

Analiza dimera helija Numerovim algoritmom

Ivas, Leo

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:204435>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2022-07-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet

**ANALIZA DIMERA HELIJA NUMEROVIM
ALGORITMOM**

Završni rad

Leo Ivas

Split, rujan 2018.

Temeljna dokumentacijska kartica

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

Završni rad

Analiza dimera helija Numerovim algoritmom

Leo Ivas

Sveučilišni preddiplomski studij Matematika i fizika

Sažetak:

Cilj ovoga završnog rada je analiza dimera helija Numerovim algoritmom. Upoznajemo se s različitim modelima potencijala kojima se vežu dva atoma helija, te rješavamo Schrödingerovu jednadžbu za taj slučaj. Zbog kompleksnosti problema (diferencijalne jednadžbe) rješavanje provodimo numeričkim putem gdje se koristimo Numerovim algoritmom, a kako je problem kvantne prirode i znamo da sustav može imati samo određene svojstvene vrijednosti valne funkcije i energije, koristimo metodu pogađanja i usklađivanja (eng. *shooting* i *matching*) za dobivanje istih. Potom uspoređujemo dobivene rezultate s onim eksperimentalnim te procjenjujemo kako različite promjene parametara utječu na ukupno rješenje.

- Ključne riječi:** dimeri helija, Numerov algoritam, metoda pogađanja-usklađivanja
- Rad sadrži:** 24 stranice, 8 slika, 1 tablica, 15 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku
- Mentor:** doc. dr. sc. Petar Stipanović
- Ocjenjivači:** doc. dr. sc. Petar Stipanović
prof. dr. sc. Leandra Vranješ Markić
Viktor Cikojević, mag. phys.
- Rad prihvaćen:** 10. rujna. 2018.

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

Bachelor thesis

Helium dimer analysis using Numerov algorithm

Leo Ivas

University undergraduate study programme Mathematics and Physics

Abstract:

The goal of this thesis is to analyze helium dimer by Numerov algorithm. We come across different types of potentials linking two helium atoms and solve Schrödinger's equation for that case. Because of the complexity of the problem (differential equation) we solve the problem numerically where we use the Numerov algorithm, and because it is the quantum mechanics problem we know that the system can have only specific eigenvalues of wave function and energy, and that's why we use the shooting and matching method for obtaining it. Then we compare the results obtained with one's from the experiment and describe how different parameters affects the total solution.

Keywords: helium dimer, Numerov algorithm, shooting-matching method

Thesis consists of: 24 pages, 8 figures, 1 tables, 15 references. Original language: Croatian

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Petar Stipanović

Reviewers: Assist. Prof. Dr. Petar Stipanović
Prof. Dr. Leandra Vranješ Markić
Viktor Cikojević, MSc. Phys.

Thesis accepted: September 10, 2018.

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

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Što su to klasteri?	1
1.2	Klasteri helija	2
1.3	Eksperiment s helijevim halo dimerom	2
2	Teorijski modeli helijeva dimera	4
2.1	Dvočestični kvantni sustav	4
2.2	Helij-helij interakcije	6
2.3	Numerov algoritam	7
3	Karakteristike osnovnog stanja dimera helija	13
3.1	Energije	13
3.2	Valne funkcije	17
3.3	Usporedba s eksperimentalnim podacima	18
4	Zaključak	19
5	Literatura	20
A	Tipični kod za dimer helija	21
B	Primjer He-He potencijala (HFDB)	24

1 Uvod

U ovom završnom radu analizirat ćemo dimer helija ${}^4\text{He}_2$, odnosno klaster (nakupinu) od dva atoma helija. Ocijenit ćemo kako modeli interakcije (potencijalne energije – skraćeno potencijala V) dvaju atoma helija utječu na karakteristike osnovnog stanja spomenutog dimera. Rezultate ćemo na kraju usporediti s eksperimentalnim mjerenjima. Za teorijsku analizu osnovnog stanja koristit će se metodom pogađanja i usklađivanja (eng. *shooting-matching*) te Numerovim algoritmom. Primjerak napisanog programskog koda s kojim je rješavan spomenuti problem priložen je na kraju rada. No prije nego prijeđemo na samu temu ovog rada, prvo ćemo se upoznati s klasterima.

1.1 Što su to klasteri?

Posebno stanje tvari kojeg čine nakupine atoma ili molekula iste ili različite vrste nazivaju se atomskim ili molekulskim klasterima. Formalno su slični molekulama pa ih na isti način i označavamo, a razlikuju se po tome što mogu formirati obično nešto slabije vezan sustav koji može biti sačinjen od proizvoljnog broja jedinki. Klaster formiran od 2 jedinice nazivamo dimer, 3 trimer itd. Teorijski je predviđeno i eksperimentalno potvrđeno formiranje klastera [1] ne samo u praznom prostoru, već i u prisustvu drugih materijala koji utječu na njihova svojstva; a u zadnje se vrijeme modernim tehnikama, primjerice laserima i magnetskim poljima, stvaraju idealizirani uvjeti koji omogućuju stvaranje novih oblika tvari i spojeva. Prije razvoja tih modernih tehnika bio je poznat vrlo mali broj takvih tvari. Glavni razlog tomu je što su takve tvari najčešće veoma nestabilne te se odmah nakon kreiranja raspadaju na svoje osnovne atome ili molekule, odnosno vraćaju se u njihovo, „njima najugodnije“, ravnotežno stanje. Baš pomoću modernih uređaja i raznih metoda, znanstvenici su uspjeli održavati klastere na „okupu“ duže vrijeme te promatrati njihova svojstva, a samim tim razvijati nove spojeve i tvari koje su se dalje primjenjivale u stvarnim životnim situacijama, čineći određene procese jednostavnijima i efikasnijima.

Plemeniti plinovi su bili među prvim vrstama elemenata za koji su se promatrali klasteri i njihova svojstva. Zbog njihove relativno niske temperature tališta i vrelišta i pošto su toliko inertni oni su i dan danas glavni predmet istraživanja i vršenja raznih eksperimenata [1]. Glavni razlog takvim svojstvima je njihova zatvorena elektronska konfiguracija tj. popunjenost ljusaka. Za razliku od težih plemenitih plinova, kod helija posebno do izražaja dolaze kvantni efekti poput suprafluidnosti¹ pa je on zbog toga još više predmet raznih istraživanja kako bi se i ta njegova svojstva iskoristila u primijenjenom svijetu, a ne da samo ostane na teorijski razini. Eksperimentalno je pokazana [2] i pojava mikroskopske suprafluidnosti helija-4 na klusterskoj razini.

¹ Suprafluidnost je pojava toka tekućeg helija pri temperaturi blizu apsolutne nule bez pružanja otpora.

1.2 Klasteri helija

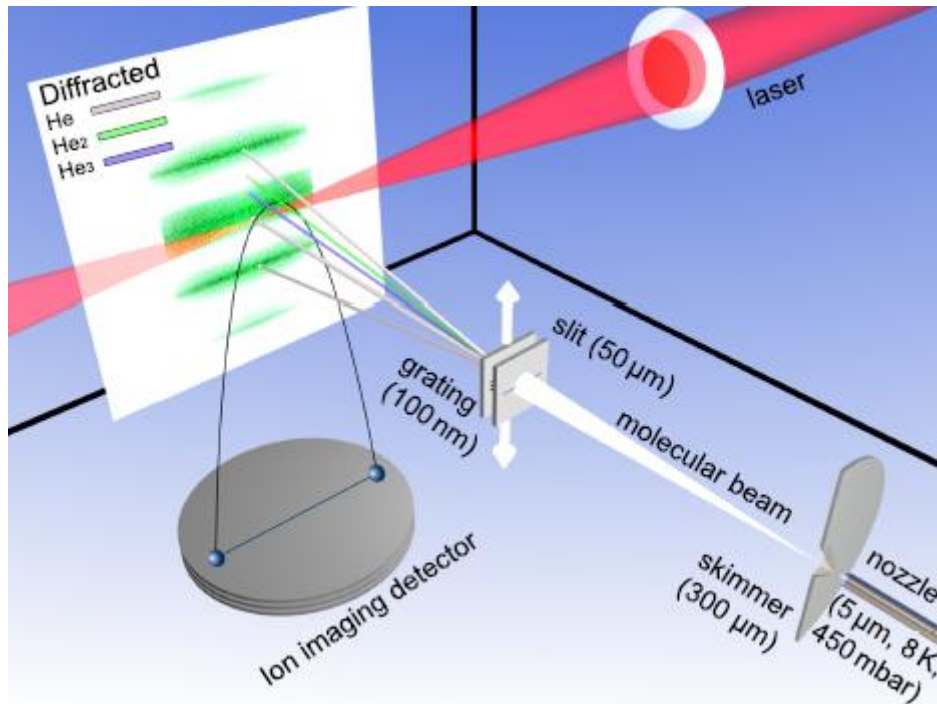
Kvantni efekti posebno dolaze do izražaja u klasterima helija iz razloga što ga čine čestice jako male mase koje su povezane slabim van der Wallsovim vezama [3]. Stoga je pri teorijskom proučavanju potrebno klasterne helija promatrati kao kvantni sustav. Neutralni klasteri helija eksperimentalno su formirani u velikom rasponu jedinki, od dimera pa do 10^6 atoma [1]. S jedne su strane zanimljivi veliki klasteri zbog pojave makroskopskih efekata poput suprafluidnosti, a s druge su strane klasteri malog broja atoma He odigrali važnu ulogu u istraživanju univerzalnih osobina slabo vezanih sustava, posebno halo stanja [4]. Naime, klasične čestice koje se nalaze u vezanom stanju osciliraju u klasično dozvoljenom području između točaka obrata gdje je ukupna energija viša od potencijalne energije. Iza tih točaka, područje je klasično nedostupno, no kvantne čestice mogu penetrirati tuneliranjem. Kako se smanjuje dubina samog potencijala, vezanje slabi i valna se funkcija širi u klasično zabranjeno područje. Sustavi koji imaju veću vjerojatnost pronalaska u klasično zabranjenom području nazivaju se kvantnim halo stanjima. Jedan primjer takvog halo stanja je i dimer $^4\text{He}_2$ čija vjerojatnost pronalaska u klasično zabranjenom području iznosi čak oko 80% [5]. Dakle, dva helija na temperaturama bliskima apsolutnoj nuli formiraju sustav čestica koje često tuneliraju, tj. ulaze u klasično zabranjeno područje. Zbog slabog dugo-dosežnog privlačenja rep njihove valne funkcije ima eksponencijalno padajući karakter.

1.3 Eksperiment s helijevim halo dimerom

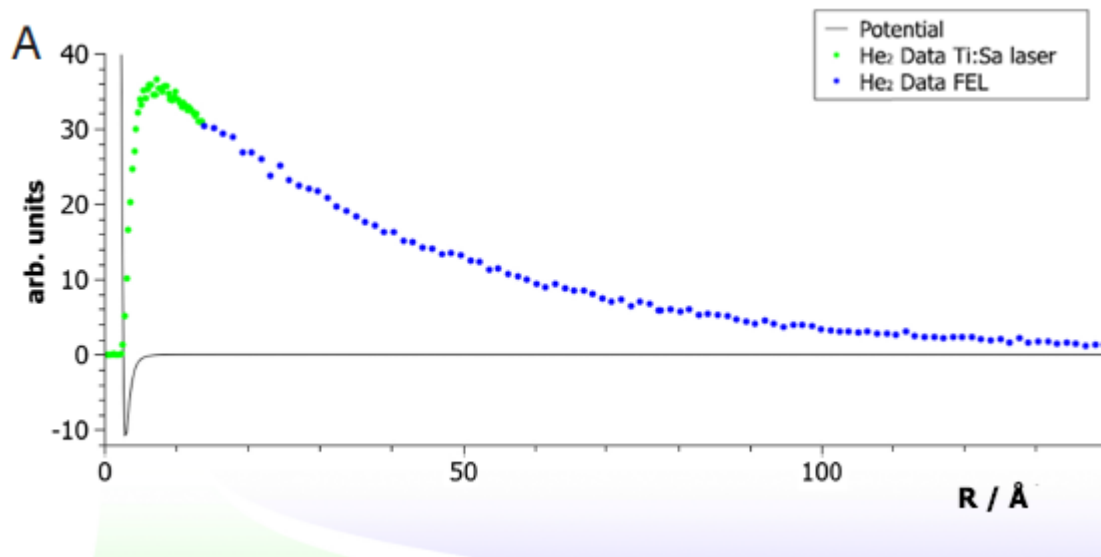
Tek 2016. godine uspješno je osmišljen i proveden eksperiment kojim su određene karakteristike helijeva halo dimera [5]. Eksperimentalni postav prikazan je na slici 1. Sam eksperiment je proveden na način da se plin helija ekspandirao kroz 5 μm -raspršivač (eng. *nozzle* i *skimmer*) koji je bio ohlađen na 8 K i pod pritiskom od 450 hPa. U raspršenoj atomskoj zruci (eng. *molecular beam*) u tim su se uvjetima formirali klasteri helija različitih veličina. Poznato je da klasteri imaju istu brzinu kretanja, no imaju različitu masu. Ta se činjenica iskoristila na način da su se tada klasteri točno određene mase (različite valne duljine) mogli transmisijom kroz difrakcijsku rešetku (eng. *grating*) odvojiti od drugih. Tako su laserom mogli gađati samo atome dimera i izbaciti po jedna elektron iz svakog He. Pri tom bi jako Coulombovo odbijanje nadvladalo iznimno slabo van der Wallsovo privlačenje i dimer bi „eksplozirao“. Dakle, došlo bi do Coulombove eksplozije kojom bi se potencijalna energija dvaju iona pretvarala u kinetičku energiju. Atome su helija homogenim električnim poljem usmjerili prema detektoru iona (eng. *ion imaging detector*). Mjerenjem detektiranih položaja i korištenjem modela klasičnog hitca, odredili su razmak r atoma u trenutku ionizacije. Analizom velikog broja mjerenja dobili su razdiobu udaljenosti atoma u dimeru helija koja je prikazana na slici 2. Rep valne funkcije su aproksimirali dugo-dosežnim radijalnim rješenjem Schrödingerove valne jednadžbe za kvadratnu potencijalnu jamu $R(r) \sim e^{-r\sqrt{8\pi m E h^{-2}}}$, gdje 8π , Planckova konstanta h i masa m imaju fiksne vrijednosti pa takva valna funkcija ovisi jedino o

energiji E dimera helija. Fitanjem dugo-dosežnog ponašanja gustoće vjerojatnosti na izmjerene razdiobe, dobili su [5]

$$E = 151.9 \pm 13.3 \text{ neV.} \quad (1.1)$$



Slika 1. Skica eksperimenta provedenog s dimerom helija, preuzeta iz članka [5]. PNAS 113, 14651 (2016).



Slika 2. Eksperimentalno procijenjene razdiobe He-He udaljenosti u $^4\text{He}_2$, preuzete iz članka [5]. PNAS 113, 14651 (2016).

2 Teorijski modeli helijeva dimera

2.1 Dvočestični kvantni sustav

Karakteristike dvočestičnog kvantnog sustava, čiji potencijal interakcije ovisi samo o prostornim koordinatama, određujemo rješavanjem vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_a, \vec{r}_b) \right] \chi(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = E \chi(\vec{r}_a, \vec{r}_b) \quad (2.1)$$

gdje su \vec{r}_a i \vec{r}_b položaji interagirajućih čestica. Kao rješenje dobivamo energiju E i pripadnu valnu funkciju χ , odnosno temeljnu veličinu za potpuni opis stanja kvantnoga fizičkog sustava. Nas zanima dimer ${}^4\text{He}_2$ unutar kojega atome helija aproksimiramo dvjema točkastim masama $m_{\text{He}} = 4.002603254150 m_u$ gdje je [9] $m_u = 1.660\,539\,040(20) \cdot 10^{-27} \text{kg}$ unificirana atomska jedinica mase. Kako potencijal $V(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = V(r)$ za He-He interakcije u Schrödingerovoj jednadžbi ovisi samo o relativnoj udaljenosti r između helija,

$$\vec{r} = \vec{r}_b - \vec{r}_a,$$

zgodnije je promatrati radij vektor centra mase $M = m_a + m_b = 2m_{\text{He}}$ tog sustava

$$\vec{R} = \frac{m_a \vec{r}_a + m_b \vec{r}_b}{m_a + m_b} = \frac{1}{2} (\vec{r}_a + \vec{r}_b) \quad (2.2)$$

i fiktivnu česticu reducirane mase

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} = \frac{m_{\text{He}}}{2}$$

koja se giba unutar He-He potencijala. Separacijom varijabli $\chi(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r})$ u (2.1), koja ovisi o dvije varijable, dobivamo sustav dviju jednadžbi [7]

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \Phi(\vec{R}) = E_R \Phi(\vec{R}) \quad (2.3)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E_r \psi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

u kojima se razdvojene ovisnosti o jednoj varijabli, uz uvjet $E_r + E_R = E$. Jednadžba (2.3) predstavlja gibanje centra mase kao slobodne čestice mase M . Za nju znamo analitičko rješenje

$$\Phi(\vec{R}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (2.5)$$

gdje je \vec{k} valni vektor pridružen centru mase. Ako M u sustavu centra mase miruje, problem se svodi na rješavanje preostale jednadžbe (2.4), odnosno određivanje energije $E = E_r$ i valne funkcije $\psi(\vec{r})$ uz pretpostavku da znamo potencijal $V(r)$.

Problem možemo dodatno pojednostavniti. Naime, u trodimenzionalnom slučaju, kada potencijal ovisi samo o udaljenosti $V(r)$, kao za ${}^4\text{He}_2$, najpogodnije je prijeći u sferne koordinate i separirati radijalni dio od kutnoga

$$\psi(r) = R(r)\Theta(\vartheta, \varphi). \quad (2.6)$$

Za rješenje kutnog dijela dobiju se [7] sferni harmonici $\Theta(\vartheta, \varphi) = Y_l^m(\vartheta, \varphi)$, dok nam za radijalni dio preostaje riješiti

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) + V(r) R(r) = E R(r). \quad (2.7)$$

gdje su l i m orbitalni i magnetski kvantni brojevi. Dimer ${}^4\text{He}_2$ moguće je pronaći samo u osnovnome stanju [5] pa je kutni faktor konstantan, $Y_0^0(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$, odnosno možemo ga zanemariti. Ako sada uvedemo često korištenu zamjenu

$$y(r) = rR(r) \quad (2.8)$$

te pojednostavnimo (2.7) za osnovno stanje, odnosno za $l = 0$, tada se naš početni problem svodi na rješavanje diferencijalne jednačbe drugog reda

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} y(r) = y(r)[E - V(r)], \quad (2.9)$$

odnosno

$$\frac{d^2}{dr^2} y(r) + k(r)y(r) = 0, \quad k(r) = \gamma[E - V(r)], \quad (2.10)$$

gdje je za dimer helija² $\gamma = 2\mu\hbar^{-2} \approx 8.2513141 \text{ mK}^{-1}\text{\AA}^{-2}$.

Matematički gledano, valna funkcija ψ pa tako R i y moraju zadovoljavati sljedeće uvjete: neprekidnost; neprekidnost prve derivacije; konačnost druge derivacije; jednoznačnost (jer $\psi^*\psi$ predstavlja gustoću vjerojatnosti koja opisuje fizikalnu stvarnost); konačnost integrala vjerojatnosti; te zadovoljavati različite rubne uvjete. Drugim riječima rečeno, imamo problem rubnih uvjeta, gdje se najčešće na rubovima promatranog prostornog intervala nameću dodatni uvjeti za rješenja. Naime, Schrödingerova jednačba (2.9) vremenski je neovisna i za vezani sustav može poprimiti samo određene svojstvene vrijednosti. Nadalje, rješenje, odnosno svojstvena valna funkcija $y(r)$ u (2.10) ovisi o realnoj funkciji $k(r)$. Ako je ta funkcija pozitivna, tj. ako je $E - V(r) > 0$, rješenje $y(r)$ bit će konačna oscilirajuća funkcija; a ako je negativna, tj. $E - V(r) < 0$, rješenje će eksponencijalno padati ili rasti. Iz toga je jasno vidljivo da pozitivan $k(r)$ predstavlja klasično dozvoljeno područje, dok negativan član predstavlja klasično zabranjeno područje. Rješavajući slučaj u klasično zabranjenom području, iz samog

² Reducirana Planckova konstanta iznosi [9] $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\,571\,800(13) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, a Boltzmannova konstanta $k_B = 1.380\,648\,52(79) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

matematičkog računa kod diferencijalnih jednačbi, znamo da će postojati dva moguća rješenja – eksponencijalno padajuća i eksponencijalno rastuća funkcija. Fizikalni smisao ima samo eksponencijalno padajuća funkcija. Rješavanje jednačbe (2.10) analitičkim putem moguće je samo za najjednostavnije slučajeve. Stoga se za složenije slučajeve koriste razne numeričke metode poput Numerovog algoritma kojeg ćemo detaljnije opisati u poglavlju 2.3.

2.2 Helij-helij interakcije

Prije rješavanja Schrödingerove jednačbe (2.10) trebamo odabrati model potencijala koji opisuje međudjelovanje He-He atoma. Zatvorena elektronska konfiguracija helija rezultira slabom interakcijskom energijom. Međudjelovanje plemenitih plinova je uglavnom rezultat (Londonove) disperzijske sile. To je na velikim udaljenostima privlačna sila između atoma koja nastaje dinamičkom promjenom gustoće elektrona koji pritom induciraju promjene elektronske gustoće u susjednom atomu. Razvoj dugo-dosežnog disperzijskog potencijala u red dan je s [3]

$$V_{\text{disp}}(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots \quad (2.11)$$

gdje je C_n konstanta, a r udaljenost među atomima. Prvi član u razvoju, koji prikazuje dipol-dipol međudjelovanje, veoma je slab, ali opet puno jači od ostalih elemenata u razvoju. Stoga se potencijal nekad aproksimira prvim članom razvoja u red.

Suprotno od dugo-dosežnog, kratko-dosežno je međudjelovanje atoma odbojno. Rezultat je odbojnih sila među česticama istog naboja, kako jezgara (protona) tako i samih elektrona. Što se više smanjuje udaljenost među česticama, to je međudjelovanje odbojnije. Često se aproksimira eksponencijalnom odbojnošću $\sim e^{ar}$ ili jednostavnijim oblikom $\sim r^{-n}$ gdje je za atomska međudjelovanja često $n = 12$.

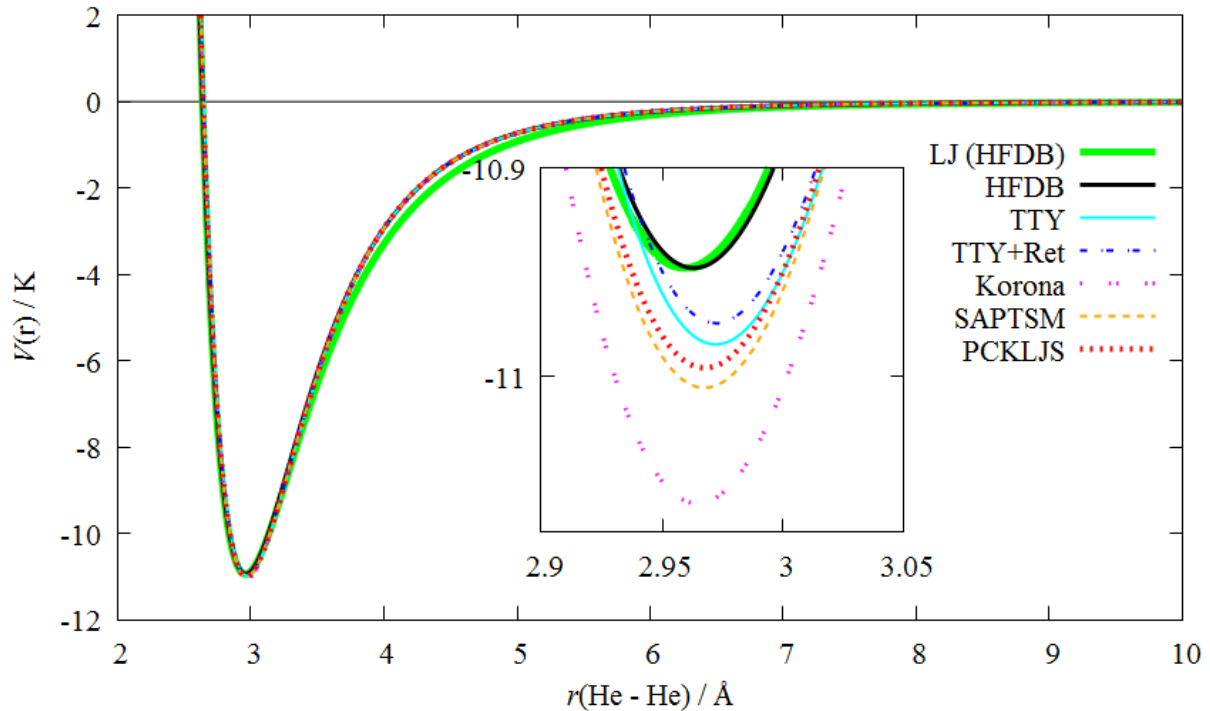
Udruživanjem i aproksimiranjem spomenutih dvaju slučajeva odbojnog i privlačnog međudjelovanja dobiva se poznati Lennard-Jones (LJ) model potencijala [3]

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.12)$$

gdje je ϵ minimum potencijala te σ širina odbojne jezgre, odnosno udaljenost nakon koje kratko-dosežno odbojno međudjelovanje postaje privlačno, naglo doseže minimum i zatim trne s povećanjem udaljenosti.

Osim spomenutog LJ potencijala, koristit ćemo i sljedeće sofisticiranije potencijale dostupne u literaturi: HFDB [9], TTY [11], Korona [11], SAPTM [12], PCKLJS [14] te retardacijske korekcije Ret [14]. Usporedbe spomenutih potencijala dane su na slici 3 gdje su za LJ model uzeti parametri iz HFDB potencijala, $\epsilon = 10.948 \text{ K}$ i $\sigma = 2.637 \text{ \AA}$. Pošto su razlike među potencijalima veoma male, na podslici je radi lakše usporedbe uvećano ponašanje u okolini minimuma. Položaji minimuma malo se razlikuju. Najplići je HFDB, a najdublji Korona potencijal. Srednje dubok je SAPTSM koji predstavlja najsofisticiraniji najnoviji teorijski

proračun dobiven unutar Born-Oppenheimer aproksimacije³. SAPTM za dimer ${}^4\text{He}_2$ predviđa [12] energiju disocijacije $D_0 = 1.73(4)$ mK, a pri udaljenosti He-He atoma od $5.608(12) a_0$ ⁴ ima minimum $11.006(4)$ K pa je do na standardnu devijaciju različit od ostalih promatranih modela, a najbliži mu je PCKLJS koji je dobiven dodavanjem popravki [14] na spomenutu aproksimaciju u SAPTSM.



Slika 3. Usporedba raznih He-He potencijala koji ovise o udaljenosti He-He atoma.

2.3 Numerov algoritam

Kod numeričkog rješavanja kvantnih problema prvo što moramo uzeti u obzir je kvantiziranost energetskih stanja. Najčešće kod takvih problema mi ne znamo kolika je vrijednost svojstvene energije prije samog računanja, pa zapravo imamo dvije nepoznanice u Schrödingerovoj jednadžbi – svojstvenu energiju i svojstvenu valnu funkciju. Postavlja se pitanje što ako pokušamo riješiti Schrödingerovu jednadžbu tako da odaberemo energiju koja nije svojstvena energija za taj slučaj? Računski i to je moguće provesti, no naše rješenje svojstvene valne funkcije bi divergiralo. Baš iz tog razloga, algoritam koji rješava diferencijalnu jednadžbu mora shvatiti kada energija nije dobro odabrana i promijeniti je. No to i nije baš tako trivijalno, jer lako se dogodi da se valna funkcija u klasično dozvoljenom području ponaša u skladu s očekivanjem, a kada prijeđe točku klasičnog obrata ona počne divergirati.

³ Born-Oppenheimerova aproksimacija je kvantnomehnička aproksimacija koja olakšava rješavanje Schrödingerove jednadžbe za sustave koje čine atomi. Atomska jezgra, koja ima puno veću masu elektrona, giba se puno sporije od elektrona pa možemo za pojedinu udaljenost jezgri pretpostaviti mirovanje jezgri i riješiti Schrödingerovu jednadžbu samo za elektronsku valnu funkciju.

⁴ Bohrov radijus iznosi [9] $a_0 = 0.529\,177\,210\,67(12)$ Å.

Karakteristike osnovnog stanja dimera ${}^4\text{He}_2$, odnosno rješenja Schrödingerove jednadžbe (2.10) odredit ćemo Numerovom metodom [6] [7]. Numerova je metoda posebno pogodna za rješavanje diferencijalnih jednadžbi drugog reda, koje u sebi ne sadrže niti jedan član prvog reda. One su oblika

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -g(x)y(x) + s(x) \quad (2.13)$$

gdje su $g(x)$ i $s(x)$ poznate funkcije.

Glavna je pretpostavka, od koje krećemo numerički rješavati diferencijalnu jednadžbu, da se ona može diskretizirati, tj. da promatrani interval možemo podijeliti na određen broj točaka, koje će biti dovoljno guste da ne bi izgubili svojstva kontinuiranosti. Odredimo početnu točku x_{\min} i krajnju x_{\max} , te odaberemo na koliko N_x jednakih dijelova širine Δx želimo podijeliti to područje. Oznaka $x_i = x_{\min} + i \cdot \Delta x$ predstavlja točku koja je i -ta po redu od početne točke $x_{\min} = x_0$, a $y_i = y(x_i)$ vrijednost funkcije y u točki x_i . Na identičan način definiramo vrijednosti funkcija $g(x)$ i $s(x)$.

Vrijednosti $y_{i+1}(x)$ i $y_{i-1}(x)$ aproksimiramo tako da razvijemo funkciju $y(x)$ u Taylorov red oko točke x_i do 5. stupnja. Zbrajajući te razvoje dolazimo do Numerove formule [7]

$$\begin{aligned} y_{n+1} & \left[1 + g_{n+1} \frac{(\Delta x)^2}{12} \right] \\ & = 2y_n \left[1 - 5g_n \frac{(\Delta x)^2}{12} \right] - y_{n-1} \left[1 + g_{n-1} \frac{(\Delta x)^2}{12} \right] \\ & + (s_{n+1} + 10s_n + s_{n-1}) \frac{(\Delta x)^2}{12} + \mathcal{O}[\Delta x^6]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Za slučaj Schrödingerove jednadžbe (2.10) vrijedi

$$g_n = \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(x_n)] \quad i \quad s_n = 0.$$

Uvođenjem pokrate $f_n = 1 + g_n(\Delta x)^2/12$, zapis (2.14) poprima pregledan oblik [7]

$$y_{n+1} = \frac{(12 - 10f_n)y_n - f_{n-1}y_{n-1}}{f_{n+1}}.$$

Ovakav izraz nam omogućava da uz poznavanje y_n i y_{n-1} rekursivnim putem dobijemo funkcijsku vrijednost u svakoj točki x_i promatranog intervala, uz uvjet da znamo iznose funkcijskih vrijednosti u početne dvije točke našeg promatranog intervala. Također, ako poznamo zadnje dvije točke, možemo rješavati diferencijalnu jednadžbu počevši od desnog ruba te iz poznavanja y_{n+1} i y_n dobiti y_{n-1} , odnosno iz y_n i y_{n-1} dobiti y_{n-2} .

To nas dovodi do iduće stavke našeg algoritma – početnih uvjeta. Spomenuli smo da je ovo problem rubnih uvjeta, tj. znamo iznose funkcijskih vrijednosti u početnoj i krajnjoj točki našeg intervala. Pošto je promatrani sustav vezan, on mora biti lokaliziran u nekom području, odnosno

njegova valna funkcija mora trnuti van tog područja. Iz tog razloga u krajnjoj točki r_{\max} , tj. za veoma velike He-He udaljenosti, postavljamo da je valna funkcija 0 ili zanemarivo malena. Na vrlo malim He-He udaljenostima djeluje vrlo jaka odbojna sila, te valna funkcija i tu mora trnuti. Zato i u početnoj točki r_{\min} biramo jako malu vrijednost valne funkcije. Da bi započeli provoditi Numerov algoritam potrebno je poznavati i funkcijsku vrijednost u drugoj točki našeg intervala ako krećemo rješavati s lijeve strane odnosno u predzadnjoj točki ako krećemo rješavati s desne strane. Teoretski za drugu ili predzadnju točku možemo odabrati bilo koju vrijednost veću od rubne jer njen krivi iznos može samo utjecati na to da rješenje bude točno do na konstantni faktor. Naime, taj konstantni faktor normiranja možemo lako odrediti iz činjenice da $|\psi|^2 = \psi^*\psi$ predstavlja gustoću vjerojatnosti pa mora vrijediti

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi^*\psi dr d\vartheta d\varphi = \int_0^{\infty} |R|^2 r^2 dr = \int_0^{\infty} |y|^2 dr = 1. \quad (2.15)$$

Stoga dodatnu vrijednost biramo takvu da bi proračun bio numerički stabilan, odnosno da vrijednosti ne osciliraju preko velikih raspona pozitivnih i negativnih eksponenata. Primjerice, kada je $\Delta x = 0.007 \text{ \AA}$, možemo uzeti $y_0 = 2.0 \cdot 10^{-9}$ i $y_1 = 3.0 \cdot 10^{-9}$.

Ranije smo spomenuli da naš problem ima dvije nepoznanice, svojstvenu valnu funkciju i svojstvenu energiju. Iz tog razloga koristimo se tzv. metodom pogađanja (*shooting*) [6]. Tom metodom mi zapravo pogađamo energiju, a onda provodeći algoritam uočavamo pogreške i probleme koji se javljaju, te tako ispravljamo pogrešku dok se ne dobije točna svojstvena energija u kojoj funkcija ima očekivano fizikalno ponašanje, odnosno zadovoljava prethodno spominjane uvjete za valnu funkciju.

Osim traženja svojstvene energije, također možemo ispitivati kako se valna funkcija ponaša za već unaprijed zadanu energiju. Pri tome možemo informativno procijeniti broj čvorova dobivenog rješenja. Treba napomenuti da za tako odabranu energiju, ako se ne pogodi točna svojstvena energija ili pak ne bude jako blizu nje, valna funkcija se neće ponašati u skladu s kvantnom prirodom tog problema te se mogu očekivati oscilacije ili pak divergencija funkcije.

Pri pogađanju energije E zgodno je koristiti neki iterativni postupak kojim se možemo postupno približavati egzaktnoj energiji osnovnog stanja E_0 . U ovom ćemo radu u tu svrhu koristiti metodu bisekcije koja se sastoji od odabira intervala $[E_{\min}, E_{\max}]$ unutar kojeg se nalazi E_0 , a kojeg zatim raspolavljavamo i zadržavamo onaj dio koji sadrži E_0 , ponavljajući postupak sve dok konačni interval ne postane manji od zadane greške ε . Uz to možemo postaviti dodatni uvjet ograničenja broja koraka kako naš algoritam ne bi upao u beskonačnu petlju u slučaju da pokupi neko krivo rješenje. Taj uvjet je maksimalan broj koraka s kojima možemo ispravljati energiju metodom bisekcije, a mi smo ga postavili na $N_k = 1000$. Za početni E_{\min} uvijek možemo odabrati minimum potencijalne energije jer je uvijek niži od E_0 . Zanima nas vezan

sustav ($E_0 < 0$) pa sa sigurnošću možemo postaviti početni $E_{\max} = 0$. Prema ponašanju valne funkcije koju dobijemo uz odabir energije

$$E = \frac{E_{\min} + E_{\max}}{2} \quad (2.16)$$

odlučujemo hoćemo li odbaciti gornju ili donju polovicu intervala, odnosno hoćemo li za novu granicu postaviti $E_{\max} = E$ ili $E_{\min} = E$. Pri prvim, odnosno grubljim procjenama odgovarajućeg intervala odluku donosimo na temelju broja čvorova valne funkcije, a u daljnjim raspolavljanjima iz zahtjeva neprekidnosti valne funkcije. Oba postupka detaljno opisujemo u nastavku.

Prvi, grublji princip sužavanja granica energije $[E_{\min}, E_{\max}]$ vrlo je jednostavan. Svodi se na brojanje čvorova. U tu je svrhu dovoljno riješiti jednadžbu (2.10) s lijeve strane od iščezavajućeg ruba x_0 do veće klasične točke obrata x_{ikl} jer nakon nje funkcija svakako mora imati kvanta svojstva, tj. trnuti bez mijenjanja predznaka. Čak je poželjno rješavati samo do x_{ikl} . Naime, algoritam izvršen s proizvoljnom E vrlo bi vjerojatno bio dobar za klasično dozvoljeno područje, ali bi se vjerojatno poremetio u klasično zabranjenom području jer bi mogao pokupiti neko rješenje koje divergira ili oscilira i time stvoriti numeričke probleme za ostatak funkcijskih vrijednosti. Položaj točke x_{ikl} jednostavno je odrediti, možemo uzeti zadnju točku u kojoj $V - E$ mijenja predznak. Ako nema klasičnih točaka obrata ili ako je predaleko, moramo nužno proširiti područje unutar kojeg tražimo rješenje. Kako promatramo samo osnovno energijsko stanje, znamo da valna funkcija mora imati 0 čvorova od x_0 do x_{ikl} . To nam pomaže u pogađanju energije. Ako je broj čvorova valne funkcije, koju dobijemo s energijom E (2.16), veći od nula, energiju treba smanjiti. Tada odabiremo $E_{\max} = E$ te se postupak ponavlja ispočetka. Odabir bi bio obrnut, odnosno $E_{\min} = E$ kada bi nam cilj bio procijeniti radijalnu valnu funkciju nekog pobuđenog stanja koje zahtjeva veći broj čvorova od dobivenih.

Prethodnom procjenom možemo samo ugrubo pogoditi da se traženi energijski nivo nalazi između 2 njegova susjeda. Međutim, možemo napraviti i finiju procjenu koristeći uvjete koje kvantna fizika nameće valnoj funkciji; zahtijevamo da valna funkcija i njena prva derivacija budu neprekidne, tj. klase C^1 . To postizemo metodom usklađivanja (eng. *matching*). Kako bi se osigurali da se ne bi stvorili numerički problemi, za odabranu E provodimo Numerov algoritam od lijeve i od desne granice do x_{ikl} . Dobivamo probna rješenja $y_P^L|_{[x_0, x_{ikl}]}$ i $y_P^D|_{[x_{ikl}, x_{Nx}]}$. Cilj takvog algoritma je da se funkcijske vrijednosti u klasičnoj točki obrata x_{ikl} s lijeve i s desne strane podudaraju, $y^L(x_{ikl}) = y^D(x_{ikl})$, ili da budu u očekivanom rasponu pogreške. Međutim, proizvoljni odabir druge i predzadnje vrijednosti valne funkcije otežava usporedbu. Kako taj odabir mijenja rješenja samo za konstantni faktor, tada ih možemo jednostavno podesiti da budu jednaka tako da lijevo rješenje ostavimo, a desno reskaliramo

$$y^L|_{[x_0, x_{ikl}]} = y_P^L|_{[x_0, x_{ikl}]}, \quad y^D|_{[x_{ikl}, x_{N_x}]} = y_P^D|_{[x_{ikl}, x_{N_x}]} \cdot \frac{y_P^L(x_{ikl})}{y_P^D(x_{ikl})}. \quad (2.17)$$

Potom konačne prave vrijednosti valne funkcije dobijemo normiranjem prema (2.15),

$$\text{norm} = \Delta x \sum_{i=0}^{N_x} y_i^2, \quad y_i = \frac{y_i}{\sqrt{\text{norm}}}. \quad (2.18)$$

Nakon toga slijedi usklađivanje prvih derivacija. Predzadnja dobivena rješenja lijeve y^L i desne valne funkcije y^D razvijemo u Taylerov red oko točke spajanja $i = ikl$ do drugog člana [7]

$$y_{i-1}^L = y_i^L - y_i'^L \Delta x + \frac{1}{2} y_i''^L (\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3],$$

$$y_{i+1}^D = y_i^D - y_i'^D \Delta x + \frac{1}{2} y_i''^D (\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3].$$

Sumirajući ta dva izraza i uzimajući $y_i^L = y_i^D = y_i$ prema (2.17) iz čega prema (2.13) slijedi $y_i''^L = y_i''^D = y_i'' = -g_i y_i$, možemo izvući izraz za diskontinuitet prvih derivacija

$$y_i'^D - y_i'^L = \frac{y_{i-1}^L + y_{i+1}^D - (14 - 12f_i)y_i}{\Delta x} + \mathcal{O}[(\Delta x)^2].$$

U našem smo kodu $y_i'^D - y_i'^L$ označili sa skok. Ako je sada $(y_i'^D - y_i'^L)y_i > 0$ probna energija E (2.16) je prevelika, moramo sniziti energiju, odnosno mijenjamo $E_{\max} = E$ te se postupak ponavlja ispočetka za novu E na polovici novodobivenog intervala izračunatu prema (2.16). Ako je pak $(y_i'^D - y_i'^L)y_i < 0$, probna energija je premala i moramo je povećati, odnosno mijenjamo $E_{\min} = E$ te računamo novu E prema (2.16) i ponavljamo postupak provjere (ne)prekidnosti prve derivacije.

Nakon što je energija pogođena, tj. našla se unutar intervala užeg od date pogreške, ispisujemo energiju E i vrijednosti valne funkcije za tu energiju, odnosno uređene četvorke udaljenosti He-He atoma te vrijednosti radijalne valne funkcije, gustoće vjerojatnosti i potencijala $(x_i, R_i = \frac{y_i}{x_i}, y_i^2, V_i)$. Testove algoritma i rezultate raspravljamo u sljedećem poglavlju. Primjerak koda i potencijala dan je u dodacima na kraju rada.

Da sažmemo, za promatrani problem pseudokod bi glasio:

postavimo:

N_x ekvidistantnih točaka x_i između rubova područja x_{\min} i x_{\max}

broj željenih čvorova N_{cvor} i maksimalan broj koraka N_k (1 za fiksnu energiju E)

granice energije $[E_{\min}, E_{\max}]$

rubne uvjete za valnu funkciju: $y[0], y[1], y[N_x-1], y[N_x]$

izračunamo: V_i i polovište $E = (E_{\min} - E_{\max})/2$

petlja po koracima k koja se izvršava dok $E_{\min} - E_{\max} > \varepsilon$

odredimo vanjsku klasičnu točku obrata x_{ikl}

kada $E - V_i$ promijeni predznak $x_{ikl} = x_i$

ako je x_{ikl} preblizu x_{\max} ili nema druge, treba promijeniti granice x_{\min}, x_{\max}

procijenimo rješenje y^L Numerovim algoritmom u intervalu $[x_0, x_{ikl}]$

izbrojimo nultočke N_0 u y^L

ako je $N_k > 1$

ako je $N_0 \neq N_{\text{cvor}}$

ako $k = 1$ ispisujemo broj čvorova za danu E

ako je $N_0 > N_{\text{cvor}} \rightarrow E_{\max} = E$

u suprotnom $\rightarrow E_{\min} = E$

$$E = (E_{\min} - E_{\max})/2$$

ako je $N_k = 1$ ili $N_0 = N_{\text{cvor}}$

procijenimo rješenje y^D Numerovim algoritmom u intervalu $[x_{ikl}, x_{\max}]$

reskaliramo y^D kako bi bilo $y^L(x_{ikl}) = y^D(x_{ikl})$

normiramo valnu funkciju prema (2.18)

ako je $N_k > 1$

izračunamo razliku derivacija $y'^L(x_{ikl}) - y'^D(x_{ikl})$

ako je $y'^L(x_{ikl}) - y'^D(x_{ikl}) > 0 \rightarrow E_{\max} = E$

u suprotnom $\rightarrow E_{\min} = E$

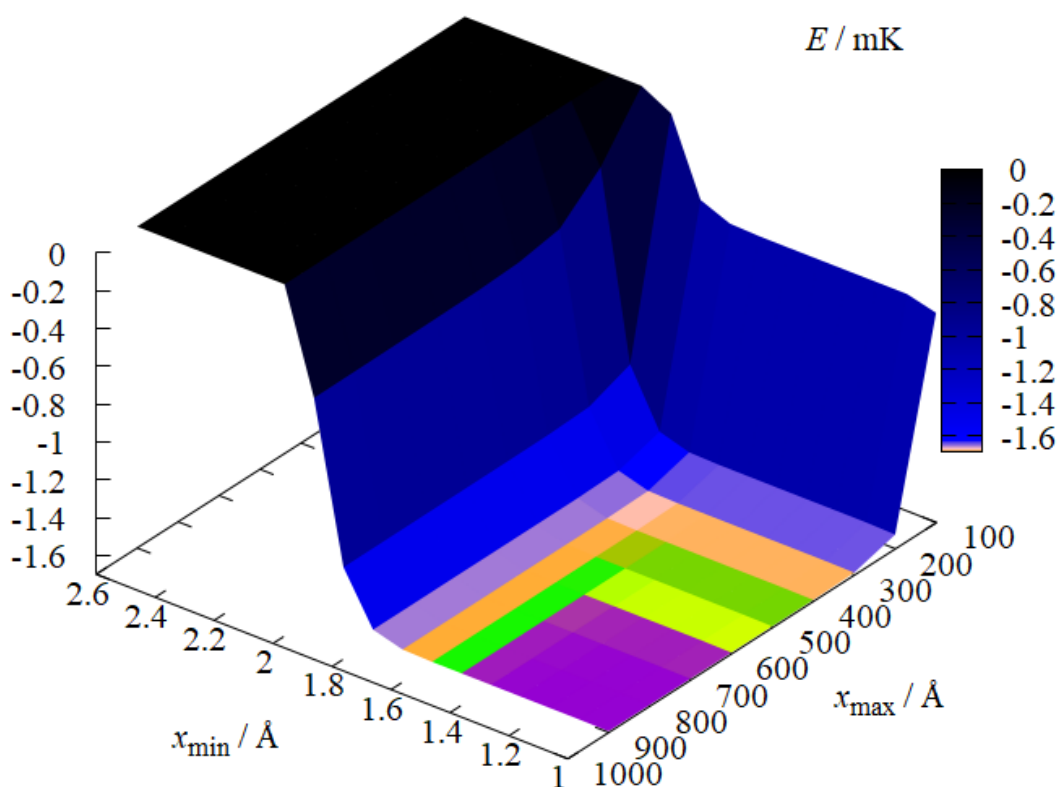
ispis rješenja valne funkcije za dobivenu svojstvenu energiju u obliku uređene četvorke

$$\left(x_i, R_i = \frac{y_i}{x_i}, y_i^2, V_i \right)$$

3 Karakteristike osnovnog stanja dimera helija

3.1 Energije

Prije iznošenja konačnih rezultata moramo eliminirati utjecaj proizvoljno odabranih veličina. Primjerice, moramo se uvjeriti da je x_{\min} dovoljno mali, odnosno x_{\max} dovoljno veliki da obuhvaćaju cjelokupno područje unutar kojega postoji nezanemariva vjerojatnost pronalaženja atoma helija u osnovnome stanju. Numerova formula (2.14) procjenjuje rezultate s greškom $\mathcal{O}[\Delta x^6]$ koja raste s propagacijom iste kroz korake od početnih prema zadnje izračunatim vrijednostima valne funkcije. Stoga je pri testiranju intervala $[x_{\min}, x_{\max}]$ odabran dovoljno mali Δx , odnosno dovoljno veliki N_x kako bi njegov utjecaj bio zanemariv.



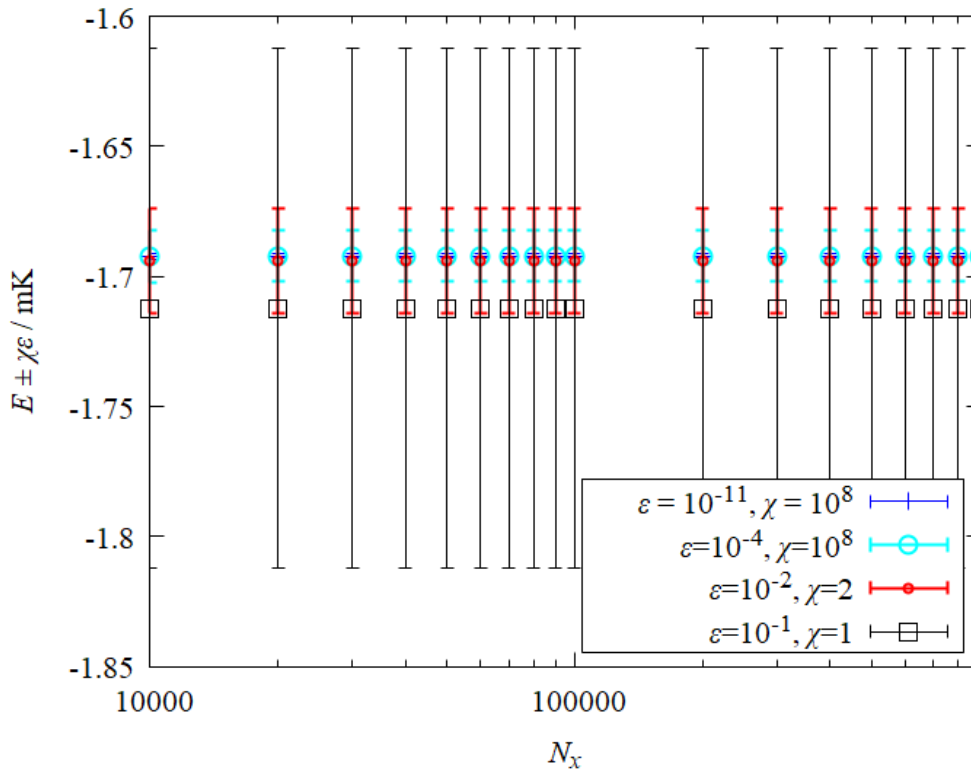
Slika 4. Energija osnovnog stanja dimera ${}^4\text{He}_2$, dobivena za HFDB potencijal, prikazana je u ovisnosti o intervalu $[x_{\min}, x_{\max}]$ van kojega valna funkcija iščezava.

Obzirom na područje odbojnog djelovanja HFDB He-He potencijal (slika 3), x_{\min} je testiran u rasponu od 1 Å pa do 2.6 Å, dok je x_{\max} povećavan od 100 Å do 900 Å. Za točnost izračunate energije uzimali smo pogrešku $\varepsilon = 10^{-7}$, dok je svaki odabrani interval bio podjeljen na $N_x = 1\,000\,000$ jednakih djelova. Rezultati su prikazani na slici 4. Iz grafa je jasno vidljiva konvergencija između $x_{\min} = 1$ Å i $x_{\min} = 1.6$ Å, a za x_{\max} tek nakon 500 Å. Iako ostala rješenja nisu matematički kriva, ponašaju se u skladu s varijacijskim teoremom. Naime, vrijedi da će bilo koja druga valna funkcija ψ_p imati veću energiju od one koju daje valna funkcija osnovnog stanja ψ_0 . [7]

$$\langle \psi_p | \hat{H} | \psi_p \rangle \geq \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle. \quad (3.1)$$

Očito je da poneki testirani izbori prisiljavaju valnu funkciju da utrne tamo gdje egzaktno rješenje nije zanemarivo i samim time procjenjuju višu energiju. Stoga za daljnje proračune s HFDB potencijalom radi sigurnosti odabiremo $x_{\min} = 1 \text{ \AA}$, a za $x_{\max} = 800 \text{ \AA}$.

Također treba promotriti kako se mijenja točnost energije u ovisnosti o broju dijelova N_x na koje je podijeljen interval $[x_{\min}, x_{\max}]$ i o odabranoj pogrešci ε za izračunavanje energije E . Testovi s HFDB potencijalom prikazani su na slici 5. Broj dijelova biran je između 10^4 i 10^5 s koracima od 10^4 te između 10^5 i 10^6 s koracima od 10^5 , a pogreška od 10^{-11} mK do 10^{-1} mK. Radi preglednosti korištena je logaritamska skala za N_x . Energije su prikazane s χ puta većim greškama kako bi iste bile vidljive. Koliko je Numerov algoritam dobar pokazuje i sama slika 5, na kojoj je jasno vidljivo da svaka grublja procjena do na grešku hvata energiju osnovnog stanja dobivenu s ekstremno malom greškom poput $\varepsilon = 10^{-11}$ mK. Ipak najpogodnije za odabrati grešku od npr. $\varepsilon = 10^{-7}$ mK kao kompromis trajanju simulacije, izbjegavanju numeričkih grešaka i dobivanja preciznih rezultata. Konačna greška može porasti kao posljedica „proizvoljnog“ odabira prethodno spomenutih parametara kao i povećat se propagacijom iste kroz korake. Tako sa sigurnošću možemo u tablici 1 zapisati vrijednosti energije do na 3 decimale.



Slika 5. Energija osnovnog stanja dimera ${}^4\text{He}_2$, dobivena za HFDB potencijal, prikazana je u ovisnosti o broju dijelova, na koji je podijeljen interval $[x_{\min}, x_{\max}]$, s pripadnom pogreškom ε koja je prikazana χ puta većom kako bi bila vidljiva.

Tablica 1. Energije osnovnog stanja dimera $^4\text{He}_2$ izračunate za različite He-He potencijale iz pgl. 2.2, izražene u mK i neV te uspoređene s vrijednostima iz drugih radova.

Potencijal	Energija / mK	Energija / neV	Podaci o energiji iz drugih radova / mK
HFDB	-1.692	-145.8	-1.684 [9]
PCKLJS	-1.615	-139.1	-1.62(3) [14]
SAPTSM	-1.728(39)	-148.9	-1.73(4) [12]
Korona	-1.911	-145.6	-1.878 [11]
TTY	-1.321	-113.8	-1.316 [11]
TTY+Ret	-1.179	-101.6	
Lennard-Jones	-24.646	-2123.8	

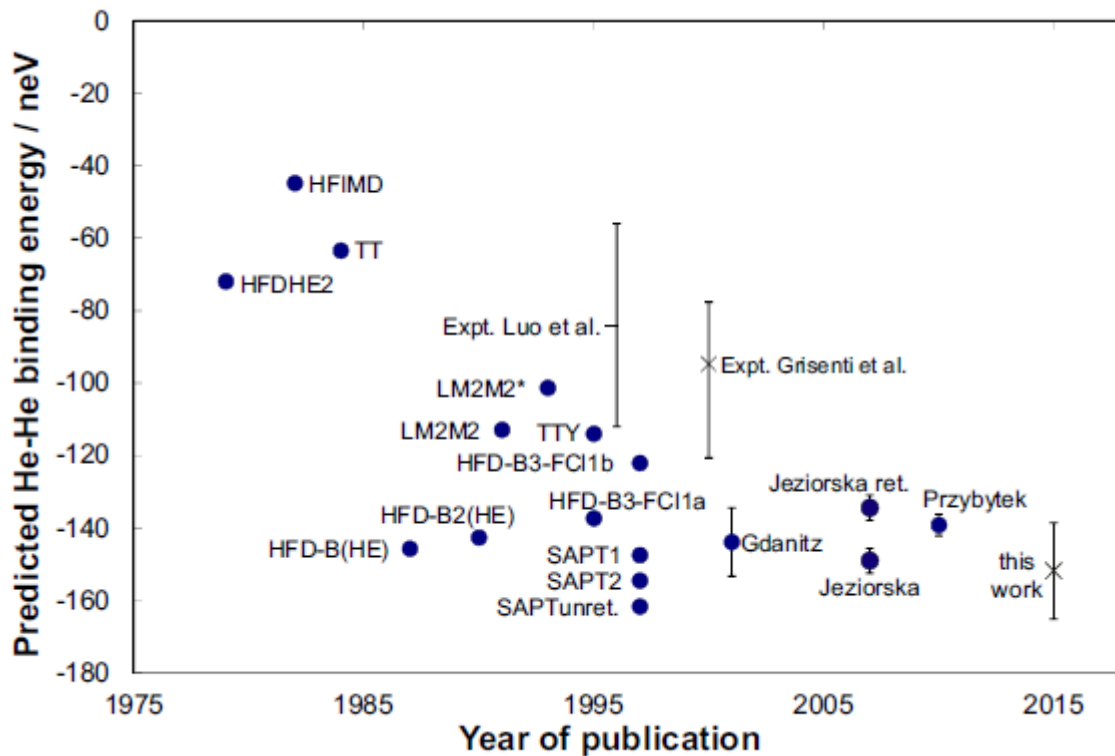
Slično kao za HFDB sljedeći parametri su se i za ostale potencijale pokazali kao optimalni: $x_{\min} = 1\text{Å}$, $x_{\max} = 801\text{Å}$, $N_x = 1\,000\,000$ uz pogrešku od 10^{-7} mK. Iako su na slici 3 svi potencijali veoma slični, vidimo u tablici 1 da i najmanje odstupanje Lennard-Jonesa, ono od 4 Å do 6 Å, dovodi do značajnih odstupanja u svojstvenim energijama osnovnog stanja dimera helija do cijelog reda veličine. Ovo nam samo pokazuje koliko i najmanja promjena ili krivo zadan potencijal u nekoj točki može dovesti do ovakvih nesrazmjernih rezultata. To značajno odstupanje Lennard-Jonesa bi trebalo biti uočljivo i na grafu svojstvenih valnih funkcija koje ćemo obraditi u sljedećem poglavlju. S druge strane modeli HFDB, SAPTSM i PCKLJS do na standardnu devijaciju ili dvije predviđaju iste energije osnovnog stanja.

SAPTSM [12] je zadnji najsofisticiraniji proračun dobiven unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije, a jedino je za njega objavljena neodređenost cijele krivulje. Naš proračun energije i njene neodređenosti u potpunosti se slaže s predviđanjima autora potencijala [12]. Obzirom na ovakvu neodređenost i činjenicu da su stariji proračuni bili manje precizni, nema smisla u rezultatima pisati više od 3 znamenke iza decimalne točke. U tom se smislu dobro slažu naše procjene i procjene drugih autora, sve su iste do na devijaciju SAPTSM modela, tj. do na 0.04 mK. Najveće je odstupanje za Korona potencijal jer su autori različite parametre potencijala dali u različitim mjernim jedinicama, bez specificiranja korištenih pretvorbenih koeficijenata, dok smo mi koristili najnovije [9].

Radi lakše usporedbe s dodatnim podacima u literaturi, u tablici 1 napravljena je konverzija jedinica iz mK u neV⁵. Npr. možemo usporediti rezultate sa slikom 6 iz članka [5], te vidimo da podaci navedeni u tablici 1 koreliraju sa slikom 6. Slika 6 također prikazuje kako su teorijske

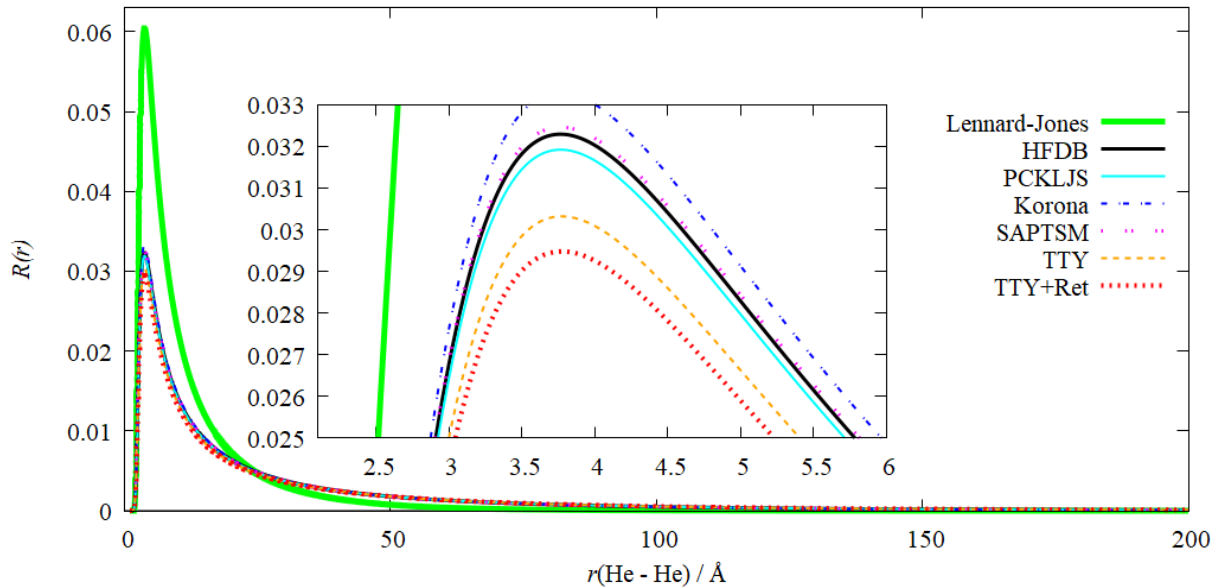
⁵ U vrijeme pisanja ovog rada konverzijski faktor između K i eV bio je [9] $1\text{ K} = 8.617\,3303 \cdot 10^{-5}\text{ eV}$.

procjene energije osnovnog stanja (prikazane krugovima) fluktuirale kroz povijest i kako se slažu s eksperimentalnim procjenama (označenima eng. *Expt* i *this work*). Zanimljivo je kako se poprilično stari HFDB model dobro slaže s predviđanjima najnovijih modela. Zadnja prikazana procjena, dana u (1.1), nije u savršenom slaganju s procjenama koje daju modeli TTY, TTY+Ret i Lennard-Jonesova aproksimacija HFDB potencijala. Zbog velike standardne devijacije eksperimentalnog mjerenja nije moguće razlučiti koji je model bolji: HFDB, SAPTSM ili PCKLJS.



Slika 6. Energije osnovnog stanja dimera ${}^4\text{He}_2$ za različite potencijale u vrijeme njihova otkrića uspoređene su s eksperimentalnim procjenama. Slika je preuzeta iz rada [5] u kojem je procijenjen podatak označen na slici „this work“. *PNAS* **113**, 14651 (2016).

3.2 Valne funkcije

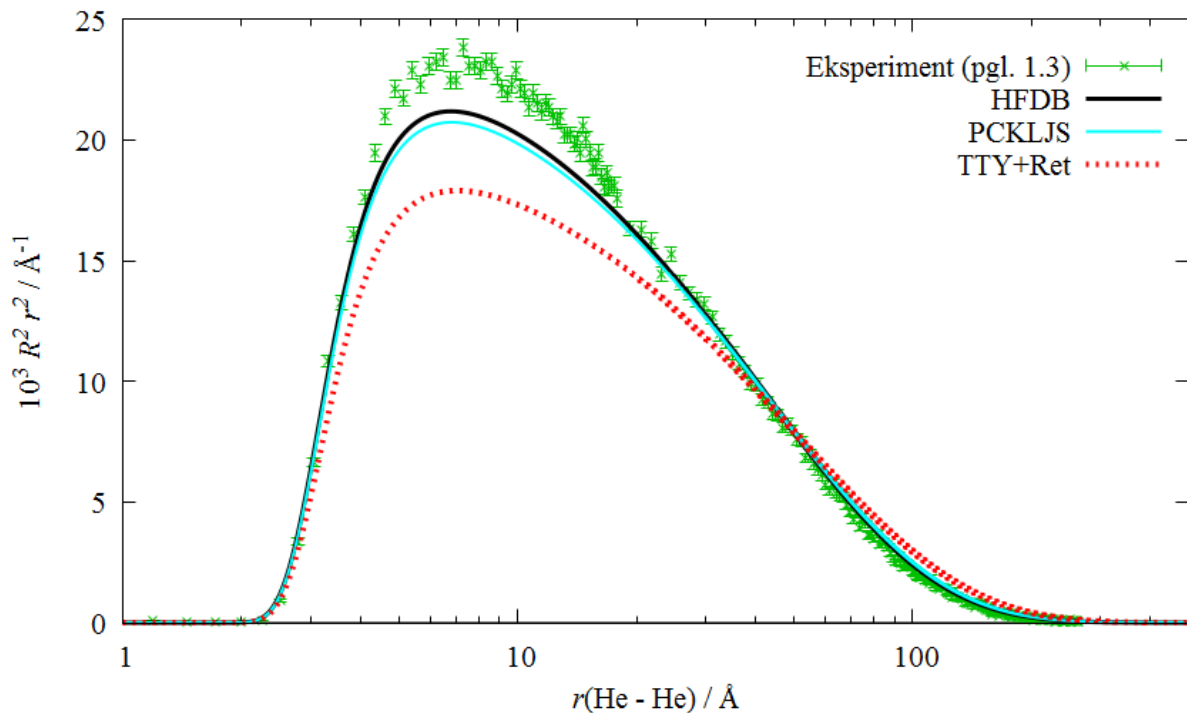


Slika 7. Radijalne valne funkcije $R(r)$ osnovnog stanja dimera ${}^4\text{He}_2$ izračunate za različite He-He potencijale dane u poglavlju 2.2.

Na slici 7 su grafički prikazane valne funkcije za potencijale navedene u poglavlju 2.2. Ove rezultate smo dobili iz uvjeta za $x_{\min} = 1\text{Å}$, $x_{\max} = 801\text{Å}$, a interval smo podijelili na $N_x = 1\,000\,000$ jednakih djelova, a za pogrešku smo uzeli odstupanje od $\varepsilon = 10^{-7}$ mK.

Iz grafa se vrlo lako vidi da Lennard-Jones ima puno veća odstupanja od drugih sofisticiranih potencijala. Osim što ima skoro dvostruko veći maksimum, valna funkcija trne ranije. Za ostale potencijale, vidimo da nema velikih odstupanja i veoma su slični, jedini koje možemo još dodatno izdvojiti su TTY i TTY+Ret. Na 150Å valne funkcije se značajno približe 0, pa ih dalje ni nema smisla prikazivati na linearnoj skali. Ako ovo usporedimo sa potencijalima (slika 3), vidimo da čak i najmanje odstupanje, od 4Å do 6Å , potencijala dovodi do velikih promjena valne funkcije i iznosa energije (tablica 1).

3.3 Usporedba s eksperimentalnim podacima



Slika 8. Radijalne gustoće vjerojatnosti $R^2 r^2$ osnovnog stanja dimera ${}^4\text{He}_2$ izračunate s različitim teorijskim modelima iz u pgl. 2.2 uspoređene su s eksperimentalnim podacima [5] iz pgl. 1.3. Radi preglednije usporedbe korištena je logaritamska skala za He-He udaljenosti.

Iz podataka prethodno prikazanih na slici 7, odabrani su više različiti modeli, izračunate su radijalne gustoće vjerojatnosti i uspoređene s eksperimentalno procijenjenim razdiobama udaljenosti He-He atoma u dimeru ${}^4\text{He}_2$. Vidimo da su naši rezultati prikazani linijama u kvalitativnom smislu poprilično slični onima iz eksperimenta opisanog u poglavlju 1.3. Valja primijetiti da su HFDB i PCKLJS modeli najbliži eksperimentalnim podacima, iako u području maksimuma ne upadaju u danu pogrešku eksperimentalnih podataka. No u ostalom djelu toka sve funkcije, čak i TTY model, koji je prikladniji za trimere helije [15], imaju gotovo pa identična poklapanja.

4 Zaključak

U ovom smo završnom radu analizirali osnovno stanje dimera helija. Cilj nam je bio procijeniti kako se predviđanja raznih teorijskih modela slažu s nedavnim eksperimentalnim mjerenjima razdioba udaljenosti atoma helija u dimeru.

U tu smo svrhu koristili Numerovu metodu - numeričku metodu za rješavanje posebnog tipa diferencijalnih jednačbi drugog reda koje u sebi ne sadrže niti jedan član prvog reda. Koristimo se baš takvom numeričkom metodom zato jer analitičkim putem možemo riješiti samo najjednostavnije diferencijalne jednačbe, dok je Schrödingerova jednačba dosta kompleksnija.

Naš je problem kvantne prirode, znamo da postoje dvije nepoznanice u Schrödingerovoj jednačbi – svojstvena valna funkcija i svojstvena energija. To znači da sustav ne može poprimiti bilo koju energiju već samo određene vrijednosti. Kako je Numerov algoritam provediv samo za zadanu energiju, problem smo riješili metodom pogađanja energije (eng. *shooting*) primjenjujući metodu bisekcije na početni interval od minimuma potencijalne energije do nule. Polovili smo intervale do željene preciznosti i nastavljali postupak s onima u kojima se valna funkcija ponašala u skladu s kvantnom prirodom problema. Zahtijevali smo da valna funkcija dobivena do vanjske točke okreta ima 0 čvorova te da nakon nje počne eksponencijalno trnuti. Očekivane probleme u klasično zabranjenom području izbjegli smo tražeći odvojeno rješenja s lijeve i desne strane spomenute točke. Usklađivanje (eng. *matching*) postignuto je zahtijevajući da rješenje bude kontinuirano, normirano i da ima neprekidne prve derivacije.

Konačno, ispitali smo da su razni parametri simulacije, poput veličine intervala unutar kojeg tražimo rješenje, njegove diskretizacije, rubnih uvjeta i pogreške energije, odabrani tako da ne utječu na konačne prezentirane rezultate. Nadalje, usporedili smo valne funkcije za razne modele potencijala, te zaključujemo da i najmanje promjene potencijala dovode do drastičnih razlika kod samih valnih funkcija i energija što najbolje prikazuje Lennard-Jones model.

Dobiveni rezultati prezentirani u ovom završnom radu kvalitativno su vrlo slični onim eksperimentalnima [5], iako postoje kvantitativna odstupanja, pogotovo oko maksimuma. Ta su odstupanja puno veća, nego što je to vidljivo iz usporede teorijskih i eksperimentalnih podataka u članku [5]. Razlog tome je što su njihovi maksimumi namješteni da budu identični i time se pokvari normiranje, te sama funkcija gubi na točnosti i preciznosti. Eksperimentalni podaci najbolje se slažu s vrijednostima koje predviđaju teorijski modeli potencijala HFDB te PCKLJS, dok za ostale vidimo malo veća odstupanja poput TTY. Iako se na prvu može pomisliti da TTY nije dovoljno dobar i da se ne bi uopće trebao uzeti u razmatranje, to je primjer modela potencijala koji se najbolje slaže [15] s eksperimentalno procijenjenim razdiobama udaljenosti u trimerima helija, dok HFDB i PCKLJS predviđaju nešto više maksimume.

5 Literatura

- [1] G. W. F. Drake (urednik), *Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, Springer, Würzburg, 2006.
- [2] J. P. Toennies, A. F. Vilesov i K. B. Whaley, *Superfluid Helium Droplets: An Ultracold Nanolaboratory*, *Physics Today* **54**, 31 (2001).
- [3] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters (Masters Series in Physics and Astronomy, Vol. 2)*, Taylor & Francis, London i New York, 2002.
- [4] P. Stipanović, L. Vranješ Markić, I. Bešlić i J. Boronat, *Phys. Rev. Lett.* **113** 253401, *Universality in Molecular Halo Clusters*, Sveučilište u Splitu, (2014).
- [5] S. Zeller *et al.*, *Imaging the He₂ quantum halo state using a free electron laser*, *PNAS* **113**, 14651 (2016).
- [6] Morten Hjorth-Jensen, *Computational Physics*, Sveučilište u Oslu, 2015.
- [7] Paolo Giannozzi, *One dimensional Schrödinger equation*, Sveučilište u Udineseu, 2017.
- [8] Nouredine Zettili, *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*, Wiley, 2009.
- [9] P.J. Mohr, D.B. Newell i B.N. Taylor, *The 2014 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*, URL: <http://physics.nist.gov/constants> (Web Version 7.2, bazu su stvorili J. Baker, M. Douma i S. Kotochigova), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, 2016.
- [10] R. A. Aziz, F. R. W. McCourt i C. C. K. Wong, *A new determination of the ground state interatomic potential for He₂*, *Mol. Phys.* **61**, 1487 (1987.)
- [11] K. T. Tang, J. P. Toennies i C. L. Yiu, *Accurate Analytical He-He van der Waals Potential Based on Perturbation Theory*, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1546 (1995).
- [12] T. Korona, H. L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski i K. Szalewicz, J., *Helium dimer potential from symmetry-adapted perturbation theory calculations using large Gaussian geminal and orbital basis sets*, *Chem. Phys.* **106**, 5109 (1997).
- [13] M. Jeziorska, W. Cencek, B. Patkowski, B. Jeziorski i K. Szalewicz, J., *Pair potential for helium from symmetry-adapted perturbation theory calculations and from supermolecular data*, *Chem. Phys.* **127**, 12430 (2007).
- [14] Przybytek, M.; Cencek, W.; Komasa, J.; Łach, G.; Jeziorski, B.; Szalewicz, K. *Relativistic and Quantum Electrodynamics Effects in the Helium Pair Potential*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 183003 (2010). Pogledati također dodatak <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.104.183003> i errata dodatka *Phys. Rev. Lett.* **108**, 129902 (2012).
- [15] P. Stipanović, L. Vranješ Markić i J. Boronat, *Elusive structure of helium trimers*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 185101 (2016).

A Tipični kod za dimer helija

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

#include "Ep_HeHe_HFDB.h"
// #include "Ep_Lennard-Jonesov.h"
// #include "Ep_PCKLJS.h"
// #include "Ep_Korona.h"
// #include "Ep_SAPTSM.h"
// #include "Ep_SAPTSMp.h"
// #include "Ep_SAPTSMm.h"
// #include "Ep_TTY.h"
// #include "Ep_TTY+Ret.h"

#define gama 8.2513141E-5 // [2mi/hbar**2] = 1/(mK A**2)

int main() {
    double xmin, xmax, dx, ddx12;
    int i, ikl, Nx, k, Nk, N0, Ncvor;
    double norm, yikl, skok;
    double emin, emax, e, greska;
    double *x, *y, *vpot, *f;
    char dat[80], tekst[125];

    // učitavanje postavki
    FILE *par, *out;
    par = fopen("dimer.ini", "r");
    fgets(tekst, 125, (FILE*)par);
    fscanf(par, "%lf %lf %d ", &xmin, &xmax, &Nx);
    fgets(tekst, 125, (FILE*)par);
    fscanf(par, "%d %lf ", &Nk, &greska);
    fgets(tekst, 125, (FILE*)par);
    fscanf(par, "%d %lf ", &Ncvor, &e);
    fgets(tekst, 125, (FILE*)par);
    fscanf(par, "%80s ", dat);
    out = fopen(dat, "w");

    fprintf(stdout, "%12.5e %12.5e\n", xmin, xmax);
    x = (double *)malloc((Nx + 1) * sizeof(double));
    y = (double *)malloc((Nx + 1) * sizeof(double));
    f = (double *)malloc((Nx + 1) * sizeof(double));
    vpot = (double *)malloc((Nx + 1) * sizeof(double));

    dx = (xmax - xmin) / Nx;
    ddx12 = dx * dx / 12.0;

    // inicijalizacija udaljenosti atoma i potencijala
    for (i = 0; i <= Nx; ++i) {
        x[i] = i * dx + xmin;
        vpot[i] = Ep(x[i]);
    }

    // granice energije
    emax = 0.0;
    emin = emax;
    for (i = 1; i <= Nx; ++i)
        if (vpot[i] < emin) emin = vpot[i];
}
```

```

// proračun za jednu energiju ili procjena bisekcijom ako e=0
if (e == 0.) e = 0.5 * (emin + emax);
else Nk = 1;

// rubni uvjeti
y[0] = 2.0E-009;
y[1] = 3.0E-009;
y[Nx] = 1.0E-009;
y[Nx - 1] = 2.0E-009;
for (i = 2; i <= Nx - 2; ++i) y[i] = 0.0;
// proračun za zadanu energiju ili njeno odredjivanje bisekcijom
for (k = 0; (k < Nk) && (emax - emin > greska); k++) {
    // trazenje klasicnih tocaka obrata
    f[0] = vpot[0] - e;
    ikl = -1;
    for (i = 1; i <= Nx; ++i) {
        f[i] = vpot[i] - e;
        if (f[i] == 0.) f[i] = 1e-20; // zbog 0
        if (f[i] != copysign(f[i], f[i - 1])) ikl = i;
    }
    if (ikl >= Nx - 2) {
        fprintf(stderr, "Tocka klasicnog obrata predaleko");
        exit(1);
    }
    if (ikl < 1) {
        fprintf(stderr, "Nema tocke klasicnog obrata");
        exit(1);
    }
    // pokrata u Numerovom algoritmu
    for (i = 0; i <= Nx; ++i)
        f[i] = 1. - ddx12 * gama * f[i];

    N0 = 0; // brojac za nul-tocke

    // odredjivanje lijevog rjesenja Numerovljevim algoritmom
    for (i = 1; i <= ikl - 1; ++i) {
        y[i + 1] = ((12. - f[i]*10.)*y[i] - f[i-1] * y[i - 1]) / f[i + 1];
        if (y[i] != copysign(y[i], y[i + 1]))
            ++N0;
    }
    yikl = y[ikl]; // lijevo rj. u tocki spajanja

    if (Nk > 1) {
        // netocan broj nul-tocki, prilagodi energiju
        if (N0 != Ncvor) {
            if (k == 1)
                fprintf(stdout, "korak          E / K          Broj_cvorova\n");
            fprintf(stdout, "%5d%25.15e%5d\n", k, e, N0);
            if (N0 > Ncvor)
                emax = e; // prevelik broj nul-tocki, smanji energiju
            else
                emin = e; // premali broj nul-tocki, povecaj energiju
            e = 0.5 * (emax + emin); // nova vrijednost energije
        }
    }
    else
        fprintf(stdout, "%25.15e%5d%5d\n", e, N0, Ncvor);

    if (Nk == 1 || N0 == Ncvor) {
        // odredjivanje desnog rjesenja Numerovim algoritmom
        for (i = Nx - 1; i >= ikl + 1; --i)
            y[i - 1] = ((12. - 10.*f[i])*y[i] - f[i+1]*y[i+1]) / f[i-1];
    }
}

```

```
// reskaliranje desnog rjesenja (radi spajanja rjesenja)
yikl /= y[ikl];
for (i = ikl; i <= Nx; ++i)
    y[i] *= yikl;

// normiranje valne funkcije
norm = 0.0;
for (i = 0; i < Nx; ++i)
    norm += y[i] * y[i];
norm = dx * norm;
norm = sqrt(norm);
for (i = 0; i <= Nx; ++i)
    y[i] /= norm;

// provjera kontinuiranost derivacije u tocki spajanja
if (Nk > 1) {
    i = ikl;
    skok = (y[i + 1] + y[i - 1] - (14. - 12.*f[i]) * y[i]) / dx;
    fprintf(stdout, "%5d%25.15e%5d%14.8f\n", k, e, Ncvor, skok);
    if (skok*y[i] > 0.)
        emax = e; // prevelika energija, smanji gornju granicu
    else
        emin = e; // preniska energija, povecaj donju granicu
    e = 0.5 * (emax + emin); // procjena nove energije bisekcijom
}
}

// pohrana rjesenja
fprintf(out, "#   r           R(r)           R(r)^2r^2           V(r)\n");
for (i = 0; i <= Nx; i=i+10)
    fprintf(out, "%12.5e %16.8e %16.8e %16.8e\n",
            x[i], y[i] / x[i], y[i] * y[i], vpot[i]);
return 0;
}
```

Ulazna datoteka **dimer.ini** s postavkama:

```
// xmin, xmax, Nx // domena
1.0 801.0 1000000
// Nk = broj koraka, greska
1000 1.0E-7
// Ncvor, e = energija(0 za procjenu bisekcijom)
0 0
// datoteka za pohranu rezultata
dimer - HFDB.txt
```

B Primjer He-He potencijala (HFDB)

```
// r u A, Ep u mK
double Ep(double r) {
    double epsil = 10.948e+3;
    double rm = 2.963;
    double av = 184431.01;
    double alf = 10.43329537;
    double bet = -2.27965105;
    double dv = 1.4826;
    double c6 = 1.36745214;
    double c8 = 0.42123807;
    double c10 = 0.17473318;

    double x = r / rm;
    double f3 = c6 / pow(x, 6) + c8 / pow(x, 8) + c10 / pow(x, 10);
    double f4 = av * exp(-alf * x + bet * pow(x, 2));
    if (x >= dv) {
        return epsil * (f4 - f3);
    }
    else {
        double f2 = exp(-pow((dv / x - 1.0), 2));
        return epsil * (f4 - f3 * f2);
    }
}
```