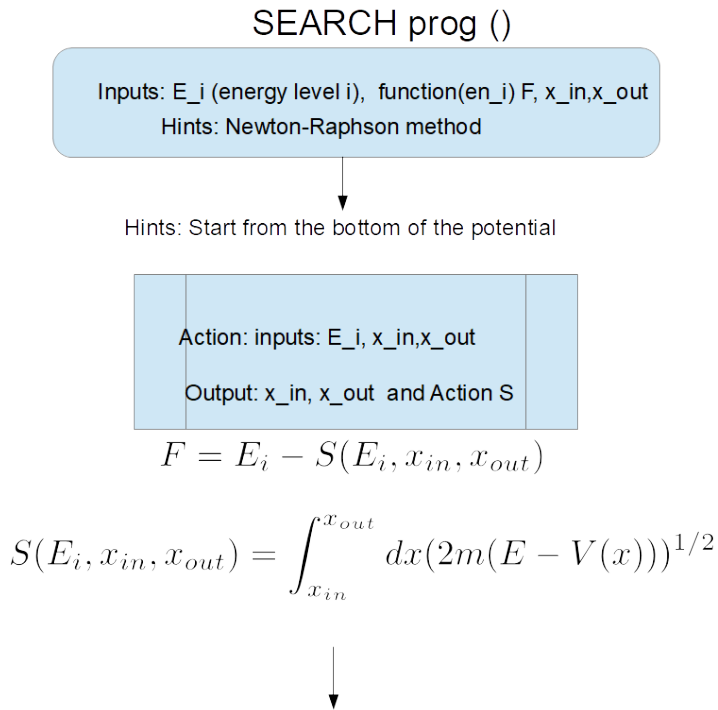


Figure 4: . SEARCH

## Action

$$S(E_i, x_{in}, x_{out}) = \int_{x_{in}}^{x_{out}} dx (2m(E - V(x)))^{1/2}$$

Inputs: x\_in, x\_out, E\_i

Output: x\_in, x\_out, S

Hint's: Calculate: x\_in with

E\_i=V(x\_in) and E\_i=V(x\_out)

Simpson's rule for the Action S

Figure 5: . ACTION