



شبیه‌سازی حالت پایه‌ی الکترونی یون‌های H_2^+ با استفاده از روش حالت‌های همدوس جفت - بهینه شده

نادر مرشدیان*^۱، محسن وفايي^۲

۱. پژوهشکده‌ی پلازما و گداحت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۹۹-۵۱۱۱۳، تهران - ایران
۲. گروه شیمی فیزیک، بخش شیمی، دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۱۷۵، تهران - ایران

چکیده: با بهینه‌سازی روش حالت‌های همدوس جفت شده، دو مورد از پیچیدگی‌های اساسی در شبیه‌سازی حالت پایه‌ی سیستم‌های الکترونی با روش ابتکاری، ساده‌سازی شد. این دو پیچیدگی عبارت‌اند از نیاز به محدود کردن بازه‌ی انرژی شبکه‌ی انتخابی و نیاز به پالایش شبکه در هر گام زمانی. روش بهینه‌سازی در این رهیافت برای نخستین بار برای شبیه‌سازی چاه پتانسیل حالت پایه‌ی یک سیستم تک‌الکترونی نظیر H_2^+ به کار رفته است. نتایج شبیه‌سازی در پایه‌ی شبکه‌ای مشکل از تنها ۵۰۰ حالت همدوس با دقت بسیار مطلوبی با مقادیر دقیق توافق دارد. استفاده از شبکه‌ی حالت‌های همدوس بزرگ‌تر در شبیه‌سازی به توافق بهتری با نتایج دقیق منجر خواهد شد.

کلیدواژه‌ها: حالت همدوس، معادله‌ی شرودینگر، مونت کارلوی پخشی، سطوح الکترونی

Simulation of Electronic Ground State of H_2^+ Using Optimized Coupled Coherent States Method

N. Morshedian*¹, M. Vafaei²

1. Plasma and Nuclear Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14399-51113, Tehran-Iran
2. Physical Chemistry Group, Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, P.O.Box: 14115-175, Tehran-Iran

Abstract: The coupled coherent states method (CCS) has been optimized in order to remove the two complexities in the simulation of the ground state of electronic systems. These two complexities are the necessity of the energy restriction in the process of generating CS grid, and the essential refinement of the grid in each time-step. The optimized method which for the first time has been applied for simulation of the potential well of the ground state of one-electron systems such as H_2^+ . The simulation results on the basis of a grid containing only 500 coherent states show a very good consistency with the exact curve. Implementing grids with more coherent states into the simulation would lead to a better consistency with the exact values.

Keywords: Coherent State, Schrodinger Equation, Diffusive Monte-Carlo, Electronic Levels



۱. مقدمه

(FCCS-II) که روشی متقارن است، وجود ندارد. در این گزارش، روش حالت‌های همدوس جفت‌شده (CCS) بهینه‌سازی شده و آن برای نخستین بار برای شبه‌سازی چاه پتانسیل حالت پایه‌ی یک سیستم تک‌الکترونی نظیر H^+ به کار گرفته شده است.

در بخش اول این گزارش، پس از یک مرور سریع بر روش اصلی حالت‌های همدوس جفت‌شده، به بهینه‌سازی روش اصلی پرداخته می‌شود. در بخش دوم، هامیلتونی سیستم تک‌الکترونی H^+ بررسی می‌شود و در نهایت نتایج شبه‌سازی چاه پتانسیل حالت پایه‌ی این سیستم با روش CCS بهینه، گزارش و با مقادیر دقیق [۲۰] مقایسه می‌شود.

۲. مبانی نظری

۲.۱ روش حالت‌های همدوس جفت شده (CCS)

طبق روش حالت‌های همدوس جفت شده، تابع موج یک سیستم M بعدی را می‌توان براساس برهم‌نهی N حالت همدوس نمایش داد:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{k=1}^N D_k(t) \exp\left(i \frac{S_k(t)}{\hbar}\right) |Z_k(t)\rangle \quad (1)$$

که در آن $|Z_k\rangle$ یک حالت همدوس M بعدی است. ضریب تابع نمایی D_k از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$D_k(t) = \sum_{l=1}^N C_l(t) \exp\left(i \frac{(S_l(t) - S_k(t))}{\hbar}\right) (\Omega^{-1})_{kl}(t) \quad (2)$$

که در آن Ω^{-1} معکوس ماتریس همپوشانی با مؤلفه‌های $\langle Z_k(t) | Z_l(t) \rangle = \Omega_{kl}(t)$ است. از طرف دیگر برای $C_l(t)$ داریم

$$C_l(t) = \langle Z_l(t) | \psi(t) \rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} S_l(t)\right) \quad (3)$$

که $S_k(t)$ در آن، تابع کنش وابسته به زمان است و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$S_k(t) = \int \langle Z_k(t) | \hat{\mathcal{L}} | Z_k(t) \rangle dt \quad (4)$$

در رابطه‌ی بالا $\langle Z_k(t) | \hat{\mathcal{L}} | Z_k(t) \rangle$ عناصر قطری ماتریس عملگر لاگرانژی [۱۳] در پایه‌ی حالت‌های همدوس نامتقارن است. از

در سال‌های اخیر روش‌های بسیاری برای شبه‌سازی سیستم‌های اتمی و مولکولی به کار گرفته شده‌اند [۱-۴]؛ اما شبه‌سازی سه‌بعدی (ابعاد کامل) سیستم‌های چندالکترونی به صورت کوانتومی و دقیق بنا بر امکانات محاسباتی و رابطه‌های سنگین ریاضیاتی امری بسیار دشوار است. یکی از این روش‌ها، روش حالت‌های همدوس جفت‌شده (CCS) است که اخیراً توسعه یافته است [۴-۱۳] تا ابزاری برای شبه‌سازی کامل کوانتومی مجموعه‌های با درجات آزادی بالای تک و چندالکترونی را فراهم سازد. هدف نهایی این روش، حل دقیق معادله‌ی شرودینگر وابسته به زمان در حالت‌های پایه‌ی همدوس است. این موضوع چندین مزیت بسیار مهم را در پی دارد [۴، ۶، ۱۳]. اول، شبه‌سازی وابسته به زمان سیستم‌های اتمی و مولکولی تک‌الکترونی با ابعاد کامل و بس‌ذره‌ای چند بعدی میسر می‌شود. دوم، شبکه‌ی اولیه‌ی حالت‌های همدوس به طور محدود و تصادفی انتخاب می‌شوند. سوم، تعداد زیادی از جفت‌شدگی‌ها در معادله‌ها، از بین می‌روند. چهارم، اگر چه روش کاملاً کوانتومی است اما از دینامیک کلاسیک برای بررسی حرکت الکترون‌ها (تحول حالت‌های همدوس در زمان‌های حقیقی) بهره می‌برد و در نهایت و مهم‌تر از همه آن که در مورد سیستم‌های مولکولی هیدروژن-گونه و پتانسیل کولنی، حالت‌های همدوس بر روی پتانسیل متوسط حرکت می‌کنند که این امر باعث رفع تکینگی‌های کولنی و جای‌گزینی آن‌ها با تابع خطا می‌شود [۶، ۱۳]. این روش به صورت کاملاً موفق بر روی بسیاری از پدیده‌ها نظیر انتقال انرژی وردشی، دینامیک غیر-بی‌دررو در مولکول‌ها، پدیده‌ی تونل‌زنی در سیستم‌های با چندین درجه آزادی (که شبه‌سازی کوانتومی آن‌ها به سیستم‌های چندبعدی بسیار پیچیده نیاز دارد) اعمال شده است [۱۴-۱۹]. روش‌های دیگری بر پایه‌ی این روش توسعه داده شده‌اند. روش گاوسین‌های پهن-ثابت (FG) [۱۱، ۱۳]، روش حالت‌های همدوس جفت‌شده‌ی نوع اول (FCCS-I) [۱۱، ۱۳] و روش حالت‌های همدوس جفت‌شده‌ی نوع دوم (FCCS-II) [۱۳]. شبه‌سازی حالت‌های الکترونی سیستم‌های دوالکترونی نظیر مولکول هیدروژن یا اتم هلیم به وسیله‌ی دو روش CCS و FCCS-II پیش از این انجام شده است [۷، ۸، ۱۳]. از آن‌جا که سیستم مورد توجه در این گزارش تک‌الکترونی است، نیازی به استفاده از روش حالت‌های همدوس جفت‌شده‌ی فرمیونی نوع دوم



می‌شود، و حالت همدوس نخستین، که از روی مکان هسته‌ها در سیستم ساخته می‌شود، به دست می‌آید. با این فرض که حالت‌های همدوس در زمان تغییر نمی‌کنند، رابطه‌ی ۸ نیز به صورت زیر درمی‌آید

$$E = \langle \psi | \tilde{H} | \psi \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle Z_i | \hat{H} | Z_j \rangle D_i^* D_j \quad (11)$$

تابع موج به وسیله‌ی رابطه‌ی ۱۰ در زمان‌های موهومی تا زمانی تحول می‌یابد که برای مقدار انتظاری انرژی در رابطه‌ی ۱۱، همگرایی بسیار خوبی (مثلاً با دقت حداقل ۶ تا ۷ رقم اعشار) حاصل شود.

۲.۲ شبیه‌سازی سیستم مولکول هیدروژن یک بار یونیده‌ی H_2^+ با استفاده از روش حالت‌های همدوس جفت شده - بهبود یافته

تمامی رابطه‌های ذکر شده در این بخش تا به این جا مربوط به روش حالت‌های همدوس جفت شده است. در این گزارش برخلاف روش ساخت شبکه‌ی اولیه‌ی به کار گرفته شده در مرجع [۹]، از روش جدیدی که اخیراً ارائه شده است [۱۳] برای ساخت شبکه‌ی اولیه بهره برده شده است به این صورت که ویژه-مقدارهای متناظر با یک حالت همدوس سه‌بعدی اولیه درست در میان دو هسته‌ی سیستم یعنی در مبدأ در فضای فاز تولید می‌شوند. این ویژه-مقدار را به صورت Z_{0j} در نظر می‌گیریم. شاخص j مربوط به شماره‌ی بُعد است. این حالت همدوس سه‌بعدی نقطه‌ی شروع ساخت شبکه است و دیگر حالت‌های همدوس به صورت تصادفی حول این حالت همدوس تولید می‌شوند. دو عدد تصادفی $(p_{jk}$ و $q_{jk})$ مرتبط با مکان و تکانه (اندازه‌ی حرکت) هر بعد هر حالت همدوس سه‌بعدی، توسط تابع توزیع گاوسی ساخته می‌شود که این دو عدد، عددی بین صفر و یک است. با ساخت این دو عدد و داشتن ویژه-مقدارهای مربوط به حالت‌های همدوس اولیه از طریق رابطه‌ی زیر باقی ویژه-مقدارهای لازم برای ساختن شبکه به دست می‌آیند

$$Z_{jk} = Z_{0j} + \left(\frac{q_{jk}}{\alpha_q} + i \frac{p_{jk}}{\alpha_p} \right) \quad (12)$$

که در آن k شماره‌ی حالت همدوس و j شماره‌ی بُعد است. پارامترهای فشرده‌گی وظیفه‌ی تنظیم پهنای تابع توزیع گاوسی را برعهده دارند [۹، ۱۳]. α_p و α_q ، به ترتیب پارامترهای فشرده‌گی متناظر با مکان و تکانه در هر بعد هستند. نکته‌ی جالب توجه در

ویژگی‌های این روش این است که در آن، تحول حالت‌های همدوس در زمان با رابطه‌ی دینامیک کلاسیک محاسبه می‌شود و داریم

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}(Z^*, Z)}{\partial Z^*} \\ \frac{\partial Z^*}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}(Z^*, Z)}{\partial Z} \end{aligned} \quad (5)$$

که در آن، \tilde{H} هامیلتونی مرتب شده است [۶، ۱۳]. هم‌چنین، برای بررسی دینامیک تابع موج، از رابطه‌ی زیر بهره گرفته می‌شود

$$\frac{dC_j}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k^N \langle Z_j | Z_k \rangle \delta^* \tilde{H}(Z_j^*, Z_k) D_k \exp\left(\frac{i(S_k - S_j)}{\hbar}\right) \quad (6)$$

که در آن،

$$\begin{aligned} \delta^* \tilde{H}(Z_j^*, Z_k) &= \tilde{H}(Z_j^*, Z_k) - \tilde{H}(Z_j^*, Z_j) - \\ &\frac{\partial \tilde{H}(Z_j^*, Z_j)}{\partial Z_j} (Z_k - Z_j) \end{aligned} \quad (7)$$

مقدار انتظاری انرژی نیز از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$E = \langle \psi | \tilde{H} | \psi \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle Z_i | \tilde{H} | Z_j \rangle D_i^* D_j \exp\left(i \frac{S_j - S_i}{\hbar}\right) \quad (8)$$

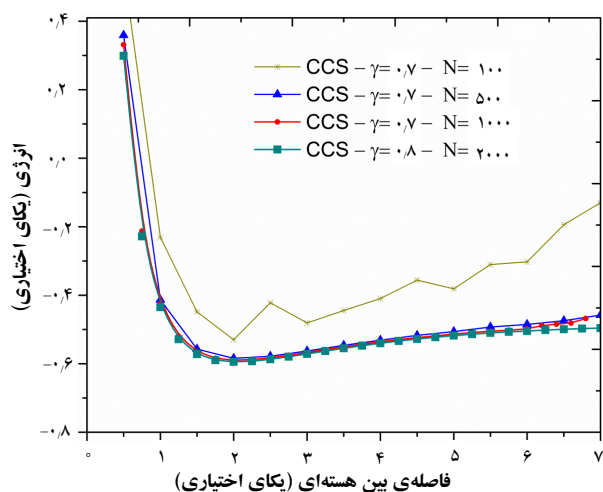
در این پژوهش، برای دست‌یابی به حالت پایه‌ی سیستم‌های اتمی و مولکولی از روش مونت-کارلوی پخشی [۸، ۱۳] استفاده شده، و برای حل معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان، حالت‌های همدوس مستقل از زمان در نظر گرفته شده‌اند. بنابراین، رابطه‌ی ۶ به صورت زیر درمی‌آید

$$\frac{dC_j}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=1}^N D_k \langle Z_j | Z_k \rangle \tilde{H}(Z_j^*, Z_k) \quad (9)$$

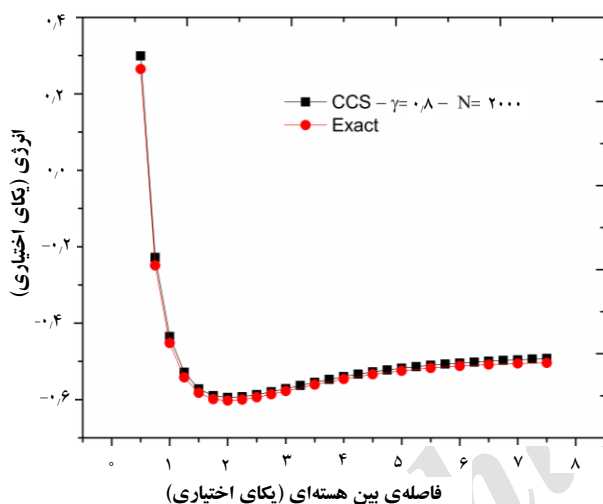
با استفاده از رابطه‌ی ۳، نقطه‌ی شروع برای تحول ضرایب C_j ، از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$C_j(0) = \langle z_j(0) | \psi(0) \rangle \quad (10)$$

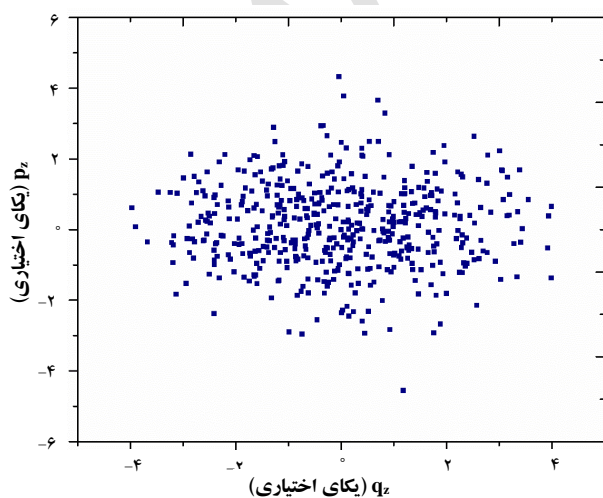
که در آن، $\langle z_j(0) | \psi(0) \rangle$ از ضرب داخلی حالت همدوس j ام آن، که به صورت تصادفی توسط تابع توزیع گاوسی ساخته



شکل ۱. چاه پتانسیل مولکول یونیده H_p^+ به ازای شبکه‌های مختلف از حالت‌های همدوس.



شکل ۲. چاه پتانسیل مولکول یونیده H_p^+ محاسبه شده بر پایه‌ی یک شبکه‌ی متشکل از ۲۰۰۰ حالت همدوس در مقایسه با مقادیر دقیق.



شکل ۳. فضای فاز مولکول هیدروژن با ۵۰۰ حالت همدوس.

رابطه‌ی بالا، در نظر گرفتن پارامترهای فشرده‌گی متفاوت برای مکان و تکانه است؛ در صورتی که در روش ساخت شبکه‌ی اولیه‌ی به کار گرفته شده در مرجع [۹]، تنها یک پارامتر فشرده‌گی α معرفی می‌شود. بنابراین آزادی بیش‌تری در بهینه کردن نتایج در اختیار داریم.

در روش به کار رفته در این پژوهش که براساس روش ارایه شده در مرجع [۱۳] است هیچ نیازی به مقید کردن حالت‌های همدوس انتخابی در تولید شبکه‌ی اولیه‌ی محاسباتی نیست. شبکه‌ی اولیه دیگر نیازی به پالایش در هر گام زمانی از تحول تابع موج ندارد. حذف چنین فرایند زمان‌بری، روند محاسبات را به مقدار قابل توجهی سرعت می‌بخشد و با این حال همگرایی بسیار دقیقی در انرژی حاصل می‌شود.

برای شبیه‌سازی سیستم مولکول هیدروژن یک بار یونیده H_p^+ ، با حذف جمله‌های پتانسیل کولنی جاذبه‌ی الکترون- هسته‌ی مربوط به الکترون دوم و جمله‌ی مربوط به پتانسیل کولنی دافعه‌ی دو الکترون، هامیلتونی متناظر با سیستم به این صورت درمی‌آید

$$\hat{H} = \frac{p_e^2}{2} - \frac{1}{|r_e - R_1|} - \frac{1}{|r_e - R_2|} + \frac{1}{|R_2 - R_1|} \quad (13)$$

۳. نتایج

در این بخش محاسبات مربوط به سیستم H_p^+ با استفاده از روش حالت‌های همدوس جفت و بهینه شده ارایه می‌شود. نتایج محاسبات بر پایه‌ی شبکه‌های به ترتیب، متشکل از ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ حالت همدوس، در شکل ۱ نمایش داده شده است. در این دو نمودار پارامتر γ ، پهنای حالت‌های همدوس در فضای فاز را تنظیم می‌کند [۹، ۱۳].

در این نمودار مشخص است که انحرافی که در فاصله‌های بین هسته‌ای بزرگ (بالای ۶ a.u.) برای شبکه‌ی ۱۰۰۰ تایی نسبت به مقدار دقیق رخ می‌دهد برای شبکه با تعداد بیش‌تر (۲۰۰۰) برطرف می‌شود. در شکل ۲ مقایسه‌ی مقادیر دقیق [۲۰] سیستم H_p^+ با نتایج محاسبه بر پایه‌ی یک شبکه با ۲۰۰۰ حالت همدوس، آورده شده است.

در شکل ۳ فضای فاز متناظر با مؤلفه‌ی Z شبکه‌ی متشکل از ۵۰۰ حالت همدوس که با تابع توزیع گاوسی به صورت تصادفی حول مبدأ تولید شده‌اند، ترسیم شده است. این نمودار به ازای فاصله‌ی بین هسته‌ای ۵ a.u. به تصویر کشیده شده است، به طوری که هسته‌های سامانه در $q_z = 2/5$ a.u. و $q_z = -2/5$ a.u. قرار دارند.



مرجع‌ها

- [1] I. Burghardt, H.-D. Meyer, L.S. Cederbaum, J. Chem. Phys., **111** (1999) 2927.
- [2] M. Ben-Nun, T.J. Martínez, in Adv. Chem. Phys., (John Wiley & Sons, Inc., 2002) 439.
- [3] G.A. Worth, I. Burghardt, Chem. Phys. Lett., **368** (2003) 502.
- [4] D.V. Shalashilin, I. Burghardt, J. Chem. Phys., **129** (2008) 084104.
- [5] D.V. Shalashilin, M.S. Child, J. Chem. Phys., **113** (2000) 10028.
- [6] D.V. Shalashilin, M.S. Child, Chem. Phys., **304** (2004) 103.
- [7] D.V. Shalashilin, M.S. Child, J. Chem. Phys., **122** (2005) 224108.
- [8] D.V. Shalashilin, M.S. Child, J. Chem. Phys., **122** (2005) 224109.
- [9] D.V. Shalashilin, M.S. Child, J. Chem. Phys., **128** (2008) 054102.
- [10] D.V. Shalashilin, M.S. Child, A. Kirrander, Chem. Phys., **347** (2008) 257.
- [11] A. Kirrander, D.V. Shalashilin, Phys. Rev. A, **84** (2011) 033406.
- [12] C. Symonds, J. Wu, M. Ronto, C. Zagoya, C. Figueira de Morisson Faria, D.V. Shalashilin, Phys. Rev. A, **91** (2015) 023427.
- [13] M. Eidi, M. Vafaei, A.R. Niknam, N. Morshedani, Chem. Phys. Lett., **653** (2016) 60.
- [14] D.V. Shalashilin, M.S. Child, D.C. Clary, J. Chem. Phys., **120** (2004) 5608.
- [15] P.A.J. Sherratt, D.V. Shalashilin, M.S. Child, Chem. Phys., **322** (2006) 127.
- [16] D.V. Shalashilin, J. Chem. Phys., **130** (2009) 244101.
- [17] S.K. Reed, D.R. Glowacki, D.V. Shalashilin, Chem. Phys., **370** (2010) 223.
- [18] D.V. Shalashilin, J. Chem. Phys., **132** (2010) 244111.
- [19] S.K. Reed, M.L. Gonzalez-Martinez, J. Rubayo-Soneira, D.V. Shalashilin, J. Chem. Phys., **134** (2011) 054110.
- [20] T.E. Sharp, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **2** (1970) 119.

همان‌طور که اشاره شد روش حالت‌های همدوس جفت شده دارای مزیت‌های قابل توجهی است که مهم‌ترین آن‌ها حذف تکنیکی پتانسیل‌های کولنی و توانایی شبیه‌سازی سیستم‌های بس‌ذره‌ای چندبعدی است. ایرادهای اساسی مشاهده شده در روش CCS، در این گزارش مرتفع شد. چاه پتانسیل حالت پایه‌ی سیستم تک‌الکترونی H_2^+ با یک روش بر پایه‌ی روش CCS با در نظر گرفتن تقریب بورن-اوپن‌هایمر با تعداد پایه‌های مختلف محاسبه و نتایج آن‌ها در مقایسه با مقادیر دقیق ارائه شده است. با افزایش هر تعداد پایه‌های شبکه (حالت‌های همدوس)، مقادیر محاسبه شده به مقدار دقیق نزدیک‌تر می‌شود. در مقایسه با نتایج شبیه‌سازی چاه پتانسیل حالت پایه‌ی سیستم دوالکترونی مولکول هیدروژن که حتی در استفاده از شبکه‌های حاوی تعداد بیش از ۴۰۰۰ حالت همدوس، نتایج نیاز به یک جابه‌جایی برای توافق با مقادیر دقیق دارد [۱۳]، در این گزارش در شبیه‌سازی چاه پتانسیل حالت پایه‌ی سیستم تک‌الکترونی H_2^+ با شبکه‌ای متشکل از تنها ۵۰۰ حالت همدوس بدون استفاده از هیچ‌گونه جابه‌جایی، مقادیر محاسبه شده با دقت مطلوبی با مقادیر دقیق هم‌سویی دارند.

تشکر و قدردانی

بخشی از این پژوهش تحت حمایت جزئی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (Iranian National Science Foundation (INSF)) قرار داشته است.