



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

TUNNELLING SPLITTING VIBRAZIONALE: ORIGINE E SISTEMI DI INTERESSE

Relatore: Prof. Barbara Fresch

**Laureando/a: Annagioia Furegon
1224341**

Anno Accademico 2021/2022

Introduzione

Il seguente elaborato si pone gli obiettivi di spiegare in cosa consiste il fenomeno di tunnelling splitting e come esso influisce sugli autostati e sulle funzioni d'onda dei sistemi in cui si verifica. Evidenziare quali sono le evidenze sperimentali del fenomeno, soffermandosi in particolare sulla serie degli idruri degli elementi del gruppo 15. Infine, come applicare un metodo variazionale relativamente semplice per studiare gli autostati al variare del profilo di potenziale.

Effetto tunnelling

L'effetto tunnel in meccanica quantistica è definito come la capacità di una particella di permeare attraverso una barriera di energia.

Questo richiede il passaggio della particella attraverso zone classicamente proibite, dove l'energia potenziale è maggiore dell'energia totale della particella.

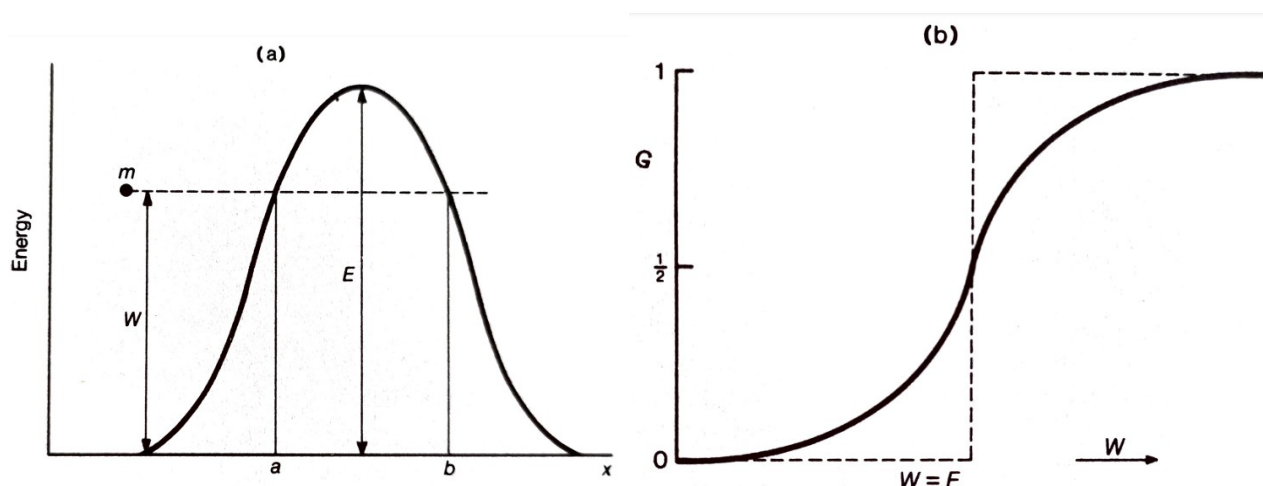


Figura1: profilo di potenziale attraversato da una particella di massa m ed energia W (a sinistra) e permeabilità del potenziale secondo la meccanica classica (linea spezzata) e la meccanica quantistica, linea continua (a destra). Immagine riprodotta da Bell, R. P. *The Tunnel Effect in Chemistry*; Chapman and Hall Ltd, London (1980), 2

È possibile correlare l'effetto tunnel ai principi fondamentali della meccanica quantistica attraverso il principio di indeterminazione di Heisenberg. Esso afferma che non è possibile definire con precisione assoluta sia la posizione che il momento lineare di una particella. Questo significa che quando l'incertezza sulla posizione è comparabile con l'ampiezza della barriera si ha una probabilità di permeazione non nulla^[1].

La permeabilità è inversamente proporzionale all'altezza e all'ampiezza della barriera e alla massa della particella.

Doubling delle funzioni d'onda e degli autostati

In sistemi molecolari che possiedono più di una configurazione stabile, la superficie che descrive l'energia potenziale del sistema in funzione delle sue coordinate interne (potential energy surface, PES) è caratterizzata da più buche di potenziale, una per ogni configurazione stabile, separate da barriere energetiche. Le configurazioni stabili corrispondono ai punti di minimo locali della PES. In sistemi come questo diversi tipi di moti molecolari, dai moti vibrazionali alla tautomerizzazione, prevedono il tunnelling attraverso una di queste barriere, per passare da una configurazione all'altra.

Per ciascuna configurazione di equilibrio è possibile ottenere le funzioni d'onda che ne descrivono i livelli energetici. Ogni buca avrà funzioni d'onda diverse, a meno di configurazioni indistinguibili: in tal caso i livelli delle buche corrispondenti saranno tra loro degeneri^[2].

La miglior descrizione del sistema, tuttavia, è data da una funzione d'onda che sia la combinazione lineare delle funzioni che rappresentano i singoli minimi della PES. Quando le barriere che separano le configurazioni di equilibrio sono elevate, rispetto all'energia molecolare, le funzioni delle singole buche avranno una scarsa sovrapposizione ed ognuna potrà essere considerata separatamente dalle altre.

Quando, invece, i parametri della barriera sono più compatibili con la permeazione delle particelle, l'esistenza di diverse possibili configurazioni di equilibrio non potrà più essere ignorata.

Gli stati vibrazionali (o più in generale gli stati energetici) si troveranno quindi ad essere separati in due o più componenti, a causa dei diversi modi possibili di combinare linearmente le varie funzioni d'onda.

Ad esempio, se consideriamo due configurazioni indistinguibili A e B, le combinazioni lineari appropriate sono:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A \pm \psi_B)$$

Applicando l'operatore Hamiltoniano, i valori di energia corrispondenti sono:

$$E = \frac{1}{2} \left[\int \psi_A^* H \psi_A d\tau + \int \psi_B^* H \psi_B d\tau \pm \left(\int \psi_B^* H \psi_A d\tau + \int \psi_A^* H \psi_B d\tau \right) \right]$$

$$E = \int \psi_A^* H \psi_A d\tau \pm \int \psi_A^* H \psi_B d\tau$$

Il secondo termine integrale dipende dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda A e B ed è responsabile dello splitting tra gli stati di energia.

Minore è la barriera, maggiore la sovrapposizione e maggiore sarà lo splitting.

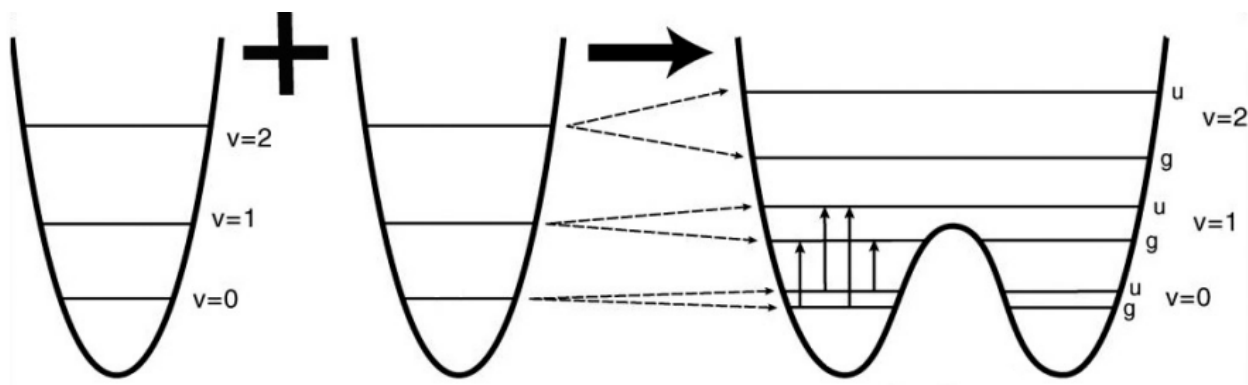


Figura2: confronto tra i livelli energetici di due minimi di potenziale simmetrici separati da una barriera infinita (a sinistra) ed una barriera permeabile (a destra). Immagine riprodotta da Bradley, M. *Inversion Doubling of Ammonia Thermo*, Fisher Scientific **2015**, Madison, WI, USA

Evidenze sperimentali

Il fenomeno di tunnelling presenta diverse evidenze sperimentali: esso può essere osservato nell'emissione di particelle α nel decadimento radioattivo^[3]; il tunnelling degli elettroni è stato ampiamente studiato ed applicato nel funzionamento di componenti elettroniche, come diodi e transistor^{[4][5]} e del microscopio a effetto tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM)^[6]. Storicamente, è stato ipotizzato da Hund^[7] che l'effetto tunnel potesse influenzare in modo notevole la cinetica di certe reazioni: i primi studi al riguardo^[8] affermano che tale effetto sia apprezzabile nelle reazioni che coinvolgono atomi o ioni dell'idrogeno ed esso causi deviazioni dalla legge di Arrhenius che possono essere quantificate attraverso lo studio dell'effetto isotopico dell'idrogeno^[9].

Lo studio dei livelli vibrazionali attraverso la spettroscopia IR e il calcolo delle autofunzioni (su cui si concentrano le prossime sezioni) può essere utile nella comprensione dell'accoppiamento di funzioni d'onda che genera lo state splitting. Inoltre, il confronto tra sistemi molecolari tra loro simili può dare un'idea di quali parametri favoriscano o meno il verificarsi in modo consistente dell'effetto tunnel.

Idruri del gruppo 15

Ammoniaca

Come tutte le molecole di geometria trigonale piramidale, l'ammoniaca presenta un modo di vibrazione (ν_2) caratterizzato dall'inversione di configurazione degli angoli tra ciascun legame N-H e l'asse principale della molecola come rappresentato nella **figura3**.

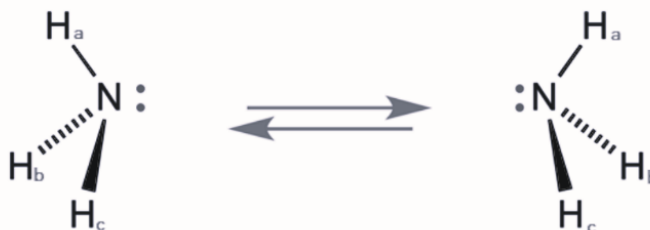


Figura3: moto d'inversione dell'ammoniaca, gli atomi di idrogeno sono contrassegnati al fine di mostrare come le due strutture non siano sovrapponibili.

L'energia potenziale per questo tipo di sistemi è una funzione, della distanza tra l'atomo di azoto e il piano su cui giacciono gli idrogeni, simile a quella rappresentata nella **figura2**. La barriera tra queste configurazioni ha un valore tale che la molecola possa attraversarla per effetto tunnel e capovolgersi tra le due conformazioni.

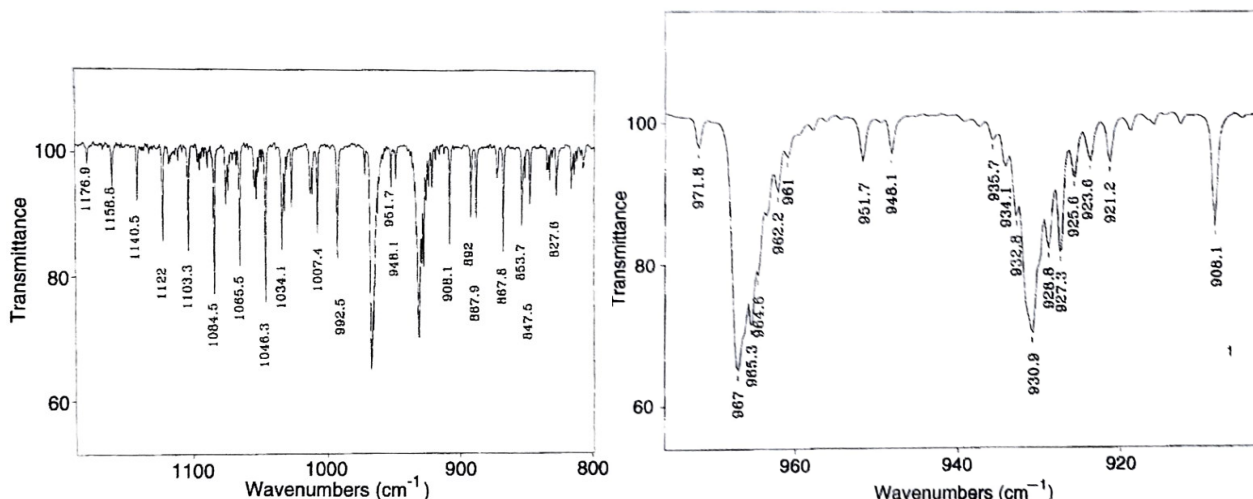


Figura4: spettro IR dell'ammoniaca in fase gassosa (a sinistra) ed ingrandimento sull'intervallo di lunghezze d'onda corrispondenti al doppietto di bande Q roto-vibrazionali (a destra). Immagine riprodotta da David, C. W. J. of Chem. Ed. 1996, 73, 46-50

Lo spettro roto-vibrazionale dell'ammoniaca (**figura4**) è stato studiato^[10] soffermandosi in particolare sulle bande presenti intorno ai 930 e 960 cm^{-1} . Questi picchi corrispondono al

doppietto osservabile per la banda Q delle transizioni roto-vibrazionali, corrispondenti a $\Delta v = +1$ e $\Delta J = 0$.

Nell'articolo citato vengono calcolate le grandezze molecolari necessarie per determinare i valori delle costanti rotazionali e vengono assegnate le bande corrispondenti ai rami R, Q e P per il numero quantico $K=0$ nelle transizioni dai sotto-livelli rotazionali dei livelli vibrazionali $0g \rightarrow 1u$ e $0u \rightarrow 1g$.

Come mostrato nella **figura2** lo splitting degli stati vibrazionali risulta nella possibilità di ottenere quattro transizioni di energia diversa, tuttavia, le bande v_2 dello spettro IR dell'ammoniaca sono osservabili in doppietti, non quartetti; questo è dovuto alle regole di selezione per tali transizioni: esse impongono che siano permesse solamente le transizioni tra stati vibrazionali di simmetria opposta (le transizioni $0u \rightarrow 1u$ e $0g \rightarrow 1g$ sono proibite e non si possono osservare).

Fosfina

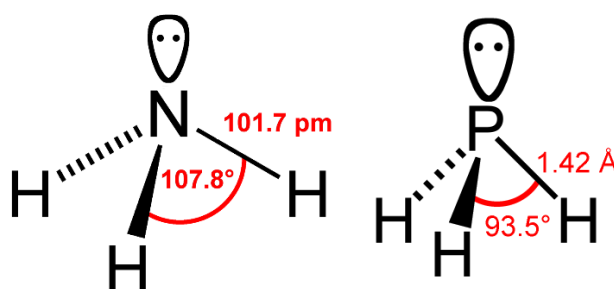


Figura5: confronto tra le geometrie dell'ammoniaca e della fosfina.

Data la possibilità di identificare lo splitting dei livelli vibrazionali nello spettro dell'ammoniaca, anche la fosfina è stata a lungo studiata, nel tentativo di trovare analogie con la prima.

Tuttavia, la fosfina presenta una barriera energetica ben più grande, a causa della massa maggiore del fosforo e la struttura più chiusa della piramide, che aumenta la distanza tra i minimi del profilo di potenziale.

Al momento lo splitting vibrazionale della fosfina può essere calcolato solo computazionalmente. Ralph e Weston^[11] hanno ripetuto i calcoli di Costain e Sutherland^[12] considerando costanti molecolari aggiornate ed hanno calcolato uno state splitting di 10^{-3} Hz tra la prima coppia di autovalori, difficilmente risolvibile in uno spettro IR.

È stato anche ipotizzato^[13] che, disponendo di strumenti sufficientemente sensibili, fosse possibile rivelare lo splitting nei livelli roto-vibrazionali delle armoniche superiori del modo di bending simmetrico. I calcoli eseguiti riportano che, data la maggiore ampiezza dello splitting, le regioni più promettenti sono quelle delle bande $6\nu_2$ ($\approx 5800\text{ cm}^{-1}$) e $7\nu_2$ ($\approx 6700\text{ cm}^{-1}$) del bending simmetrico, nello stato elettronico fondamentale. Lo splitting calcolato per queste bande è rispettivamente di 0.003 cm^{-1} e 0.02 cm^{-1} . Tuttavia, lo studio sperimentale di Okuda e Sasada^[14] non ha riportato l'esito sperato: l'inversion splitting della fosfina non è ancora stato rivelato spettroscopicamente.

Arsina e Stibina

Scendendo lungo la serie degli idruri del gruppo 15, l'arsina e la Stibina presentano, ancora più accentuati, la grande massa dello ione centrale e gli angoli stretti tra i legami, che innalzano la barriera rendendo impossibile verificare sperimentalmente la presenza di moti di tunnelling.

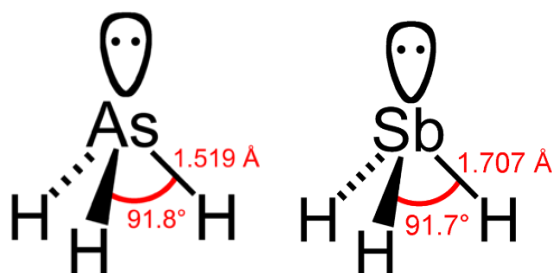


Figura6: confronto tra le geometrie dell'arsina e della stibina.

Ralph e Weston hanno calcolato per l'arsina uno splitting dell'ordine di grandezza dei 10^{-8} Hz, mentre per l'antimonio si sono limitati a considerare le proprietà ottiche di composti di Sb tri-sostituito (data l'alta barriera la probabilità di tunnelling è talmente bassa che il moto d'inversione si verifica molto lentamente ed è possibile distinguere i diversi stereoisomeri già ad una temperatura di 340K ^[11]).

Metodo variazionale di Galerkin per problema monodimensionale

Dimensioni del potenziale

Lungo un percorso di tunnelling una particella attraversa regioni energetiche classicamente proibite per passare attraverso una barriera di potenziale che separa due minimi locali della potential energy surface.

La PES è una superficie multidimensionale che descrive il panorama energetico di un sistema. Per un sistema molecolare poliatomico il numero di coordinate interne della PES è pari a $3N-6$ (o 5 per le molecole lineari), dove N è il numero di atomi presenti nel sistema.

Per studiare in modo semplice un fenomeno di tunnelling è preferibile determinare il profilo del potenziale lungo il percorso di tunnelling monodimensionale. Di conseguenza è necessario definire la coordinata di tunnelling, scegliendo la direzione rispetto alla quale studiare la PES. Ci sono diversi modi per svolgere questo cambio di variabile, alcuni possono essere osservati negli articoli [15] e [16]. Per l'ammoniaca la coordinata di tunnelling è spesso definita come la distanza tra l'azoto e il piano contenente i tre atomi di idrogeno.

Consideriamo ora sistemi in cui una particella si muove sotto l'influenza di un profilo monodimensionale del potenziale che presenti due minimi tra loro simmetrici. Talvolta, la forma del potenziale può essere approssimata ad una funzione quartica: funzioni di questo tipo sono state spesso usate per studiare la barriera d'inversione dell'ammoniaca e molti altri sistemi^[17].

$$V(x) = \alpha x^4 - \beta x^2 + \gamma$$

Con minimi a $x = \pm \left(\frac{\beta}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$ e barriera $\gamma = \left(\frac{\beta^2}{4\alpha}\right)$. x è la coordinata di tunnelling.

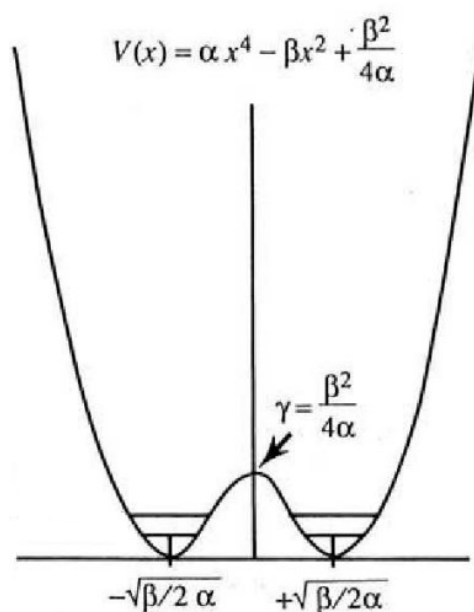


Figura7: rappresentazione del potenziale descritto dalla funzione quartica parametrizzata in α e β . Immagine riprodotta da Vaguilla-Berdecia, L. A. J. of Chem. Ed **1993**, 70, 928-931

Per questo tipo di sistemi è possibile studiare i valori di energia e le funzioni d'onda per ciascun livello energetico ed osservare altezza della barriera energetica.

Ci sono diverse tecniche per risolvere l'equazione di Schroedinger corrispondente al potenziale bistabile in una dimensione. In questo elaborato si approfondisce un metodo basato sulla rappresentazione dell'operatore Hamiltoniano su un opportuno set di base, come illustrato da Galerkin^[18].

$$(H - \lambda)\Psi(x) = 0$$

$$H = \frac{d^2}{dx^2} - \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)V(x)$$

$$\lambda = -\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)$$

Dove m è la massa della particella considerata e $\Psi(x)$ è la funzione d'onda del livello di energia E .

Quest'ultima è definita come combinazione lineare di un set di funzioni di base: le funzioni di Hermite risultano essere un'ottima scelta poiché rappresentano un set di funzioni ortonormali che rispetta le definizioni al contorno del sistema studiato, e con le loro proprietà ricorsive facilitano il calcolo degli elementi di matrice dell'operatore Hamiltoniano^[17].

Per ottenere gli autovalori e i coefficienti della combinazione lineare (e quindi le autofunzioni) per ciascun livello energetico è sufficiente diagonalizzare la matrice dell'operatore Hamiltoniano.

La funzione d'onda è quindi definita come:

$$\Psi(x) = \sum_{n=0}^r c_n N_n \left(e^{\frac{-x^2}{2}} \right) H_n(x)$$

Dove $H_n(x)$ è l'ennesimo polinomio di Hermite, N_n è la costante di normalizzazione dell'ennesima funzione di Hermite e c_n è il coefficiente dell'ennesima funzione del set di base.

Gli elementi di matrice dell'hamiltoniano sono dati dai seguenti integrali:

$$H_{n,i} = \langle \varphi_i | H | \varphi_n \rangle$$

Dove φ_i e φ_n sono rispettivamente l'iesima e l'ennesima funzione di Hermite.

Date le proprietà ricorsive dei polinomi di Hermite, l'ortonormalità del set di base, e posto che $\frac{m}{\hbar^2} = 1$, gli unici elementi non nulli della matrice sono:

$$H_{n,n} = \left(\frac{3\alpha}{2}\right)(2n^2 + 2n + 1) - (2\beta + 1)\left(n + \frac{1}{2}\right) + (2n + 1) + \frac{\beta^2}{2\alpha}$$

$$H_{n,n+2} = H_{n+2,n} = \sqrt{(n+1)(n+2)} \left((2n+3)\alpha - \frac{2\beta+1}{2} \right)$$

$$H_{n,n+4} = H_{n+4,n} = \frac{\alpha}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}$$

Una volta diagonalizzata la matrice è possibile studiare gli autovalori e le autofunzioni ottenute.

Risultati

Seguendo il metodo trattato nella sezione precedente, sono state calcolate le prime quattro autofunzioni per diversi parametri α e β del potenziale. prima osservare il comportamento dei ΔE tra le prime due coppie di autostati in due casi differenti, è possibile constatare che le autofunzioni calcolate secondo il metodo di Galerkin possiedono tutte le caratteristiche attese già dai primi studi sul potenziale simmetrico a doppio minimo^[19].

Le autofunzioni di ciascuna coppia sono rispettivamente simmetriche ed antisimmetriche rispetto all'origine dell'asse x, corrispondente al massimo di $V(x)$, ed in questo punto tutte le funzioni si annullano.

La funzione del primo stato vibrazionale (0_g) non presenta nodi e possiede due massimi in corrispondenza dei due minimi di potenziale, mentre la funzione successiva (per lo stato 0_u) possiede un nodo corrispondente ad $x=0$.

(non essendo specificata la coordinata di tunnelling x, i calcoli eseguiti riportano valori di energia espressi in unità arbitrarie).

Variazione della distanza tra i minimi mantenendo fissa l'altezza della barriera.

I valori di α e β per i due sistemi sono rispettivamente $\alpha=3.950$, $\beta=17.78$ e $\alpha=20$, $\beta=40$.

Diminuendo l'ampiezza della barriera la permeabilità aumenta. Le funzioni d'onda risultano più penetranti nella zona ad alto potenziale e la differenza di energia tra le coppie di autostati aumenta.

Gli splitting calcolati nei due sistemi sono rispettivamente $\Delta_0=8.0699 \cdot 10^{-4}$, $\Delta_1=0.0401$ e $\Delta_0=0.0088$, $\Delta_1=0.7262$.

Mentre lo splitting tra gli stati 0_u-0_g resta molto piccolo, appena percettibile nel grafico, la differenza di energia è più grande per la seconda coppia ed il suo incremento è notevole.

Questo è dovuto al fatto che, essendo livelli a più alta energia, la differenza tra gli autovalori e il massimo del potenziale è molto ridotta rispetto alla prima coppia, e la barriera risulta molto più facilmente permeabile; spettroscopicamente ci si potrebbe aspettare una separazione tra le bande della seconda armonica più facilmente risolvibile (come ipotizzato nello studio degli stati ad alta energia per il bending simmetrico della fosfina).

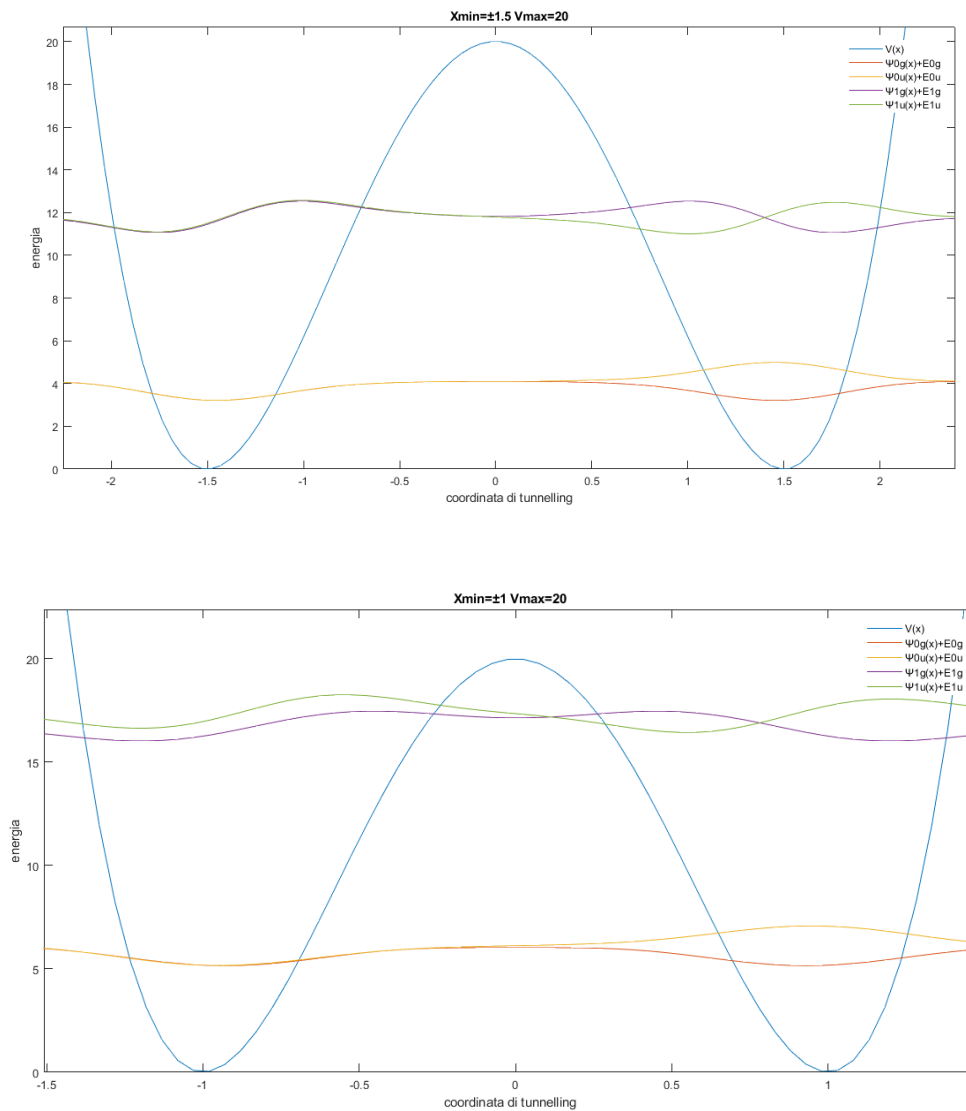


Figura8: nei grafici si può osservare il comportamento delle autofunzioni con la variazione della distanza tra i minimi mantenendo fissa l'altezza della barriera.

Variazione dell'altezza della barriera mantenendo fissa la distanza tra i minimi.

I valori di α e β per i due sistemi sono rispettivamente $\alpha=0.626$, $\beta=10$ e $\alpha=0.3125$, $\beta=2.5$.

Diminuendo l'altezza della barriera la permeabilità aumenta. Le funzioni d'onda risultano nuovamente più penetranti nella zona ad alto potenziale mentre, in questo caso, la differenza di energia tra le coppie di autostati diminuisce.

Gli splitting calcolati nei due sistemi sono rispettivamente $\Delta_0=2.5365 \cdot 10^{-4}$, $\Delta_1=0.0239$ e $\Delta_0=0.0048$, $\Delta_1=0.2203$. Com'è prevedibile lo splitting è molto più intenso nella seconda coppia di stati vibrazionali, le ragioni sono le stesse descritte nel primo caso.

Le conclusioni che si possono trarre è che l'utilizzo del metodo di Galerkin riporta funzioni d'onda in grado di descrivere, almeno qualitativamente, il fenomeno di tunnelling splitting in modo adeguato.

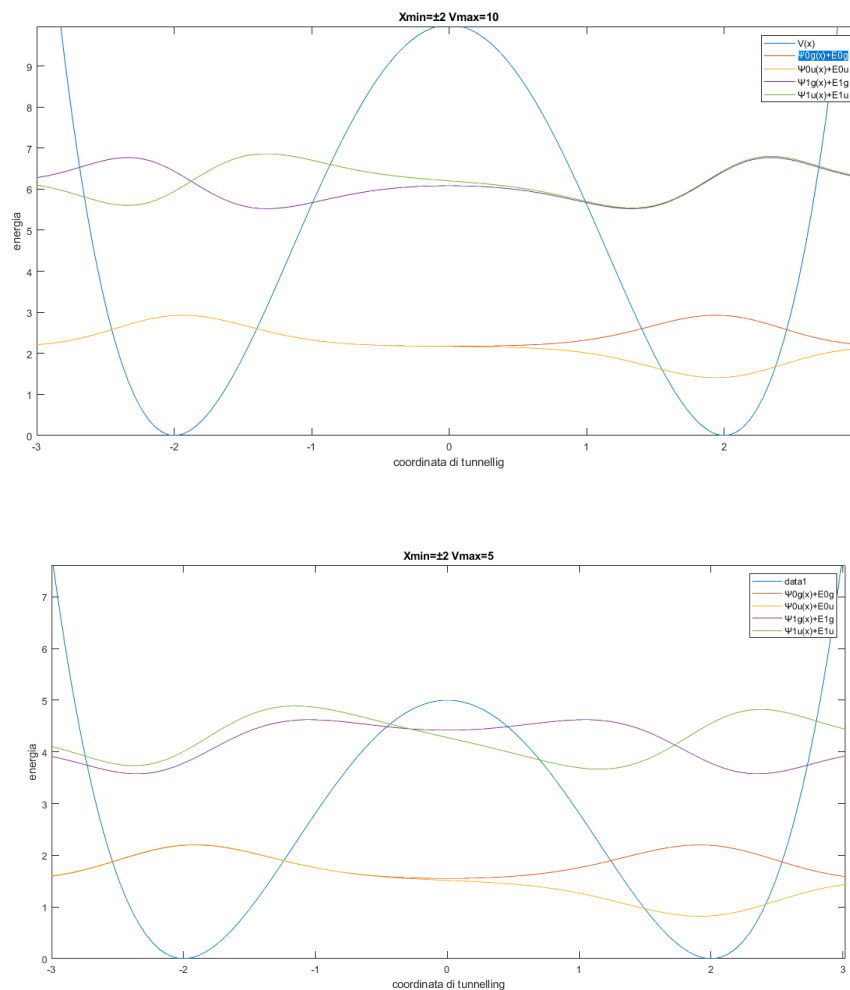


Figura9: nei grafici si può osservare il comportamento delle autofunzioni con la variazione dell'altezza della barriera mantenendo fissa la distanza tra i minimi.

Lo studio precedentemente citato^[17] si concentra, invece, sull'andamento del Δ_0 e di E_{0g} in funzione di β , prima mantenendolo l'altezza fissa a 1 e poi mantenendo la distanza tra i minimi fissa a 2.

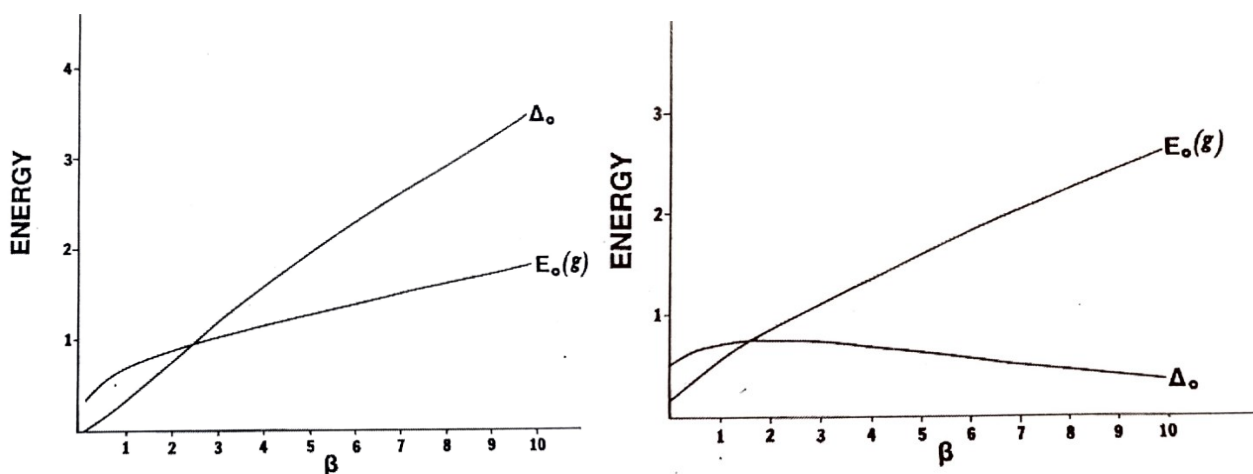


Figura10: andamento del Δ_0 e di E_{0g} in funzione di β per altezza fissa a 1 (a sinistra) e per distanza tra i minimi fissa a 2 (a destra). Immagine riprodotta da Veuilla-Berdecia, L. A. J. of Chem. Ed **1993**, 70, 928-931

Nel primo caso, per β minore di 3 il livello di energia E_{0g} giace al di sotto del massimo di potenziale; la separazione tra i minimi diminuisce con l'aumentare di β e pertanto ci si aspetta un aumento della permeabilità, infatti lo sdoppiamento degli stati diventa più evidente, a causa del un Δ_0 crescente.

Quando, invece, è l'altezza della barriera ad essere modificata, E_{0g} giace al di sotto della barriera per β maggiore di 1.5. Al di sopra di questo punto Δ_0 diminuisce con l'aumento di V_{max} , come ci si aspetta.

Per β minore di 1.5 lo splitting presenta un comportamento opposto: Δ_0 risulta aumentare con la crescita di β ; tuttavia, ciò non può essere correlato ad un aumento della permeabilità, perché non stiamo più considerando livelli di energia che si trovino al di sotto della barriera di potenziale quindi il fenomeno di tunnelling non può verificarsi.

Conclusioni

L'effetto tunnel è un fenomeno puramente quantistico che deriva dalla doppia natura, ondulatoria e corpuscolare, della materia. Le leggi della meccanica classica, pertanto, risultano insufficienti per la comprensione di questo fenomeno e delle sue applicazioni sperimentali, come lo splitting dei livelli energetici.

Quest'ultimo può essere considerato come la conseguenza della sovrapposizione tra funzioni d'onda che descrivono minimi adiacenti della PES ed è direttamente proporzionale alla probabilità di tunnelling.

Sperimentalmente, gli spettri considerati risultano abbastanza complessi e non sempre risolvibili. I calcoli computazionali mostrano come lo state splitting diminuisca drasticamente confrontando sistemi molecolari apparentemente simili, come la serie di molecole di stechiometria XH_3 rappresentata dagli idruri degli elementi del gruppo 15. Questo perché la probabilità di tunnelling diminuisce con l'aumento della massa della particella coinvolta, l'aumento della separazione tra i minimi di potenziale e con l'innalzamento della barriera di energia.

Quello di Galerkin può essere considerato un buon metodo per studiare un fenomeno come il tunnelling splitting in modo relativamente semplice ma efficace: calcoli eseguiti riportano risultati in linea con le aspettative; tuttavia, essi si basano su parametri arbitrari. Un interessante approfondimento sarebbe il calcolo di queste autofunzioni considerando un rapporto $\frac{m}{\hbar^2}$, una coordinata di tunnelling e dei parametri per il potenziale che rappresentino un'approssimazione il più fedele possibile di un sistema molecolare semplice.

Bibliografia

- [1] Bell, R. P. *The Tunnel Effect in Chemistry*; Chapman and Hall Ltd, London (1980), 5
- [2] B. Wilson Jr., E. et al *J. Electrochem. Soc.* **1955**, *102*, 200-201
- [3] Gamow, G. Z. *Phys.* **1928**, *51*, 204
- [4] Krane, K. *Modern Physics* John Wiley and Sons, New York (1983) 423
- [5] Ionescu, A.; Riel, H. *Nature* **2011**, *497*, 329–337
- [6] Binnig, G.; Rohrer, H. *J. of Res. and Dev.* **1986**, *30*, 4
- [7] Hund, F. *z. Phys.* **1927**, *43*, 805
- [8] Bell, R. P. *The Tunnel Effect in Chemistry*; Chapman and Hall Ltd, London (1980), 11
- [9] Bell, R. P. *The Tunnel Effect in Chemistry*; Chapman and Hall Ltd, London (1980), 98
- [10] David, C. W. *J. of Chem. Ed.* **1996**, *73*, 46-50
- [11] Ralph, E. Weston, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2645-2648
- [12] Costain, C. C.; Sutherland, G. B. B. M. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 321
- [13] Sousa-Silva, C.; Tennyson, J.; Yurchenko, S. N. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 091102
- [14] Okuda, S.; Sasada, H. *J. of Mol. Spectr.* **2018**, *346*, 27–31
- [15] Tikhonov, D. S. *Str. Chem.* **2022**, *33*, 351–362
- [16] Qu, C.; Houston, P. L.; Conte, R.; Nandi, A.; Bowman, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 5346–5354
- [17] Veguilla-Berdecia, L. A. *J. of Chem. Ed* **1993**, *70*, 928-931
- [18] Pearson, C. E. *Handbook of Applied Mathematics* Van Nostrand: New York, (1974) 334.
- [19] Rosen, N.; Morse, P. M. *Phys. Rev.* **1932**, *42*, 213

Appendice

Per definire gli elementi della matrice H creo le seguenti funzioni

```
function z=myfunction1(n,a,b)
z=1.5*a*(2*(n^2)+(2*n)+1)-(2*b+1)*(n+0.5)+(2*n+1)+((b^2)/(2*a));
end
```

```
function z=myfunction2(n,a,b)
z=(sqrt((n+1)*(n+2)))*(((2*n+3)*a)-((2*b+1)/2));
end
```

```
function z=myfunction3(n,a)
z=(a/2)*(sqrt((n+1)*(n+2)*(n+3)*(n+4)));
end
```

Uso il seguente script per definire e diagonalizzare la matrice H

```
n=100;
H=zeros(n,n);
alfa=1;
beta=10;      % interessante variare beta per studiare il comportamento
degli autostati;
for k=1:n
H(k,k)=myfunction1(k-1,alfa,beta);      %myfunktion1/2/3 sono definite
come sopra;
H(k,k+2)=myfunction2(k-1,alfa,beta);
H(k+2,k)=myfunction2(k-1,alfa,beta);
H(k,k+4)=myfunction3(k-1,alfa);
H(k+4,k)=myfunction3(k-1,alfa);
end
H=H(1:n,1:n);      % questa riga serve per ridimensionare H
[V,D]=eig(H);      % V è la matrice nxn che per ogni iesima colonna
presenta i coefficienti per la combinazione lineare che definisce
```


l'iesima autofunzione; D è la matrice diagonale nxn gli elementi della matrice corrispondo a lambda, definita come sopra;

Per definire le funzioni del set di base creo la seguente funzione

```
function y=myfunction5(n,x)
y=1./(sqrt(2.^n.*sqrt(pi)).*factorial(n)).*hermiteH(n,x).*gaussmf(x,[1
0]);
end
```

Uso il seguente script per definire le prime quattro autofunzioni

```
x=linspace(-5,5,200); %definisce il vettore
numerico delle x (200 valori tra -5 e 5)

for k=1:n
Auto(k,:)=myfunction5((k-1),x); %alla fine del ciclo questa è
una matrice in cui in ogni riga c'è la funzione di base valutata sulle x
(dimensione n x 200)
end

autofun1=V(:,1) '*Auto; %le iesime autofunzioni le
definiamo come combinazione lineare, V(:,i) è una colonna con i
coefficienti della iesima autofunzione, uso la trasposta (operatore ')
per averli in una riga; Il prodotto V(:,i) '*Auto dovrebbe essere un
vettore riga (1x200) con la combinazione lineare che corrisponde alla
iesima autofunzione.

autofun2=V(:,2) '*Auto;

autofun3=V(:,3) '*Auto;

autofun4=V(:,4) '*Auto;
```

definisco il potenziale come

```
function [y] = potential(alfa,beta,x)
y = (alfa.*(x.^4))-(beta.*(x.^2))+((beta.^2)/(4.*alfa));
end
```