

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539.192

ЭВОЛЮЦИЯ ОДНОМЕРНЫХ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ. ТЕХНИКА РАЗДЕЛЕНИЯ

© 2000 г. Т. Ю. Михайлова*, В. И. Пупышев**

*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В контексте численного описания эволюции одномерной квантовой системы рассмотрена простая конечно-разностная модель, которая позволяет избежать проблемы отражения волнового пакета от границы координатной сетки.

Описание квантовой эволюции молекулярной системы является одной из центральных задач теоретической химии и в последние годы изучается весьма интенсивно. Решение задачи об эволюции – волновая функция $\Psi(t)$ – содержит всю информацию о состоянии системы в момент времени t . На этом основана теоретическая интерпретация результатов экспериментов с высоким временным разрешением, получивших в последнее время широкое распространение.

В пределе конечного времени эволюции задача решается, как правило, с помощью крайне разнообразных численных методов посредством пропегирования во времени волновых пакетов. Одна из наиболее неприятных проблем численного описания эволюции, возникающая даже в одномерных задачах, связана с конечностью используемой координатной сетки или базиса функций. Эволюционирующей волновой пакет отражается от границы сетки как от бесконечной потенциальной стенки, однако такое граничное условие (условие Дирихле) очень редко согласуется с физическими особенностями рассматриваемой задачи.

Обычным способом решения этой проблемы является разделение координатного пространства на область значимых взаимодействий и асимптотически удаленную область, в которой потенциал задачи близок к нулю, и введение комплексного поглощающего потенциала [1–4] или комплексного поворота координатной оси [4–6] в асимптотической области. Эти методы используют тот факт, что вдали от области локализации потенциала $U(x)$ оператор эволюции совпадает с оператором эволюции свободной частицы и может быть аппроксимирован с высокой точностью независимо от величины шага по времени.

Как показано ниже, в рамках простой трехточечной конечно-разностной схемы та же самая идея может быть реализована непосредственно, по крайней мере, для одномерной квантовой задачи с

потенциалом $U(x)$ конечного радиуса действия. С точки зрения численных методов такое ограничение на потенциал не кажется существенным.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим систему с гамильтонианом

$$H(x) = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad (1)$$

на равномерной координатной сетке с шагом Δ . Для используемой конечно-разностной схемы

$$\begin{aligned} \left. \frac{1}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} \right|_{x_n} &= \frac{1}{2m\Delta^2} [\Psi(x_{n+1}) + \\ &+ \Psi(x_{n-1}) - 2\Psi(x_n)] = \\ &= -\gamma [\Psi(x_{n+1}) + \Psi(x_{n-1}) - 2\Psi(x_n)], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\gamma = 1/2m\Delta^2$.

Предположим, что интервал $[0, M\Delta]$ отвечает области значимых взаимодействий, а остальная часть сетки $[(M+1)\Delta, (M+N)\Delta]$ отвечает асимптотически удаленной области, т.е. M должно быть достаточно большим, а N – очень большим. При таком разделении трехдиагональная матрица конечно-разностного гамильтониана H_{fd} имеет блочную форму

$$H_{fd} = \begin{bmatrix} & & & 0 & 0 & 0 \\ & H & & 0 & 0 & 0 \\ & & & -\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\gamma & & & \\ 0 & 0 & 0 & & H_0 & \\ 0 & 0 & 0 & & & \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где размерность блока H равна $M \times M$, а блок H_0 размерности $N \times N$ имеет вид

$$H_0 = \begin{pmatrix} 2\gamma - \gamma & . & 0 \\ -\gamma & 2\gamma & -\gamma & 0 \\ . & -\gamma & 2\gamma & -\gamma \\ 0 & 0 & -\gamma & 2\gamma \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Как видно из (4), асимптотический блок H_0 имеет вид матрицы хюккелевского гамильтониана линейного полиена, собственные векторы и собственные значения которой хорошо известны. Поэтому для любой функции от оператора H_0 легко найти матричные элементы

$$f(H_0)_{kl} = \sum_{j=1}^N \frac{2}{N+1} \sin \frac{\pi k j}{N+1} \sin \frac{\pi l j}{N+1} f\left(2\gamma \left(1 - \cos \frac{\pi j}{N+1}\right)\right). \quad (5)$$

В пределе $N \rightarrow \infty$ интегральную сумму (5) можно заменить соответствующим интегралом

$$f(H_0)_{kl} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \sin kx \sin lx f(2\gamma(1 - \cos x)) dx. \quad (6)$$

Подчеркнем, что здесь идет речь не об изменении шага сетки Δ , а только о неограниченном увеличении асимптотической области.

ЗАДАЧА ОБ ЭВОЛЮЦИИ

Нестационарное уравнение Шредингера для рассматриваемой модельной системы можно записать в матричной форме как

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H & V \\ V^+ & H_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}, \quad (7)$$

где размерности векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} равны M и N соответственно. Как видно из (3), оператор V имеет вид

$$V = (-\gamma) |M\rangle \langle \tilde{1}|, \quad (8)$$

где $|M\rangle$ – единичный вектор с единственной ненулевой M -ой компонентой, а $|\tilde{1}\rangle$ – первый вектор, отвечающий блоку H_0 в (3). Предполагается, что выполнены следующие начальные условия: в момент времени $t = t_0$ $\mathbf{a}(t_0) = \mathbf{a}_0$ и $\mathbf{b}(t_0) = 0$. Задача (7) эквивалентна системе уравнений:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a} = H\mathbf{a} + V\mathbf{b}, \quad (9a)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{b} = V^+ \mathbf{a} + H_0 \mathbf{b}. \quad (9b)$$

Используя представление взаимодействия, положим

$$\mathbf{b} = \exp(-iH_0(t - t_0))\eta,$$

так что при заданных начальных условиях $\mathbf{b}(t_0) = 0$ получаем для (9b) при любом $\mathbf{a}(t)$ следующее решение:

$$\eta(t) = -i \int_{t_0}^t \exp(iH_0(\tau - t_0)) V^+ \mathbf{a}(\tau) d\tau. \quad (10)$$

Подставив это соотношение в (9a), получим уравнение для \mathbf{a} – компоненты волновой функции:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(t) = H\mathbf{a} - iV \exp(-iH_0(t - t_0)) \times \int_{t_0}^t \exp(iH_0(\tau - t_0)) V^+ \mathbf{a}(\tau) d\tau. \quad (11)$$

То есть

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(t) = \tilde{H}\mathbf{a}, \quad (12)$$

где \tilde{H} – оператор, действие которого на \mathbf{a} определено как

$$\tilde{H}\mathbf{a} = H\mathbf{a} - iV \exp(-iH_0(t - t_0)) \times \int_{t_0}^t \exp(iH_0(\tau - t_0)) V^+ \mathbf{a}(\tau) d\tau. \quad (13)$$

С учетом вида V (8), соотношение (13) преобразуется в

$$\tilde{H}\mathbf{a} = H\mathbf{a} - i\alpha(t)|M\rangle, \quad (14)$$

где

$$\alpha(t) = \gamma^2 \int_{t_0}^t \exp(iH_0(\tau - t))_{11} a_M(\tau) d\tau, \quad (15)$$

$$a_M(\tau) = \langle M | \mathbf{a} \rangle.$$

Матричный элемент в (15) вычисляется непосредственно. В самом деле, в соответствии с (6)

$$\begin{aligned} (\exp(-iH_0 t))_{11} &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 x \exp(-it2\gamma(1 - \cos x)) dx = \\ &= \frac{2}{\pi} \exp(-2i\gamma t) \int_0^{\pi} (1 - \cos 2x) \exp(-it2\gamma \cos x) dx = \\ &= 2 \exp(-2i\gamma t) J_1(2\gamma t) / 2\gamma t. \end{aligned}$$

Здесь $J_1(x)$ – функция Бесселя первого порядка. Поэтому для $\alpha(t)$ получаем вместо (15)

$$\alpha(t) = \int_{t_0}^t S(t-\tau) a_M(\tau) d\tau, \quad (16)$$

где

$$S(t) = \gamma \exp(-2i\gamma t) J_1(2\gamma t)/t. \quad (17)$$

Таким образом, задача об эволюции сводится к задаче

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(t) = H \mathbf{a} - i\alpha(t)|M\rangle, \quad \mathbf{a}(t_0) = \mathbf{a}_0, \quad (18)$$

исследуемой в области $[0, (M\Delta)]$. Здесь $\alpha(t)$ определено соотношением (16).

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Уравнение (18) можно рассматривать для задач с гамильтонианом, как зависящим, так и не зависящим явно от времени. Конечно, для случая H , зависящего от t , важно, чтобы для всего рассматриваемого интервала времен область локализации потенциала была ограничена отрезком $[0, M\Delta]$. Тогда при H , зависящем от t , задачу (18) можно интегрировать, если одновременно с $\mathbf{a}(t)$ хранить для всех опорных узлов по τ значения $a_M(\tau)$ и корректировать значения α в ходе расчета.

Более простой является ситуация, когда H не зависит от t . Для таких задач решение (18) не представляет труда.

Пусть имеется алгоритм решения временного уравнения Шредингера с гамильтонианом H на отрезке $[0, M\Delta]$, т.е. в пренебрежении граничными эффектами. Это означает, что можно вычислить действие оператора $\exp(-iHt)$ на любой заданный вектор. Пусть для простоты $t_0 = 0$. Если положить в (18)

$$\mathbf{a}(t) = \exp(-iHt)\mu(t),$$

то, как и при выводе (10), получаем легко решаемое уравнение для вектора $\mu(t)$ и, следовательно, явную форму решения $\mathbf{a}(t)$ задачи (18)

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(t) &= \\ &= \exp(-iHt)|a_0\rangle - \int_0^t \exp(iH(\tau-t))|M\rangle\alpha(\tau)d\tau. \end{aligned} \quad (19)$$

Как показывает последнее соотношение, $\alpha(t)$ описывает поправку к результату, получаемому при непосредственном решении исходной задачи об эволюции на конечном интервале. Действительно, вектор

$$\mathbf{b}(t) = \exp(-iHt)|a_0\rangle \quad (20)$$

соответствует решению уравнения Шредингера без учета граничных эффектов. Поправка определяется, очевидно, функцией $\alpha(t)$ и вектором

$$\mathbf{m}(t) = \exp(-iHt)|M\rangle, \quad (21)$$

описывающим эволюцию пакета, локализованного на границе отрезка $[0, (M\Delta)]$. Очевидно,

$$\mathbf{a}(t) = \mathbf{b}(t) - \int_0^t \mathbf{m}(t-\tau)\alpha(\tau)d\tau. \quad (22)$$

Заметим, что соотношение (22) определяет зависимость от t для любых величин при данных $\mathbf{m}(t)$ и $\alpha(t)$. Полезно отметить, например, что если необходима лишь автокорреляционная функция, то умножение (22) на $\langle a_0|$ дает

$$\begin{aligned} \langle a_0|\mathbf{a}(t)\rangle &= \\ &= \langle a_0|\exp(-iHt)|a_0\rangle - \int_0^t \langle a_0|\mathbf{m}(t-\tau)\rangle\alpha(\tau)d\tau. \end{aligned} \quad (23)$$

Первое слагаемое в правой части (23) соответствует автокорреляционной функции при пренебрежении граничными эффектами, а второе слагаемое – поправка на эти эффекты. Умножение (22) на бра-вектор $\langle M|$ дает

$$a_M(t) = \langle M|\mathbf{b}(t)\rangle - \int_0^t \langle M|\mathbf{m}(t-\tau)\rangle\alpha(\tau)d\tau. \quad (24)$$

Это соотношение можно преобразовать и непосредственно в уравнение для $a_M(t)$, учитывая (16). Если же подставить в (16) соотношение (24), то получим уравнение для $\alpha(t)$:

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \int_0^t S(t-\tau)\langle M|\mathbf{b}(\tau)\rangle d\tau - \\ &- \int_0^t S(t-\tau) \int_0^\tau \langle M|\mathbf{m}(\tau-\zeta)\rangle\alpha(\zeta)d\zeta d\tau. \end{aligned} \quad (25)$$

Задача (25) определяет сжимающее отображение при любом конечном интервале времен и решается простыми итерациями с факториальной сходимостью [7]. Таким образом, в общем случае для устранения отражений от границы необходимо решение задачи (20) об эволюции на конечном отрезке и решение вспомогательной задачи (21). Оценив далее $\langle M|\mathbf{b}(t)\rangle$ и $\langle M|\mathbf{m}(t)\rangle$, можно решением (25) найти $\alpha(t)$ и по формуле (22) получить решение задачи об эволюции с учетом граничных эффектов.

Описанный метод является альтернативой технике комплексного абсорбирующего потенциала и позволяет предотвратить нежелательное

отражение волнового пакета от границ координатной сетки.

Эта работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований в рамках конкурса молодых ученых Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kosloff R., Kosloff D.* // J. Comp. Phys. 1986. V. 63. P. 363.
2. *Riss U.V., Meyer H.-D.* // J. Phys. B. 1993. V. 26. P. 4503.
3. *Riss U.V., Meyer H.-D.* // Ibid. 1995. V. 28. P. 1475.
4. *Rom N., Lipkin N., Moiseyev N.* // Chem. Phys. 1991. V. 151. P. 199.
5. *McCurdy C.W., Stroud C.K.* // Comp. Phys. Comm. 1991. V. 63. P. 323.
6. *Heather R.W.* // Ibid. 1991. V. 63. P. 446.
7. *Красносельский М.А., Вайникко Г.М., Забрейко П.П. и др.* Приближенное решение операторных уравнений. М.: Наука, 1969. 456 с.