

01

Исследование связанных состояний систем гелия и лития с помощью метода представления дискретных переменных*

© В.А. Тимошенко, Е.А. Яревский

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vladimir.timoshenko7@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2017 г.

Рассмотрены системы частиц He_2 , ${}^6\text{Li}-\text{He}$, ${}^7\text{Li}-\text{He}$, He_3 , ${}^6\text{Li}-\text{He}_2$, ${}^7\text{Li}-\text{He}_2$, энергия связи которых мала, а волновая функция связанного состояния значительно распространена в пространстве. В силу того, что потенциал взаимодействия слабый и локализованный по сравнению с характерными размерами волновой функции системы, задача по аккуратному нахождению энергий связи и волновых функций является весьма сложной. При малых изменениях входных параметров или неточности вычислений результат может сильно отличаться от истинного. Существенной частью настоящей работы является разработка и применение метода представления дискретных переменных. Данный метод основан на определении базисных функций, узлов и весов квадратурной формулы таким образом, что значения функции во всех этих узлах, кроме одного, равны нулю. Благодаря данному представлению время вычисления матричных элементов гамильтониана сокращается в несколько раз. С использованием метода представления дискретных переменных получены энергии связи нескольких систем, состоящих из атомов гелия и лития. Благодаря применению данного подхода время вычислений значительно сократилось без потери точности.

DOI: 10.21883/OS.2018.04.45742.273-17

Введение

Квантово-механические системы, состоящие из нескольких частиц, рассматриваются в различных разделах физики: ядра и кластеры в ядерной физике, атомы и молекулы в атомной физике или квантовые точки с несколькими электронами в физике твердого тела [1]. Исследование таких систем — нетривиальная задача, которая может требовать для своего решения как использования различных типов уравнений (Шредингера, Фаддеева), так и применения различных методов для решения этих уравнений. Вычисления связанных и резонансных состояний для слабосвязанных систем, рассматриваемых в настоящей работе, требуют высокой точности и использования больших вычислительных ресурсов.

Обширные исследования тримеров, в том числе и слабосвязанных, были проведены за последние десятилетия. Были использованы разнообразные численные методы, в частности метод конечных разностей [2], метод конечных элементов (МКЭ) [3], другие вариационные методы [4], методы Монте-Карло [5]. Системы описывались как в гиперсферических [6] координатах, так и в координатах Якоби [3,4]. Несмотря на полученные результаты, вычисление энергий слабосвязанных уровней по-прежнему остается задачей, требующей большого времени. Метод дискретных переменных, или DVR-метод (Discrete Variable Representation) [7], позволяет существенно уменьшить объем вычислений, необходимых для определения матричных элементов

операторов, при использовании вариационных методов. Для ускорения вычислений в DVR используется базис функций, которые, в некотором смысле, локализованы на сетке в координатном пространстве. Чтобы построить DVR-функции, необходимо преобразовать набор ортонормированных базисных функций, определенных на промежутке, в набор функций, ортонормированных на пространственной сетке и локализованных в одной точке сетки. Данные точки являются узлами квадратурной формулы Гаусса. За счет перехода к DVR-функциям можно значительно сократить время вычислений.

Псевдоспектральные методы, разновидностью которых является DVR, интенсивно используются для численного исследования дифференциальных уравнений [8]. DVR-представление было впервые представлено в 1982 г. Лиллом, Паркером и Лайтом [9]. Данный подход был независимо представлен Блэкмором и Шизгалом [10] в 1984 г. под названием „метод дискретных ординат“ для решения дифференциальных уравнений. Метод представления дискретных переменных, который был применен к слабосвязанным состояниям, описан в работе [11]. Современный обзор применения спектральных и псевдоспектральных методов в химии и физике можно найти в книге [12].

Постановка задачи и представление дискретной переменной

Рассматриваемые в настоящей работе системы атомов обладают чрезвычайно малым (1–2) количеством связанных состояний, а их размеры существенно боль-

* Совещание по прецизионной атомно-молекулярной спектроскопии, 13–14 ноября 2017 г., ПИЯФ НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия.

ше характерных размеров входящих в них атомов. Для описания таких систем использовано приближение Борна–Оппенгеймера, в котором поведение системы описывается в терминах движения ядер в эффективном потенциале, полученном после отделения электронных степеней свободы. Для случая трех атомов поверхность потенциальной энергии задается суммой парных межатомных взаимодействий. Используемые в работе модели взаимодействий описаны в следующем разделе.

Рассматриваемые системы являются слабосвязанными, так что центробежное взаимодействие исключает наличие связанных состояний. В связи с этим достаточно рассматривать только состояния с нулевым полным угловым моментом. В координатах Якоби гамильтониан системы трех частиц для таких состояний имеет вид [3]

$$H = \left(-\frac{1}{\mu_{1,23}} \frac{1}{y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} y + \frac{1}{\mu_{23}} \frac{1}{x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} x \right) + \left(\frac{1}{\mu_{1,23} y^2} + \frac{1}{\mu_{23} x^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \text{ctg } \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + V(x, y, \varphi). \tag{1}$$

Здесь x, y — модули координат Якоби \mathbf{x}, \mathbf{y} , где \mathbf{x} — вектор, соединяющий частицы в выбранной паре, а \mathbf{y} — вектор, соединяющий третью частицу с центром масс пары. Угол φ — угол между векторами \mathbf{x} и \mathbf{y} . Потенциал $V = V(x, y, \varphi)$ является суммой двухчастичных потенциалов, которые зависят только от расстояний между частицами. Приведенные массы μ определены массами частиц m_1, m_2, m_3 :

$$\mu_{23} = \frac{m_2 m_3}{m_2 + m_3}, \quad \mu_{1,23} = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{m_1 + (m_2 + m_3)}.$$

Применим DVR-метод для координаты $z = \cos \varphi$. Перепишем оператор кинетической энергии для координаты φ в терминах z :

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} + \text{ctg } \varphi \frac{d}{d\varphi} = (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} - 2z \frac{d}{dz}.$$

Поддействуем оператором на дифференцируемую функцию g , умножим на f и возьмем интеграл, проинтегрируем его по частям,

$$\int_{-1}^1 f \left[(1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} - 2z \frac{d}{dz} \right] g dz = - \int_{-1}^1 f' g' (1 - z^2) dz.$$

Данное выражение будет использовано для вычисления матричных элементов оператора кинетической энергии.

DVR-функции строятся при помощи полиномов Лежандра $P_n(z)$ и связаны с квадратурной формулой Гаусса

$$\varphi_i(z) = \frac{P_n(z)}{P'_n(z_i)(z - z_i)},$$

где z_1, \dots, z_n — корни полинома $P_n(z)$. Заметим, что $\varphi_i(z_k) = \delta_{ik}$. Для вычисления матричных элементов кинетической энергии также необходимы производные DVR-функций. Учитывая равенство $P_n(z_k) = 0$, при $k \neq i$

$$\begin{aligned} \varphi'_i(z_k) &= \frac{P'_n(z_k)}{P'_n(z_i)(z_k - z_i)}, \\ \varphi'_i(z_i) &= -\frac{P''_n(z_i)}{2P'_n(z_i)} = \frac{z_i}{1 - z_i^2}. \end{aligned} \tag{2}$$

Теперь решение можно представить как линейную комбинацию DVR-функций: $f(z) = \sum_i c_i \psi_i(z)$. Используя представление для производных (2), находим окончательное выражение для матрицы кинетической энергии

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \int_{-1}^1 \psi'_i(z) \psi'_j(z) (1 - z^2) dz \\ &= \sum_k w_k \frac{\varphi'_i(z_k)}{\sqrt{w_i}} \frac{\varphi'_j(z_k)}{\sqrt{w_j}} (1 - z_k^2). \end{aligned}$$

Благодаря равенству $\varphi_i(z_k) = \delta_{ik}$ матрица, отвечающая потенциальной энергии, является диагональной:

$$V_{ij} = \sum_k w_k V(x, y, z_k) \frac{\varphi_i(z_k)}{\sqrt{w_i}} \frac{\varphi_j(z_k)}{\sqrt{w_j}} = V(x, y, z_i) \delta_{ij}.$$

После того как операторы записаны в матричной форме, можно перейти к решению обобщенной задачи на собственные значения для гамильтониана (1).

Результаты

Метод представления дискретных переменных был реализован в рамках программы решения трехчастичных квантовых задач ACESPA [13,14], использующей трехмерный метод конечных элементов. С помощью описанного алгоритма были найдены значения энергий связи систем нескольких частиц. Вычисления производились на машине ресурсного центра СПбГУ со следующими техническими параметрами: 6-ядерный процессор Intel(R) Xeon(R) X5670 2.93 GHz, оперативная память 32 GB.

Для контроля правильности и точности результатов вначале были проведены расчеты димера гелия, рассматриваемого как двухчастичная система. В качестве межатомных потенциалов использовались три модели:

Таблица 1. Значения энергий связи He_2 для различных потенциалов в мК

Источник	HFD-B	LM2M2	TTY
[18]	-1.6853	-1.3032	-1.3091
Настоящая работа	-1.6854	-1.3096	-1.3096

Таблица 2. Энергия связи молекулы Li–He в cm^{-1}

Источник	${}^6\text{Li-He}$	${}^7\text{Li-He}$
[20]	$-0.008 \cdot 10^{-2}$	$-0.195 \cdot 10^{-2}$
[21]	$-0.023 \cdot 10^{-2}$	$-0.195 \cdot 10^{-2}$
Настоящая работа	$-0.023 \cdot 10^{-2}$	$-0.195 \cdot 10^{-2}$

Таблица 3. Энергия связи системы Li–He₂ в cm^{-1}

Источник	${}^6\text{Li-He}_2$	${}^7\text{Li-He}_2$
[20]	$-2.18 \cdot 10^{-2}$	$-3.18 \cdot 10^{-2}$
[21]	$-3.61 \cdot 10^{-2}$	$-5.10 \cdot 10^{-2}$
[22]	$-2.46 \cdot 10^{-2}$	$-3.54 \cdot 10^{-2}$
Настоящая работа	$-2.62 \cdot 10^{-2}$	$-4.07 \cdot 10^{-2}$

HFD-B [15], LM2M2 [16] и ТТУ [17]. Первые два модельных потенциала, HFD-B и более точный LM2M2, получены на основе аккуратной параметризации результатов квантово-химических вычислений. Параметры подобраны так, чтобы хорошо воспроизводились имеющиеся экспериментальные значения. Третий потенциал, ТТУ, представлен в виде суммы двух слагаемых: короткодействующего отталкивания и асимптотического дисперсионного разложения. Для короткодействующей части получено аналитическое представление в рамках модели двухэлектронного обмена. Несмотря на существенно разные формы представления потенциалов, результаты, приведенные в табл. 1, показывают их хорошее согласие при описании энергии связи димера. Как и ожидалось, энергия очень мала, связанное состояние может возникнуть только при очень низких температурах.

Несмотря на то что потенциал короткодействующий, минимум потенциальной энергии достигается при меж-

Таблица 4. Энергии связи ${}^7\text{Li-He}_2$, относительные погрешности и время интегрирования при различном количестве функций в разложении

n	5	10	15	20	25
Разложение по полиномам Лежандра					
E, cm^{-1}	$-3.44 \cdot 10^{-7}$	$-3.00 \cdot 10^{-2}$	$-3.94 \cdot 10^{-2}$	$-4.07 \cdot 10^{-2}$	$-4.12 \cdot 10^{-2}$
δE	1.00	$2.75 \cdot 10^{-1}$	$4.67 \cdot 10^{-2}$	$1.49 \cdot 10^{-2}$	$2.26 \cdot 10^{-3}$
t, s	6.0	36.6	119.6	287.9	553.5
Метод представления дискретных переменных					
E, cm^{-1}	$-4.81 \cdot 10^{-2}$	$-4.67 \cdot 10^{-2}$	$-4.19 \cdot 10^{-2}$	$-4.15 \cdot 10^{-2}$	$-4.14 \cdot 10^{-2}$
δE	$1.63 \cdot 10^{-1}$	$1.31 \cdot 10^{-1}$	$1.41 \cdot 10^{-2}$	$5.10 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$
t, s	2.2	8.2	19.1	35.2	65.8
Коэффициент ускорения					
	2.7	4.5	6.3	8.2	8.4

Таблица 5. Энергии связи He₃, относительные погрешности и время интегрирования при различном количестве функций в разложении

n	10	20	30	40
Разложение по полиномам Лежандра				
E, cm^{-1}	$-3.13 \cdot 10^{-3}$	$-7.05 \cdot 10^{-2}$	$-7.99 \cdot 10^{-2}$	$-8.18 \cdot 10^{-2}$
δE	$9.62 \cdot 10^{-1}$	$1.42 \cdot 10^{-1}$	$2.80 \cdot 10^{-2}$	$5.34 \cdot 10^{-3}$
t, s	12.3	84.4	277.9	662.9
Метод представления дискретных переменных				
E, cm^{-1}	$-1.29 \cdot 10^{-2}$	$-9.72 \cdot 10^{-2}$	$-8.35 \cdot 10^{-2}$	$-8.26 \cdot 10^{-2}$
δE	$5.69 \cdot 10^{-1}$	$1.81 \cdot 10^{-1}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$4.21 \cdot 10^{-3}$
t, s	2.4	9.5	21.6	40.0
Коэффициент ускорения				
	5.1	8.9	12.9	16.6

атомном расстоянии, равном 2.963 Å, распространение волновой функции велико и достигает сотен ангстрем.

Было проведено сравнение времени работы программы при стандартном разложении по полиномам и при использовании DVR-функций. Даже в этом простом случае время вычисления матричных элементов, определяющее основное время вычислений, значительно сократилось.

Были определены энергии связи для молекул ${}^6\text{Li}-\text{He}$ и ${}^7\text{Li}-\text{He}$ с изотопами лития ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ с атомными массами 6.015 и 7.016 а.е. соответственно. Результаты вычислений с межатомными потенциалами $\text{Li}-\text{He}$ из работы [19] приведены в табл. 2. Также приведены значения энергий, полученные другими авторами. Заметим, что энергия связи для данных молекул чрезвычайно мала.

Были определены энергии связи для систем, состоящих из изотопов лития и пары гелия. В табл. 3 приведены значения, полученные в настоящей работе, в сравнении с результатами других авторов. Заметим, что лучше всего энергии согласуются со значениями, представленными в работе [21].

Был также проведен анализ времени вычисления матричных элементов при использовании метода дискретных переменных и разложения по полиномам Лежандра для системы ${}^7\text{Li}-\text{He}_2$. В табл. 4 представлены значения энергий системы ${}^7\text{Li}-\text{He}_2$, относительных погрешностей и времени вычислений для различного количества функций в разложении. Для вычисления погрешности за точное значение была принята энергия при $n = 35$, полученная при помощи разложения по полиномам Лежандра. Из полученных данных можно сделать вывод, что DVR-метод позволяет существенно ускорить вычисления без потери точности. Более того, при малом количестве функций DVR-метод дает более точный результат.

Для тримера гелия также были вычислены энергии связи и оценено время вычислений. Соответствующие данные приведены в табл. 5. Максимально точное полученное значение равно $E = -0.08246 \text{ cm}^{-1} = -0.11792 \text{ K}$, что согласуется с результатами, полученными в работах [6,18]. В то же время благодаря использованию метода дискретных переменных удалось сократить время вычислений почти в 17 раз.

Выводы

Был разработан метод расчета трехчастичных квантово-механических систем, комбинирующий метод конечных элементов и метод представления дискретных переменных. Вычислены уровни энергии слабосвязанных систем, состоящих из нескольких атомов: He_2 , ${}^6\text{Li}-\text{He}$, ${}^7\text{Li}-\text{He}$, ${}^6\text{Li}-\text{He}_2$, ${}^7\text{Li}-\text{He}_2$ и He_3 . Благодаря применению метода представления дискретных переменных время вычислений значительно сократилось без потери точности.

Перспективы представленного подхода заключаются в возможности использования других типов квадратурных

формул для построения DVR-функций, в частности основанных на полиномах Чебышева и Якоби. Такие формулы позволят более точно учесть особенности парных потенциалов на малых расстояниях. Обобщение предлагаемого метода на комплексные функции позволит повысить эффективность поиска резонансных состояний и исследования процессов рассеяния.

Список литературы

- [1] Suzuki Y., Varga K. Stochastic Variational Approach to Quantum-Mechanical Few-Body Problems. Springer, 1998. 324 p.
- [2] Simos T., Williams P. // J. Comp. and Appl. Math. 1997. V. 79. N 2. P. 189. doi: 10.1016/S0377-0427(96)00156-2
- [3] Salci M., Levin S.B., Elander N., Yarevsky E.A. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. N 13. P. 134304. doi: 10.1063/1.2955736
- [4] Gonzalez-Lezana T., Rubayo-Soneira J., Miret-Artés S. et al. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 18. P. 9000. doi: 10.1039/B002415P
- [5] Rick S.W., Lynch D.L., Doll J.D. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. N 5. P. 3506. doi: 10.1063/1.460853
- [6] Esry B.D., Lin C.D., Greene C.H. // Phys. Rev. A. 1996. V. 54. N 1. P. 394. doi: 10.1103/PhysRevA.54.394
- [7] Light J., jr. // Advances in Chemical Physics. John Wiley and Sons Inc., 2007. P. 263. doi: 10.1002/9780470141731.ch4
- [8] Gottlieb D., Orszag S. Numerical Analysis of Spectral Methods: Theory and Applications. SIAM, 1977. 170 p. doi: 10.1137/1.9781611970425
- [9] Lill J.V., Parker G.A., Light J.C. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 89. N 6. P. 483. doi: 10.1016/0009-2614(82)83051-0
- [10] Blackmore R., Shizgal B. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. N 3. P. 1855. doi: 10.1103/PhysRevA.31.1855
- [11] Manolopoulos D., Wyatt R. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 152. N 1. P. 23. doi: 10.1016/0009-2614(88)87322-6
- [12] Shizgal B. Spectral Methods in Chemistry and Physics. Springer, 2015. 416 p.
- [13] Elander N., Yarevsky E. // Phys. Rev. A. 1997. V. 56. N 3. P. 1855. doi: 10.1103/PhysRevA.56.1855
- [14] Yarevsky E.A. Mathematical Modeling and Computational Science. Lecture Notes in Computer Science. Springer, 2012. V. 7125. P. 290. doi: 10.1007/978-3-642-28212-6_35
- [15] Aziz R.A., McCourt F.R.W., Wong C.C.K. // Mol. Phys. 1987. V. 61. N 6. P. 1487. doi: 10.1080/00268978700101941
- [16] Aziz R., Slaman M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 84. N 12. P. 8047. doi: 10.1063/1.460139
- [17] Tang K., Toennies J., Yiu C. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. N 9. P. 1546. doi: 10.1103/PhysRevLett.74.1546
- [18] Motovilov A., Sandhas W., Sofianos S., Kolganova E. // Eur. Phys. J. D. 2001. V. 13. P. 33. doi: 10.1007/s100530170284
- [19] Cvetko D., Lausi A., Morgante A. et al. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. N 3. P. 2052. doi: 10.1063/1.466505
- [20] Yuan J., Lin C.D. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1998. V. 31. N 15. P. 647. doi: 10.1088/0953-4075/31/15/001
- [21] Baccarelli I., Delgado-Barrío G., Gianturco F.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. N 18. P. 4067. doi: 10.1039/B002415P
- [22] Kolganova E. // Few-Body Syst. 2017. V. 58. P. 57. doi: 10.1007/s00601-017-1222-5