

DAUGIAMATĖS VIBRACINĖS ŠREDINGERIO LYGTIES SPRENDIMO ALGORITMAS

Rimantas J. Rakauskas

Karo akademija, Šilo 5a, 2055 Vilnius

Sužadintų molekulių vibracinių būsenų teorinis tyrimas aktualus atmosferoje vykstančių procesų modeliavimui, astrofizikai, plazmos fizikai, kur eksperimentiniai tyrimai yra gana sudėtingi.

Daugiaatomės molekulės hamiltonianas normaliosiose koordinatėse Q , kai molekulės sukimosi judėjimo kiekio momentas $J = 0$, užrašomas taip:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} \pi_{\alpha} \pi_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N P_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V(Q) = T_{kor} + T_{vib} + T_{rot} + V(Q), \quad (1)$$

čia N – normaliųjų modų skaičius, α ir β – x, y, z Dekarto koordinatėms sistemoms komponentės, $\mu_{\alpha\beta}$ – atvirkštinio efektyviojo inercijos tenzorius komponentės, π_{α} – vibracinio judėjimo kiekio momento Dekarto komponentė:

$$\mu_{\alpha\beta} = \sum_{i < j} \xi_{ij}^{(\alpha)} (Q_i P_j - Q_j P_i). \quad (2)$$

Vibracinė hamiltoniano dalis užrašoma taip:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2\mu_i} + V(Q_1, \dots, Q_n), \quad (3)$$

čia P_i – normaliąją koordinatę Q_i atitinkantis impulsas, μ_i – redukuotoji masė, N – vibracinių modų skaičius,

$$V(Q_1, \dots, Q_n) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N k_i Q_i^2 + W_{anh}(Q_1, \dots, Q_n), \quad (4)$$

čia k_i – normaliosios modos jėgos konstanta, W_{anh} – anharmoninė potencialo dalis, aprašanti normaliųjų modų sąveiką.

Molekulės N -mačio adiabatinio potencialo vertės yra gaunamos sprendžiant elektroninės posistemės Šredingerio lygtį, taikant viencentrį skleidimą [1]. Gautos vertės yra analiziškai aproksimuojamos [2].

Paprastai W_{anh} išreiškiama aukštesnio laipsnio Teiloro eilutės nariais. Kai svyravimų amplitudės galime laikyti mažomis, 3-iojo ir aukštesniųjų laipsnių narių lyginant su kvadratiniais galime nepaisyti. Tada hamiltonianas užrašomas harmoninių osciliatorių hamiltonianų, kurių dažniai $w_i = (k_i/\mu_i)^{1/2}$, suma. Tiriant sužadintas būsenas, į W_{anh} turi būti atsižvelgta. Tai galima atlikti suderintinio lauko metodu. Pradinė banginė molekulės funkcija gali būti užrašyta harmoniniame artėjime ($W_{anh} = 0$):

$$\psi(Q_1, \dots, Q_n) = \prod_{i=1}^N \psi_i(Q_i), \quad (5)$$

čia $\psi_i(Q_i)$ aprašo normaliosios modos Q_i i -ąją būseną.

Pritaikę variacinį principą

$$\delta \{ \langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \} = 0 \quad (6)$$

gauname lygčių sistemą:

$$(h_{ef}(i) - \epsilon_i) \psi_i(Q_i) = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad (7)$$

kurią sprendžiame iteracijų metodu.

Efektyvusis hamiltonianas atrodo taip:

$$h_{ef}(i) = \frac{P_i^2}{2\mu_i} + V_i(Q_i) + \left\langle \prod_{j \neq i}^N \psi_j(Q_j) \left| W_{anh}(Q_1, \dots, Q_n) \right| \prod_{j \neq i}^N \psi_j(Q_j) \right\rangle = \frac{P_i^2}{2\mu_i} + V_i(Q_i) + V_{int}(Q_i), \quad (8)$$

i -osios modos suderintasis potencialas $V_{sl}(Q_i)$ yra molekulos pilnasis potencialas, suvidurkintas visų modų atžvilgiu. Norint rasti $\psi_i(Q_i)$, kuri nepriklausomų modų artėjime geriausiai aprašo molekulos vibracines būsenas, reikia išspręsti N lygčių sistemą iteraciniu metodu.

Pilna molekulos vibracinė energija lygi:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{sl} - (N-1) \left\langle \prod_{i=1}^N \psi_i^{sl}(Q_i) \left| V_{int}(Q_1, \dots, Q_n) \right| \prod_{i=1}^N \psi_i^{sl}(Q_i) \right\rangle, \quad (9)$$

čia ϵ ir ψ – suderintojo lauko lygčių sprendiniai.

Sprendžiant suderintojo lauko metodu lygtis, kiekvienoje iteracijoje yra du žin-gsniai:

1) vienmačių antrojo laipsnio diferencialinių lygčių su žinomomis kraštinėmis sąlygomis tikrinių verčių uždavinio sprendimas,

2) $(N-1)$ -mačių integralų skaičiavimas, siekiant nustatyti efektyvųjį potencialą šiose lygtyse.

Formaliai, suderintinio lauko metodas pakeičia vieną N kintamųjų diferencialinę lygtį į N vieno kintamojo lygčių. Tai leidžia panaudoti lygiagrečius skaičiavimus. Taigi, sprendžiant suderintinio lauko metodu, procesoriaus laikas tiesiškai priklauso nuo N . Sprendžiant variaciniu metodu [3] ir skleidžiant ieškomą funkciją harmoninių osciliatorių bazėje, reikalingas procesoriaus laikas auga greičiau. Suderintinio lauko metodas iki 2% tikslumu įgalina nustatyti net metastabilių molekulių vibracines energijas.

Molekulos hamiltonianas galibūti užrašytas ne tik normalinėse koordinatėse, bet ir vidinėse, sklaidos ar hipersferinėse koordinatėse.

Bendru atveju vienmatė lygtis, kuri bus sprendžiama suderintinio lauko metodu, atrodys taip:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} g_i(x) \frac{\partial}{\partial x_i} + V_i(x_i) + V_{ef}(x_i) - \epsilon_i \right] \psi_i(x_i) = 0. \quad (10)$$

$V_i(x_i)$ yra vienos koordinatės funkcija ir $-\infty < x < +\infty$.

Pakeičiant kintamuosius galima eliminuoti narių su pirmąja išvestine. Gaussime lygtį, kurią sprendžiant galėsime taikyti Numerovo metodą:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + Q(x) \right] \chi(x) = 0, \quad (11)$$

čia

$$\chi(x) = g^{1/2}(x)\psi(x), \quad (12)$$

$$Q(x) = -2/g(x)(V - \epsilon) + \frac{g'^2}{4g^2(x)} - \frac{g''(x)}{2g(x)}. \quad (13)$$

Iteracinio proceso metu kiekvienai vibracinei modai reikia nustatyti V_{ef} kiekviename taške x_i . Todėl reikalingi efektyvūs metodai jiems nustatyti. Tam gali būti taikomos Gauso–Ermito kvadratūros. Jeigu j -ajai modai parinkta n_j kvadratūros taškų, o $x_j(l_j)$ ir $W_j(l_j)$ yra kvadratūros abscisės ir svoriai, tai

$$V_{ef}(x_j) = \sum_{l_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{l_{j-1}=1}^{n_{j-1}} \sum_{l_{j+1}=1}^{n_{j+1}} \cdots \sum_{l_N=1}^{n_N} \times \prod_{j \neq i}^N [\tilde{W}_j(l_j) \psi_j^2(x_j(l_j))] V_{int}(x_1(l_1), \cdots, x_i, \cdots, x_N(l_N)), \quad (14)$$

čia

$$\tilde{W}_j(l_j) = W_j(l_j) \exp [x_j^2(l_j)]$$

yra kvadratūros svoriai.

Analogiškai skaičiuojamas integralas (9) pilnai energijai nustatyti.

Jeigu kiekvienos modos kvadratūros dimensija NL , tai procesoriaus laikas, reikalingas kiekvienai V_{ef} vertei apskaičiuoti, proporcingas $(NL)^{N-1}$, čia N – vibracinių modų skaičius. Kada $NL = 8$ ir pereiname nuo trimačio uždavinio prie šešiamacio, reikalingas procesoriaus laikas išauga 8^3 kartų. Integralų skaičiavimas supaprastėja, jeigu W_{anh} faktorizuojamas, pavyzdžiui, W_{anh} aproksimuojamas Teilorio eilute. Tada V_{ef} galima užrašyti vienmačiu integralu. Tai leidžia efektyviai panaudoti matricinius procesorius bei lygiagrečius skaičiavimus.

Literatūra

1. R. J. Rakauskas, J. Šulskus, *One center expansion in quantum mechanical molecular calculations. In: NATO Advanced Research Workshop "New Methods in Quantum Theory", May 14–19, 1995, Halkidih, Greece, Book of abstracts*, Printed in Greece, P. Ziti & Co Technical Book Editors, 1995, p. 108–110.
2. Anatoli M. Frishman, David K. Hoffman, Rimantas J. Rakauskas, Donald J. Kouri, *Distributed approximating functional approach to fitting and predicting potential surfaces. 1. Atom-atom potentials, Chem. Phys. Lett.* **252**, p. 62–70 (1996).
3. R. J. Rakauskas, J. K. Sulskus, S. M. Zavoruev, V. A. Pivovarov, *The ab initio surfaces of the potential energy and dipole moment of $^1\Sigma_g^+CO_2$. Stretching vibrational states, Chem. Phys. Lett.* **163**, p. 381–386 (1989).