

# Analiza kvantnih dimera QL algoritmom

---

Čopac, Roko

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:547725>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-02**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno – matematički fakultet

# **ANALIZA KVANTNIH DIMERA QL ALGORITMOM**

Završni rad

Roko Čopac

Split, srpanj 2019.

Najveće zahvale idu mentoru doc.dr.sc. Petru Stipanoviću na podršci, strpljenju, pristupačnosti, brojnim diskusijama i savjetima prilikom izrade ovoga završnog rada. Također, zahvaljujem se obitelji i prijateljima na razumijevanju i podršci tijekom dosadašnjeg studiranja.

## Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno – matematički fakultet  
Odjel za fiziku  
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Završni rad

### Analiza kvantnih dimera QL algoritmom

Roko Čopac

Sveučilišni preddiplomski studij Fizika

#### Sažetak:

Cilj ovog završnog rada je analiza osnovnog stanja kvantnih dimera. Upoznajemo se s pojmom dimera, kao klastera koji se sastoji od dvije jedinice, prirodom međučestične interakcije između jedinice klastera te energijom vezanja. U konačnici je vremenski neovisna Schrödingerova jednačina riješena numeričkim putem, korištenjem QL algoritma, za sustave različitih masa i potencijala interakcije. Korištenjem van der Waalsove duljine skalirane su energije i širine sustava kako bismo pokazali njihov univerzalni odnos.

**Ključne riječi:** dimeri, kvantni klasteri, energija osnovnog stanja, QL algoritam

**Rad sadrži:** 21 stranica, 6 slika, 8 tablica, 14 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom

**Mentor:** doc. dr. sc. Petar Stipanović

**Ocjenjivači:** doc. dr. sc. Petar Stipanović  
dr. sc. Ivana Weber  
Krešimir Dželalija, mag. phys.

**Rad prihvaćen:** 18. srpnja. 2019.

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

<b>Basic documentation card</b>
---------------------------------

University of Split  
Faculty of Science  
Department of Physics  
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Bachelor thesis

**Quantum dimer analysis using QL algorithm**

Roko Čopac

University undergraduate study programme Physics

**Abstract:**

The goal of this thesis is to analyze ground state of quantum dimers. We get familiar with a term dimer, as a cluster consisting of two individual atoms or molecules, nature of interaction between those atoms or molecules in a cluster, and binding energy. Time-independent Schrödinger's equation was solved, using numerical approach with QL algorithm, for systems of different masses and interaction potentials. Binding energies and mean square radii were scaled, using van der Waals length, to show universal size-energy relationship.

**Keywords:** dimers, quantum clusters, ground state energy, QL algorithm

**Thesis consists of:** 21 pages, 6 figures, 8 tables, 14 references. Original language: Croatian

**Supervisor:** Assist. Prof. Dr. Petar Stipanović

**Reviewers:** Assist. Prof. Dr. Petar Stipanović  
Dr. Ivana Weber  
Krešimir Dželalija, Msc. Phys.

**Thesis accepted:** July 18, 2019.

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b> .....	<b>1</b>
1.1	Općenito o klasterima .....	1
1.2	Nedavni eksperimenti .....	1
<b>2</b>	<b>Kvantni dimeri</b> .....	<b>4</b>
2.1	Dvočestični kvantni sustav .....	4
2.2	Atom-atom interakcije .....	5
2.3	Diskretizacija i QL algoritam .....	7
<b>3</b>	<b>Karakteristike osnovnog stanja</b> .....	<b>10</b>
3.1	Energije.....	10
3.1.1	Utjecaj rubnih točaka na rješenja .....	10
3.1.2	Utjecaj gustoće diskretizacije prostora na rješenja.....	11
3.1.3	Tablica konačnih rezultata.....	12
3.2	Valne funkcije.....	14
3.3	Skaliranje energije i širine .....	15
<b>4</b>	<b>Zaključak</b> .....	<b>18</b>
<b>5</b>	<b>Literatura</b> .....	<b>19</b>
<b>A</b>	<b>Tipični primjer koda</b> .....	<b>20</b>

# 1 Uvod

Potaknuti nedavnim eksperimentalnim uspjesima u mjerenju karakteristika slabo vezanih dvočestičnih sustava, koji su opisani u nastavku uvoda, i pričom o univerzalnim odnosima energije i širine ekstremno slabo vezanih sustava koja je započela u nuklearnoj fizici [1][2] i proširila se u atomsku i molekularnu fiziku [3][4][5], u ovom završnom radu analizirat ćemo osnovno stanje modelskih atomskih dvočestičnih kvantnih sustava. Promotrit ćemo utjecaje različitih masa i jačina međudjelovanja na njihovu energiju osnovnog stanja i širinu mjerenu sa srednjom kvadratnom udaljenošću čestica. Promatrat ćemo i jače vezane sustave jer je nedavno pokazano da, uz zgodan izbor skaliranja, odnos energije i širine sustava od četiri istovrsne čestice postaje jedinstven [6], ne samo za slabo vezane sustave, nego i za proizvoljnu jačinu vezanja.

Stanje promatranih sustava opisano je vremenski neovisnom Schrödingerovom jednačbom koja je diskretizacijom prostora svedena na matrični oblik u 2. poglavlju gdje je opisana korištena numerička metoda za procjenu svojstvenih vektora i svojstvenih vrijednosti. Rezultati su dani u 3. poglavlju, dok su u 4. poglavlju sažeti osnovni zaključci. Tipični primjer koda, napisanog u programskom jeziku C, priložen je u dodatku završnog rada.

## 1.1 Općenito o klasterima

U fizici, klaster definiramo kao malu nakupinu agregata koji su prijelazna forma od atoma ili molekula ka *bulku*<sup>1</sup> materije [1][5][7]. Klasteri mogu biti homogeni ili heterogeni, odnosno sastavljeni od istih ili različitih jedinki, atoma ili molekula [8]. Nomenklatura klastera ista je kao za kemijske elemente i spojeve, određena je brojem jedinki u klasteru. Tako klaster formiran od dvije jedinke  $A_2$  ili  $AB$  nazivamo dimer, tri trimer, itd.

Između jedinki klastera djeluju identične veze kao i u *bulk* sustavima, odnosno kovalentna, ionska, metalna te najslabija od njih van der Waalsova veza. Upravo Londonove sile, kao najslabije van der Waalsove sile, opisuju međudjelovanje dva neutralna atoma. Londonove sile nastaju međusobnom polarizacijom jedinki koje se nađu u blizini, posljedica su trenutačnih i induciranih dipola prisutnih u svakom sustavu.

Klasteri kod kojih se pojavljuju kvantni efekti (tuneliranje, kvantizacija, suprafluidnost, itd.) nazivaju se kvantni klasteri. Osobito su takvi efekti izraženi kod malih slabo vezanih klastera, kao što su klasteri helija [5],[9].

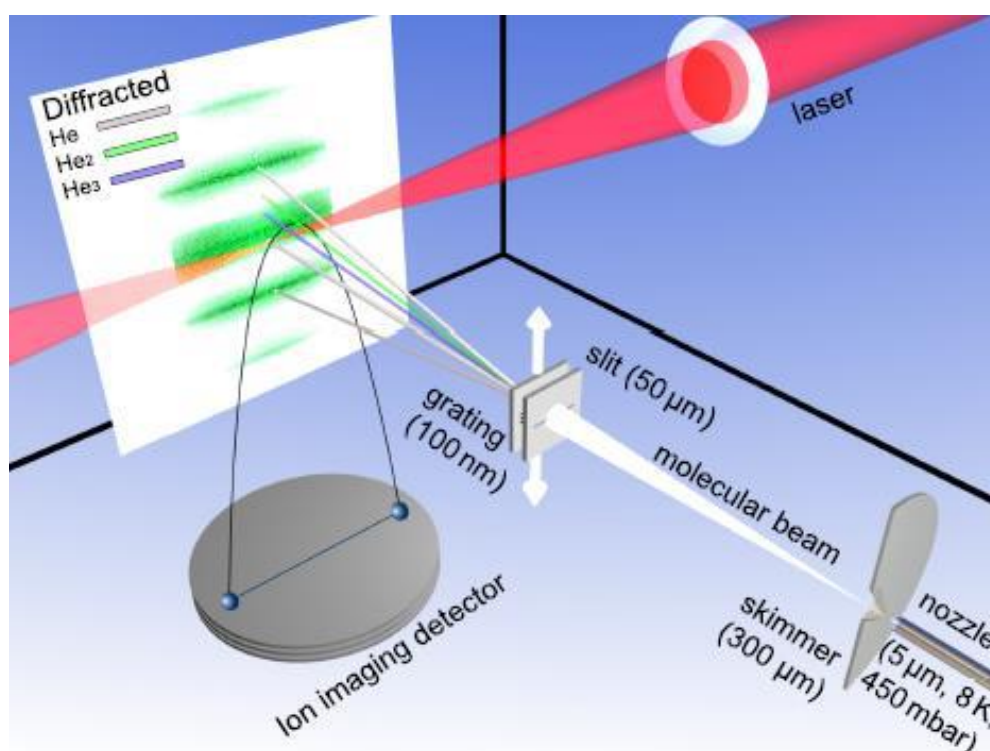
## 1.2 Nedavni eksperimenti

Danas se klasteri proučavaju teorijski [5] i eksperimentalno [9]. Teorijsko je znanje o klasterima nešto naprednije od eksperimenata. Postoje razni načini stvaranja, istraživanja i

---

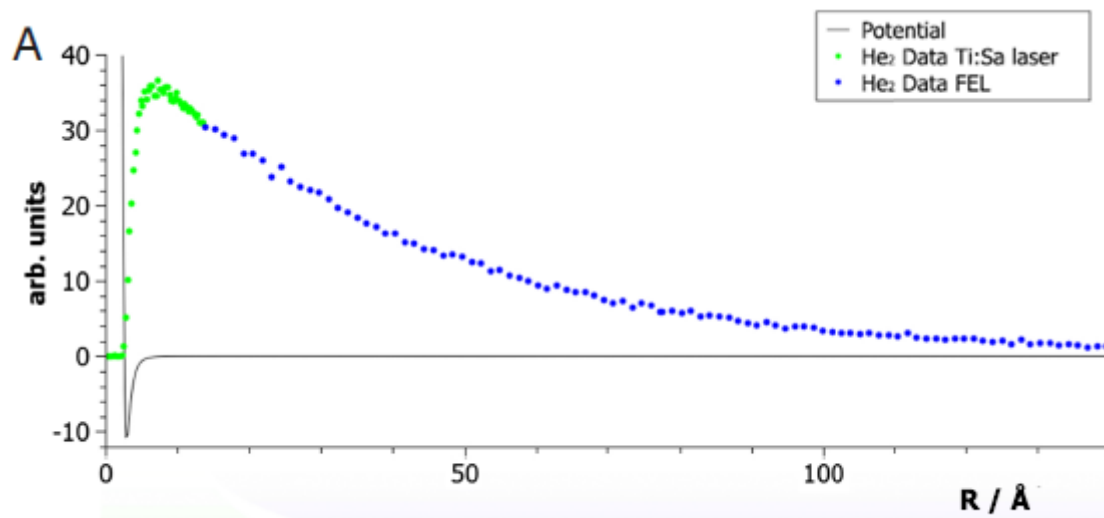
<sup>1</sup>*Bulk* svojstva (prema eng.) - svojstva velikog dijela volumena koja ne ovise o površini koja zatvara taj volumen.

detektiranja klastera [8]. Plemeniti plinovi su bili među prvim elementima za koje su se promatrali klasteri i njihova svojstva. Njihova relativno niska temperatura tališta i vrelišta, te inertnost zaokupljala je pažnju istraživača te su i dan danas glavni predmet istraživanja i vršenja raznih eksperimenata [1][8]. Nedavno je proveden eksperiment [9] čija je skica dana na slici 1. Nakon desetljetnih pokušaja napokon je izmjerena udaljenost između atoma helija unutar dimera helija. Eksperiment je proveden na slijedeći način: kroz raspršivač (eng. *nozzle* i *skimmer*) pušten je plin helija koji je bio ohlađen na 8 K i pod pritiskom od 450 hPa. U raspršenoj atomskoj zruci (eng. *molecular beam*) formirali su se različiti klasteri helija-4, He<sub>2</sub>, He<sub>3</sub>, He<sub>4</sub> itd. Zraka prolazi kroz difrakcijsku rešetku (eng. *grating*) koja na osnovu različitih masa klastera helija raspršuje različite klasterne pod različitim kutovima i tako omogućava da laserskom zrakom ioniziramo atome helija u odabranim klasterima, ovdje dimerima. Nakon ionizacije, slabo Londonovo privlačenje zamjenjuje jako Coulombovo odbijanje te se dimer helija raspada, kvantni sustav postaje klasični. Jakim homogenim električnim poljem usmjerili su ione raspadnutog dimera prema detektoru iona (eng. *ion imaging detector*). Mjerenjem detektiranih položaja i korištenjem modela klasičnog hitca, odredili su razmak atoma u trenutku ionizacije. Ponavljanjem mjerenja izbrojali su na kojim su udaljenostima bili atomi u dimeru <sup>4</sup>He<sub>2</sub> u trenutku ionizacije što statističkom obradom omogućava rekonstrukciju valne funkcije prikazane na slici 2, dok su analize iz 2018. god. pokazale i mogućnost direktnog mjerenja krivulje među-atomske potencijalne energije [10] (skraćeno - potencijala).



**Ilustracija 1:** Skica eksperimenta provedenog s dimerom helija, preuzeto iz članka [9].





*Ilustracija 2: Eksperimentalna procjena razdiobe He-He udaljenosti u dimeru  $^4\text{He}_2$ , preuzeto iz članka [9].*

## 2 Kvantni dimeri

### 2.1 Dvočestični kvantni sustav

U kvantnoj fizici, karakteristike sustava određuju se rješavajući Schrödingerovu valnu jednadžbu, koja za dvočestični sustav glasi [12]

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t), \quad (2.1)$$

gdje je  $\hbar$  reducirana Plankova konstanta<sup>2</sup>,  $m_1$  masa jedne, a  $m_2$  masa druge čestice dimera,  $\vec{r}_{1,2}$  položaji čestica,  $V$  potencijal interakcije između te dvije čestice, te  $\Psi$  valna funkcija. Primijetimo da je gornja jednadžba vremenski ovisna, no pošto potencijal  $V$  ne ovisi o vremenu, rješenje gornje jednadžbe je stacionarno [12] i može se zapisati kao

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-iEt/\hbar}$$

gdje je  $E$  ukupna energija dimera. Uvrštavajući ovaj izraz u (2.1) dobijemo vremenski neovisnu Schrödingerovu jednadžbu za dvočestični sustav

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.2)$$

Ako potencijal  $V$  ovisi o samo jednoj koordinati, to olakšava analizu problema. U ovom ćemo radu promatrati slučajeve kada potencijal ne ovisi o orijentaciji vektora položaja dviju čestica,  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(r)$ , već samo o njihovoj relativnoj udaljenosti

$$r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|.$$

Spomenuto nam omogućuje da odvojeno promotrimo gibanje ukupne mase  $M = m_1 + m_2$  koncentrirane u centru mase

$$\vec{R}_{\text{CM}} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

i gibanje fiktivne čestice reducirane mase

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

pod djelovanjem potencijala  $V(r)$ . Naime, uz uvedene pokrate u vremenski neovisnoj Schrödingerovoj jednadžbi [12]

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{\text{CM}}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right] \Psi_E(\vec{R}_{\text{CM}}, \vec{r}) = E\Psi_E(\vec{R}_{\text{CM}}, \vec{r})$$

možemo separirati varijable

---

<sup>2</sup> Reducirana Planckova konstanta iznosi  $\hbar = 1.054\,571\,817 \cdot 10^{-34}$  Js [11].

$$\Psi_E(\vec{R}_{\text{CM}}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}_{\text{CM}})\psi(\vec{r})$$

čime problem svodimo na odvojeno rješavanje dviju običnih diferencijalnih jednadžbi

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{R}_{\text{CM}}}^2\Phi(\vec{R}_{\text{CM}}) = E_{\text{CM}}\Phi(\vec{R}_{\text{CM}}) \quad (2.3)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E_r\psi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

uz uvjet  $E = E_{\text{CM}} + E_r$ . Jednadžba (2.3) prikazuje gibanje centra mase kao slobodne čestice, te je njeno rješenje

$$\Phi(\vec{R}_{\text{CM}}) = (2\pi)^{-3/2}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\text{CM}}}$$

gdje je  $\vec{k}$  valni vektor pridružen centru mase. Energija  $E_{\text{CM}}$  predstavlja kinetičku energiju gibanja centra mase vezanu za laboratorijski sustav, te ukoliko  $M$  miruje kao u dimerima u ovom radu, ukupna je energija sustava  $E = E_r$ . Problem tada svodimo na određivanje valne funkcije  $\psi(r)$  i energije  $E_r$ , pri čemu su mase i potencijal  $V(r)$  poznati. Rješenje valne jednadžbe nalazimo separacijom radijalnog dijela od kutnog, odnosno

$$\psi(\vec{r}) = R(r)\Theta(\vartheta, \varphi).$$

Rješenje kutnog dijela su sferni harmonici [12]  $\Theta(\vartheta, \varphi) = Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ , pri čemu je  $m$  magnetski kvantni broj, dok je  $l$  orbitalni kvantni broj. Radijalni dio ćemo dobiti rješavajući jednadžbu

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r) + V(r)R(r) = ER(r)$$

Zamjenom  $R(r) = z(r)/r$  slijedi [14]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}z(r) + \left(V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}\frac{1}{2\mu}\right)z(r) = Ez(r),$$

što se u slučaju analize osnovnog stanja ( $l = 0$ ) svodi na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}z(r) + V(r)z(r) = Ez(r) \quad (2.5)$$

## 2.2 Atom-atom interakcije

Međudjelovanje dvaju neutralnih atoma koji nemaju zajedničkih elektrona dolazi zbog fluktuiranja gustoće elektronskog oblaka, pri čemu atom poprima neiščezavajuće električne multipolne momente te u prvoj aproksimaciji susjedni električki neutralni atomi predstavlja interagirajuće inducirane dipole [8]. Kažemo de se među atomima javlja disperzijska ili Londonova sila koja je najslabija od nekovalentnih interakcija. Na velikim udaljenostima, Londonova je sila privlačna i njen se potencijal  $V(r)$  može razviti u red

$$V(r \gg) = - \left[ \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \right]$$

gdje su  $C_n$  konstante, a  $r$  udaljenost među atomima. Prvi član u razvoju, koji prikazuje dipol-dipol međudjelovanje, veoma je slab, ali opet puno jači od ostalih elemenata u razvoju. Stoga se potencijal nekad aproksimira prvim članom razvoja u red. Međutim, dugo-dosežni privlačni dio potencijala na bliskim udaljenostima postaje odbojan zbog Coulombovog odbijanja istovrsnih naboja, kako protona u susjednim jezgrama tako i samih elektrona. Dakle, kratko-dosežno međudjelovanje je odbojno i što se više smanjuje udaljenost među česticama, to je međudjelovanje više odbojno. Ova odbojna kratko-dosežna interakcija se često aproksimira s proporcionalnošću  $r^{-12}$ . Kombinacijom privlačnog i odbojnog međudjelovanja dolazimo do Lennard-Jones 6-12 potencijala [8]

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

gdje je  $\varepsilon$  dubina potencijalne jame,  $\sigma$  udaljenost nakon koje međučestični potencijal postaje negativan,  $r$  udaljenost među molekulama,  $r_m$  udaljenost na kojoj potencijal poprima minimum  $-\varepsilon$ . Lennard-Jones potencijal pokazao se dobar u modeliranju klastera plemenitih plinova, a u tablici 1 mogu se vidjeti tipične vrijednosti minimuma  $-\varepsilon$  za pojedine plemenite plinove. U radu ćemo energije mjeriti u K pa je radi usporedbe u zadnjem stupcu izvršena pretvorba meV u K,  $1 \text{ meV} = 11.60451812 \text{ K}$  [11]. Radi konzistencije, dobivene rezultate smo zaokružili na prvu decimalu.

**Tablica 1:** *Apsolutne vrijednosti minimuma Lennard- Jonesovog potencijala za dimere plemenitih plinova, preuzeti iz literature [8].*

interakcija	$\varepsilon / \text{meV}$	$\varepsilon / \text{K}$
He-He	0.9	10.4
Ne-Ne	4	46.4
Ar-Ar	12	139.3
Kr-Kr	17	197.3
Xe-Xe	24	278.5

S obzirom na to da nam je cilj ispitati univerzalnost odnosa energije osnovnog stanja i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti, nije nam toliko važna realističnost potencijala, koliko precizna procjena spomenutih karakteristika osnovnog stanja za odabrani potencijal. Stoga ćemo radi jednostavnosti koristiti modelske potencijale interakcije oblika (2.6) pri čemu ćemo parametre odabirati u skladu s podacima u tablici 1, apsolutne minimume  $\varepsilon / \text{K}$  u intervalu [3,50] te za nultočke uglavnom  $\sigma = 4 \text{ \AA}$  ili  $\sigma = 5 \text{ \AA}$  i rjeđe, radi testiranja utjecaja na karakteristike osnovnog stanja,  $\sigma \in [2.7, 20] \text{ \AA}$ . Nadalje, sukladno odabranim dubinama potencijala za mase ćemo radi jednostavnosti uzimati cjelobrojne višekratnike atomske masnene konstante  $u = 1.660\,539\,066\,60(50) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  [11], odnosno  $2u$ ,  $4u$  i  $8u$ .

### 2.3 Diskretizacija i QL algoritam

Zadatak je ovoga rada riješiti Schrödingerovu jednadžbu (2.5), dakle diferencijalnu jednadžbu drugog reda. Kod rješavanja kvantnih problema prvo što moramo uzeti u obzir je kvantiziranost energetske stanja. U ovome problemu mi ne znamo kolika je vrijednost svojstvene energije prije samog računanja, pa zapravo imamo dvije nepoznanice u Schrödingerovoj jednadžbi, a to su svojstvena energija i svojstvena valna funkcija.

Promatramo vezane sustave, čija je valna funkcija lokalizirana na konačnom dijelu prostora  $[r_{\min}, r_{\max}]$ , tj.  $R(r') \approx 0$  za  $r' \notin [r_{\min}, r_{\max}]$ . Schrödingerovu jednadžbu ne možemo analitički riješiti za odabrane probleme pa stoga odabiremo numerički pristup u kojem je prvi korak diskretizacija prostora. Dakle, interval  $[r_{\min}, r_{\max}]$  dijelimo na  $N$  ekvidistantnih točaka

$$r_j = r_{\min} + (j - 1)h, \quad h = \frac{r_{\max} - r_{\min}}{N - 1}$$

gdje je  $j = 1, \dots, N$ . Primijetimo  $r_{\min} = r_1$ ,  $r_{\max} = r_N$ . U diferencijalnoj jednadžbi (2.5), koju rješavamo, pojavljuje se druga derivacija koju u točki  $r_j$  možemo aproksimirati na način

$$\frac{d^2}{dr^2} z_j = \frac{1}{h^2} [z_{j-1} - 2z_j + z_{j+1}]$$

gdje je  $z_j = z(r_j)$  pa (2.5), uz zamjenu

$$C = \frac{\hbar^2}{2mk_B}$$

i diskretizaciju  $V_j = V(r_j)$ , postaje

$$-C \frac{1}{h^2} [z_{j-1} - 2z_j + z_{j+1}] + V_j z_j = E z_j.$$

Boltzmannova konstanta  $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$  J/K [11] uključena je u  $C$  radi usklađivanja jedinica, odnosno kako bi kinetički i potencijalni dio hamiltonijana bili u jedinicama K. Uvodimo zamjene

$$d_j = \frac{2C}{h^2} + V_j, \quad e_j = -\frac{C}{h^2}$$

kako bismo pojednostavnili zapis diskretizirane Schrödingerove jednadžbe

$$e_{j-1} z_{j-1} + d_j z_j + e_{j+1} z_{j+1} = E z_j \quad (2.7)$$

Prisjetimo se da radijalna valna funkcija iščezava za  $r \notin [r_{\min}, r_{\max}]$  pa uz rubne uvjete

$$z_0 = z_{N+1} = 0,$$

prva  $j = 1$  jednadžba sustava (2.7) gubi prvi član  $e_0 z_0$ , a zadnja ( $j = N$ ) treći član  $e_{N+1} z_{N+1}$ . Tada sustav jednadžbi (2.7) možemo zapisati matricno

$$\begin{pmatrix} d_1 & e_2 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ e_1 & d_2 & e_3 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e_2 & d_3 & e_4 & \dots & \dots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \ddots & d_{N-1} & e_N \\ 0 & \dots & \dots & 0 & e_{N-1} & d_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ \vdots \\ z_{N-1} \\ z_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ \vdots \\ z_{N-1} \\ z_N \end{pmatrix}$$

gdje  $d_j$  i  $e_j$  predstavljaju redom dijagonalne elemente i elemente ispod/iznad dijagonale. Dakle, matrica sustava je tridijagonalna te realna i simetrična što je očitije nakon uvrštavanja konstanti i rastava radi preglednosti

$$\frac{2}{\hbar^2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 1 & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & -1 & 1 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & V_2 & 0 & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & V_3 & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & V_N \end{pmatrix}$$

Sustav je oblika

$$(\mathbf{A} - E\mathbf{I})\mathbf{u} = 0.$$

Dakle, moramo riješiti problem svojstvenih vrijednosti i svojstvenih vektora, pri čemu ne znamo matricu  $\mathbf{u}$  i energiju  $E$ , dok je  $\mathbf{I}$  jedinična matrica. Pri rješavanju problema koristit ćemo funkciju *tqli* iz *Numerical Recipes* [13]. Funkcija *tqli* (eng. *Tridiagonal QL Implicit*),

```
void tqli(double *d, double *e, int n, double **z),
```

služi za dobivanje svojstvenih vrijednosti i svojstvenih vektora realne simetrične tridijagonalne matrice radeći dekompoziciju iste u obliku umnoška ortogonalne (Q) i donje trokutaste (L). Funkciji šaljemo parametre:

$\mathbf{d}[1, \dots, N]$  → polje u kojem su pohranjeni elementi glavne dijagonale tridijagonalne matrice,

$\mathbf{e}[1, \dots, N]$  → elementi sporednih dijagonala tridijagonalne matrice,

$n$  → broj točaka  $N$  u kojima tražimo rješenje,

$\mathbf{z}[1, \dots, N][1, \dots, N]$  → jedinična matrica.

Nakon izvršavanja funkcija, polje  $\mathbf{d}[1, \dots, N]$  sadrži svojstvene vrijednosti, a matrica  $\mathbf{z}[1, \dots, N][1, \dots, N]$  sadrži svojstvene vektore na način da  $k$ -tom elementu  $\mathbf{d}[1, \dots, N]$  odgovara  $k$ -ti stupcu matrice  $\mathbf{z}[1, \dots, N][1, \dots, N]$  koji predstavlja njegov svojstveni vektor. Dakle, svojstvene vrijednosti hamiltonijana, odnosno energije zapisane su u polju  $\mathbf{d}[1, \dots, N]$ . Dobivene svojstvene vrijednosti su kvantizirane energije dimera, a ona najniža predstavlja energiju osnovnog stanja,  $\min \mathbf{d} = \mathbf{d}[k] = E$  gdje je u pravilu  $k = N$ , dok njen svojstveni vektor predstavlja valnu funkciju osnovnog stanja,

$$R(r_i) = R_i = \frac{z_i}{r_i} = \frac{\mathbf{z}[i][k]}{r_i}.$$

Prije računanja srednjih kvadratnih udaljenosti dobivenu valnu funkciju potrebno je normirati

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{+\infty} R^2 r^4 dr = \int_0^{+\infty} z^2 r^2 dr, \quad \int_0^{+\infty} R^2 r^2 dr = \int_0^{+\infty} z^2 dr = 1.$$

Za numeričko računanje integrala radi jednostavnosti i obično velike gustoće točaka, koristimo pravokutno pravilo, primjerice

$$\int_0^{+\infty} z^2 dr = \sum_{i=1}^N z_i \cdot z_i \cdot h.$$

Postupak procjene karakteristika osnovnog stanja dimera možemo sažeti pseudokodom:

```
// 1. definiramo ulazne (poznate) parametre
    r_min, r_max, N, epsilon, sigma, m_1, m_2, hbar, k_B
// 2. definiramo potencijal interakcije - odabrali smo Lennard-Jones 6-12 model
    V(r) = 4*epsilon * [ (sigma/r)^12 - (sigma/r)^6 ]
// 3. definiramo prostorni korak, reduciranu masu i pokrate
    h = (r_max - r_min) / (N - 1)
    mu = m_1 * m_2 / (m_1 + m_2)
    C = hbar^2 / (2 * mu * k_B)
// 4. alociramo memoriju prema zahtjevima funkcije tqli iz Num. Rec. [13]
    e_i in e[1...N] // odmah ispod/iznad glavne dijagonale
    d_i in d[1...N] // na glavnoj dijagonali
    z_ij in z[1...N][1...N] // za jediničnu matricu i zapis svojstvenih vektora
// 5. definiramo elemente matrice sustava
    forall i = 1, 2, ..., N
        r_i = r_min + (i - 1) * h
        e_i = -C / h^2
        d_i = -2 * e_i + V_i
        forall j = 1, 2, ..., N
            z_ij = delta_ij // jedinična matrica koju zahtijeva tqli
// 6. računamo svojstvene vrijednosti/vektore koristeći funkciju iz Num. Rec. [13]
    tqli(d, e, N, z);
// rezultat: e je obrisan, d[k] je k-ta svojstvena vrijednost
//          kojoj je pridružen svojstveni vektor u k-tom stupcu od z
// 7. pronađemo energiju osnovnog stanja (najnižu) te zapamtimo njegov indeks(k)
    E = min d_i
    d_k = min d_i
// 8. izračunamo normu, normiramo i pohranimo valnu funkciju
    norma = (h * sum_{i=1}^N z_{ik}^2)^{-1/2}
    forall i = 1, 2, ..., N
        z_{ik} = z_{ik} * norma
    pohrana (r_i, z_{ik} / r_i)
// 9. Procjenimo srednju kvadratnu udaljenost
    <r^2> = h * sum_{i=1}^N z_{ik}^2 * r_i^2
```

### 3 Karakteristike osnovnog stanja

U ovome poglavlju prezentirat ćemo karakteristike osnovnog stanja dimera. Promatrat ćemo kako odabir rubnih uvjeta, dubine potencijalne jame, itd. utječu na konačna rješenja energija i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti.

#### 3.1 Energije

##### 3.1.1 Utjecaj rubnih točaka na rješenja

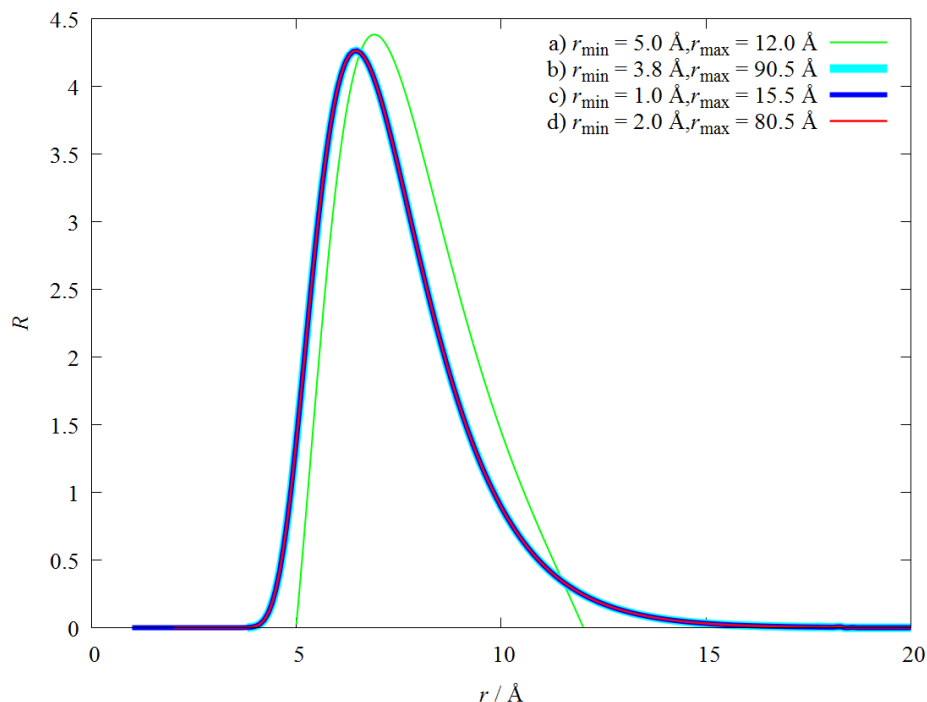
Pri numeričkom proračunu moramo osigurati da smo sve parametre odabrali u skladu sa zahtjevima metode. Naime, valna funkcija mora iščezavati van ruba  $r_{\min, \max}$ , a gustoća točaka mora biti dovoljno velika da je valna funkcija približno linearna između susjednih točaka  $r_{i, i+1}$ . Testiramo kako odabir rubnih točaka  $r_{\min, \max}$  utječe na karakteristike osnovnog stanja dimera  $m_1 = m_2 = 8u$ , odnosno na energiju vezanja i srednju vrijednost kvadrata udaljenosti.

U tablici 2 izdvajamo rezultate energije  $E$  i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti  $\langle r^2 \rangle$  s obzirom na odabir rubnih točaka  $r_{\min}$  i  $r_{\max}$  za konstantne vrijednosti ulaznih parametara  $\sigma = 5 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 10 \text{ K}$ ,  $m_1 = m_2 = 8u$  i broj točaka  $N$ . Primijetimo da rezultati u slučaju (a) značajno odstupaju od ostalih, dok su rezultati u ostalim slučajevima isti do na drugu decimalu, odnosno u (b) i (d) isti do na treću decimalu koja je reda veličine greške metode. Slučaj (c) zanemarivo je lošiji od (b) i (d) jer je obzirom na rep valne funkcije prikazan na slici 3 poželjno uzeti još dalju rubnu točku gdje valna funkcija utrne ispod  $10^{-10}$ , a ne samo da je vizualno približno jednaka nuli. U slučaju (a) obadvije rubne točke značajno su lošije te se na slici 3 primjećuje nefizikalno ponašanje, čak je i vizualno primjetno lomljenje valne funkcije na rubu, odnosno nepostojanje prvih derivacija na rubu. Ostali slučajevi su jednaki do na debljine prikazanih krivulja. Dakle, zanemarivi su utjecaji granica na rezultate metode dok god rubove biramo tako da valna funkcija glatko trne pri izlasku iz promatranog područja. Zbog bržeg trnjenja valne funkcije kada  $r \rightarrow 0$ ,  $r_{\min}$  može biti blizu okom vidljive lijeve nule; dok je, zbog sporijeg (eksponencijalnog) trnjenja repa kada  $r \rightarrow 0$ , poželjno da  $r_{\max}$  bude što dalje.

**Tablica 2:** Ovisnost energije  $E$  i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti  $\langle r^2 \rangle$  čestica dimera o odabiru rubnih točaka u slučajevima (a) – (d), za fiksne parametre navedene na vrhu tablice.

$\sigma = 5 \text{ \AA}$ , $\epsilon = 10 \text{ K}$ , $m_1 = m_2 = 8u$					
slučaj	$r_{\min} / \text{ \AA}$	$r_{\max} / \text{ \AA}$	$N$	$E / \text{ K}$	$\langle r^2 \rangle / \text{ \AA}^2$
(a)	5.0	12.0	1001	-2.423287	51.629005
(b)	3.8	90.5	1001	-3.590725	44.733349
(c)	1.0	15.5	1001	-3.588204	44.745262
(d)	2.0	80.5	1001	-3.590327	44.736408





*Ilustracija 3: Ovisnost valne funkcije dimera  $m_1 = m_2 = 8u$  za razne slučajevne rubnih uvjeta a)-d).*

### 3.1.2 Utjecaj gustoće diskretizacije prostora na rješenja

Nadalje, testiramo kako gustoća diskretizacije, odnosno broj točaka  $N$  utječe na procjenu karakteristika osnovnog stanja dimera masa  $m_1 = m_2 = 8u$  koje interagiraju Lennard-Jones potencijalom. U tablici 3 prikazano je kako  $E$  i  $\langle r^2 \rangle$  dimera  $8u - 8u$  ovise o gustoći diskretizacije prostora. Za svako rješenje pažljivo su odabrane rubne točke  $r_{\min}$  i  $r_{\max}$  kako bismo osigurali da su van tih točaka vrijednosti valne funkcije jednake nuli. Za ulazne parametre pri računanju  $E$  i  $\langle r^2 \rangle$ , izabrane su konstantne vrijednosti  $\sigma = 5 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 10 \text{ K}$ ,  $m_1 = m_2 = 8u$ .

*Tablica 3: Ovisnost energije i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti čestica mase  $m_1 = m_2 = 8u$  o gustoći diskretizacije prostora, odnosno broju točaka  $N$ .*

$\sigma = 5 \text{ \AA}$ , $\epsilon = 10 \text{ K}$ , $m_1 = m_2 = 8u$				
$r_{\min} / \text{ \AA}$	$r_{\max} / \text{ \AA}$	$N$	$E / \text{ K}$	$\langle r^2 \rangle / \text{ \AA}^2$
3.5	77.5	501	-3.5957	44.7025
1.0	36.5	501	-3.5898	44.7391
2.0	80.5	501	-3.5966	44.6965
3.5	77.5	1001	-3.5899	44.7385
1.0	36.5	1001	-3.5888	44.7457
2.0	80.5	1001	-3.5903	44.7364
3.5	77.5	2001	-3.5886	44.7483
1.0	36.5	2001	-3.5911	44.7391
2.0	80.5	2001	-3.5884	44.7473

### 3.1.3 Tablica konačnih rezultata

Konačni rezultati istraženih karakteristika osnovnog stanja (energije  $E$  i srednja kvadratna udaljenost čestica  $\langle r^2 \rangle$ ) za proučavane dimere prezentirani su u tablicama u nastavku i grafički prikazani u poglavlju 3.3. Za svaki dimer procijenjeni su optimalni parametri metode ( $r_{\min}, r_{\max}, N$ ) koji su navedeni u odgovarajućoj tablici. Dakle, osigurali smo se da postavke metode nemaju pristranost prema nekim rezultatima. Rezultati su, radi izbjegavanja numeričkih problema pri daljnjoj obradi, navedeni s više nesigurnih znamenaka, no točnost rješenja je do na treću decimalu zbog reda veličine greške korištene metode rješavanja. Prisjetimo se, derivacije aproksimiramo pretpostavljajući linearnu vezu između susjednih točaka, dok integraciju radimo koristeći pravokutno pravilo čija je globalna greška reda veličine kvadrata udaljenosti među točkama  $h^2$  [14].

Tablica 4 prikazuje kako energija osnovnog stanja i srednja vrijednost kvadrata udaljenosti dimera  $m_1 = m_2 = 4u$  ovisi o odabiru različitih vrijednosti  $\sigma$  iz intervala  $[2.7, 20]$  Å pri konstantnoj vrijednosti  $\epsilon = 10$  K. Primijetimo, povećavajući  $\sigma$  pri konstantnom minimumu potencijala, vezanje je sve jače, dok se sustav smanjuje do točke minimuma srednje kvadratne udaljenosti, negdje između  $4 \text{ Å} < \sigma < 5 \text{ Å}$ , te se nakon toga počne širiti.

**Tablica 4:** Ovisnost energije i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti čestica mase  $m_1 = m_2 = 4u$  za konstantni minimum  $-\epsilon$  i različite nultočke  $\sigma$  Lennard-Jonesovog potencijala.

$\epsilon = 10 \text{ K}, m_1 = m_2 = 4u$				
$\sigma / \text{Å}$	$r_{\min} / \text{Å}$	$r_{\max} / \text{Å}$	$E / \text{K}$	$\langle r^2 \rangle / \text{Å}^2$
2.7	1.0	220.0	-0.0159	721.639
2.8	1.0	200.0	-0.037	255.8
3	1.5	180.5	-0.13	105.2174
3.1	1.25	185.5	-1.957	83.3507
3.15	1.35	180.5	-2.3024	75.766
3.2	1.5	165.5	-2.6618	71.7134
3.3	1.6	160.5	-3.4439	64.31
4	2.5	160.5	-0.9947	50.928
5	3.5	100.5	-1.9687	57.3189
7	5.5	90.5	-3.5427	88.1381
10	7.5	80.5	-5.0869	157.3658
15	12.5	60.5	-6.5137	325.1516
20	17.5	40.5	-7.3039	556.5413

Tablica 5: prikazuje kako energija osnovnog stanja i srednja vrijednost kvadrata udaljenosti dimera  $m_1 = m_2 = 4u$  ovisi o odabiru različitih vrijednosti  $\epsilon$  iz intervala  $[11, 50]$  K pri konstantnoj vrijednosti  $\sigma = 4 \text{ Å}$ . Zaključujemo kako povećanjem apsolutnog minimuma potencijala vezanje postaje sve jače, dok se sustav smanjuje.

**Tablica 5:** Ovisnost energije i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti čestica mase  $m_1 = m_2 = 4u$  za konstantni  $\sigma$  i različite minimum  $-\epsilon$  Lennard-Jonesovog potencijala.

$\sigma = 4 \text{ \AA}, m_1 = m_2 = 4u$				
$\epsilon / K$	$r_{\min} / \text{ \AA}$	$r_{\max} / \text{ \AA}$	$E / K$	$\langle r^2 \rangle / \text{ \AA}^2$
11	2.8	120.5	-1.3044	46.5669
12	2.9	115.5	-1.6443	43.3789
13	3.1	108.5	-2.0061	40.995
15	3.12	102.5	-2.8031	37.5508
20	3.2	91.5	-5.0836	32.8741
25	3.25	87.5	-7.6749	30.4400
30	3.3	82.5	-10.4877	28.9269
50	3.4	73.5	-23.1521	26.0405

Tablica 6 prikazuje kako energija osnovnog stanja i srednja vrijednost kvadrata udaljenosti dimera  $m_1 = m_2 = 8u$  ovisi o odabiru različitih vrijednosti  $\epsilon$  iz intervala [11, 50] K pri konstantnoj vrijednosti  $\sigma = 4 \text{ \AA}$ . Povećanjem apsolutne vrijednosti minimuma potencijala, vezanje je sve jače, dok se sustav smanjuje.

**Tablica 6:** Ovisnost energije i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti čestica mase  $m_1 = m_2 = 8u$  za konstantni  $\sigma$  i različite minimum  $-\epsilon$  Lennard-Jonesovog potencijala.

$\sigma = 4 \text{ \AA}, m_1 = m_2 = 8u$				
$\epsilon / K$	$r_{\min} / \text{ \AA}$	$r_{\max} / \text{ \AA}$	$E / K$	$\langle r^2 \rangle / \text{ \AA}^2$
11	3.1	100.5	-3.0463	31.7302
12	3.2	95.5	-3.5697	30.8249
13	3.3	90.5	-4.1100	30.0867
15	3.4	82.5	-5.2349	28.9508
20	3.6	73.5	-8.1881	27.2941
25	3.63	64.5	-11.4397	26.2073
30	3.65	55.5	-14.8585	25.4756
50	3.75	40.5	-29.4355	24.0178

Tablica 7 prikazuje kako energija osnovnog stanja  $E$  i srednja vrijednost kvadrata udaljenosti čestica  $\langle r^2 \rangle$ , u dimeru kojeg tvore mase  $m_1 = 2u$  i  $m_2 = 8u$ , ovisi o odabiru različitih apsolutnih vrijednosti minimuma potencijala  $\epsilon$  iz intervala [13, 50] K pri konstantnoj vrijednosti nultočke  $\sigma = 4 \text{ \AA}$ . Za razliku od prethodnih sustava, gdje su u tablicama 4, 5 i 6 prezentirani homogeni dimeri (sastavljeni od čestica istih masa), ovdje promatramo dimere u kojima je masa jedne čestice četiri puta veće mase od druge. Primjetno je kvalitativno isto ponašanje, snižavanjem minimuma potencijala (povećavajući  $\epsilon$ ), vezanje je sve jače dok se sustav smanjuje.

**Tablica 7:** Ovisnost energije  $E$  i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti  $\langle r^2 \rangle$  čestica mase  $m_1 = 2u$  i  $m_2 = 8u$  za konstantnu nultočku  $\sigma$  i različite minimum  $-\epsilon$  Lennard-Jonesovog potencijala. Rubovi domene  $r_{\min} / r_{\max}$  postavljeni su dovoljno blizu/daleko tako da ne utječu na rezultate.

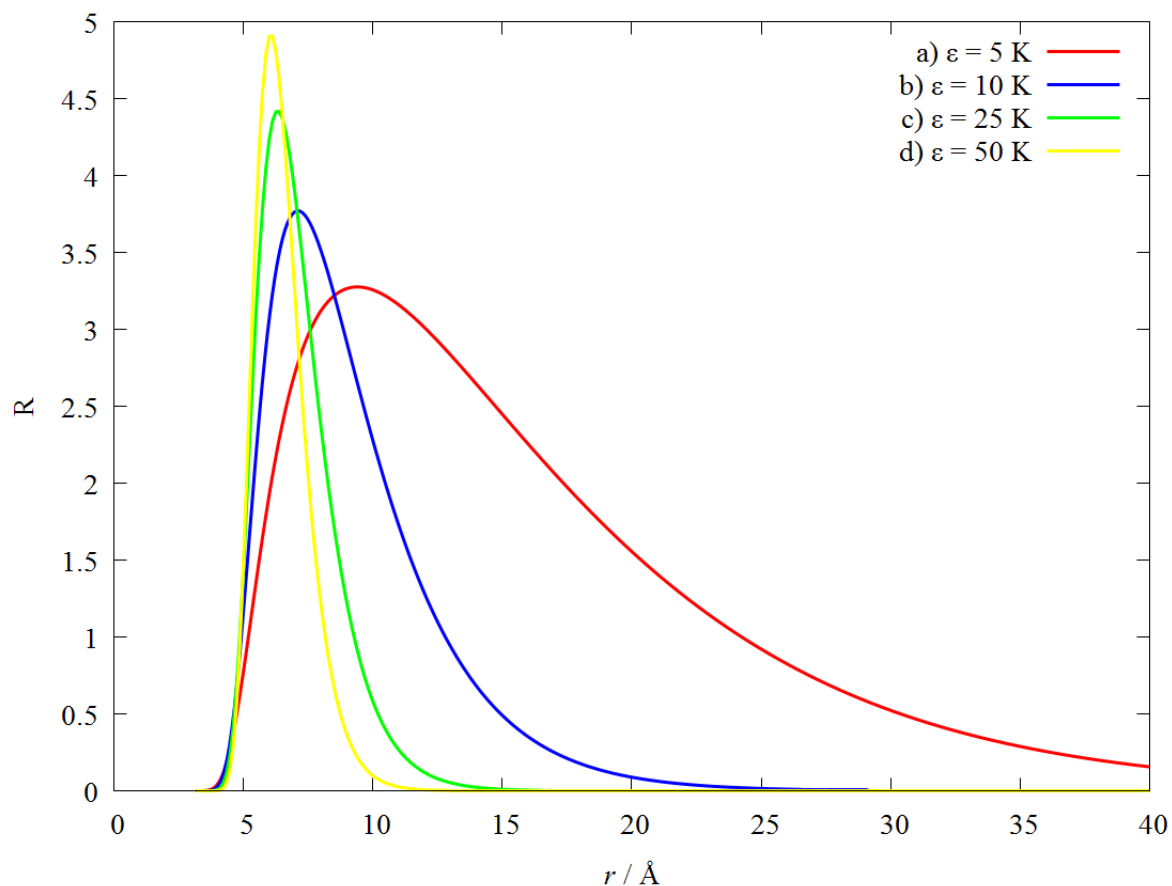
$\sigma = 4 \text{ \AA}, m_1 = 2u, m_2 = 8u$				
$\epsilon / K$	$r_{\min} / \text{ \AA}$	$r_{\max} / \text{ \AA}$	$E / K$	$\langle r^2 \rangle / \text{ \AA}^2$
13	3.1	110.5	-1.3901	49.0622
14	3.15	105.5	-1.7097	45.8916
15	3.2	99.5	-2.0490	43.4415
20	3.3	91.5	-4.0197	36.3564
25	3.4	85.5	-6.3080	32.9848
45	3.5	77.5	-17.5250	27.7767
50	3.6	73.5	-20.4697	27.2943

### 3.2 Valne funkcije

Među sustavima izdvajamo slabije, srednje i jače vezane primjere za usporedbu. Odabiremo dimer  $(8u)_2$  čiji Lennard-Jones potencijali (2.6) imaju iste odbojne jezgre  $\sigma = 5 \text{ \AA}$ , a različite apsolutne vrijednosti dubine potencijalne jame  $\epsilon = 5 K, \epsilon = 10 K, \epsilon = 25 K$  i  $\epsilon = 50 K$ . Ilustracija 4 prikazuje usporedbu radialnih valnih funkcija, a u tablici 8 nalaze se numerički podaci: energija osnovnog stanja  $E$  i srednja vrijednost kvadrata udaljenosti čestica  $\langle r^2 \rangle$ . U svim slučajevima odabrana je ista gustoća diskretizacije, odnosno broj točaka  $N = 1001$ . Pažljivo smo odabrali rubne točke  $r_{\min}$  i  $r_{\max}$  kako bismo osigurali da su vrijednosti valne funkcije jednake nuli van područja koje omeđuju te točke, prema zahtjevima metode. Rezultati očekivano pokazuju da najjače vezanje za slučaj d), dok je najslabije vezanje za slučaj a). S obzirom na veličinu sustava, najširi je sustav a), dok je najuži sustav u slučaju d). Primijetimo da vezanje povećanjem dubine potencijalne jame  $\epsilon$  naglo raste u početku kada krenemo od praga vezanja, dok je kasniji trend sporiji, dakle nelinearan.

**Tablica 8:** Ovisnost energije i srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti čestica u dimeru  $(8u)_2$  o  $\epsilon$  za slučajeve čije su radialne valne funkcije prikazane na slici 4.

$\sigma = 5 \text{ \AA}, m_1 = m_2 = 8u$						
slučaj	$\epsilon / K$	$r_{\min} / \text{ \AA}$	$r_{\max} / \text{ \AA}$	$N$	$E / K$	$\langle r^2 \rangle / \text{ \AA}^2$
a)	5	3.2	130.5	1001	-0.0205	465.0160
b)	10	3.2	100.5	1001	-1.9621	57.4135
c)	25	3.2	50.5	1001	-7.6696	30.4503
d)	50	3.2	20.5	1001	-23.142	26.0448



**Ilustracija 4.** Usporedba radialnih valnih funkcija dimera  $(8u)_2$  za različite dubine potencijala  $\epsilon$  uz fiksne nultočke  $\sigma = 5 \text{ \AA}$ . Domene rješenja  $[r_{min}, r_{max}]$  dane su tablici 8.

### 3.3 Skaliranje energije i širine

U ovome dijelu rada prikazujemo odnose dobivenih rezultata energija osnovnog stanja i srednjih vrijednosti kvadrata udaljenosti iz poglavlja. 3.1.3. Na ilustraciji 5 grafički je prikaz svih rezultata iz poglavlja 3.1.3. Crvenom bojom prikazani su rezultati iz tablice 4, plavom rezultati iz tablice 5, zelenom rezultati iz tablice 6 i na kraju žutom rezultati iz tablice 7. Primjetno je da rezultati za različite  $\sigma$  slijede različite linije.

Nadalje, pitamo se postoji li neka fizikalna veličina s kojom bismo ih mogli spojiti u jedinstvenu liniju u svrhu jasnijeg prikaza dobivenih rješenja. Za tetramere je pokazan univerzalan odnos energije i širine sustava kada se skaliraju koristeći van der Waalsov radijus<sup>3</sup> ( $R_{vdW} = R_6$ ) [6]. Dakle, rješavajući jednadžbu

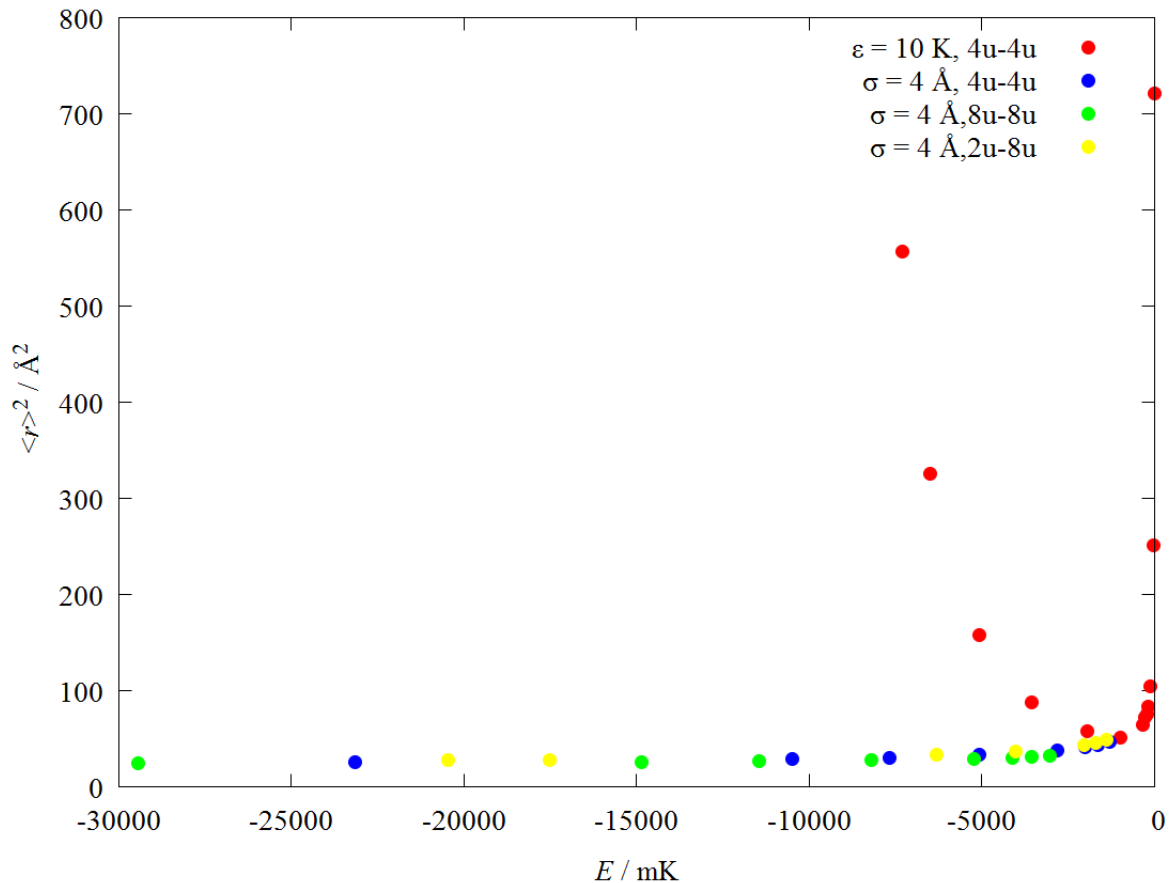
$$\frac{\hbar^2}{2\mu R_6^2} = \frac{C_6}{R_6^6}$$

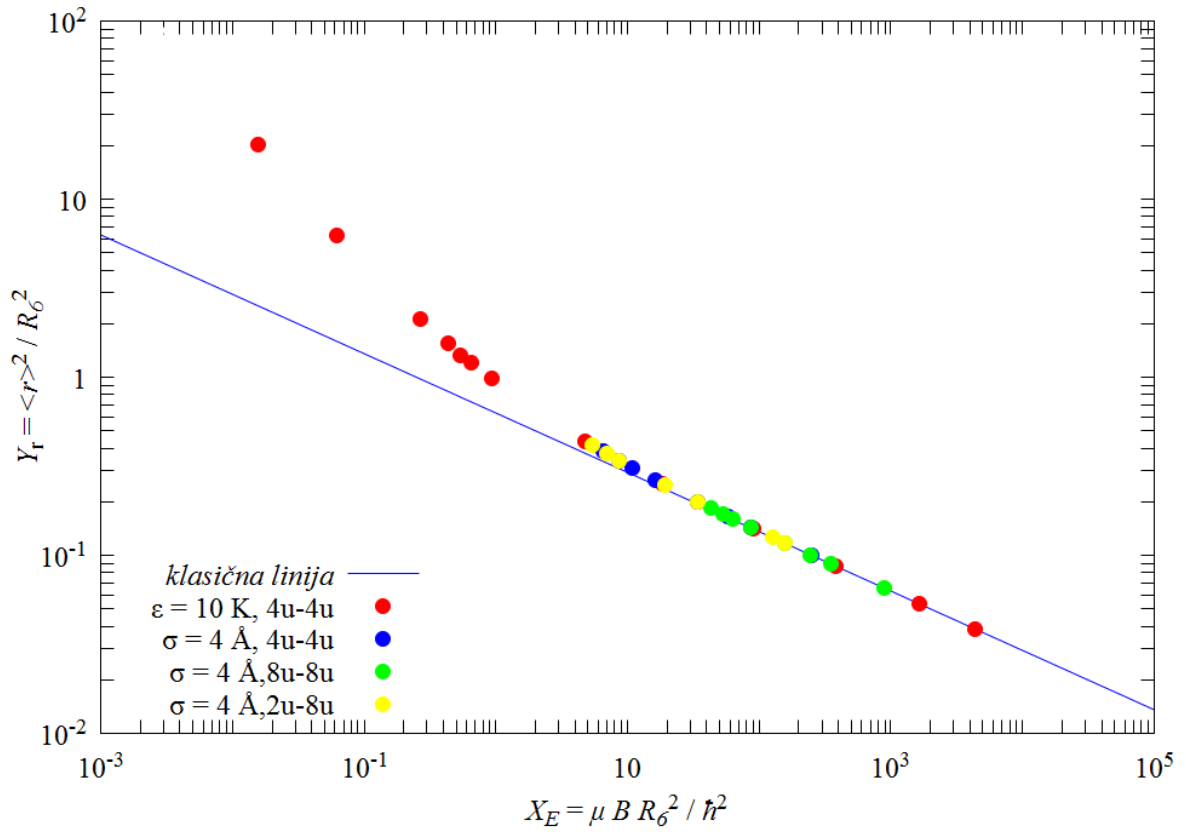
dobivamo van der Waalsovu duljinu

<sup>3</sup> Van der Waalsov radijus - udaljenost pri kojoj se poništavaju kinetička energija i dogodosežna potencijalna energija.

$$R_6 = \left( \frac{C_6 2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{4}}$$

pri čemu je za Lennard-Jonesov potencijal  $C_6 = 4\epsilon\sigma^6$ . Skalirane energije  $X_E = \mu BR_6^2 / \hbar^2$  gdje je  $B = |E|$  i skalirane širine  $Y_r = \langle r^2 \rangle / R_6^2$  svih dimera iz poglavlja 3.1.3 prikazane su na slici 6 u logaritamskoj skali. Crvenom bojom prikazani su skalirani rezultati iz tablice 4, plavom iz tablice 5, zelenom iz tablice 6 i na kraju žutom iz tablice 7. Dakle, za dimere postoji jedinstvena veza između skalirane energije osnovnog stanja i skalirane srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti čestica jer se sve točke primjetno slažu duž jedinstvene linije. Štoviše, kako vezanje slabi, točke (kvantne procjene) dobro prate klasičnu liniju [6]  $Y_r = (4X_E)^{-1/3}$  sve dok je skalirana širina manja od 0.2,  $Y_r \lesssim 0.2$ , nakon koje efekt tuneliranja postaje dominantan pa širina kvantnih sustava značajno brže raste. Zbog univerzalnog odnosa skalirane energije i širine praktički poznavajući udaljenost među jedinkama možemo izračunati energiju osnovnog stanja.





**Ilustracija 6:** Usporedbe sklairane energije i skalirane srednje vrijednosti kvarata udaljenosti za dimere iz poglavlja 3.1.3. Radi usporedbe dodana je procjena klasične fizike  $Y_r = (4X_E)^{-1/3}$ .

## 4 Zaključak

U ovom smo završnom radu analizirali osnovno stanje dimera. Cilj nam je bio odrediti energiju osnovnog stanja i srednju vrijednost kvadrata udaljenosti za općenite kvantne dimere čestica različitih masa ( $2u, 4u, 8u$ ) koje interagiraju različito jakim interakcijskim potencijalima. Za model potencijala odabrali smo Lennard–Jonesov 6-12 oblik čiji dugo-dosežni dio opisuje inducirani dipol – inducirani dipol interakciju. Mijenjajući mase te minimume  $\varepsilon \in [3,50]$  K i nultočke  $\sigma \in [2.7,20]$  Å potencijala, analizirane su karakteristike osnovnog stanja za četrdeset dimera, čije se energije vezanja protežu od  $-0.016$  do  $-29.4$  K. Problem kojim se ovaj rad bavi kvantne je prirode, odnosno energije su kvantizirane i velike su energije nultog gibanja. Stoga smo karakteristike osnovnog stanja odredili rješavajući vremenski neovisnu Schrödingerovu jednadžbu. U Schrödingerovoj jednadžbi imali smo dvije nepoznanice, a to su svojstvena valna funkcija i svojstvena energija. Za određivanje svojstvenih energija i svojstvenih vektora iz Schrödingerove jednadžbe zapisane u matičnom obliku, koristili smo takozvani QL algoritam [13]. Spomenuti algoritam radi dobre procjene ako domena radijalne valne funkcije  $[r_{\min}, r_{\max}]$  zadovoljava dva uvjeta: (i) rubne točke su takve da valna funkcija odmah van tog područja iščezava; (ii) diskretizacija je dovoljno gusta da su promjene valne funkcije između susjednih točaka (od njih ukupno  $N$ ) gotovo linearne. Crtanjem raznih grafova, da bismo što zornije prikazali ispitan je taj utjecaj te su za svaki procijenjeni dimer optimalni parametri  $(r_{\min}, r_{\max}, N)$ . Dobivene vrijednosti skalirali smo koristeći van der Waalsov duljinu po uzoru na skaliranje veličina za tetramere [6]. U konačnici, pokazali smo da za dimere, čiji dugo-dosežni potencijal interakcije opada  $\sim r^{-6}$ , postoji jedinstvena veza između skalirane energije osnovnog stanja i skalirane srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti čestica jer ovisnost prati istu liniju. Za skalirane širine  $Y_r \lesssim 0.2$  spomenuta linija dobro prati klasičnu procjenu  $Y_r = (4X_E)^{-1/3}$  [6], nakon koje efekt tuneliranja postaje dominantan pa širina kvantnih sustava značajno brže raste. Zbog univerzalnog odnosa skalirane energije i širine praktički poznavajući udaljenost među jedinkama možemo izračunati energiju osnovnog stanja.



## 5 Literatura

- [1] A. S. Jensen, K. Riisager, D. V. Fedorov i E. Garrido, *Structure and reactions of quantum halos*, Rev. Mod. Phys. **76**, 215 (2004).
- [2] K. Riisager, *Halos and related structures*. Phys. Scr. **T152**, 014001 (2013).
- [3] P. Stipanović, L. Vranješ Markić, I. Bešlić, J. Boronat, *Universality in Molecular Halo Clusters*, Phys. Rev. Lett. **113**, 253401 (2014).
- [4] C. H. Greene, P. Giannakeas i J. Perez-Rios, *Universal few-body physics and cluster formation*, Rev. Mod. Phys. **89**, 035006 (2017).
- [5] Petar Stipanović, *Stabilnost i univerzalnost malih kvantnih klastera te adsorpcijski utjecaji grafena i cezija na osnovno stanje malih klastera helija*, doktorski rad, 2015.
- [6] Petar Stipanović, Leandra Vranješ Markić, Andrii Gudyma i Jordi Boronat, *Universality of size-energy ratio in four-body systems*, Scientific Reports **9**, 6289 (2019).
- [7] G. W. F. Drake, *Springer Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics*, pp. 589-606, Springer Science + Business Media, Inc., Wurzburg, 2006.
- [8] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, svezak 2 serije *Masters Series in Physics and Astronomy*, ed. D. S. Betts, Taylor & Francis, London i New York, 2002.
- [9] S. Zeller *et al.*, *Imaging the He<sub>2</sub> quantum halo state using a free electron laser*, PNAS **113**, 14651 (2016).
- [10] S. Zeller *et al.*, *Determination of Interatomic Potentials of He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>, Ar<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> by Wave Function Imaging*, Phys. Rev. Lett. **121**, 083002 (2018).
- [11] Eite Tiesinga, Peter J. Mohr, David B. Newell i Barry N. Taylor, *The 2018 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants* (www.verzija 8.0 posjećena u srpnju 2019.). Bazu su izradili J. Baker, M. Douma i S. Kotochigova. URL: <http://physics.nist.gov/constants>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899.
- [12] N. Zettili, *Quantum mechanics: Concepts and Applications*, 2. izdanje John Wiley and Sons, Ltd, New York, 2009.
- [13] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling i Brian P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, 2. izdanje, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [14] Morten Hjorth-Jensen, *Computational Physics*, Sveučilište u Oslu, skripta, 2015.

## A Tipični primjer koda

```

#ifdef _WIN32
#define _CRT_SECURE_NO_DEPRECATED
#endif
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

// void tqli(double *d, double *e, int n, double **z) iz Numerical Recipes
#include "tqli.c" // za racunanje svojstvenih vrijednosti i vektora 3diag matrice
// ukljucuje "nrutil.h i nrutil.c za alokacije polja s indeksima 1...N itd.

// KONSTANTE:
#define r_min 3.2 // pocetni rub, u Angstromima (A = 1E-10 m)
#define r_max 103.2 // krajnji rub, u A
#define N 1001 // broj tocaka izmedju rubova
#define eps 20.0 // minimum Lennard-Jones potencijala, u K
#define sigma 4.0 // nul-tocka Lennard-Jones potencijala, u A
#define hbar 1.054571800E-34 // reducirana Planckova konstanta, u J s
#define kB 1.38064852E-23 // Boltzmannova konstanta, u J/K
#define m_A 1.0E10 // pretvorba m u Angstrom (A = 1E-10 m)
#define mu1 4.0 // masa 1. jedinke, u jedinicama mu
#define mu2 4.0 // masa 2. jedinke, u jedinicama mu
#define mu_kg 1.660539040E-27 // atomska masnena konstanta, u kg

// Lennard-Jones 6-12 potencijal
double potencijal(double r)
{
    return 4.0 * eps * (pow(sigma / r, 12) - pow(sigma / r, 6));
}

int main(void) {
    FILE *f;
    int i, j, k;
    double *d, *e, **z;
    double r, norm, r_sqr;
    double h = (r_max - r_min) / (N - 1); // razmak tocaka
    double mi = (mu1*mu2) / (mu1 + mu2); // reducirana masa
    // konstanta C u jedinicama (J*s*kg*A*A/s) / (kg*J/K) = K*A*A
    double C = hbar*hbar*m_A*m_A / (2.0*mi*mu_kg*kB);

    d = dvector(1, N);
    e = dvector(1, N);
    z = dmatrix(1, N, 1, N);
    for (i = 1; i <= N; i++)
    {
        r = r_min + (i - 1)*h;
        e[i] = -C / (h*h); // pod- i nad-dijagonala matrice sustava
        d[i] = -2.0 * e[i] + potencijal(r); // dijagonala matrice sustava
        // za racun svojstvenih vektora tqli zahtjeva da z bude jedinicna matrica
        for (j = 1; j <= N; j++)
            if (i == j) z[i][j] = 1.0;
            else z[i][j] = 0.0;
    }

    // trazenje svojstvenih vrijednosti i svojstvenih vektora
    tqli(d, e, N, z);
    // rezultat: e je obrisan, d[k] je k-ta svojstvena vrijednost
    //          kojoj je pridruzen svojstveni vektor u k-tom stupcu od z

```

```
// pronalazak energije osnovnog stanja
k = 1;
for (i = 1; i <= N; i++)
{
    if (d[i] < 0) printf("energija d[%d] = %.31f K\n", i, d[i]);
    if (d[i] <= d[k]) k = i;
}
printf("\nenergija osnovnog stanja d[%d] = %.31f K\n", k, d[k]);

// procjena norme vlane funkcije osnovnog stanja
norm = 0.0;
for (i = 1; i <= N; i++)
    norm += z[i][k] * z[i][k] * h;
norm = 1.0 / sqrt(norm);
printf("norma = %e\n", norm);

// procjena srednje kvadratne udaljenosti i pohrana valne funkcije
r_sqr = 0.0;
f = fopen("R.txt", "w");
for (i = 1; i <= N; i++)
{
    z[i][k] = fabs(z[i][k]) * norm;
    r = r_min + (i - 1)*h;
    r_sqr += z[i][k] * z[i][k] * r*r * h;
    fprintf(f, "%f\t%e\n", r, z[i][k] / r);
}
printf("r_sqr = %.21f\n", r_sqr);

free_dvector(d, 1, N);
free_dvector(e, 1, N);
free_dmatrix(z, 1, N, 1, N);
// getchar(); // ako je potrebno zaustaviti auto-zatvaranje konzole
return 0;
}
```