

Analiza vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora difuzijskim algoritmom

Volarević, Domagoj

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:034054>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-21**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet

**Analiza vezanih kvantnih harmonijskih
oscilatora difuzijskim algoritmom**

Diplomski rad

Domagoj Volarević

Split, rujan 2022.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet
Odjel za fiziku
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Diplomski rad

Analiza vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora difuzijskim algoritmom

Domagoj Volarević

Sveučilišni diplomski studij Fizika, smjer Računarska fizika

Sažetak:

U ovom radu analizira se problem vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora, koji zahtijeva rješavanje Schrödingerove jednadžbe za određeni potencijal. Rješenja se dobivaju pomoću difuzijskog algoritma koji se temelji na propagaciji sustava u imaginarnom vremenu, dok se ortonormalizacija provodi algoritmom podprostorne ortogonalizacije. Proučena je preciznost i učinkovitost raznih dekompozicija evolucijskog operatora na jednostavnim primjerima koje je moguće analitički riješiti. Osim toga, proučeno je i uklanjanje degeneracije na višedimenzionalnim sustavima, koje je očekivano iz teorije računa smetnje. Praktična primjena ovog sustava može se pronaći u optici, u problemu širenja svjetla u nehomogenom mediju, te za promatranje čestica u proizvoljnom magnetnom polju. Prednost ovog pristupa nad dosadašnjim numeričkim metodama je u velikoj preciznosti i bržem vremenu simulacije, što omogućava račun za jako velik broj čestica i energijskih stanja.

Ključne riječi: Vezani kvantni harmonijski oscilatori, difuzijski algoritam

Rad sadrži: 49 stranica, 20 slika, 7 tablica, 26 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Željana Bonačić Lošić

Ocjenjivači: izv. prof. dr. sc. Željana Bonačić Lošić,
doc. dr. sc. Ivana Weber,
doc. dr. sc. Petar Stipanović

Rad prihvaćen: 16. rujna 2022.

Rad je pohranjen u Knjižnici Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

Basic documentation card

University of Split
Faculty of Science
Department of Physics
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Master thesis

Analyzing coupled quantum harmonic oscillators using the diffusion algorithm

Domagoj Volarević

University graduate study programme Physics, orientation Computational Physics

Abstract:

This thesis focuses on analyzing coupled quantum harmonic oscillators. This problem can be solved using the Schrödinger equation for a given potential. The solution is produced by the diffusion algorithm which is based on imaginary time propagation. The orthonormalization is done using the subspace orthonormalization algorithm. Simpler models which can be solved analytically are used to explore the precision and efficiency of different decompositions of the evolution operator. As expected from the perturbation theory, the breaking of degeneracy of multidimensional systems is also shown. The practical use of this model can be found in optics, in the form of light propagation in inhomogeneous media, and can also be used to study particles in an arbitrary magnetic field. The main advantage of this method is excellent precision and very short simulation time, which makes calculations for a great number of particles and energy states possible.

Keywords: Coupled quantum harmonic oscillators, diffusion algorithm

Thesis consists of: 49 pages, 20 figures, 7 tables, 26 references. Original language: Croatian.

Supervisor: Asoc. Prof. Dr. Željana Bonačić Lošić

Reviewers: Asoc. Prof. Dr. Željana Bonačić Lošić,
Assist. Prof. Dr. Ivana Weber,
Assist. Prof. Dr. Petar Stipanović

Thesis accepted: September 16, 2022

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Model vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora	2
2.1	Jednostavni klasični harmonijski sustav	2
2.2	Jednodimenzionalni kvantni harmonijski oscilatori	3
2.3	Valne funkcije kvantnog harmonijskog oscilatora	6
2.4	Kvantni harmonijski oscilatori u više dimenzija	8
2.5	Račun smetnje za degenerirana stanja	9
2.6	Vezani kvantni harmonijski oscilatori	11
3	Difuzijski algoritam	13
3.1	Ortonormalizacija skupa stanja	15
3.2	Faktorizacije	16
4	Analiza kvantnih harmonijskih oscilatora difuzijskim algoritmom	19
4.1	Trodimenzionalni kvantni harmonijski oscilator	19
4.2	Problem dva vezana kvantna harmonijska oscilatora	24
5	Rasprava	34
5.1	Pobuđena stanja dva vezana kvantna harmonijska oscilatora	34
5.2	Više vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora	36
6	Zaključak	40
A	Kod za izračun energije osnovnog stanja dvaju vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora	44

1 Uvod

Harmonijski oscilator je jedan od osnovnih modela klasične mehanike. Koristi se za opis problema kao što su matematičko njihalo, masa na opruzi, te način na koji glazbeni instrumenti proizvode zvuk. Osim u klasičnoj mehanici, javlja se u elektrotehnici kao RLC titrajni krug, koji stvara harmonijsko gibanje električne struje [1], te u kvantnoj mehanici kao kvantni harmonijski oscilator. Kvantni harmonijski oscilator jedan je od rijetkih kvantno-mehaničkih sustava koji se mogu riješiti egzaktno [2], te se svodi na rješavanje Schrödingerove jednadžbe za dani potencijal. Numerička metoda kojom će se rješavati taj problem se naziva difuzijskim algoritmom, te se temelji na propagaciji sustava u imaginarnom vremenu [3]. Ortonormalizacija stanja će se provoditi algoritmom podprostorne ortogonalizacije [4], a evolucijski propagator je dekomponiran Trotter-Suzuki faktorizacijom [5].

Ova metoda je početni korak u rješavanju raznih praktičnih problema, kao što su promjena faze u smjesi dva intereagirajuća bozonska plina na konačnim temperaturama [6], te elektroni u potencijalu od trodimenzionalnog klastera metala [7]. Također je korisna za promatranje čestica u proizvoljnom magnetnom polju [8]. Na sličan način može se riješiti i problem vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora, uz dodatni član u potencijalu, te određene izmjene u algoritmu. Praktičan primjer ovog sustava može se pronaći u optici, specifično u problemu širenja svjetla u nehomogenom mediju [9].

U ovom radu će se, počevši od primjera klasičnog harmonijskog oscilatora, objasniti analitički način rješavanja problema kvantnog harmonijskog oscilatora algebarskom metodom, te zatim uvesti problem vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora. Bit će objašnjen i način rada difuzijskog algoritma, princip kojim se stanja ortonormaliziraju, te razne faktorizacije operatora evolucije. Preciznost algoritma će se ispitati na problemu trodimenzionalnog kvantnog harmonijskog oscilatora u izotropnom potencijalu, budući da se za takav sustav može lako dobiti analitičko rješenje. Nakon toga će se detaljno obraditi problem dva vezana harmonijska oscilatora, uspoređujući račun smetnje, numeričku analizu i analitički račun. Osim osnovnog stanja, biti će izračunana i pobuđena stanja dvaju vezanih kvantnih oscilatora, koji služe kao dobar primjer uklanjanja degeneracije zbog perturbacije na sustav. Za kraj će se razmotriti daljnje mogućnosti difuzijskog algoritma, kao što je izračun bilo kojeg broja vezanih oscilatora.

2 Model vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora

2.1 Jednostavni klasični harmonijski sustav

Klasični harmonijski oscilator je sustav koji kada se pomakne od ravnotežnog položaja osjeća silu koja je proporcionalna veličini pomaka [10]. Najjednostavniji primjer je tijelo mase m povezano oprugom sa nepomičnom podlogom, kako je prikazano na slici 1. Sila koju tijelo osjeća je:

$$\vec{F} = -k\vec{x}, \quad (2.1)$$

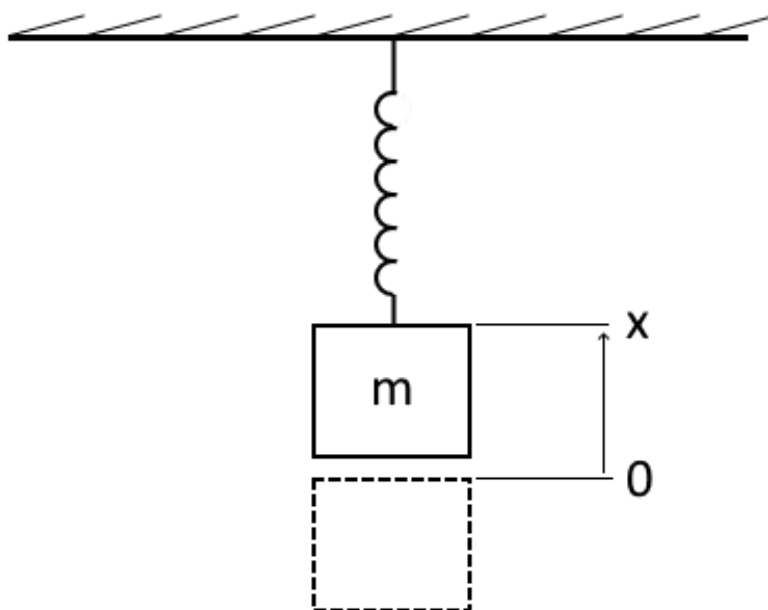
gdje je k pozitivna konstanta, čiji iznos ovisi o snazi opruge. Korištenjem drugog Newtonovog zakona, može se zapisati:

$$m\ddot{x} = -kx. \quad (2.2)$$

Funkcija koja je rješenje ove diferencijalne jednačbe je:

$$x(t) = A \cos(\omega t + \phi), \quad (2.3)$$

gdje je $\omega = \sqrt{k/m}$ vlastita frekvencija, a ϕ pomak u fazi. Ova funkcija opisuje periodično gibanje konstante amplitude A i perioda $T = 2\pi/\omega$. Osim jednostavnog harmonijskog oscilatora, postoje prigušeni te prisilni harmonijski oscilatori. Kod prigušenih, amplituda se smanjuje s vremenom zbog utjecaja trenja. S druge strane, kod prisilnih, na gibanje osim sile opruge utječe i neka vanjska sila.



Slika 1: Klasični harmonijski oscilator.

Potencijalna energija jednostavnog harmonijskog oscilatora na položaju x se može dobiti na sljedeći način:

$$V = - \int_0^x F dx = - \int_0^x (-kx) dx = \frac{1}{2} kx^2, \quad (2.4)$$

a kinetička je jednaka:

$$T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 \quad (2.5)$$

Kinetička energija se može zapisati preko impulsa $p = mv$:

$$T = \frac{1}{2m} p^2. \quad (2.6)$$

Ukupna energija konzervativnog sustava je konstanta i iznosi:

$$E = T + V = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} kx^2. \quad (2.7)$$

Uvrštavanjem $k = m\omega^2$, dobije se oblik:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (2.8)$$

Suma kinetičke i potencijalne energije sustava odgovara klasičnom hamiltonijanu $H(p, q \equiv x)$:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (2.9)$$

2.2 Jednodimenzionalni kvantni harmonijski oscilatori

U kvantnoj mehanici, hamiltonijan sustava je operator koji također odgovara ukupnoj energiji sustava, te se analogno klasičnom, može zapisati kao suma operatora koji odgovaraju kinetičkoj i potencijalnoj energiji:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.10)$$

Zbog toga, hamiltonijan kvantnog harmonijskog oscilatora može se izraziti preko operatora impulsa \hat{P} i operatora položaja \hat{X} , na sljedeći način:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{X}^2. \quad (2.11)$$

Svojtvena stanja i svojtvene vrijednosti mogu se pronaći analitički [2] ili algebarski, koristeći operatore spuštanja i podizanja. U ovom radu korištena je algebarska metoda, s obzirom da nudi bolje fizikalno shvaćanje konačnog rezultata. Prvo je potrebno uvesti dva hermitska bezdimenzionalna operatora:

$$\hat{p} = \hat{P} / \sqrt{m\hbar\omega}, \quad (2.12)$$

$$\hat{q} = \hat{X} \sqrt{m\omega/\hbar}, \quad (2.13)$$

preko kojih se može izraziti izraz (2.11):

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \hat{p}^2 + \frac{\hbar\omega}{2} \hat{q}^2 \quad (2.14)$$

Zatim se uvodi operator \hat{a} i njegov kompleksni konjugat \hat{a}^\dagger :

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{q} + i\hat{p}), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{q} - i\hat{p}). \quad (2.15)$$

Produkt operatora \hat{a} i \hat{a}^\dagger je jednak:

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = \frac{1}{2} (\hat{q}^2 + \hat{p}^2) + \frac{i}{2} [\hat{q}, \hat{p}]. \quad (2.16)$$

Budući da je $[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar$, može se pokazati da je $[\hat{q}, \hat{p}] = [\hat{X}, \hat{P}] / \hbar = i$. Što znači, kada se izraz

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = \frac{1}{2} (\hat{q}^2 + \hat{p}^2) - \frac{1}{2}. \quad (2.17)$$

uvrsti u (2.11), dobije se:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2} \right) \quad (2.18)$$

Operator $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ se može zapisati kao \hat{N} , i naziva se operator broja okupacije. Operatori \hat{H} i \hat{N} komutiraju, što znači da imaju zajednička svojstvena stanja, koja se označavaju kao $|n\rangle$.

$$\hat{N} |n\rangle = n |n\rangle, \quad (2.19)$$

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (2.20)$$

Uvrštavanjem (2.18) u (2.20), dobiju se rješenja za sva svojstvena stanja energije:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (2.21)$$

Iz komutacije operatora \hat{a} i \hat{a}^\dagger s \hat{H} , i ponovo uvrštavanjem u (2.20), dobije se uvid u fizikalno značenje ovih operatora:

$$\hat{H} (\hat{a} |n\rangle) = (E_n - \hbar\omega) (\hat{a} |n\rangle), \quad (2.22)$$

$$\hat{H} (\hat{a}^\dagger |n\rangle) = (E_n + \hbar\omega) (\hat{a}^\dagger |n\rangle). \quad (2.23)$$

Iz ovoga se može vidjeti da operator \hat{a} djeluje na sustav tako da generira novo stanje energije, niže za $\hbar\omega$, a operator \hat{a}^\dagger generira stanje energije više za $\hbar\omega$. Iz tog razloga, operatori \hat{a} i \hat{a}^\dagger se nazivaju operatorima spuštanja i podizanja, ili zajedno, operatorima ljestvi. Potrebno je pronaći granice broja n , to se postiže uvrštavanjem komutatora operatora \hat{N} i operatora ljestvi u izraz u

(2.19):

$$\hat{a}(\hat{N} - 1) |n\rangle = (n - 1)(\hat{a} |n\rangle), \quad (2.24)$$

$$\hat{a}^\dagger(\hat{N} + 1) |n\rangle = (n + 1)(\hat{a}^\dagger |n\rangle). \quad (2.25)$$

Što znači da su svojstvene vrijednosti operatora $\hat{a} |n\rangle$ i $\hat{a}^\dagger |n\rangle$ jednaka $(n - 1)$ i $(n + 1)$. To se može zapisati kao:

$$\hat{a} |n\rangle = c_n |n - 1\rangle. \quad (2.26)$$

Za odrediti vrijednost konstante c_n , prethodni izraz je potrebno množiti konjugiranim:

$$\langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} |n\rangle = |c_n|^2 \langle n - 1 | n - 1\rangle = |c_n|^2. \quad (2.27)$$

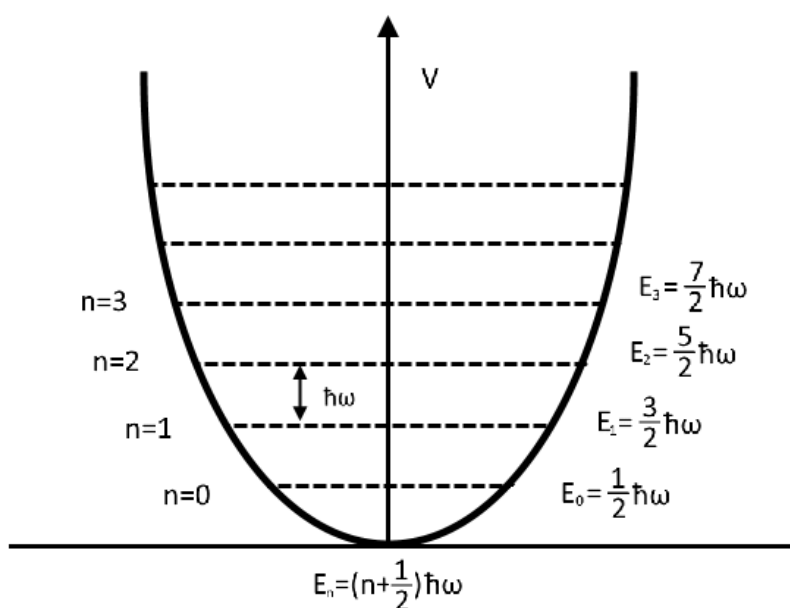
I konačno, korištenjem izraza (2.19):

$$\langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} |n\rangle = n \langle n | n\rangle = n. \quad (2.28)$$

Što znači da je konstanta $|c_n|^2 = n$, te da n mora biti pozitivan broj. S obzirom na to da skup koji nastane uzastopnim spuštanjem energijskog stanja mora završiti na osnovnom stanju $|0\rangle$, n mora biti i cijeli broj. Time je pokazano da je energijski spektar jednodimenzionalnog harmonijskog kvantnog oscilatora diskretan:

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.29)$$

Iz izraza (2.21) i (2.29) vidljivo je da su susjedne energije jednako udaljene, $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$, kao što je prikazano na slici 2. Za potencijal u jednoj dimenziji, spektar energija je također i nedegeneriran, što je vidljivo iz činjenice da energija ovisi samo o jednoj vrijednosti n .



Slika 2: Razine energije kvantnog harmonijskog oscilatora.

2.3 Valne funkcije kvantnog harmonijskog oscilatora

Budući da \hat{a}^\dagger generira viša energetska stanja sustava, svi svojstveni vektori energije mogu se izraziti preko osnovnog stanja $|0\rangle$:

$$|1\rangle = \hat{a}^\dagger |0\rangle, \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}^\dagger |1\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} (\hat{a}^\dagger)^2 |0\rangle, \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} |3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{a}^\dagger |2\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{3!}} (\hat{a}^\dagger)^3 |0\rangle, \end{aligned} \quad (2.32)$$

⋮

$$\begin{aligned} |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger |n-1\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle. \end{aligned} \quad (2.33)$$

To znači da za izračunati valne funkcije svih stanja, potrebno je pronaći samo valnu funkciju osnovnog stanja. To se najlakše može izračunati tako da se operator (2.12) zapiše u prostornim koordinatama:

$$\hat{p} = -ix_0 \frac{d}{dx}, \quad (2.34)$$

gdje se $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ uvodi kao skraćeni zapis. Korištenjem ovog izraza, operatori \hat{a} i \hat{a}^\dagger dani izrazima (2.15), mogu se raspisati na sljedeći način:

$$\hat{a} = \frac{1}{x_0\sqrt{2}} \left(\hat{X} + x_0^2 \frac{d}{dx} \right), \quad (2.35)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{x_0\sqrt{2}} \left(\hat{X} - x_0^2 \frac{d}{dx} \right). \quad (2.36)$$

Djelovanje operatora spuštanja na osnovno stanje kao rezultat daje 0, odnosno $\hat{a}|0\rangle = 0$. Uvrštavanjem (2.35) u ovaj izraz može se doći do sljedeće diferencijalne jednadžbe [2]:

$$\frac{d\psi_0(x)}{dx} = -\frac{x}{x_0^2} \psi_0(x), \quad (2.37)$$

čije rješenje:

$$\psi_0(x) = Ae^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}, \quad (2.38)$$

predstavlja valnu funkciju osnovnog stanja. Konstanta A se određuje iz uvjeta da je integral gustoće vjerojatnosti osnovnog stanja po cijelom prostoru jednak 1:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_0(x)|^2 = 1. \quad (2.39)$$

Što znači da konstanta A ima oblik:

$$A = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}}. \quad (2.40)$$

Uvrštavanjem konstante A u izraz (2.38) dobije se konačan oblik valne funkcije osnovnog stanja:

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right). \quad (2.41)$$

Valne funkcije pobuđenih stanja je sada lako dobiti, primjenjujući operator \hat{a}^\dagger na osnovno stanje:

$$\psi_1(x) = \langle x|1\rangle = \langle x|\hat{a}^\dagger|0\rangle = \frac{\sqrt{2}}{x_0} x \psi_0(x). \quad (2.42)$$

Na isti način se dobiju oblici valne funkcije drugog i trećeg pobuđenog stanja, koristeći izraze (2.31) i (2.32), te imaju sljedeći oblik:

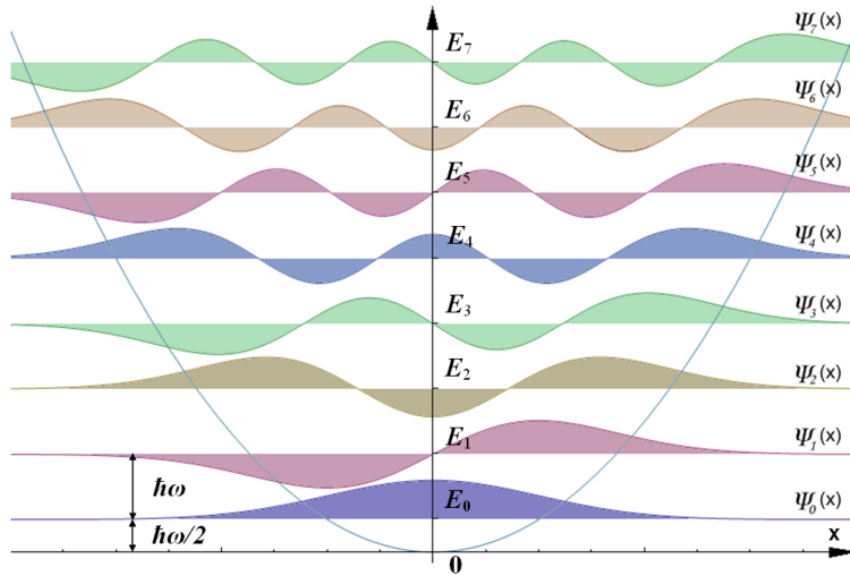
$$\psi_2(x) = \frac{1}{x_0\sqrt{2\sqrt{\pi}}} \left(\frac{2x^2}{x_0^2} - 1\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right), \quad (2.43)$$

$$\psi_3(x) = \frac{1}{x_0\sqrt{3\sqrt{\pi}}} \left(\frac{2x^3}{x_0^3} - \frac{3x}{x_0}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right). \quad (2.44)$$

Konačno, koristeći izraz (2.33) može se dobiti općeniti oblik za n -to pobuđeno stanje:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{1}{x_0\sqrt{2}}\right)^n \left(x - x_0^2 \frac{d}{dx}\right)^n \psi_0(x). \quad (2.45)$$

Na slici 3 prikazano je prvih 8 energijskih stanja harmonijskog oscilatora danih izrazom (2.21) uz $n = 0, 1, \dots, 7$, s pridruženim oblicima valnih funkcija dobivenih iz (2.45).



Slika 3: Valne funkcije i energijske razine prvih 8 stanja jednodimenzionalnog harmonijskog oscilatora. Slika preuzeta s [11].

2.4 Kvantni harmonijski oscilatori u više dimenzija

Jednodimenzionalni kvantni harmonijski oscilator lako je generalizirati na N dimenzija, gdje je $N = 1, 2, 3, \dots$. Prostorne koordinate X potrebno je zapisati kao $X_i = X_1, X_2, \dots$, a koordinate impulsa P kao $P_i = P_1, P_2, \dots$. Hamiltonijan za takav sustav može se napisati kao [11]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{P}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{X}_i^2 \right). \quad (2.46)$$

Ponovno koristeći algebarsku metodu, uz $\hat{p}_i = \hat{P}/\sqrt{m\hbar\omega}$ i $\hat{q}_i = \hat{X}\sqrt{m\omega/\hbar}$, potrebno je zapisati operatore ljestvi za više dimenzija:

$$\hat{a}_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{q}_i + i\hat{p}_i), \quad (2.47)$$

$$\hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{q}_i - i\hat{p}_i). \quad (2.48)$$

Analogno jednodimenzionalnom slučaju (2.18), hamiltonijan višedimenzionalnog sustava, zapisan preko operatora ljestvi, je:

$$\hat{H} = \hbar\omega \sum_{i=1}^N \left(\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger + \frac{1}{2} \right). \quad (2.49)$$

Energijske razine ovog sustava su:

$$E = \hbar\omega \left[(n_1 + \dots + n_N) + \frac{N}{2} \right], \quad n_i = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.50)$$

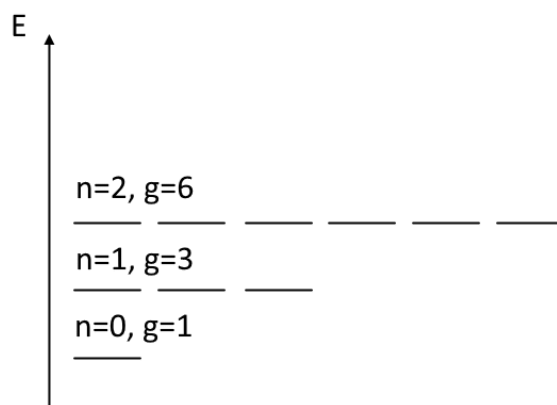
gdje je n_i kvantni broj energijskih razina u dimenziji i . Za razliku od jednodimenzionalnog sustava, koji je diskretan i nedegeneriran, kod višedimenzionalnog sustava dolazi do pojave degeneracije [12]:

$$g_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2}. \quad (2.51)$$

Za općeniti broj dimenzija N i za stanje n , razina degeneracije je samo problem kombinacije s ponavljanjem [13]:

$$g_n = \binom{N+n-1}{n} = \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!}. \quad (2.52)$$

Gdje je $n = \sum_i^N n_i$. Energijski razine i pripadne degeneracije stanja prikazane su na slici 4.



Slika 4: Prikaz degeneracije u ovisnosti o energiji za prva 3 stanja trodimenzionalnog sustava. Broj g odgovara razini degeneracije, a $n = n_1 + n_2 + n_3$.

2.5 Račun smetnje za degenerirana stanja

U ovom poglavlju kratko je opisana metoda računa smetnja (perturbacija) kako bi se kasnije u radu mogao shvatiti utjecaj perturbacija na degeneraciju sustava. Perturbacijska metoda se može koristiti kada je ukupni hamiltonijan \hat{H} jako sličan osnovnom neperturbiranom hamiltonijanu \hat{H}_0 . Ideja je da se dobiju aproksimativna rješenja perturbiranog sustava koristeći egzaktne rješenja osnovnog sustava [14]. Tada se ukupni hamiltonijan \hat{H} može pisati kao:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p. \quad (2.53)$$

Perturbacija mora biti mala u usporedbi s \hat{H}_0 , odnosno:

$$\hat{H}_p = \lambda \hat{H}', \quad \lambda \ll 1 \quad (2.54)$$

Dakle, potrebno je riješiti sljedeći problem svojstvenih vrijednosti [2]:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_p) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (2.55)$$

Ako postoji f različitih svojstvenih valnih funkcija $|\phi_{n\alpha}\rangle$ koje odgovaraju istoj svojstvenoj energiji $E_n^{(0)}$, kaže se da je ta energija f puta degenerirana, te vrijedi:

$$\hat{H}_0 |\phi_{n\alpha}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{n\alpha}\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \dots, f. \quad (2.56)$$

Svojstveno stanje $|\psi_n\rangle$ može se zapisati kao linearna kombinacija stanja $|\phi_{n\alpha}\rangle$:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\alpha=1}^f a_\alpha |\phi_{n\alpha}\rangle. \quad (2.57)$$

Budući da su stanja $|\phi_{n\alpha}\rangle$ ortonormirana s obzirom na α , a stanja ψ_n su normalizirana, može se odrediti da za koeficijente a_α vrijedi:

$$\sum_{\alpha=1}^f |a_\alpha|^2 = 1. \quad (2.58)$$

Uvrštavanjem (2.56) i (2.57) u (2.55), dobije se:

$$\sum_{\alpha} \left[E_n^{(0)} |\phi_{n\alpha}\rangle + \hat{H}_p |\phi_{n\alpha}\rangle \right] a_\alpha = E_n \sum_{\alpha} a_\alpha |\phi_{n\alpha}\rangle. \quad (2.59)$$

Množenjem obje strane s $\langle \phi_{n\beta} |$ dobije se:

$$\sum_{\alpha} \left[E_n^{(0)} \delta_{\alpha,\beta} + \langle \phi_{n\beta} | \hat{H}_p | \phi_{n\alpha} \rangle \right] a_\alpha = E_n \sum_{\alpha} a_\alpha \delta_{\alpha,\beta}. \quad (2.60)$$

Uz $\hat{H}_{p\beta\alpha} = \langle \phi_{n\beta} | \hat{H}_p | \phi_{n\alpha} \rangle$ i $E_n^{(1)} = E_n - E_n^{(0)}$, prethodni izraz se može napisati na sljedeći način:

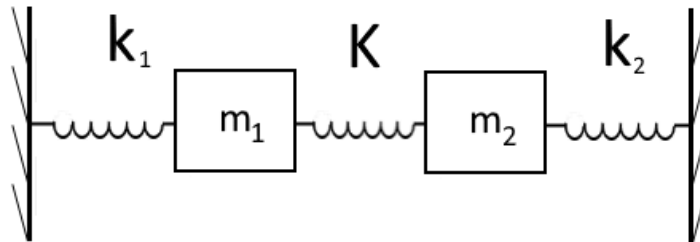
$$\sum_{\alpha=1}^f \left(\hat{H}_{p\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha,\beta} \right) a_\alpha = 0, \quad \beta = 1, 2, \dots, f. \quad (2.61)$$

Ovo je sustav f homogenih linearnih jednadžbi iz kojih se mogu odrediti koeficijenti a_α . Koeficijenti postoje samo kada je determinanta $|\hat{H}_{p\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha,\beta}| = 0$. Ovo je jednadžba stupnja f s nepoznicama E_n . Rješenja ove jednadžbe $E_{n\alpha}$ su korekcije prvog reda svojstvenih vrijednosti hamiltonijana \hat{H} . S obzirom na to da su te vrijednosti u općem slučaju međusobno različite, početno degenerirano stanje $E_{n\alpha}$ se razdvoji na f nedegeneriranih razina:

$$E_{n\alpha} = E_n^{(0)} + E_{n\alpha}^{(1)}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, f. \quad (2.62)$$

To u osnovi znači da perturbacija u većini slučajeva uklanja degeneraciju, ovo će biti proučeno u poglavlju 5.1, korištenjem difuzijskog algoritma.

2.6 Vezani kvantni harmonijski oscilatori



Slika 5: Problem dva vezana harmonijska oscilatora. Konstante vezanja sa zidom su k_1 i k_2 , a konstanta vezanja dvaju oscilatora je κ .

Na slici 5 prikazan je sustav dva vezana klasična harmonijska oscilatora. Potencijalna energija ovog sustava može se zapisati kao:

$$V = \frac{1}{2} (k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + \kappa (x_1 - x_2)^2). \quad (2.63)$$

Ovdje je x_1 pomak prve mase iz ravnotežnog položaja i x_2 pomak druge mase iz ravnotežnog položaja. Ovaj potencijal može se protumačiti kao zbroj vanjskih potencijala koji djeluju na čestice s konstantom k i potencijala koji nastaje zbog interakcija čestice te djeluje s konstantom κ . Pretpostavlja se da obje čestice imaju istu vlastitu frekvenciju ω . Radi jednostavnosti računa, konstanta potencijala k može se izraziti kao $k = m\omega^2$, a κ je konstanta vezanja. To znači da je ukupni hamiltonijan ovog sustava jednak:

$$H = \left(\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right) + \frac{1}{2} (m_1 \omega^2 x_1^2 + m_2 \omega^2 x_2^2 + \kappa (x_1 - x_2)^2). \quad (2.64)$$

Analogno tome, hamiltonijan za sustav dva kvantna vezana harmonijska oscilatora ima oblik:

$$\hat{H} = \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} \right) + \frac{1}{2} (m_1 \omega^2 \hat{x}_1^2 + m_2 \omega^2 \hat{x}_2^2 + \kappa (\hat{x}_1 - \hat{x}_2)^2). \quad (2.65)$$

Analitički, ovaj problem se može riješiti preko sustava centra mase, i relativnog gibanja [2]. Potrebno je uvesti operatore koji će opisivati gibanje sustava centra mase:

$$\hat{P} = \hat{p}_1 + \hat{p}_2, \quad \hat{X} = \frac{m_1 \hat{x}_1 + m_2 \hat{x}_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.66)$$

te operatore koji opisuju relativno gibanje:

$$\hat{p} = \frac{m_2 \hat{p}_1 - m_1 \hat{p}_2}{m_1 + m_2}, \quad \hat{x} = \hat{x}_1 - \hat{x}_2. \quad (2.67)$$

Operatori \hat{p}_i i \hat{x}_i se zatim izraze preko operatora \hat{P} , \hat{p} i \hat{X} , \hat{x} , te uvrste u izraz (2.65):

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_1} \left(\frac{m_1}{M} \hat{P} + \hat{p} \right)^2 + \frac{1}{2m_2} \left(\frac{m_2}{M} \hat{P} - \hat{p} \right)^2 \quad (2.68)$$

$$+ \frac{1}{2} m_1 \omega^2 \left(\frac{m_2}{M} \hat{x} + \hat{X} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \omega^2 \left(-\frac{m_1}{M} \hat{x} + \hat{X} \right)^2 + \frac{1}{2} \kappa \hat{x}^2, \quad (2.69)$$

gdje je $M = m_1 + m_2$. Sada se hamiltonijan (2.65) može zapisati kao suma hamiltonijana centra mase sustava \hat{H}_{CM} , i hamiltonijana relativnog gibanja \hat{H}_{rel} :

$$\hat{H}_{CM} = \frac{1}{2M} \hat{P}^2 + \frac{1}{2} M \omega^2 \hat{X}^2, \quad (2.70)$$

$$\hat{H}_{rel} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} \mu \Omega^2 \hat{x}^2, \quad (2.71)$$

gdje je $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ reducirana masa, a $\Omega^2 = \omega^2 + \kappa / \mu$ frekvencija vezanja. Vrijednost energije se može direktno pročitati iz ova dva hamiltonijana, te iznosi:

$$E_{n_1 n_2} = \hbar \omega \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \Omega \left(n_2 + \frac{1}{2} \right). \quad (2.72)$$

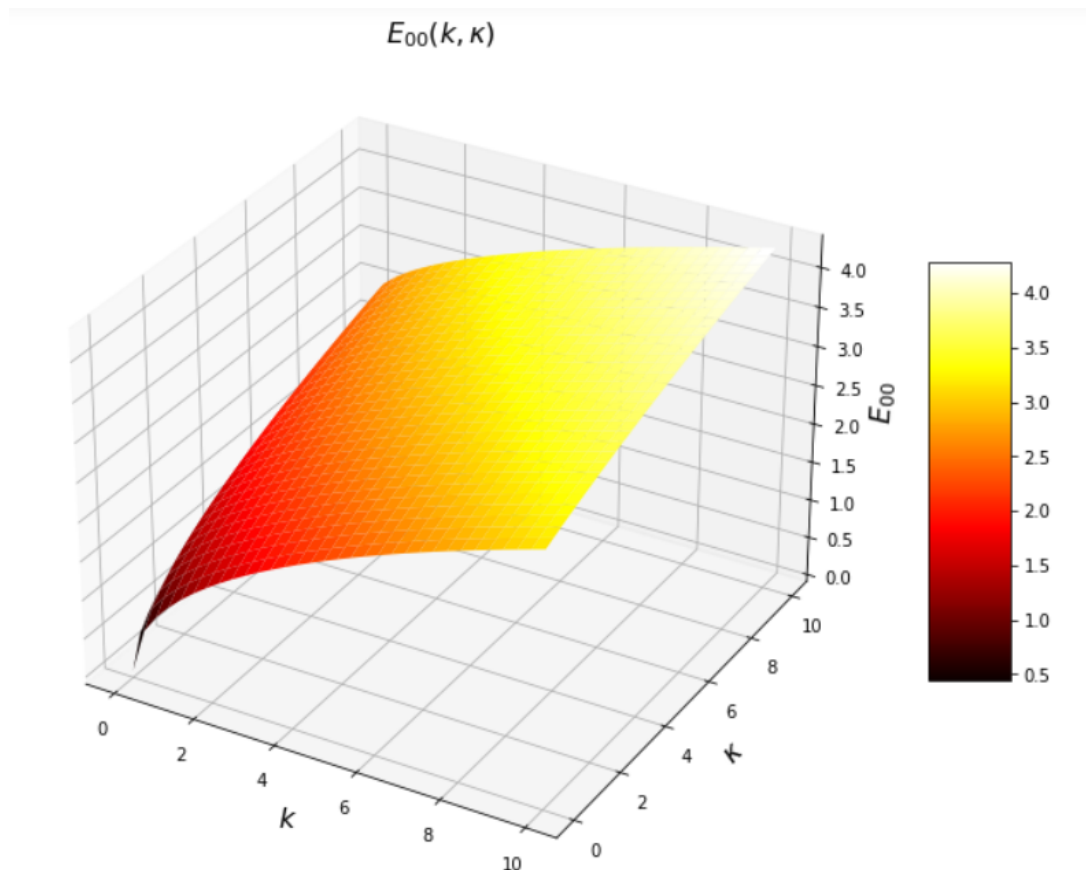
Pretpostavlja se da su konstante vezanja sa zidom iste za obje čestice $k_1 = k_2 = k$, odnosno, obje čestice osjećaju isti vanjski potencijal. Za slučaj koji će biti proučen numerički u ovom radu, odabire se da su obje čestice iste mase $m_1 = m_2 = m = 1$, te $\hbar = 1$. Zbog toga, reducirana masa postaje samo $\mu = 1/2$, a frekvencija vezanja Ω može se zapisati na sljedeći način:

$$\Omega = \sqrt{k + 2\kappa}. \quad (2.73)$$

Nadalje, ako se promatra samo osnovno stanje sustava, odnosno $n_1 = n_2 = 0$, izraz (2.72) se pojednostavljuje na:

$$E_{00} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{k} + \sqrt{k + 2\kappa} \right). \quad (2.74)$$

Ovisnost energije osnovnog stanja E_{00} o parametrima vezanja k i κ dana izrazom (2.74) prikazana je na slici 6. Metoda kojom će se numerički rješavati ovaj problem modifikacija je difuzijskog algoritma opisanog u [4]. Izvorni algoritam se koristi za pronalaženje rješenja Schrödingerove jednadžbe za sustav u 3 dimenzije i bilo koji vanjski potencijal. Modifikacija napravljena u ovom radu uklanja treću dimenziju, te se problem 2 vezana harmonijska oscilatora svede na problem harmonijskog oscilatora u 2 dimenzije sa neizotropnim potencijalom, kako će biti pokazano u poglavlju (4.2).



Slika 6: Ovisnost energije osnovnog stanja E_{00} o parametrima vezanja k i κ .

3 Difuzijski algoritam

Difuzijska metoda [8] naziv je za algoritam koji rješava problem svojstvenih vrijednosti kao što je vremenski neovisna Schrödingerova jednačba:

$$\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j \quad (3.1)$$

gdje je \hat{H} hamiltonov operator sustava oblika

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}). \quad (3.2)$$

Svojstvene vrijednosti čine skup energija $\{E_j\}$ sa pridruženim svojstvenim stanjima $\{\psi_j\}$. Ova metoda se temelji na ideji da svojstvena stanja od \hat{H} čine potpunu bazu, te da se bilo koje proizvoljno stanje ϕ može zapisati kao linearna kombinacija svojstvenih stanja od \hat{H} na način:

$$\phi = \sum_j c_j\psi_j. \quad (3.3)$$

Koeficijenti c_j imaju oblik [15]:

$$c_j = \int d\vec{r} \phi \psi_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.4)$$

te opisuju preklapanje stanja ϕ sa svojstvenim funkcijama ψ_j . Odabirom evolucijskog operatora:

$$\mathcal{T} = e^{-\epsilon \hat{H}}, \quad \epsilon > 0, \quad (3.5)$$

gdje je $\epsilon = it$, mogu se "filtrirati" stanja niže energije. To se postiže tako da se operator uzastopno primjenjuje na neko proizvoljno stanje ϕ , te se novo stanje normalizira. Nakon jedne iteracije se dobije:

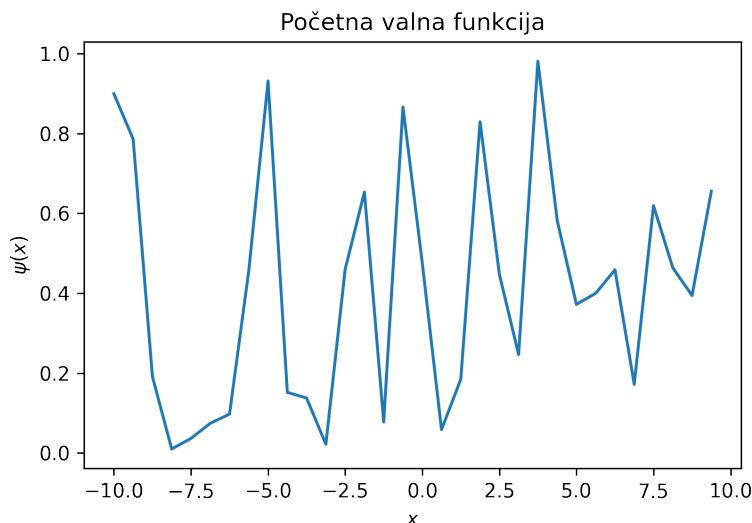
$$\mathcal{T} \phi = \sum_j c_j \mathcal{T} \psi_j = \sum_j c_j e^{-\epsilon E_j} \psi_j. \quad (3.6)$$

Uzastopnim primjenjivanjem, komponente ϕ eksponencijalno nestaju kako ϵ i E_j rastu, te ostaje samo osnovno stanje početnog hamiltonijana. Operator \mathcal{T} ima istu formu kao operator vremenske evolucije kvantnog sustava $e^{-it\hat{H}}$, osim što je dodana imaginarna jedinica, zbog čega se ϵ naziva korakom u imaginarnom vremenu. Ova metoda je poznata kao Wick rotacija u vremenu [15]. Difuzijski algoritam se provodi u 4 glavna koraka:

1. Generacija skupa probnih valnih funkcija $\{\psi_j^k, j = 1, \dots, n\}$,
2. Primjenjivanje operatora (3.5) na probne valne funkcije: $\phi_j^{k+1} = \mathcal{T} \psi_j^k$,
3. Ortogonalizacija stanja ϕ_j^{k+1} ,
4. Ponavljanje koraka 2 i 3 sve dok svojstvena stanja ne konvergiraju, a k označava broj iteracije.

Iznimno je važno da generirani skup probnih valnih funkcija ima preklapanje, odnosno da stanja nisu ortogonalna na svojstvena stanja hamiltonijana. To se najlakše postigne ako se odabere da početna stanja imaju nasumične vrijednosti. Na slici 7 prikazana je jedna od početnih valnih funkcija generirana algoritmom.

Kako bi se dobila rješenja za viša pobuđena stanja hamiltonijana, potrebno je odabrati skup proizvoljnih, linearno nezavisnih početnih stanja, na svako od njih uzastopno primjenjivati operator \mathcal{T} te nakon toga ortonormalizirati stanja. N početnih stanja stoga vodi k N najnižih svojstvenih stanja energije hamiltonijana. Brzina konvergencije svakog stanja ovisi o energiji, osnovno stanje konvergira prvo, a tek onda stanja više energije. To znači da je korisno uključiti više početnih stanja nego što se konačnih energija razmatra - iako je duljina trajanja algoritma povećana s brojem stanja, viša stanja od onih koja se žele promatrati ne moraju konvergirati, što ukupno smanjuje broj iteracija potrebnih za izračunati željena stanja. Na primjer, ako se razmatra N najnižih energija sustava, povoljno je imati $N + M$ početnih stanja, činjenica da M stanja ne moraju konvergirati konačno ubrzavaju algoritam [8].



Slika 7: Prikaz jedne od mogućih početnih nasumičnih valnih funkcija. Zbog preglednosti prikazana je samo jedna dimenzija.

3.1 Ortonormalizacija skupa stanja

Ortonormalizacija skupa stanja može se provesti standardnim Gram-Schmidt procesom [8], ali je numerički povoljnije koristiti algoritam podprostorne ortonormalizacije (eng. *subspace orthonormalization algorithm*). U Gram-Schmidt metodi, jedno stanje se izabere kao početak iterativne ortonormalizacijske sheme, dok se u podprostornoj ortonormalizaciji svako stanje tretira na jednak način.

Ortonormalizacija se provodi sljedećim algoritmom:

1. Računanje matrice preklapanja

$$M_{ij} = \langle \psi_i^k | \mathcal{T}(\epsilon) | \mathcal{T}(\epsilon) \psi_j^k \rangle = \langle \phi_i^{k+1} | \phi_j^{k+1} \rangle. \quad (3.7)$$

2. Pronalaženje svojstvenih vrijednosti m_n i svojstvenih vektora c_i rješavanjem problema svojstvenih vrijednosti:

$$\sum_j M_{ij} c_j^{(n)} = m_n c_i^{(n)}. \quad (3.8)$$

3. Linearne kombinacije

$$|\psi_j^{k+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{m_j}} \sum_i c_i^{(j)} |\phi_i^{k+1}\rangle, \quad (3.9)$$

čine ortonormirani set linearnih kombinacija propagiranih valnih funkcija, što se može potvrditi izravnim računom skalarnog produkta $\langle \phi_i^{k+1} | \phi_j^{k+1} \rangle$.

U radu [16] pokazano je da svojstvene vrijednosti m_j konvergiraju prema:

$$m_j^{(k)} \equiv \exp\left(-2\epsilon E_j^{(k)}(\epsilon)\right) \rightarrow m_j = \exp(-2\epsilon E_j(\epsilon)), \quad (3.10)$$

gdje su $E_j(\epsilon)$ energije normalizacije.

Za sustave s jako velikim brojem stanja, ukupne vrijednosti energije E_n postaju iznimno velike, zbog čega vrijednosti m_n teže u nula, te se preciznost smanjuje. Također, ako se sustav propagira sa prevelikim vremenskim korakom, više stanja mogu jako brzo doći blizu osnovnog stanja, te na taj način postati linearno zavisna, zbog čega se ne smije koristiti prevelik vremenski korak. Ovo ponašanje će biti proučeno na primjeru trodimenzionalnih kvantnih harmonijskih oscilatora.

3.2 Faktorizacije

Operator evolucije dan izrazom (3.5) se za općeniti hamiltonijan $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ može izračunati samo približno. Trotter-Suzuki ekspanzija omogućava faktorizaciju operatora evolucije na sljedeći način [5]:

$$\begin{aligned} e^{-\epsilon\hat{H}} &= e^{-\epsilon(\hat{T}+\hat{V})} \\ &\approx e^{-a_i\epsilon\hat{A}}e^{-b_i\epsilon\hat{B}} \dots e^{-a_1\epsilon\hat{A}}e^{-b_1\epsilon\hat{B}}e^{-c_0\epsilon\hat{A}} \\ &\times e^{-b_1\epsilon\hat{B}}e^{-a_1\epsilon\hat{A}} \dots e^{-b_i\epsilon\hat{B}}e^{-a_i\epsilon\hat{A}}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

gdje su $\hat{A} = \hat{T}, \hat{B} = \hat{V}$, ili $\hat{A} = \hat{V}, \hat{B} = \hat{T}$, a a_i, b_i, c_0 koeficijenti odabrani za željeni red faktorizacije. Najjednostavnija ovakva aproksimacija jest Störmer/Verlet faktorizacija drugog reda [3]:

$$\mathcal{T}_2(\epsilon) \equiv e^{-\frac{1}{2}\epsilon\hat{V}}e^{-\epsilon\hat{T}}e^{-\frac{1}{2}\epsilon\hat{V}} = \mathcal{T}(\epsilon) + \mathcal{O}(\epsilon^3), \quad (3.12)$$

gdje je \hat{T} operator kinetičke energije $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$, a V je operator potencijalne energije. U difuzijskom algoritmu se operator potencijalne energije \hat{V} uvodi izravno, množenjem stanja na koje djeluje s $e^{\frac{1}{2}\hat{V}\epsilon}$. Operator kinetičke energije se mora prvo prebaciti u bazu valnih vektora, korištenjem Fourierove transformacije [17]:

$$e^{-i\hat{T}t}\psi(\vec{r}) = e^{-i\hat{T}t} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{\psi}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.13)$$

te se zatim primijeniti na stanje koje djeluje [8]. Korištenjem faktorizacije, egzaktni hamiltonijan \hat{H} zamijenjeni se približnim \hat{H}' , uz $\mathcal{T}' = e^{-\epsilon\hat{H}'}$, te su svojstvena stanja dobivena ovom metodom zapravo svojstvena stanja od H' . S točnijom aproksimacijom evolucijskog operatora \mathcal{T} , svojstvena stanja hamiltonijana \hat{H}' postaju sličnija egzaktnom hamiltonijanu \hat{H} . Greška u računu najviše ovisi o vremenskom koraku $\epsilon \equiv i\delta t$. Za mali vremenski korak dobiva

se mala greška, ali je potreban velik broj iteracija algoritma za konvergenciju. S druge strane, za velik vremenski korak, algoritam relativno brzo konvergira, ali greška je veća. Iz ovoga je trivijalno zaključiti da je za precizne rezultate potrebno koristiti malen vremenski korak i dozvoliti dovoljno velik broj iteracija da bi algoritam konvergirao. Unatoč tome, preciznost i brzina algoritma mogu se poboljšati korištenjem faktorizacija višeg reda i povećavanjem vremenskog koraka [16]. Za evolucijski operator oblika:

$$\mathcal{T} = \prod_{i=1}^M e^{a_i \epsilon \hat{T}} e^{b_i \epsilon \hat{V}}, \quad (3.14)$$

ne postoji faktorizacija veća od drugog reda koja ima sve pozitivne koeficijente $\{a_i, b_i\}$. Kada svi koeficijenti u izrazu ne bi bili pozitivni, algoritam bi odgovarao nefizikalnoj difuziji unazad u vremenu. U radu [16] je pokazano da se mogu dobiti faktorizacije višeg reda sa pozitivnim koeficijentima, ako se uvede popravak na potencijal oblika:

$$[\hat{V}, [\hat{T}, \hat{V}]] = \left(\frac{\hbar^2}{m} |\nabla \hat{V}|^2 \right). \quad (3.15)$$

U tom slučaju, faktorizacija evolucijskog operatora četvrtog reda ima sljedeći oblik:

$$\mathcal{T}_4(\epsilon) = e^{-\frac{1}{6}\epsilon \hat{V}} e^{-\frac{1}{2}\epsilon \hat{T}} e^{-\frac{2}{3}\epsilon \hat{V}} e^{-\frac{1}{2}\epsilon \hat{T}} e^{-\frac{1}{6}\epsilon \hat{V}} = \mathcal{T}(\epsilon) + \mathcal{O}(\epsilon^5), \quad (3.16)$$

gdje je \tilde{V} jednak:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \hat{V}(\vec{r} + \frac{1}{48}\epsilon^2)[\hat{V}, [\hat{T}, \hat{V}]](\vec{r}) = \hat{V}(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 \epsilon^2}{48m} |\nabla \hat{V}(\vec{r})|^2. \quad (3.17)$$

Kako bi se mogla implementirati faktorizacija višeg reda potrebno je dekomponirati evolucijski operator (3.14) na sumu produkata:

$$\mathcal{T}(\epsilon) = \sum_k c_k \prod_i e^{-a_{k,i} \epsilon \hat{T}} e^{-b_{k,i} \epsilon \hat{V}}. \quad (3.18)$$

U radu [18] je pokazano da potencije operatora evolucije reda $\mathcal{T}_2(\epsilon)$ mogu tvoriti bazu za ekspanziju na više produkata. Takva ekspanzija ima oblik:

$$\mathcal{T}_{2n}(\epsilon) = \sum_{k=1}^n c_k \mathcal{T}_2^k \left(\frac{\epsilon}{k} \right) + \mathcal{O}(\epsilon^{2n+1}), \quad (3.19)$$

gdje su koeficijenti c_k jednaki:

$$c_k = \prod_{j=1(\neq k)}^{2n} \frac{k^2}{k^2 - j^2}. \quad (3.20)$$

Iz ovog izraza i iz (3.19) mogu se odrediti ekspanzije višeg reda za operator evolucije:

$$\mathcal{T}_4(\epsilon) = -\frac{1}{3}\mathcal{T}_2(\epsilon) + \frac{4}{3}\mathcal{T}_2^2\left(\frac{\epsilon}{2}\right), \quad (3.21)$$

$$\mathcal{T}_6(\epsilon) = \frac{1}{24}\mathcal{T}_2(\epsilon) - \frac{16}{15}\mathcal{T}_2^2\left(\frac{\epsilon}{2}\right) + \frac{81}{40}\mathcal{T}_2^3\left(\frac{\epsilon}{3}\right), \quad (3.22)$$

$$\mathcal{T}_8(\epsilon) = -\frac{1}{360}\mathcal{T}_2(\epsilon) + \frac{16}{45}\mathcal{T}_2^2\left(\frac{\epsilon}{2}\right) - \frac{729}{280}\mathcal{T}_2^3\left(\frac{\epsilon}{3}\right) + \frac{1024}{315}\mathcal{T}_2^4\left(\frac{\epsilon}{4}\right). \quad (3.23)$$

S obzirom na to da svako primjenjivanje $\mathcal{T}_2(\epsilon)$ operatora zahtijeva jednu potpunu brzu Fourierovu transformaciju (FFT), ekspanzije višeg reda zahtijevaju $n(n+1)/2$ potpunih FFT.

Radi jednostavnosti i brzine izvršavanja, algoritam se implementira tako da se ulazne valne funkcije postave na kubnu rešetku u formu trodimenzionalnih nizova kompleksnih brojeva. Ishodište rešetke je u centru: $x_i \in [-L_i, L_i]$, $x_i \in \{x, y, z\}$, a broj točaka koji definira pojedinu valnu funkciju se može kontrolirati veličinom rešetke.

4 Analiza kvantnih harmonijskih oscilatora difuzijskim algoritmom

4.1 Trodimenzionalni kvantni harmonijski oscilator

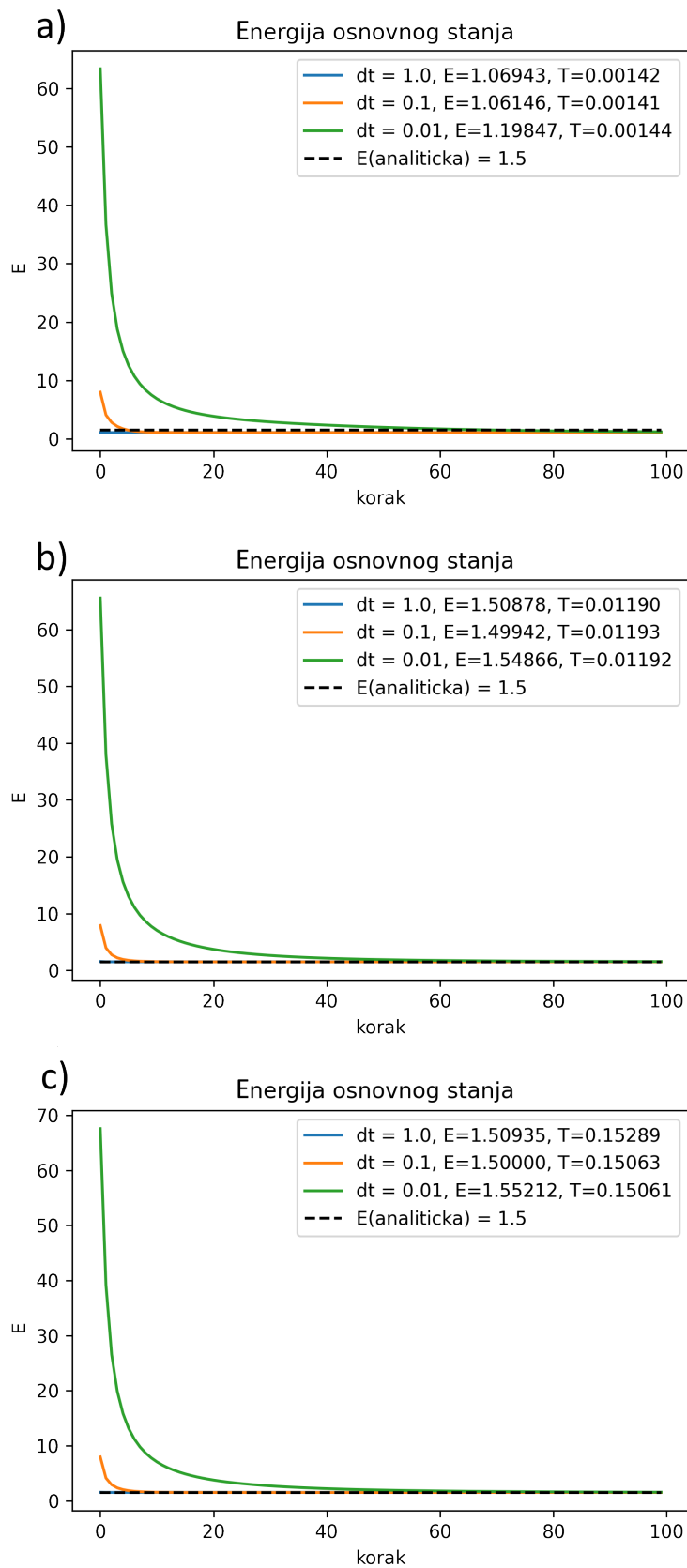
Prvi problem na kojem se testira algoritam je pronalaženje osnovnog stanja 3D harmonijskog oscilatora, za kojeg je hamiltonijan (3.2) dan kao:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2). \quad (4.1)$$

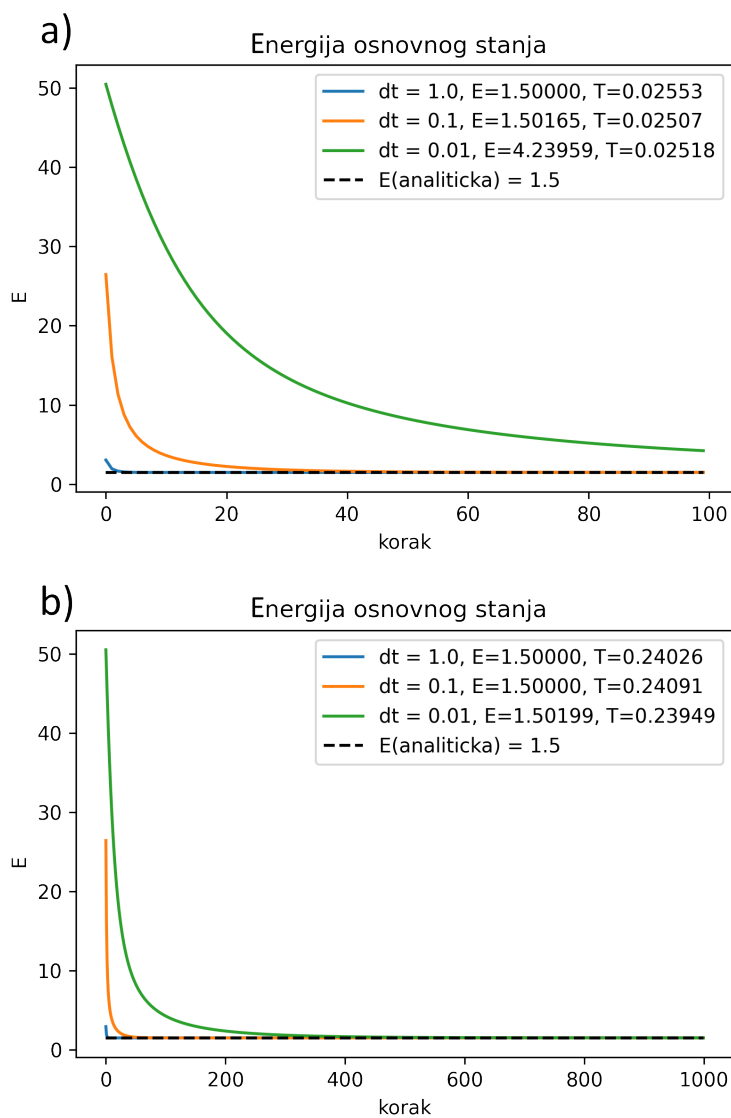
Korištenjem izraza (2.50), uz odabir $N = 3$ za tri dimenzije, te $n_i = 0$, $i = 0, 1, 2$ za osnovno stanje može se dobiti energija osnovnog stanja trodimenzionalnog harmonijskog oscilatora. Zbog lakše implementacije algoritma, uzima se da je $\hbar\omega = 1$, što znači da je energija jednaka:

$$E = \frac{3}{2} = 1.5. \quad (4.2)$$

Algoritam se testira za razne veličine rešetke, vremenske korake, te razne faktorizacije opisane u poglavlju 3.2, a dobiveni rezultati konvergencije algoritma su prikazani na slikama 8 i 9. Na slici 8a) prikazani su rezultati za rešetku veličine 16^3 , tri različita vremenska koraka, te faktorizaciju \mathcal{T}_2 . Usporedbom analitički dobivene energije (4.2) te dobivenih rezultata konačne energije osnovnog stanja primjećuje se da je greška dosta velika. Razlog tome je što za ovako malu rešetku preklapanje početnih valnih funkcija nije osigurano. Zbog toga se povećavanjem rešetke na 32^3 dobiju puno bolji rezultati, kako je prikazano na slici 8b). Osim boljih rezultata, može se primijetiti da je potrebno 10 puta više vremena da se algoritam izvrši. Iako su ovo dobri rezultati s obzirom na tako malo vrijeme provedbe, daljnjim povećavanjem rešetke se može dobiti još veća preciznost, kako je vidljivo na slici 8c). Tek na ovoj razini preciznosti se može prokomentirati utjecaj vremenskog koraka na algoritam. Najbolji rezultati su dobiveni za korak $dt = 0.1$. Kako je spomenuto u poglavlju 3.1, korištenjem velikog vremenskog koraka $dt = 1$, neka od stanja brzo postaju linearno nezavisna, te bez obzira na broj iteracija, rezultat neće konvergirati bliže analitičkoj energiji. U drugu ruku, rezultat za $dt = 0.01$ hoće eventualno konvergirati, ali je potreban puno veći broj iteracija. S obzirom na dovoljno dobre rezultate za rešetku 32^3 , razmatra se kako se mijenja rezultat za korištenje faktorizacije \mathcal{T}_6 . Na slici 9a) prikazani su rezultati za rešetku veličine 32^3 te faktorizaciju \mathcal{T}_6 . Može se primijetiti da za malen vremenski korak $dt = 0.01$ algoritam ponovno nije uspio konvergirati k analitičkoj energiji 1.5. Na slici 9b) ponovljeni su isti uvjeti, ali se algoritam odvija preko 1000 iteracija, te se može vidjeti da unatoč tome što je rezultat za $dt = 0.01$ bliže konvergenciji, još uvijek ne daje dobre rezultate kao veći korak $dt = 0.1$.



Slika 8: Energija osnovnog stanja za trodimenzionalni kvantni harmonijski oscilator za tri različita vremenska koraka dt . Na x -osi prikazan je broj iteracija, a na y -osi ukupna energija. Za sve slučajeve je korištena \mathcal{T}_2 faktorizacija. T predstavlja vrijeme potrebno da se algoritam provede. Na legendi su dane konačne energije osnovnog stanja kojima rezultati konvergiraju. Rezultati a) za veličinu rešetke 16^3 , b) za veličinu rešetke 32^3 te c) za veličinu rešetke 64^3

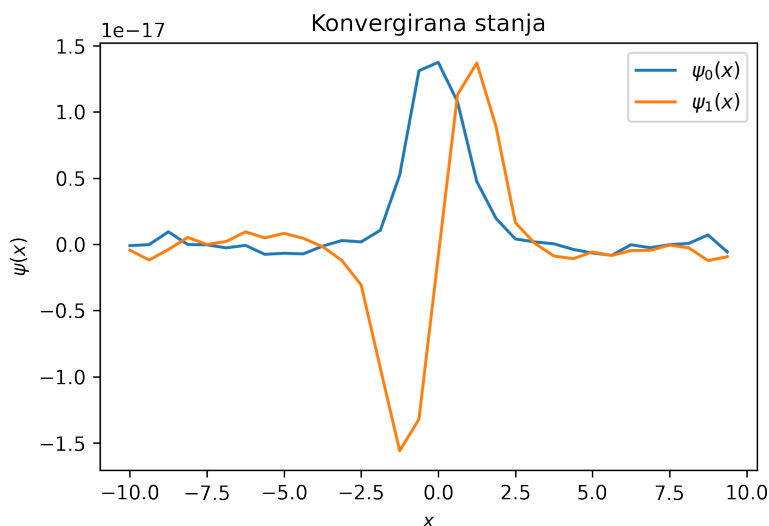


Slika 9: Energija osnovnog stanja za tri različita vremenska koraka dt . Na x -osi je prikazan broj iteracija, a na y -osi ukupna energija. Za sve slučajeve je korištena \mathcal{T}_6 faktorizacija. Veličina rešetke je 32^3 . Na legendi su dane konačne energije osnovnog stanja kojima rezultati konvergiraju. Slučaj pod a) algoritam se odvija preko 100 iteracija. Slučaj pod b) algoritam se odvija preko 1000 iteracija.

Sada se mogu promotriti rezultati za pobuđena stanja. Kako bi se analitički dobile energije pobuđenih stanja, potrebno je ponovno koristiti izraz (2.50) te odabrati željeni n koji odgovara promatranom pobuđenom stanju. Za dobiti pridružene degeneracije, koristi se izraz (2.52) uz odabir dimenzije $N = 3$, te željenog pobuđenog stanja. Na slici 4 je također prikazan broj degeneriranih stanja za određeni n . U tablici 1 prikazana je usporedba analitičke energije i numeričkih energija dobivenih različitim faktorizacijama evolucijskog operatora \mathcal{T} za osnovno i pobuđena energijska stanja s pridruženim degeneracijama. Kako je prethodno objašnjeno, za mali vremenski korak dt faktorizacija drugog reda \mathcal{T}_2 daje precizne rezultate, ali je potrebno dugo vrijeme da algoritam konvergira, te greška raste za viša energijska stanja. U drugu ruku, za faktorizacije višeg reda, korištenje premalog vremenskog koraka rezultira većim greškama, odnosno, potrebno je puno dulje vrijeme i broj iteracija da bi algoritam konvergirao. Te greške mogu se popraviti korištenjem većeg vremenskog koraka, što istovremeno smanjuje vrijeme izvršavanja algoritam.

Radi evaluacije algoritma, na slici 10 prikazane su konačne valne funkcije duž x -osi za prve dvije razine energije, koje se svode na valne funkcije za jednodimenzionalni slučaj, čiji su rezultati dobiveni analitički, prikazan na slici 3.

S obzirom na razinu preciznosti te vrijeme potrebno da algoritam konvergira, te teorijske podloge opisane u 3.2, u svim daljnjim simulacijama koristi se rešetka veličine 32^2 sa faktorizacijom \mathcal{T}_6 , vremenskim korakom $dt = 0.1$, te se algoritam provodi preko 1000 iteracija.



Slika 10: Prikaz konvergiranih valnih funkcija za prva dva stanja duž x -osi dobivenih provedbom algoritma. Funkcija nije glatka jer se ne koristi dovoljan broj točaka koji bi uspješno nacrtao glatku krivulju, razlog tome je činjenica da za izračunati vrijednosti energije velik broj točaka nije potreban. Jako dobro slaganje s rezultatima iz literature prikazanim na slici 3

(n_1, n_2, n_3)	E_{anal}	E_{num}			$(E_{\text{num}} - E_{\text{anal}}) \times 10^{-8}$		
		\mathcal{T}_2	\mathcal{T}_4	\mathcal{T}_6	\mathcal{T}_2	\mathcal{T}_4	\mathcal{T}_6
(0, 0, 0)	1, 5	1, 50000000	1, 50000000	1, 50001836	0	0	1836
(0, 0, 1)	2, 5	2, 50000000	2, 50000009	2, 50007177	0	9	7177
(0, 1, 0)	2, 5	2, 50000000	2, 50000018	2, 50025010	0	18	2501
(1, 0, 0)	2, 5	2, 50000000	2, 50000027	2, 50053906	0	27	53906
(0, 0, 2)	3, 5	3, 49999995	3, 50000328	3, 50089816	-5	328	89816
(0, 2, 0)	3, 5	3, 49999995	3, 50000366	3, 50162880	-5	366	162880
(2, 0, 0)	3, 5	3, 49999995	3, 50000420	3, 50244298	-5	420	244298
(0, 1, 1)	3, 5	3, 49999997	3, 50000589	3, 50662307	-3	589	662307
(1, 1, 0)	3, 5	3, 49999999	3, 50008108	3, 51507779	-1	8108	1507779
(1, 0, 1)	3, 5	3, 50000000	3, 50023975	3, 56146849	0	23975	6146849
	T	3m 36s	4m 29s	5m 39s	$dt = 0.01$	$i = 1000$	
		\mathcal{T}_2	\mathcal{T}_4	\mathcal{T}_6	\mathcal{T}_2	\mathcal{T}_4	\mathcal{T}_6
(0, 0, 0)	1, 5	1, 50000117	1, 50000014	1, 50000001	117	14	1
(0, 0, 1)	2, 5	2, 50000195	2, 50000017	2, 50000002	195	17	2
(0, 1, 0)	2, 5	2, 50000195	2, 50000017	2, 50000002	195	17	2
(1, 0, 0)	2, 5	2, 50000195	2, 50000017	2, 50000002	195	17	2
(0, 0, 2)	3, 5	3, 50000267	3, 50000011	3, 49999995	267	11	-5
(0, 2, 0)	3, 5	3, 50000267	3, 50000012	3, 49999998	267	12	-2
(2, 0, 0)	3, 5	3, 50000267	3, 50000013	3, 49999998	267	13	-2
(0, 1, 1)	3, 5	3, 50000271	3, 50000013	3, 50000000	271	13	0
(1, 1, 0)	3, 5	3, 50000273	3, 50000013	3, 50000000	273	13	0
(1, 0, 1)	3, 5	3, 50002730	3, 50000014	3, 50000002	2730	14	2
	T	1m 23s	2m 9s	2m 32s	$dt = 0.1$	$i = 1000$	

Tablica 1: Usporedba analitički dobivene energije te numerički dobivene energije za faktorizacije \mathcal{T}_2 , \mathcal{T}_4 te \mathcal{T}_6 . U gornjem dijelu korišten je vremenski korak $dt = 0.01$, a u donjem $dt = 0.1$. Za sve rezultate korišten je isti broj iteracija $i = 1000$. Ukupno vrijeme izvršavanja algoritma je prikazano s T .

4.2 Problem dva vezana kvantna harmonijska oscilatora

Potencijalna energija sustava dva vezana kvantna harmonijska oscilatora, prikazanog na slici 5, dana izrazom (2.63), može se supstitucijom $\hat{x}_1 = \hat{x}$, $\hat{x}_2 = \hat{y}$ svesti na:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} (k_1 \hat{x}^2 + k_2 \hat{y}^2 + \kappa (\hat{x} - \hat{y})^2), \quad (4.3)$$

što problem pretvara u dvodimenzionalni harmonijski oscilator u tom potencijalu.

Sada se odabire da su čestice jednake mase, odnosno $m_1 = m_2 = 1$, te da je konstanta vezanja svake od čestica sa "zidom" jednaka; $k_1 = k_2 \equiv k$. Hamiltonijan (2.64), uz $\hbar = 1$ se zatim može zapisati kao:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} (k(\hat{x}^2 + \hat{y}^2) + \kappa(\hat{x} - \hat{y})^2). \quad (4.4)$$

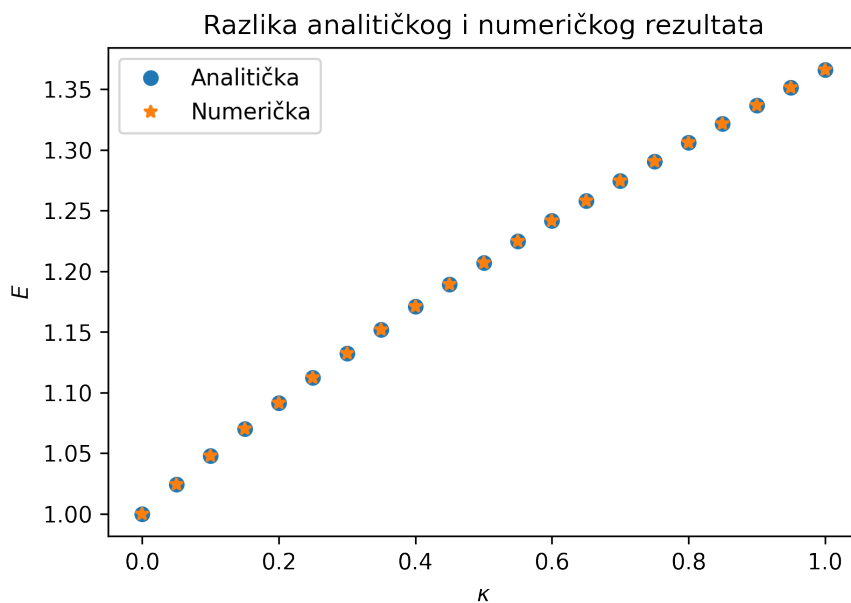
Ovo se implementira u algoritam tako da se ukloni jedna dimenzija, što znači da su ulazne valne funkcije dvodimenzionalni nizovi na kvadratnoj rešetki $x_i \in [-L_i, L_i]$, $x_i \in \{x, y\}$. U radu [19] je opisan drugačiji pristup rješavanja ovog problema, te će se s rezultatima tog rada i analitičkim računom napravljenim u poglavlju 2.6 usporediti rezultati dobiveni difuzijskim algoritmom. Može se uočiti da hamiltonijan dan izrazom (4.4) uz $k = 0$ predstavlja hamiltonijan jednostavnog dvodimenzionalnog kvantnog harmonijskog oscilatora. Energija osnovnog stanja dvodimenzionalnog kvantnog harmonijskog oscilatora može se dobiti korištenjem analitičkog izraza (2.50), uz odabir $N = 2$ za dvije dimenzije, te $n_i = 0$ za osnovno stanje. Energija osnovnog stanja je onda jednaka:

$$E = \frac{2}{2} \hbar \omega. \quad (4.5)$$

Konačno, gornjim biranjem koji daje $\hbar \omega = 1$, dobije se da je energija osnovnog stanja $E = 1$. Ovo vrijedi kada je vezanje ugašeno, odnosno $\kappa = 0$ u izrazu (4.4). Energije za razne ovisnosti o parametru vezanja κ mogu se analitički dobiti iz izraza (2.74). Zbog toga su energije osnovnog stanja dva vezana kvantna harmonijska oscilatora izračunate u ovisnosti o parametru vezanja κ difuzijskim algoritmom danim u Dodatku A, u rasponu $\kappa \in [0, 1]$, s ukupno 20 koraka. Korištena je veličina rešetke 32^2 . Rezultati dobiveni numerički potpuno se podudaraju s analitičkim rezultatima (2.74), dok se rezultati predstavljeni u [19], dobiveni računom smetnje, razlikuju magnitudom od 10^{-3} . U tablici 2 prikazano je potpuno slaganje rezultata dobivenih difuzijskim algoritmom i rezultata dobivenih korištenjem izraza (2.74) za vanjski potencijal $k = 1$ i $\kappa \in [0, 20]$. Na slici 11 grafički je prikazano potpuno slaganje numeričkih i analitičkih rezultata za isti slučaj.

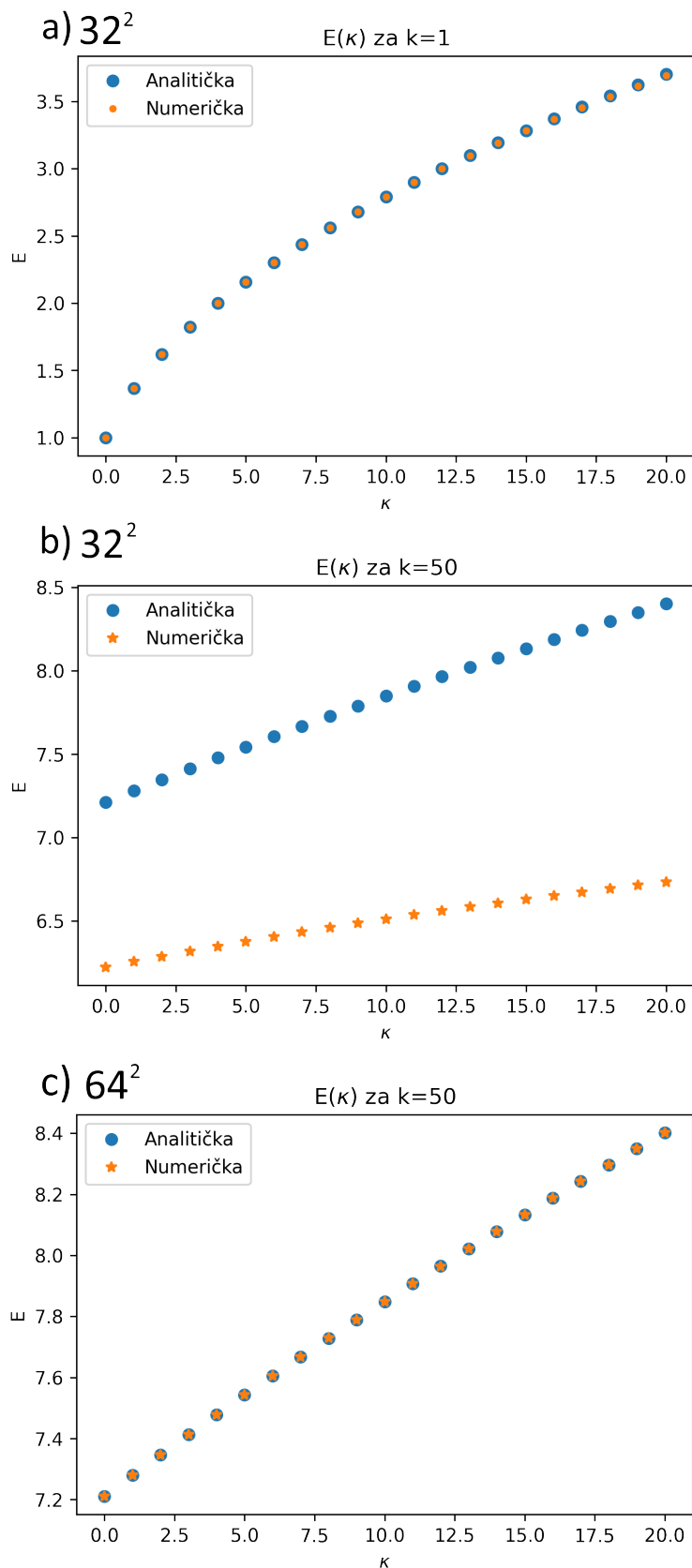
20κ	E_{num}	E_{anal}	E_{lit}
0	1	1	1
1	1,024	1,024	
2	1,048	1,048	1,047
3	1,070	1,070	
4	1,092	1,092	1,091
5	1,112	1,112	
6	1,132	1,132	
7	1,152	1,152	
8	1,171	1,171	
9	1,189	1,189	
10	1,207	1,207	
11	1,225	1,225	
12	1,242	1,242	
13	1,258	1,258	
14	1,275	1,275	
15	1,291	1,291	
16	1,306	1,306	
17	1,322	1,322	
18	1,337	1,337	
19	1,351	1,351	
20	1,366	1,366	1,364

Tablica 2: Rezultati dobiveni za energiju dvodimenzionalnog harmonijskog oscilatora (4.4) u ovisnosti o parametru vezanja κ . Konstanta vanjskog potencijala je $k = 1$. S lijeve strane prikazane su izračunate vrijednosti, u sredini vrijednosti dobivene analitičkim izrazom (2.74), a s desne strane rezultati dobiveni u [19].

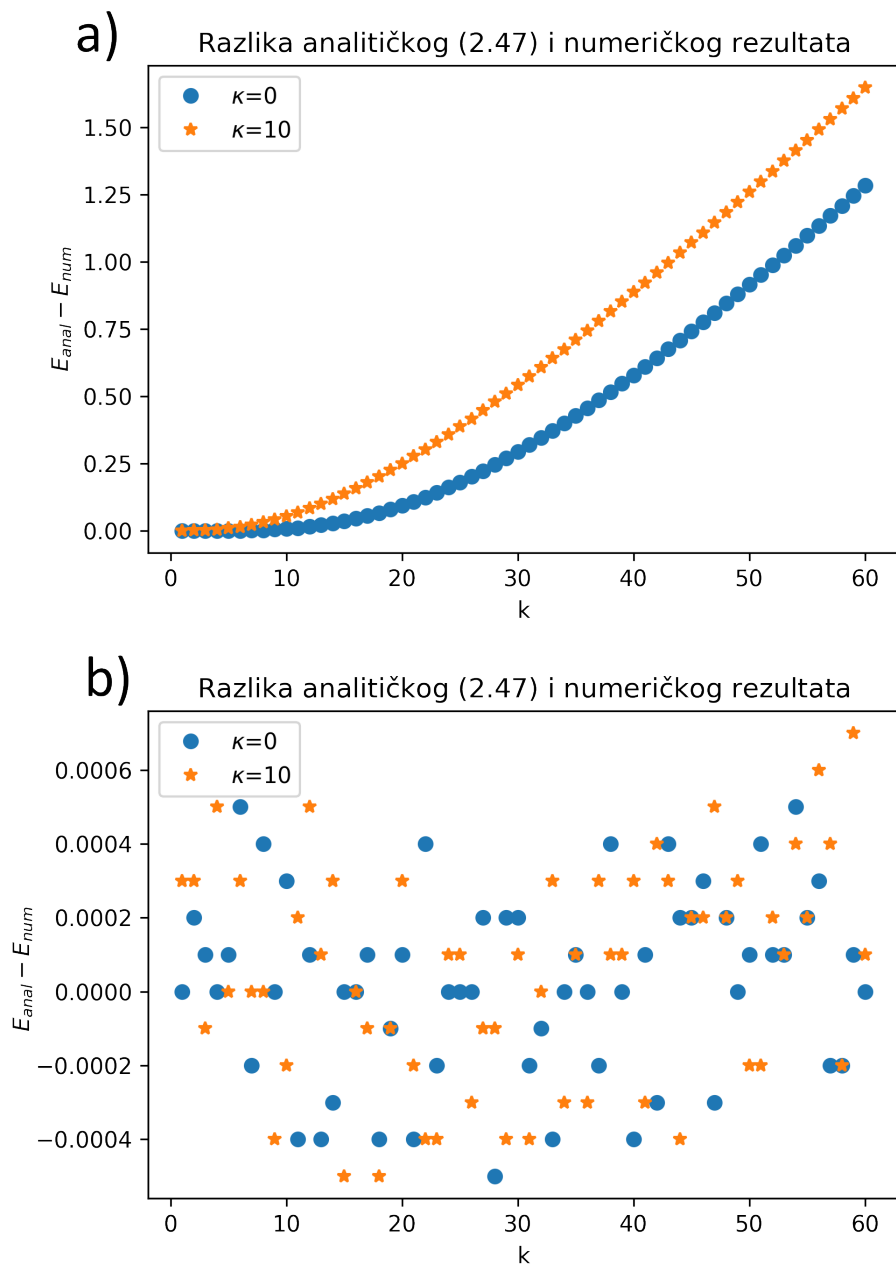


Slika 11: Usporedba rezultata dobivenih numeričkom metodom i rezultata dobivenih korištenjem izraza (2.74), prikazanih u tablici 2, za vanjski potencijal $k = 1$, te konstantnu vezanja $\kappa \in [0, 1]$.

Izračun je zatim ponovljen za razne vrijednosti k i κ i veličine rešetke 32^2 i 64^2 kao što je prikazano na slici 12. Kao primjer prikazane su ovisnosti energije dvodimenzionalnog kvantnog harmonijskog oscilatora o κ za slučajeve $k = 1$ na slici 12 a) i $k = 50$ na slici 12 b) i veličinu rešetke 32^2 , te $k = 50$ za veličinu rešetke 64^2 na slici 12 c). Pri veličini rešetke 32^2 za razliku od slučaja malog k prikazanog na slici 12 a) kod kojeg se uočava slaganje analitičkih i numeričkih rezultata, promatranjem rezultata za veće vrijednosti parametra k prikazanog na slici 12 b) primjećuje se odstupanje. Numerički račun za $k = 50$ daje niže vrijednosti energije od analitički dobivenih vrijednosti energije. Ovo odstupanje može se ispraviti povećavanjem veličine rešetke s vrijednosti 32^2 na 64^2 kako je prikazano na slici 12 c). Nadalje, na slici 13 prikazana je razlika analitički i numerički dobivene energije u ovisnosti o parametru k za $\kappa = 0$ i $\kappa = 10$ u slučaju veličine rešetke 32^2 (slika 13 a)) i u slučaju veličine rešetke 64^2 (slika 13 b)). Za veličine rešetke 32^2 vidljiva je značajna razlika u energiji za velike vrijednosti k . Konačno, za sve vrijednosti k i veličinu rešetke 64^2 odstupanja su minimalna te osciliraju unutar malih raspona.



Slika 12: Usporedba rezultata dobivenih numeričkom metodom i rezultata dobivenih korištenjem izraza (2.74) za energiju dva vezana kvantna harmonijska oscilatora u ovisnosti o κ . a) za vanjski potencijal $k = 1$, b) za vanjski potencijal $k = 50$. U oba slučaja korištena rešetka veličine 32^2 . c) Rezultati za vanjski potencijal $k = 50$ i rešetku veličine 64^2 .



Slika 13: Razlika u energiji dva vezana kvantna harmonijska oscilatora dobivena usporedbom analitičkog računa danog izrazom (2.74) i numeričkog računa u ovisnosti o parametru vanjskog potencijala k za dvije vrijednosti parametra vezanja κ . a) za veličinu rešetke 32^2 , b) za veličinu rešetke 64^2 .

Korištenjem računa smetnje moguće je pronaći oblik funkcije koji opisuje ponašanje energije ovisno o malom parametru κ , što će omogućiti određivanje aproksimativnog izraza korištenjem metode najmanjih kvadrata. Prvo je potrebno raspisati Schrödingerovu jednadžbu za sustav dva vezana kvanta harmonijska oscilatora [19]:

$$\frac{1}{2} \left[-\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \omega^2 x^2 \psi + \omega^2 y^2 \psi \right] + \frac{1}{2} \kappa (x - y)^2 \psi = E \psi(x, y). \quad (4.6)$$

Valna funkcija $\psi(x, y)$ u prvoj aproksimaciji može se napisati kao produkt dvije valne funkcije osnovnog stanja nevezanog kvantnog harmonijskog oscilatora:

$$\psi^0(x, y) \approx \varphi(x)\varphi(y). \quad (4.7)$$

Slučaj kada se vezanje u sustavu može tretirati kao smetnja odgovara vrijednostima $\kappa \ll k$, te vrijedi:

$$E \approx 2E_0 + E^1, \quad (4.8)$$

gdje je E_0 energija osnovnog stanja nevezanog oscilatora, jednaka $E_0 = \frac{1}{2}$ za $k = 1$, $m = 1$, $\omega = 1$, a E^1 energija perturbacije oblika:

$$E^1 = \int \psi^2(x, y) \frac{1}{2} \kappa (x - y)^2 dx dy. \quad (4.9)$$

Daljnijim raspisivanjem dolazi se do oblika:

$$E^1 = 2 \int \varphi^2(x) \frac{1}{2} \kappa x^2 dx, \quad (4.10)$$

te do konačnog rješenja za energiju perturbacije:

$$E^1 = \frac{\kappa}{2k}. \quad (4.11)$$

Uvrštavanjem ovog rezultata u izraz (4.8) i korištenjem analitičkog rezultata za energiju osnovnog stanja kvantnog harmonijskog oscilatora $E_0 = \frac{1}{2}$, dobije se:

$$E = 1 + \frac{\kappa}{2k} \quad (4.12)$$

Odnosno, za vrijednosti $\kappa \ll k$ energija raste linearno s konstantnom vezanja $E \propto \kappa$. Sličan rezultat se dobije kada se izraz (2.74) razvije u red:

$$E_{00} = \frac{\sqrt{k}}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2\kappa}{k}} \right). \quad (4.13)$$

Izraz $\sqrt{1 + \frac{2\kappa}{k}}$ se za $\kappa \ll k$ može razviti u red na sljedeći način:

$$\sqrt{1 + \frac{2\kappa}{k}} \approx 1 + \frac{2\kappa}{2k} - \frac{4\kappa^2}{8k^2} + \dots \quad (4.14)$$

Ako se zanemare više potencije, izraz za energiju konačno poprima oblik:

$$E_{00} \approx \sqrt{k} + \frac{\kappa}{2\sqrt{k}}, \quad \kappa \ll k. \quad (4.15)$$

Što znači da se za rezultate iz algoritma za $\kappa \ll k$ može tražiti ovisnost u obliku $E = a + b\kappa$, gdje su a i b neke konstante. Za drugi slučaj, kada je $k \ll \kappa$, ponovo je moguće razviti izraz (2.74) u red:

$$E_{00} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{k} + \sqrt{2\kappa} \sqrt{\frac{k}{2\kappa} + 1} \right). \quad (4.16)$$

Sada se dio $\sqrt{\frac{k}{2\kappa} + 1}$ može razviti u red na isti način, što dovodi do ukupnog izraza za energiju:

$$E_{00} \approx \frac{\sqrt{k}}{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{k}{2\kappa} + 3 \right) \sqrt{\kappa}, \quad k \ll \kappa. \quad (4.17)$$

To znači da se za područje $k \ll \kappa$ može tražiti ovisnost u obliku $E = a + b\kappa^c$, gdje su a , b i c konstante koje je potrebno odrediti.

Određivanje ovih konstanti se postiže korištenjem metode najmanjih kvadrata. Za područje $\kappa \ll k$ se koristi linearna metoda najmanjih kvadrata, koja omogućuje pronalazak nepoznatog parametra a za numerički dobivene vrijednosti energije E u ovisnosti o κ na sljedeći način [20]:

$$a = \frac{\sum E(\kappa) - b \sum \kappa}{N}, \quad (4.18)$$

gdje je N broj podataka, a b parametar koji se dobije iz izraza:

$$b = \frac{N \sum [E(\kappa) \cdot \kappa] - \sum E(\kappa) \sum \kappa}{N \sum (\kappa^2) - (\sum \kappa)^2}. \quad (4.19)$$

Ovaj postupak potrebno je ponoviti za svaku vrijednost k , a rezultati su dani u tablici 3 i na slici 14 za različite vrijednosti k . Na slici 14 prikazani su rezultati linearne metode najmanjih kvadrata za prve 4 vrijednosti parametra k . Primjećuje se odstupanje za slučaj kada je $k = 0$, ali to je bilo i očekivano s obzirom na to da je u tom slučaju $\kappa > k$. Za ostale vrijednosti k iz tablice 3 i sa slike 14 vidi se jako dobro poklapanje, te je također potvrđeno koeficijentom

korelacije R^2 koji se računa na sljedeći način [21]:

$$R^2 = \frac{\left(\sum[\kappa \cdot E(\kappa)] - N\bar{\kappa} \cdot \overline{E(\kappa)}\right)^2}{\left(\sum \kappa^2 - N\bar{\kappa}^2\right) \left(\sum E^2(\kappa) - N\overline{E(\kappa)}^2\right)}. \quad (4.20)$$

Za sve izračunate vrijednosti k , koeficijenti a i b , njihove standardne devijacije σ_a i σ_b te koeficijenti korelacije R^2 dani su u tablici 3. Standardna devijacija za parametar b se računa na sljedeći način:

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{1}{N} \left(\frac{\overline{E^2(\kappa)} - \overline{E(\kappa)}^2}{\bar{\kappa}^2 - \kappa^2} - b^2 \right)}, \quad (4.21)$$

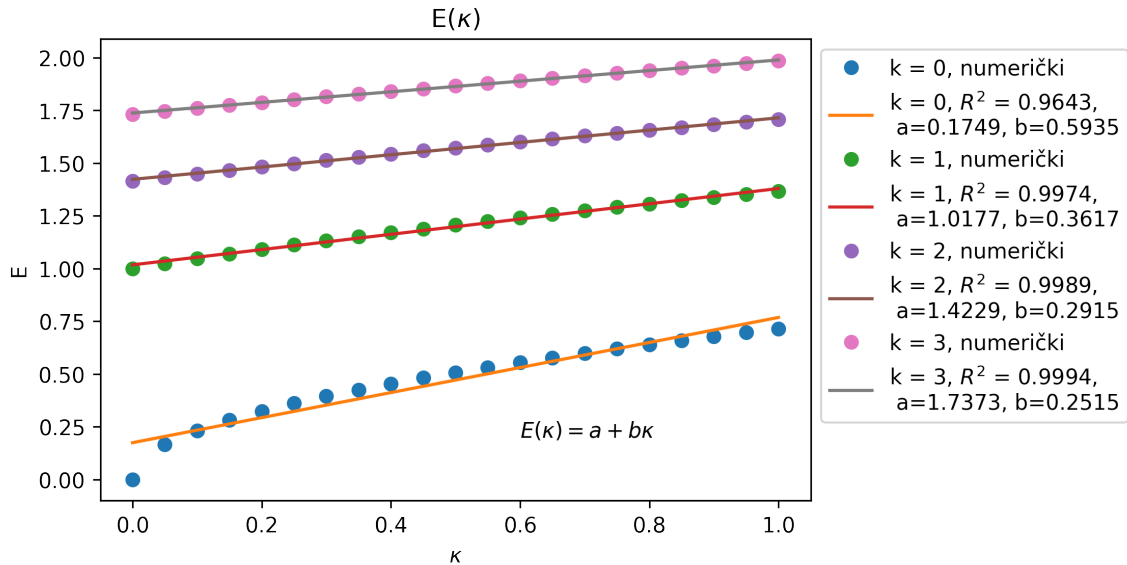
a standardna devijacija za parametar a :

$$\sigma_a = \sigma_b \sqrt{\kappa^2 - \bar{\kappa}^2}. \quad (4.22)$$

Malene vrijednosti standardne devijacije impliciraju da se koeficijenti kojima je određen oblik funkcije jako dobro slažu s numerički dobivenim podacima. S druge strane, velike vrijednosti koeficijenti korelacije R^2 impliciraju jako dobro slaganje numerički dobivenih podataka i pretpostavljenog oblika funkcije.

k	a	σ_a	b	σ_b	R^2
0	0.17	0.02	0.59	0.03	0.9643
1	1.017	0.003	0.361	0.006	0.9973
2	1.422	0.001	0.291	0.003	0.9989
3	1.737	0.001	0.251	0.002	0.9993
4	2.0037	0.0008	0.224	0.001	0.9996
5	2.2389	0.0006	0.204	0.001	0.9997
6	2.4519	0.0005	0.1890	0.0009	0.9997
7	2.6475	0.0003	0.1771	0.0006	0.9998
8	2.8299	0.0004	0.1664	0.0007	0.9998
9	3.0012	0.0002	0.1582	0.0004	0.9999

Tablica 3: Vrijednosti parametara a i b te njihove standardne devijacije σ_a i σ_b , te koeficijent korelacije R^2 u ovisnosti o parametru k za slučaj $\kappa \ll k$.



Slika 14: Vrijednosti energije u ovisnosti o κ dobivene numerički i oblik funkcije određen linearnom metodom najmanjih kvadrata. U legendi su prikazane vrijednosti parametara a i b za određene vrijednosti parametra k , oblik funkcije je $E(\kappa) = a + b\kappa$.

Za područje kada je $k \ll \kappa$, oblik funkcije je $E(\kappa) = a + b\kappa^c$, što znači da je potrebno koristiti nelinearnu metodu najmanjih kvadrata [22]. U ovoj metodi, za skup podataka (E_i, κ_i) , $i = 1, \dots, N$, i pretpostavljeni oblik funkcije $f(\kappa, \beta)$, gdje f ovisi o m parametara $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)$, gdje je $m \leq N$, potrebno je pronaći minimum sume kvadrata:

$$S = \sum_{i=1}^N [E_i - f(\kappa_i, \beta)]^2, \quad (4.23)$$

Minimum se dobije iz m jednadžbi:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_j} = 2 \sum_i [E_i - f(\kappa_i, \beta)] \frac{\partial}{\partial \beta_j} [E_i - f(\kappa_i, \beta)] = 0, \quad j = 1, \dots, m. \quad (4.24)$$

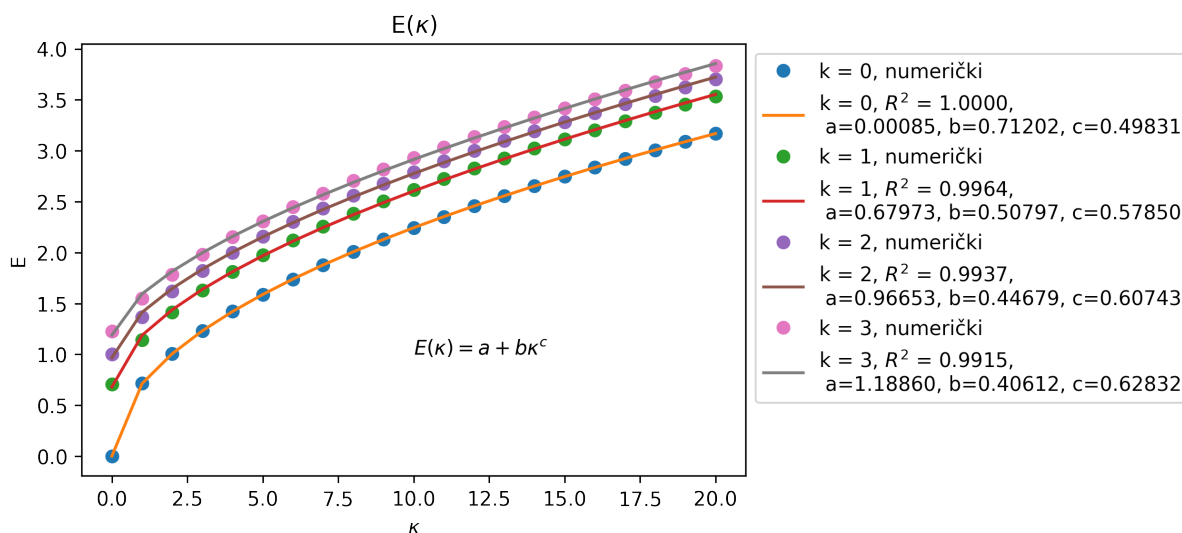
S obzirom na to da su derivacije funkcije varijabli i parametara, generalno ne mora postojati rješenje, zbog čega postoje različiti načini aproksimacije. Jedan od njih, koji se koristi u ovom radu je Levenberg–Marquardt algoritam koji je već ugrađen u modul "optimize" paketa "SciPy"[23]. Levenberg–Marquardt algoritam se služi iterativnom procedurom, gdje se u prvom koraku koristi pretpostavljena vrijednost parametara koji se trebaju pronaći [24]. Korištenjem "curve_fit" funkcije odmah se dobije matrica kovarijance, tako da je za dobiti standardne devijacije parametara dovoljno uzeti korijene elemenata na dijagonali [25].

U tablici 4 i na slici 15 prikazani su rezultati nelinearne metode najmanjih kvadrata za različite 4 vrijednosti parametra k . Grafički se vidi iznimno dobro poklapanje dobivenih rezultata i pretpostavljenog oblika funkcije, što je ponovno potvrđeno vrijednosti R^2 . U tablici 4 prikazane su vrijednosti svih izračunanih parametara a , b i c , njihove standardne devijacije σ_a , σ_b i σ_c te

koeficijent korelacije R^2 .

k	a	σ_a	b	σ_b	c	σ_c	R^2
0	0.0008	0.0006	0.7120	0.0005	0.4983	0.0002	1
0.5	0.67	0.01	0.50	0.01	0.578	0.006	0.9964
1	0.96	0.01	0.44	0.01	0.607	0.008	0.9937
1.5	1.18	0.01	0.40	0.01	0.628	0.009	0.9915
2	1.37	0.01	0.37	0.01	0.64	0.01	0.9895
2.5	1.54	0.01	0.35	0.01	0.65	0.01	0.9877
3	1.69	0.01	0.33	0.01	0.67	0.01	0.9861
3.5	1.83	0.01	0.31	0.01	0.68	0.01	0.9847
4	1.96	0.01	0.29	0.01	0.69	0.01	0.9833

Tablica 4: Vrijednosti parametara a , b i c te njihove standardne devijacije σ_a , σ_b i σ_c , te koeficijent korelacije R^2 u ovisnosti o parametru k za slučaj $k \ll \kappa$.



Slika 15: Vrijednosti energije u ovisnosti o κ dobivene numerički i oblik funkcije određen nelinearnom metodom najmanjih kvadrata. U legendi su prikazane vrijednosti parametara a , b i c za određene vrijednosti parametra k , oblik funkcije je $E(\kappa) = a + b\kappa^c$.

Korištenjem difuzijskog algoritma za rješavanje Schrödingerove jednadžbe dva vezana harmonijska oscilatora još jednom se pokazala njegova djelotvornost. Potpuno se proučila njegova efikasnost usporedbom dobivenih rezultata s ponašanjem analitičkog izraza za energiju osnovnog stanja dvaju vezanih harmonijskih oscilatora (2.74), te izraza dobivenog računom smetnje (4.12) koji vrijedi samo u području $\kappa \ll k$. Detaljno se istražilo ponašanje rezultata dobivenih algoritmom u dva režima $\kappa \ll k$ i $\kappa \gg k$ i pokazalo kako je u skladu s analitičkim rezultatima. Naravno, algoritam se može koristiti i za računanje pobuđenih stanja, ali u tom slučaju analiza postaje iznimno komplicirana zbog dvije dodatne varijable, n_1 i n_2 , o kojima ovisi energija sustava. Iz tog razloga, u idućem poglavlju će biti samo ukratko obrađena pobuđena stanja dobivena numeričkom metodom.

5 Rasprava

U ovom poglavlju će se razmotriti dodatne mogućnosti algoritma, kao što je račun pobuđenih energijskih razina vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora, te mogućnost dodavanja više od 2 vezana oscilatora. Osim toga, pokazat će se i potpuno te parcijalno nestajanje degeneracije, ovisno o početnom problemu.

5.1 Pobuđena stanja dva vezana kvantna harmonijska oscilatora

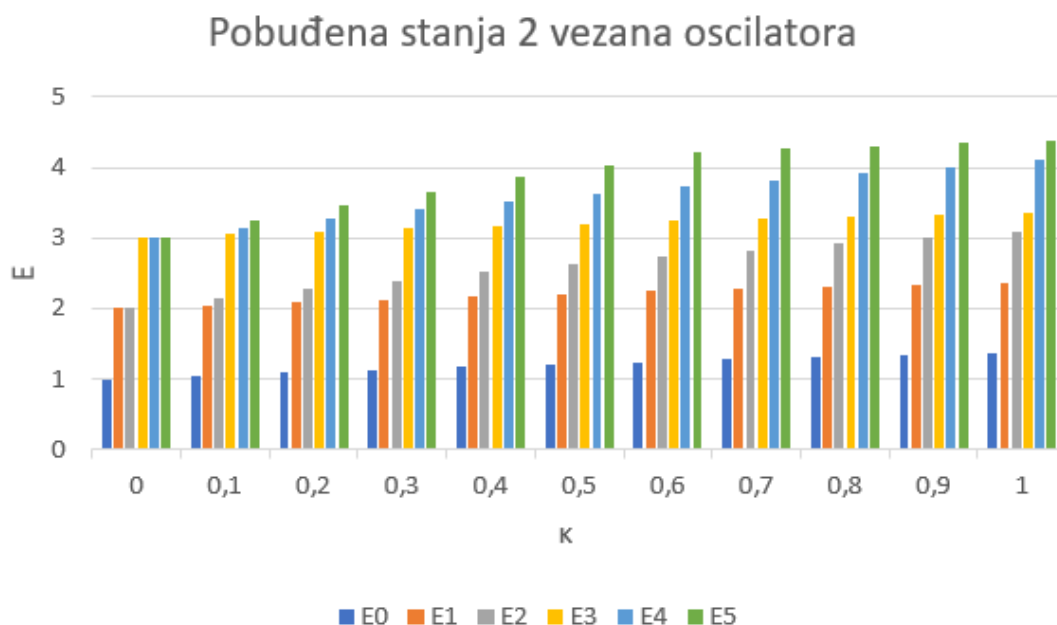
Sada se mogu promotriti energije pobuđenih stanja sustava vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora s hamiltonijanom (4.4). Za slučaj kada je vezanje ugašeno, korištenjem izraza (2.50) za energiju, te (2.52) za pridružene degeneracije, analitički se dobiju vrijednosti prvih 10 energijskih stanja sustava dvaju nevezanih kvantnih harmonijskih oscilatora, koji odgovara kvantnom harmonijskom oscilatoru u dvije dimenzije:

$$\begin{array}{l|l}
 E_0 = 1 & n_x = 0, \quad n_y = 0 \\
 \hline
 E_1 = 2 & n_x = 1, \quad n_y = 0 \\
 E_2 = 2 & n_x = 0, \quad n_y = 1 \\
 \hline
 E_3 = 3 & n_x = 2, \quad n_y = 0 \\
 E_4 = 3 & n_x = 1, \quad n_y = 1 \\
 E_5 = 3 & n_x = 0, \quad n_y = 2 \\
 \hline
 E_6 = 4 & n_x = 3, \quad n_y = 0 \\
 E_7 = 4 & n_x = 2, \quad n_y = 1 \\
 E_8 = 4 & n_x = 1, \quad n_y = 2 \\
 E_9 = 4 & n_x = 0, \quad n_y = 3
 \end{array} \tag{5.1}$$

gdje su n_x i n_y kvantni brojeve energijskih razina u dvije dimenzije. U tablici 5 prikazani su rezultati dobiveni algoritmom za različite vrijednosti κ i za $k = 1$ u hamiltonijanu (4.4). Vidljivo je da je za vrijednosti $\kappa \neq 0$ degeneracija sustava potpuno uklonjena, kako je opisano u poglavlju 2.5. Uklanjanje degeneracije za prvih 5 energija prikazano je grafički na slici 16. Primjetno je povećanje energije ovih energijskih stanja s porastom κ . Isto tako dolazi do miješanja energijskih nivo za pobuđena stanja.

κ	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9
0	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4
0,1	1,048	2,048	2,143	3,048	3,143	3,239	4,048	4,143	4,239	4,334
0,2	1,092	2,092	2,275	3,092	3,275	3,458	4,092	4,275	4,458	4,641
0,3	1,132	2,132	2,397	3,132	3,397	3,662	4,132	4,397	4,662	4,927
0,4	1,171	2,171	2,512	3,171	3,512	3,854	4,171	4,512	4,854	5,192
0,5	1,207	2,207	2,621	3,207	3,621	4,036	4,207	4,321	5,036	5,207
0,6	1,242	2,242	2,725	3,242	3,725	4,208	4,242	4,725	5,208	5,242
0,7	1,275	2,275	2,824	3,275	3,824	4,275	4,373	4,824	5,275	5,373
0,8	1,306	2,306	2,919	3,306	3,919	4,306	4,531	4,919	5,306	5,531
0,9	1,337	2,337	3,01	3,337	4,01	4,337	4,683	5,01	5,336	5,683
1	1,366	2,366	3,098	3,366	4,098	4,366	4,83	5,098	5,366	5,83

Tablica 5: Prvih 10 energijskih stanja vezanog harmonijskog oscilatora (4.4) u ovisnosti o parametru vezanja κ . Konstanta vezanja koja odgovara vanjskom potencijalu jednaka je $k = 1$ za sva stanja.



Slika 16: Vrijednosti energije u ovisnosti o konstanti vezanja κ za prvih 5 pobuđenih stanja 2 vezana kvantna harmonijska oscilatora (4.4).

5.2 Više vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora

Koristeći istu ideju modifikacije algoritma $3D$ nevezanih kvantnih oscilatora za dobiti algoritam 2 vezana kvantna harmonijska oscilatora, moguće je napraviti modifikaciju algoritma 2 vezana harmonijska oscilatora na više vezanih harmonijskih oscilatora. Prvo se promatra slučaj za 3 vezana harmonijska oscilatora jednakih masa i frekvencija, od kojih svi osjećaju isti vanjski potencijal $V(x_i) = \frac{1}{2}kx_i^2$, $i = 1, 2, 3$. Ovaj model može se zamisliti kao naizmjenično povezane dvije vrste čestica, jedne koje su "teže" i odgovaraju potencijalu s konstantom k , te "lakše" koje se vežu konstantom κ , kako je opisano u radu [26]. Na taj način bi svaka od lakših čestica osjećala isti vanjski potencijal zbog težih čestica, a same lakše čestice bi se međusobno povezale što bi rezultiralo modelu koji je prikazan na slici 17. Ukupna potencijalna energija tog sustava je:

$$V = \frac{1}{2}k(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) + \frac{1}{2}(\kappa_1(x_1 - x_2)^2 + \kappa_2(x_2 - x_3)^2). \quad (5.2)$$

Uz promjenu koordinata $x_1 \equiv x$, $x_2 \equiv y$, $x_3 \equiv z$:

$$V = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) + \frac{1}{2}(\kappa_1(x - y)^2 + \kappa_2(y - z)^2). \quad (5.3)$$

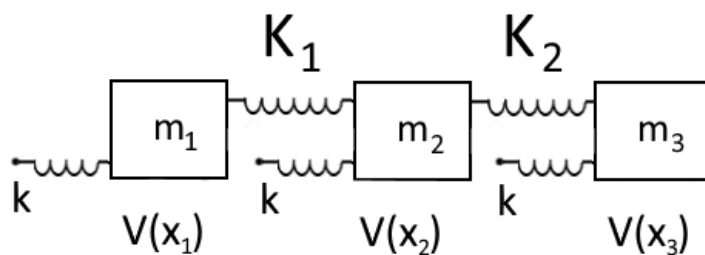
Usporedbom sa izrazom (4.3), moguće je zaključiti da će za N harmonijskih oscilatora, odnosno N dimenzija, potencijal poprimiti oblik:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N kx_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \kappa_i(x_i - x_{i+1})^2. \quad (5.4)$$

Odnosno, ukupni hamiltonijan ovog kvantnog sustava će biti:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left[- \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \sum_{i=1}^N kx_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \kappa_i(x_i - x_{i+1})^2 \right]. \quad (5.5)$$

Problem kod ovog pristupa je da svaki dodatni harmonijski oscilator zahtjeva novu modifikaciju algoritma. Nije moguće napraviti generalizaciju u kodu koja će dozvoliti izračun za proizvoljni broj dimenzija N , odnosno proizvoljni broj kvantnih oscilatora.

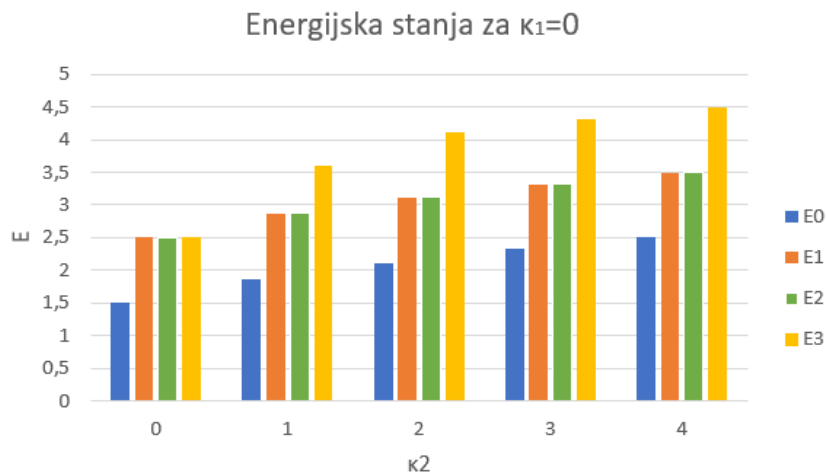


Slika 17: Problem tri vezana harmonijska oscilatora. Svaka od čestica osjeća vanjski potencijal s kojim je povezana konstanta vezanja k , a konstante vezanja između oscilatora su κ_1 i κ_2 .

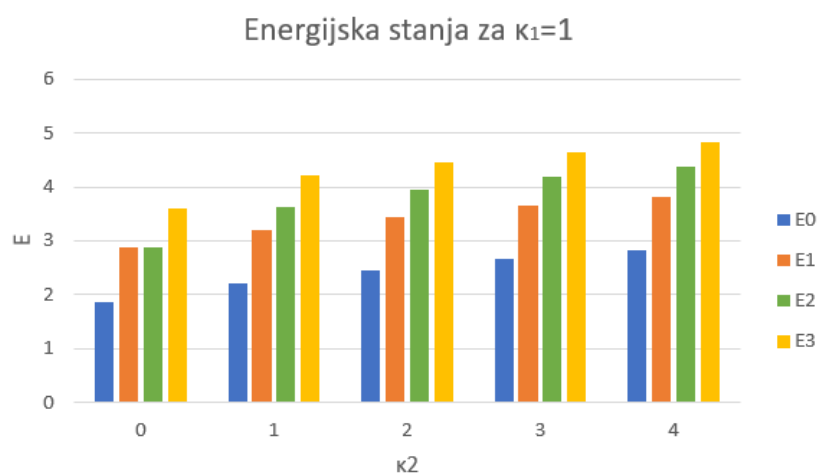
U tablici 6 prikazani su rezultati energije simulacije za prva 4 stanja tri vezana kvantna harmonijska oscilatora. U slučaju kada je $\kappa_1 = \kappa_2 = 0$ dobije se isti rezultat kao za analitički izračunat $3D$ nevezani harmonijski oscilator dan izrazom (2.50) koji pokazuje degeneraciju. Kada je jedna od konstanti vezanja, u slučaju na slici κ_1 , jednaka nuli, degeneracija nije potpuno uklonjena. U nevezanom slučaju, prvo pobuđeno stanje trostruko je degenerirano, uključivanje jednog od vezanja uklanja samo jednu od degeneracija, te stanje postaje samo dvostruko degenerirano. Naravno, uključivanjem i druge konstante vezanja potpuno se uklanja degeneracija. Na slikama 18 i 19 grafički je prikazana vrijednost energije, kako bi se uklanjanje degeneracije bolje uočilo.

κ_1	κ_2	$E_0(0, 0, 0)$	$E_1(1, 0, 0)$	$E_2(0, 1, 0)$	$E_3(0, 0, 1)$
0	0	1,5	2,5	2,5	2,5
0	1	1,866	2,866	2,866	3,598
0	2	2,118	3,118	3,118	4,118
0	3	2,323	3,323	3,323	4,323
0	4	2,5	3,5	3,5	4,5
1	0	1,866	2,866	2,866	3,598
1	1	2,207	3,207	3,621	4,207
1	2	2,45	3,207	3,621	4,207
1	3	2,65	3,65	4,184	4,649
1	4	2,823	3,823	4,371	4,823

Tablica 6: Vrijednosti prva 4 stanja energije za 3 vezana kvantna harmonijska oscilatora u ovisnosti o parametrima κ_1 i κ_2 . U zagradama pokraj energije označene su kombinacije (n_x, n_y, n_z) .



Slika 18: Grafički prikaz ovisnosti energijskih stanja 3 vezana kvantna harmonijska oscilatora o parametru κ_2 za slučajeve kada je $\kappa_1 = 0$.



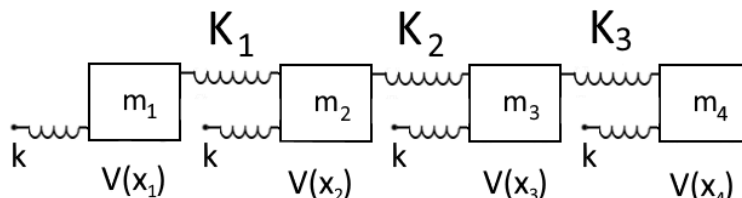
Slika 19: Grafički prikaz energijskih stanja 3 vezana kvantna harmonijska oscilatora o parametru κ_2 za slučajeve kada je $\kappa_1 = 1$.

Koristeći istu ideju kao za 3 vezana oscilatora, odnosno za N kako je opisano u radu [26], algoritam se modificira za 4 vezana kvantna harmonijska oscilatora, prikazana na slici 20. Koristeći izraz (5.5) može se napisati hamiltonijan sustava:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left[- \sum_{i=1}^4 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \sum_{i=1}^4 kx_i^2 + \sum_{i=1}^3 \kappa_i (x_i - x_{i+1})^2 \right]. \quad (5.6)$$

U algoritam je potrebno uvesti 4. dimenziju, što znači da ulazne valne funkcije sada postaju četverodimenzionalni nizovi na $4D$ rešetki $x_i \in [-L_i, L_i], i = 1, 2, 3, 4$. S obzirom na velik broj računa koji se provodi s dodavanjem jedne dimenzije, proračuni su napravljeni samo za osnovna stanja. Korištenjem faktorizacije \mathcal{T}_6 , uz veličinu rešetke 32^4 , vremenski korak $dt = 0.1$ i broj iteracija $i = 1000$, prosječno vrijeme potrebno za izračunati jedno energijsko stanje bilo je 20 minuta.

U tablici 7 prikazani su rezultati za osnovna stanja energije u ovisnosti o vrijednostima parametara $\kappa_i, i = 1, 2, 3$. Stanje u kojemu nijedno od vezanja nije uključeno, odgovara analitičkoj vrijednosti $E = 2$. Osim osnovnog stanja bojom su prikazana stanja koja odgovaraju istim kombinacijama κ_i , te bi ta stanja trebala imati istu energiju, što potvrđuju kombinacije $\{0, 0, 1\}$, $\{0, 1, 1\}$ i $\{0, 1, 2\}$, s energijama $E_0 = 2.366$, $E_0 = 2,707$ i $E_0 = 2.95$.



Slika 20: Problem četiri vezana harmonijska oscilatora. Svaka od čestica osjeća vanjski potencijal s konstantom vezanja k , a konstante vezanja između oscilatora su κ_1 , κ_2 i κ_3 .

κ_1	κ_2	κ_3	E_0
0	0	0	2
0	0	1	2,366
0	0	2	2,618
0	1	0	2,366
0	1	1	2,707
0	1	2	2,95
1	0	0	2,366
1	0	1	2,707
1	0	2	2,95
1	1	0	2,707
1	1	1	3,046
1	1	2	3,289

$T = 2\text{h } 23\text{min}$

Tablica 7: Rezultati energije osnovnog stanja za 4 vezana kvantna harmonijska oscilatora u ovisnosti o parametrima vezanja κ_1 , κ_2 i κ_3 . Bojama su prikazane vrijednosti koje odgovaraju istoj kombinaciji parametara κ_i . Na dnu je prikazano ukupno vrijeme izvršavanja algoritma za izračun prikazanih 12 vrijednosti energije.

6 Zaključak

Harmonijski oscilatori su jako važni sustavi koji se često javljaju u svim granama fizike. U klasičnoj mehanici neki od tih sustava su masa na opruzi, njihalo te razni akustični sustavi. Važnost harmonijskog oscilatora izlazi iz činjenice da je masa na koju djeluju sile koje čine stabilnu ravnotežu, malim pomakom iz ravnoteže podvrgnuta vibracijama, odnosno harmonijskim oscilacijama. Često se pojavljuju u prirodi i osnova su rada mnogih elektroničkih i mehaničkih uređaja. Kvantni analog ovog sustava opisuje svojstvo skoro svih prirodnih potencijala, postojanje malih oscilacija u minimumu. Rješavanjem Schrödingerove jednadžbe kvantnog harmonijskog oscilatora koristeći algebarsku metodu, koja se svodi na korištenje operatora ljestvi, dobiva se iznimno dobar fizikalni opis sustava. Postoji minimalna energija koja nije jednaka nuli, te su energijska stanja diskretna, sustav može imati samo određene razine energije. Iako se Schrödingerova jednadžba jednostavnog kvantnog harmonijskog oscilatora može riješiti analitički, za dodane perturbacije, odnosno određene promjene u potencijalnu, potrebno je koristiti perturbacijski račun ili numeričke metode. Difuzijska metoda, također poznata kao propagacija u imaginarnom vremenu, jedan je od načina za riješiti problem svojstvenih vrijednosti, kao što je Schrödingerova jednadžba za harmonijski oscilator. Metoda se temelji na pretpostavci da se bilo koje proizvoljno stanje sustava može zapisati kao linearna kombinacija svojstvenih stanja hamiltonijana sustava. Nakon toga sustav se propagira u imaginarnom vremenu koristeći operator evolucije, te se u svakom koraku vrši ortonormalizacija stanja. Ortonormalizacija se provodi algoritmom podprostorne ortonormalizacije (eng. *subspace ortonormalization algorithm*), a operator evolucije moguće je dekomponirati Trotter-Suzuki ekspanzijom, koja efektivno razdvaja račun na potencijalnu i kinetičku energiju. Potencijalna energija se direktno računa, a kinetičku je potrebno prvo prebaciti u bazu valnih vektora korištenjem Fourierove transformacije.

Algoritam se testirao na sustavu trodimenzionalnog kvantnog harmonijskog oscilatora, kojeg je moguće lako analitički riješiti, kako bi se ustanovila preciznost numeričkog računa, te najbolji početni uvjeti za daljnje korištenje algoritma. Nakon toga se difuzijskim algoritmom rješavao sustav dva vezana kvantna harmonijska oscilatora, na način da se uz zamjenu koordinata sustav transformirao u nevezani kvantni harmonijski oscilator u dvije dimenzije i izotropnom potencijalu. Kako bi se u potpunosti ispitalo ponašanje rezultata za energije preko analitičkih izraza (2.74), te izraza dobivenih računom smetnje (4.12), numerički dobiveni podaci su se analizirali korištenjem metode najmanjih kvadrata. Algoritam se pokazao iznimno precizan i vremenski učinkovit za sve ispitane slučajeve. Nadalje, izračunana su i pobuđena energijska stanja dva vezana kvantna harmonijska oscilatora, što je pokazalo da dolazi do uklanjanja degeneracije koja bi bila prisutna u nevezanom slučaju, kako je i predviđeno teorijom računa smetnje. Osim dva vezana kvantna harmonijska oscilatora, provedeni su izračuni za osnovno i pobuđena energijska stanja za tri vezana kvantna oscilatora, te za osnovno stanje četiri vezana kvantna oscilatora. Objašnjen je i način na koji bi se mogle

izračunati energije proizvoljnog broja vezanih kvantnih oscilatora, ali nije moguće implementirati generalni algoritam koji bi direktno računao takve sustave, za svaku promjenu broja oscilatora je potrebno modificirati algoritam, odnosno dodati novu dimenziju.

Praktična primjena ove metode se pronalazi u činjenici da se energija može izračunati za bilo koji potencijal i za bilo koji broj pobuđenih stanja, čak i za slučajeve koji nisu analitički rješivi. Velika prednost difuzijskog algoritma nad drugim metodama leži u tome da nije računalno zahtjevan, te da do rezultata dolazi u jako kratkom vremenu. Za izračun prvih 10 pobuđenih energijskih stanja trodimenzionalnog kvantnog harmonijskog oscilatora s greškom od $6 \cdot 10^{-7}\%$ bilo je potrebno samo 2 minute i 32 sekunde.

7 Literatura

- [1] RLC circuit - Wikipedia, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/RLC_circuit (12. 7. 2022.)
- [2] N. Zettili, *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2009.
- [3] S. A. Chin, S. Janecek, i E. Krotscheck, *An arbitrary order diffusion algorithm for solving Schrödinger equations*, Computer Physics Communications, 180, 1700-1708 (2009).
- [4] S. Janecek i E. Krotscheck *A fast and simple program for solving local Schrödinger equations in two and three dimensions*, Computer Physics Communications, 178 11, 835-842 (2008).
- [5] E. R. Hernández, S. Janecek, M. Kaczmarek, i E. Krotscheck *Evolution-operator method for density functional theory*, Physical Review B 75, 075108, (2007).
- [6] M. Ota, S. Giorgini i S. Stringari, *Magnetic phase transition in a mixture of two interacting superfluid Bose gases at finite temperature*, Physical Review Letters 123(7), 075301, (2019).
- [7] J. Auer, E. Krotscheck, S. A. Chin *A fourth-order real-space algorithm for solving local Schrödinger equations*, Journal of Chemical Physics, 115, 6841 (2001).
- [8] P. J. J. Luukko i E. Räsänen, *Imaginary time propagation code for large-scale two-dimensional eigenvalue problems in magnetic fields*, Computer Physics Communications, 184, 769, (2013).
- [9] A. R. Urzúa, I. Ramos-Prieto, F. Soto-Eguibar, V. Arrizón i H. M. Moya-Cessa, *Light propagation in inhomogeneous media, coupled quantum harmonic oscillators and phase transitions*, Scientific Reports 9, 16800 (2019).
- [10] Mehanika, Antonije Dulčić | PDF, URL: <https://www.scribd.com/doc/173939794/Mehanika-Antonije-Dul%C4%8Di%C4%87> (20. 8. 2022.)
- [11] Quantum harmonic oscillator - Wikipedia, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_harmonic_oscillator#N-dimensional_isotropic_harmonic_oscillator (5. 5. 2022.)
- [12] A. D. Buckingham, *Intermolecular forces*, Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences vol. 272,915 (1975).
- [13] Combination - Wikipedia, URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Combination> (4. 8. 2022.)
- [14] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2016.

- [15] I. Kosztin, B. Faber i K. Schulten, *Introduction to the Diffusion Monte Carlo Method*, American Journal of Physics 64, 633 (1996).
- [16] S. A. Chin, S. Janecek, i E. Krotscheck, *Any order imaginary time propagation method for solving the Schrödinger equation*, Chemical Physics Letters, 470, 342-346 (2009).
- [17] Numerical Methods for Schrodinger Equation | Leonard, URL: <https://wzdlc1996.github.io/artic/physics/numschrodinger/> (24. 5. 2022.)
- [18] S. A. Chin, *Multi-product splitting and Runge-Kutta-Nystrom integrators*, Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy, 106, 391-406 (2010).
- [19] Quantum coupled harmonic oscillators, URL: <http://www.uprh.edu/rbaretto/QuantCoupOsc10mar2015.htm> (5. 5. 2022.)
- [20] Least-Squares Regression | Line Formula, Method & Examples | Study.com, URL: <https://study.com/academy/lesson/least-squares-regression-definition-equations-examples.html> (12. 8. 2022.)
- [21] Correlation Coefficient – from Wolfram MathWorld, URL: <https://mathworld.wolfram.com/CorrelationCoefficient.html> (17. 8. 2022.)
- [22] Non-linear least squares - Wikipedia, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Non-linear_least_squares (12. 8. 2022.)
- [23] `scipy/_minpack_py.py` at v1.8.1 · `scipy/scipy` · GitHub, URL: https://github.com/scipy/scipy/blob/v1.8.1/scipy/optimize/_minpack_py.py#L533-L839 (13. 7. 2022.)
- [24] Levenberg–Marquardt algorithm - Wikipedia, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Levenberg%E2%80%93Marquardt_algorithm (13. 7. 2022.)
- [25] `scipy.optimize.curve_fit` — SciPy v1.7.1 Manual, URL: https://docs.scipy.org/doc/scipy-1.7.1/reference/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html (17. 8. 2022.)
- [26] Coupled Harmonic Oscillators | Applications of Quantum Mechanics, URL: https://quantum.lassp.cornell.edu/lecture/coupled_harmonic_oscillators (8. 8. 2022.)

A Kod za izračun energije osnovnog stanja dvaju vezanih kvantnih harmonijskih oscilatora

```
import numpy as np
import timeit

#-----
#pocetni uvjeti, energije
#-----
#vanjski potencijal, moze imati bilo kakav oblik
def external_potential(k1, k2, k3, x, y):
    return (k1*(x**2)/2 + k2*(y**2)/2 + k3*((x-y)**2)/2)

#pocetna nasumicna valna funkcija
def init_psi(x_in, y_in):
    return np.random.uniform(0, 1, np.shape(x_in)) + 0.j

#prebacuje valnu funkciju u prostor valnih vektora, numericki
    ↪ integrira i vraća u prostor položaja
def laplacian(psi):
    psi_k = np.fft.fftn(psi)
    lap = np.fft.ifftn(psi_k * sumk2)
    return lap

#kinetic_energy() i pot_energy() daju vrijednost kinetičke i
    ↪ potencijalne energije valne funkcije koja im se pošalje

def kinetic_energy(psi):
    l = laplacian(psi) * np.conj(psi)
    e_kin = (np.sum(l) * d3r).real / 2
    return e_kin

def pot_energy(psi):
    den_t = np.absolute(psi)**2
    pot_en=d3r*np.sum(pot_ext*den_t)
    return pot_en
```

```
#-----
#operatori za faktorizacije
#-----

def T2_operator(psi, faktor):
    kinprop = np.exp(-dt/faktor * sumk2/2)
    psi_t = np.exp(-0.5 * pot_ext * dt/faktor) * psi
    psi_k = np.fft.fftn(psi_t)
    psi_t = np.fft.ifftn(kinprop * psi_k)
    psi_t = np.exp(-0.5 * pot_ext * dt/faktor) * psi_t
    return psi_t

#operatori za faktorizaciju 4-tog i 6-tog reda, odabir
    ↪ faktorizacije u funkciji "propagate"
def T4_dupli(psi):
    return -1/3 * T2_operator(psi,1) + 4/3 * T2_operator(psi
    ↪ ,2)

def T6_dupli(psi):
    return 1/24 * T2_operator(psi,1) - 16/15 * T2_operator(
    ↪ psi,2) + 81/40 * T2_operator(psi,3)

#-----
#propagacija i ortogonalizacijski algoritam
#-----

#skalarni produkt dvi valne funkcije
def overlap(psi_1, psi_2):
    return d3r * np.sum(np.conj(psi_1) * psi_2 )

def create_matrix(psi_all):
    size = len(psi_all)
    matrix = np.ones( (size, size), dtype=np.complex128 )
    for i in range(size):
        for j in range(size):
            matrix[i,j] = overlap(psi_all[i], psi_all[j])
    return matrix
```

#u komentarima funkcije "propagate" ostavljene razne
↪ faktorizacije kako bi se brzo mogle iskoristiti po
↪ potrebi

```
def propagate(psis):
    psis_out = np.copy(psis)
    for i, psi in enumerate(psis):
        #psis_out[i]=T2_operator(psi)
        #psis_out[i]=T4_dupli(psi)
        psis_out[i]=T6_dupli(psi)
    return psis_out

def ortho(psis):
    m=create_matrix(psis)
    eigen_vals, eigen_vecs = np.linalg.eig(m)
    psi_all_new = np.copy(psis)
    n_size=len(psis)
    for j in range(n_size):
        tmp = 0
        for i in range(n_size):
            tmp += eigen_vecs[i][j] * psi_all[i]
        psi_all_new[j] = tmp/ np.sqrt(eigen_vals[j])
    for i in range(n_size):
        den_t = np.absolute(psi_all_new[i])**2
        normtemp = np.sum(den_t) * d3r
        psi_all_new[i] *= np.sqrt(1. / normtemp)
    return psi_all_new

#-----
#velicina resetke, duljina trajanja algoritma
#-----

#proizvodnja mreze oko ishodišta
#velicina mreze: arr^N, N=2 u ovom slucaju
arr = 32
#broj tocaka za svaku od valnih funkcija
btock = 20
nxyz = np.array([arr, arr])
L = np.array([btock, btock])
```

```
LHalf = L / 2
x = np.linspace(-LHalf[0], LHalf[0], nxyz[0], endpoint=False)
y = np.linspace(-LHalf[1], LHalf[1], nxyz[1], endpoint=False)
dx = L / nxyz
d3r = np.prod(dx)
x, y = np.meshgrid(x, y, indexing='ij')

#potrebni za izracun u bazi valnih vektora
kx = np.fft.fftfreq(nxyz[0], dx[0] / (2 * np.pi))
ky = np.fft.fftfreq(nxyz[1], dx[1] / (2 * np.pi))
kx, ky = np.meshgrid(kx, ky, indexing='ij')
sumk2 = kx**2 + ky**2

#dovoljno za konvergenciju
dt=0.1
n_iter=1000

#-----
#main
#-----

#za trajanje racuna:
start_time = timeit.default_timer()

#broj stanja, za pobudjena potrebno k>1
n_states = 1

#k1_preciznost i k3_preciznost - s ovim se dijele k i  $\kappa$ , time
↔ se moze gusce pretrazivati neki interval

k1_preciznost=1
k3_preciznost=1

#raspon za k i  $\kappa$ 

k1range = 60
k3range = 10
```

```
#u xdata i ydata arr su pohranjene sve vrijednosti, poredane po  
↔ velicini
```

```
xdata=np.zeros((k1range,k3range))  
ydata=np.zeros((k1range,k3range))
```

```
#petlja po svim vrijednostima k, i unutar nje po svim  
↔ vrijednostima  $\kappa$ , u ovom dijelu se valne funkcije  
↔ propagiraju i ortonormaliziraju
```

```
for k1_counter in range(k1range):  
    k1=k1_counter/k1_preciznost  
    k2=k1  
    for k3_counter in range(k3range):  
        k3=k3_counter/k3_preciznost  
        xdata[k1_counter,k3_counter]=k3  
        pot_ext = external_potential(k1, k2, k3, x, y)  
        psi_all = []  
        for i in range(n_states):  
            psi_all.append(init_psi(x,y))  
        pot_ear=[]  
        kin_ear=[]  
        for epoch in range(n_iter):  
            psi_all = propagate(psi_all)  
            psi_all = ortho(psi_all)  
  
        #racun energije, ep odgovara potencijalnoj dok ek  
        ↔ odgovara kinetickoj, u ovom primjeru nisu  
        ↔ koristene u ispisu, ali ostavljene su ako je  
        ↔ potrebno pronaci odvojeno  
        #e_uk i e_uk_round odgovaraju ukupnoj energiji i  
        ↔ zaokruzenim vrijednostima  
  
        ep_round = np.zeros(n_states)  
        ek_round = np.zeros(n_states)  
        e_uk=np.zeros(n_states)  
        e_uk_round=np.zeros(n_states)  
  
        for i in range(n_states):
```

```
pot_ear.append(pot_energy(psi_all[i]))
ep_round[i] = round(pot_ear[i],2)

kin_ear.append(kinetic_energy(psi_all[i]))
ek_round[i] = round(kin_ear[i],2)

e_uk[i] = pot_ear[i]+kin_ear[i]
e_uk_round[i]= round(e_uk[i],3)

#sortiranje ukupne energije po velicini

indx_sorted = np.argsort(e_uk_r)
e_uk_roundsort = e_uk_r[indx_sorted]

ydata[k1_counter,k3_counter]=e_uk_roundsort[0]
print("k = ", k1, "\t kappa = ", k3, "\t E = ",
      ↪ e_uk_roundsort)

elapsed = timeit.default_timer() - start_time
print("Time = ", elapsed/60)
```