

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ. : ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Επίλυση του Χρονοεξαρτημένου Προβλήματος με την Μέθοδο Πεπερασμένων Διαφορών

Χατζόπουλος Αποστόλης
Υπεύθυνος : κ.Φαράντος

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΘΕΩΡΙΑ

1. Η ΧΡΟΝΟ-ΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ ΘΕΩΡΙΑ

- 1.1 Κατασκευή του Πλέγματος
- 1.2 Εκτίμηση της Δράσης της Χαμιλτονιανής στην Κυματοσυνάρτηση
- 1.3 Διάδοση στο Χρόνο

2. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΙΜΩΝ/ΙΔΙΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

- 2.1 Φίλτρο διαγωνοποίησης
- 2.2 Φίλτρο χρόνου
- 2.3 Φίλτρο με χρήση του Chebyshev αναπτύγματος της συνάρτησης Green

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΜΟΝΤΕΛΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

- 1. Εισαγωγή
- 2. Συμμετρικό δυναμικό
- 3. Δυναμικό Morse
- 4. Σκαλοπάτι δυναμικού
- 5. Συμμετρικό διπλό πηγάδι δυναμικού

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ
ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥΣ ΤΑΛΑΝΤΩΤΕΣ**

- 1. Εισαγωγή
- 2. Μεθοδολογία
- 3. Αποτελέσματα
- 4. Μελλοντική εργασία

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση της χρόνο-εξαρτημένης κβαντομηχανικής προσέγγισης για τη μελέτη ενός μοριακού συστήματος έχει ως βάση την επίλυση της χρόνο-εξαρτημένης εξίσωσης Schroedinger. Είναι ιδιαίτερα δημοφιλής, κάτι που γίνεται ολοένα και πιο έντονο με την πάροδο του χρόνου. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέοι πολύ ικανοί αλγόριθμοι διάδοσης κυματοσυναρτήσεων στο χώρο και το χρόνο, γεγονός που οφείλεται εν μέρει και στη γοργή πρόοδο της τεχνολογίας των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Υπάρχουν συγκεκριμένες πλευρές της που πολλές φορές την καθιστούν πιο εύχρηστη και εφαρμόσιμη από τη χρόνο-ανεξάρτητη.

Η χρόνο-εξαρτημένη περιγραφή είναι ανάλογη αυτής που δίνει η κλασική μηχανική, εμπεριέχοντας βέβαια και τις απαραίτητες κβαντομηχανικές διορθώσεις. Αυτό συνεπάγεται μια μέθοδο απλή και εύχρηστη, που δίνει αποτελέσματα τα οποία χειριζόμαστε και επεξηγούμε με ευκολία.. Επιπλέον παρακολουθώντας, σε στιγμιότυπα, τη χρονική εξέλιξη του κυματοπακέτου αποκτούμε λεπτομερή φυσική ενόραση, οπότε και αρκετή πληροφορία, για τη δυναμική του υπό μελέτη συστήματος.

Σε αντίθεση με το χρόνο-ανεξάρτητο πρόβλημα, το χρόνο-εξαρτημένο είναι πρόβλημα αρχικών συνθηκών, άρα μπορούμε να το χειριστούμε εύκολα με αριθμητικές μεθόδους. Έτσι αρκεί να ορίσουμε την αρχική κυματοσυνάρτηση για ορισμένο σύνολο αρχικών συνθηκών και να την εξελίξουμε στο χρόνο, ώστε να εξάγουμε ιδιότητες του συστήματος, όπως για παράδειγμα τις ιδιοενέργειες των καταστάσεων του συστήματος.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η ακριβής διάδοση του κυματοπακέτου με ταυτόχρονη γνώση των κλασικών τροχιών, παρέχει μια πολύ ολοκληρωμένη άποψη για μια μοριακή διεργασία, με ακριβή αριθμητικά αποτελέσματα τα οποία

συνοδεύονται από μια καθαρή από φυσικής άποψης εικόνα. Σήμερα ένα από τα πιο δυνατά εργαλεία, με ευρεία χρήση, είναι οι πλεγματικές μέθοδοι για την επίλυση της εξίσωσης Schroedinger, οι οποίες μάλιστα εφαρμόζονται και σε στατικά προβλήματα. Όσον αφορά τα προβλήματα με χρονική εξάρτηση η απαιτούμενη ακρίβεια απέκτησε υπόσταση με την εισαγωγή των ψευδό-φασματικών μεθόδων. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι υψηλής τάξης, οι οποίες προσεγγίζουν την ακρίβεια των ψευδό-φασματικών μεθόδων και επιπλέον διαθέτουν πλεονεκτήματα που τις καθιστούν πολύ εύχρηστες.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ένας υπολογιστικός κώδικας βασισμένος στις υψηλής τάξης πεπερασμένες διαφορές. Με τη βοήθεια μοντέλων δυναμικού θα μελετηθεί η ικανότητα του, όσον αφορά τόσο την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, όσο και το απαιτούμενο υπολογιστικό κόστος. Επίσης θα εξεταστεί το πόσο επηρεάζουν οι τιμές διάφορων παραμέτρων των υπολογισμών, την ακρίβεια που αυτοί επιτυγχάνουν. Τέλος θα ασχοληθούμε με τη μελέτη βιολογικών μοριακών συστημάτων.

Θα τεθούν οι βάσεις για την ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας ικανής να μελετήσει βιολογικά μόρια. Συγκεκριμένα θα ερευνηθεί το πρόβλημα του εντοπισμού της ενέργειας σε περιοδικά συστήματα τα οποία προσομοιάζουν βιολογικά. Σε αυτούς τους υπολογισμούς ασφαλώς, θα ληφθούν υπ' όψιν δεδομένα που προκύπτουν από την διερεύνηση των μοντέλων δυναμικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΘΕΩΡΙΑ

1. Η χρόνο-εξαρτημένη θεωρία

Η χρόνο-εξαρτημένη εξίσωση Schroedinger περιγράφει τη χρονική εξέλιξη ενός κβαντομηχανικού συστήματος και γράφεται:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t)\Psi(t) \quad (1.1),$$

όπου βέβαια ο τελεστής $\hat{H}(t)$ δηλώνει τη χαμιλτονιανή του συστήματος. Πρόκειται για μια πρωτοβάθμια διαφορική εξίσωση, συνεπώς θα έχει λύση της μορφής

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0)\Psi(t_0) \quad (1.2).$$

Ο τελεστής $\hat{U}(t, t_0)$ ονομάζεται τελεστής χρονικής εξέλιξης (propagator). Είναι γραμμικός και σε συμφωνία με την αρχή της υπέρθεσης, ενώ ικανοποιεί και την αρχική συνθήκη

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1} \quad (1.3).$$

Εάν η χαμιλτονιανή είναι χρόνο-ανεξάρτητη τότε ο τελεστής χρονικής εξέλιξης μπορεί να γραφεί:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \quad (1.4),$$

και συνεπώς η λύση της εξίσωσης Schroedinger έχει τη μορφή

$$\Psi(t) = e^{-\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \Psi(t_0) \quad (1.5).$$

Η επίλυση της εξίσωσης (1.1) λαμβάνει χώρα με την προσέγγιση του χρόνο-εξαρτημένου κυματοπακέτου (επίσης γνωστή και σαν μέθοδος πλέγματος). Η προσέγγιση αυτή περιλαμβάνει τρία στάδια. Το πρώτο αφορά την κατασκευή ενός πεπερασμένου πλέγματος (grid) και την αναπαράσταση της κυματοσυνάρτησης σε αυτό. Κατόπιν πρέπει να γίνει εκτίμηση της δράσης του τελεστή της χαμιλτονιανής στην κυματοσυνάρτηση. Τέλος πρέπει να πραγματοποιηθεί η χρονική της διάδοση, δηλαδή να επιλυθεί η χρονική της παράγωγος.

1.1 Κατασκευή του πλέγματος

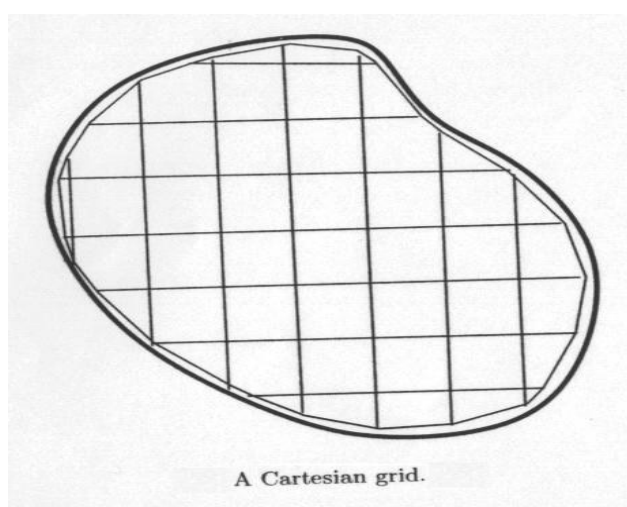
Η κατασκευή ενός πλέγματος αποσκοπεί στη διακριτή αναπαράσταση μιας δεδομένης περιοχής, κάτι που σημαίνει τη διασπορά των πλεγματικών σημείων στον χώρο της περιοχής. Ο «χώρος» αυτός μπορεί να είναι γραμμή, επιφάνεια, όγκος, ή υπέρογκος ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεων της περιοχής.

Ο κύριος διαχωρισμός των πλεγμάτων είναι σε δομημένα και μη δομημένα. Στην πρώτη κατηγορία η κάλυψη της περιοχής από τα σημεία προκύπτει από τη μεταφορά ενός τετραγώνου (ή κύβου κλπ) στην περιοχή. Τα σημεία αποθηκεύονται σε έναν πίνακα $x(g_1, g_2, \dots, g_N)$, όπου N ο αριθμός των διαστάσεων. Οι γείτονες ενός δεδομένου σημείου βρίσκονται απλά σαν $x(g_1 \pm 1, g_2 \pm 1, \dots)$. Στη δεύτερη κατηγορία τα σημεία γενικά συνδέονται μεταξύ τους με κάποιον τρόπο. Η πληροφορία που περιγράφει τη σύνδεση αυτή πρέπει να αποθηκεύεται. Τα σημεία αποθηκεύονται σε μια λίστα x_i ενώ είναι αναγκαία και η ύπαρξη άλλων λιστών που περιέχουν πληροφορίες για τους γείτονες κάθε σημείου. Υπάρχει και μια τρίτη κατηγορία, τα υβριδικά πλέγματα, τα οποία συνδυάζουν ιδιότητες των δύο προηγούμενων. Επίσης γίνεται και ένας ακόμη διαχωρισμός σε ομοιόμορφα και μη πλέγματα ανάλογα με το αν τα σημεία ισαπέχουν ή όχι αντίστοιχα.

Μεγάλη σημασία έχει το πόσο ομαλό είναι το πλέγμα⁽¹⁾. Η ομαλότητα δύσκολα ορίζεται γενικά αλλά συσχετίζεται με την τοπική μεταβλητότητα των κελιών, δηλαδή της θέσης των σημείων. Για να γίνει κατανοητή η σημασία της ομαλότητας ας υποθέσουμε τη μονοδιάστατη κυματική εξίσωση $\Psi + \Psi' = 0$. Έστω η παραμετρικοποίηση των σημείων είναι $x = X(r)$ (ομοιόμορφο grid), τότε η κυματική εξίσωση γράφεται $\Psi + (1/X_r)\Psi' = 0$. Είναι φανερό ότι αν η παραμετρικοποίηση δεν είναι ομαλή, δεν θα είναι ομαλό και το X_r , κάτι που θα έχει επίπτωση στη διακριτή λύση της εξίσωσης μια και θα προκληθούν παραμορφώσεις στα κύματα ακόμα και μικρές ανακλάσεις. Γενικά οι υψηλής ακρίβειας μέθοδοι επίλυσης απαιτούν και καλής ποιότητας πλέγματα.

Πριν την εκκίνηση της κατασκευής του πλέγματος πρέπει πρώτα να καθοριστεί η γεωμετρία της περιοχής που θα γίνει διακριτή. Αυτό γίνεται περιγράφοντας τις περιβάλλουσες επιφάνειες. Η κατασκευή της γεωμετρίας λαμβάνει χώρα είτε με τη χρήση συστήματος CAD (computer-aided design) είτε μέσα στην ίδια τη γεννήτρια του πλέγματος.

Το πλέγμα που χρειαζόμαστε εδώ είναι ομοιόμορφο καρτεσιανό. Τα καρτεσιανά πλέγματα ανήκουν στην κατηγορία των υβριδικών. Στην καρτεσιανή προσέγγιση η περιοχή καλύπτεται από ένα τετραγωνικό πλέγμα όπως βλέπουμε και στην παρακάτω εικόνα



Εικόνα 1.1

Όπως παρατηρούμε τα όρια της περιοχής περικόπτουν το πλέγμα. Έτσι για να επιτύχουμε καλύτερη ανάλυση χρησιμοποιούμε προσαρμοστικές τεχνικές βελτίωσης.

1.2 Εκτίμηση της δράσης της χαμιλτονιανής στην κυματοσυνάρτηση

Η εκτίμηση του $\widehat{H}\Psi$ περιλαμβάνει δύο μέρη: τη δράση του τελεστή της κινητικής ενέργειας \widehat{T} και τη δράση του τελεστή της δυναμικής ενέργειας \widehat{V} στην κυματοσυνάρτηση. Το δεύτερο μέρος είναι απλό διότι ο \widehat{V} είναι διαγώνιος τελεστής. Έτσι αρκεί να πολλαπλασιαστεί η τιμή της Ψ με την τιμή του δυναμικού σε κάθε πλεγματοεικό σημείο. Αντίθετα η εκτίμηση του $\widehat{T}\Psi$ είναι σαφώς πιο δύσκολη μια και περιλαμβάνει δεύτερη παραγωγή της κυματοσυνάρτησης.

Οι μέθοδοι επίλυσης αυτού του προβλήματος χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: τις ψευδοφασματικές (pseudospectral ή PS) και τις μεθόδους πεπερασμένων διαφορών (finite differences ή FD)⁽²⁾.

Μια ευρέως εφαρμοσμένη μέθοδος υπολογισμού του $\widehat{T}\Psi$ είναι αυτή του fast Fourier transform (FFT). Εδώ η κυματοσυνάρτηση μετασχηματίζεται από τον χώρο των θέσεων σε αυτόν των ορμών ως εξής:

$$\Psi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ikx} dx = FT[\Psi(x)] \quad (1.2.1).$$

Αν θελήσουμε να επιστρέψουμε πίσω στον χώρο των θέσεων τότε ισχύει:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(k) e^{ikx} dk = FT^{-1}[\Psi(k)] \quad (1.2.2).$$

Από την (2.2.2) μπορούν να υπολογιστούν εύκολα οι παράγωγοι της Ψ

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(k) (ik) e^{ikx} dk = FT^{-1}[(ik)\Psi(k)] \quad (1.2.3),$$

και

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(k) (ik)^2 e^{ikx} dk = FT^{-1}[-k^2\Psi(k)] \quad (1.2.4).$$

Η FFT παρουσιάζει αρκετά καλή ακρίβεια, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας είναι τοπικός στον χώρο των ορμών.

Μέχρι και πριν μερικά χρόνια οι PS μέθοδοι γενικά –και η FFT ειδικότερα– θεωρούνταν οι πιο ακριβείς και προτιμούνταν έναντι των FD. Αυτό όμως άλλαξε ριζικά με την ανάπτυξη αλγορίθμων βασισμένων σε υψηλής τάξης μεθόδους πεπερασμένων διαφορών. Σε αυτές ο υπολογισμός της παραγώγου σε οποιοδήποτε σημείο i γίνεται με πληροφορίες για τη συνάρτηση στο σημείο αυτό καθώς και σε γειτονικά του.

Υπάρχουν δύο σχήματα^(3,4) για τον υπολογισμό αυτό. Στο πρώτο (explicit scheme) η παράγωγος, αν το grid spacing είναι Δx , δίδεται ρητά μέσω του αθροίσματος:

$$\Psi_i' = \frac{b(\Psi_{i+1} - \Psi_{i-1})}{2\Delta x} \quad (2.2.5) \quad \text{και} \quad \Psi_i'' = \frac{(b_1\Psi_{i+1} - b_2\Psi_i + b_1\Psi_{i-1})}{(\Delta x)^2} \quad (1.2.6).$$

Στο δεύτερο (implicit scheme) ένα άθροισμα παραγώγων ισούται με ένα άθροισμα τιμών της συνάρτησης

$$a(\Psi_{i+1}' + \Psi_{i-1}') + \Psi_i' = \frac{b(\Psi_{i+1} - \Psi_{i-1})}{2\Delta x} \quad (1.2.7),$$

και

$$a(\Psi_{i+1}'' + \Psi_{i-1}'') + \Psi_i'' = \frac{b_1(\Psi_{i+1} - \Psi_{i-1})}{(\Delta x)^2} - \frac{b_2\Psi_i}{(\Delta x)^2} \quad (1.2.8).$$

Το τελευταίο σχήμα προτιμάται διότι καταφέρνει να έχει σαφώς ακριβέστερα αποτελέσματα. Οι σχέσεις (2.2.5–2.2.8) δείχνουν μια FD προσέγγιση 3 σημείων. Μπορούμε να προσεγγίσουμε την παραγωγή με περισσότερα σημεία. Έτσι π.χ. για πέντε σημεία η (2.2.7) γράφεται:

$$a_1(\Psi_{i+1}' + \Psi_{i-1}') + \Psi_i' + a_2(\Psi_{i+2}' + \Psi_{i-2}') = \frac{b_1(\Psi_{i+1} - \Psi_{i-1})}{2\Delta x} + \frac{b_2(\Psi_{i+2} - \Psi_{i-2})}{2\Delta x} \quad (1.2.9).$$

Ο αριθμός των σημείων N καθορίζει και την τάξη της μεθόδου $M^{(5)}$ (ή τάξη προσέγγισης της παραγώγου) σύμφωνα με τη σχέση:

$$M = 2N + 1 \quad (1.2.10).$$

Οι PS μέθοδοι μπορούν να θεωρηθούν ως το όριο άπειρης τάξης των FD και αντίστροφα οι FD σαν αθροιστική επίσπευση των PS. Υπό αυτήν τη θεώρηση σε προηγούμενη εργασία⁽⁶⁾ πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ των δύο. Η σύγκριση έδειξε ότι οι υψηλής τάξης FD μέθοδοι προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις PS, αντίθετα με χαμηλής τάξης FD οι οποίες έχουν αρκετά χειρότερα αποτελέσματα. Επίσης ερευνήθηκε και δοκιμάστηκε, με επιτυχία, η σταθερότητα των FD προσεγγίσεων κατά τη χρονική εξέλιξη κυματοπακέτων.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο που προέκυψε είναι κάποια επιπλέον πλεονεκτήματα που διαθέτουν οι μέθοδοι πεπερασμένης διαφοράς, μερικά από τα οποία είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στην παρούσα εργασία. Ένα τέτοιο είναι η δυνατότητα παραλληλοποίησης του υπολογιστικού προγράμματος, γεγονός μείζονος σημασίας στη μείωση του υπολογιστικού χρόνου ειδικά σε περιπτώσεις όπου πραγματοποιείται μελέτη συστημάτων τριών ή περισσότερων διαστάσεων. Ακόμη είναι δυνατή η αύξηση του αριθμού των πλεγματικών σημείων για την καλύτερη αναπαράσταση της κυματοσυνάρτησης με παράλληλη ελάττωση της τάξης της προσέγγισης των παραγώγων ώστε να επιτευχθεί μείωση του υπολογιστικού κόστους. Υπάρχει η δυνατότητα διερεύνησης του ρυθμού σύγκλισης σε σχέση τόσο με τον αριθμό των πλεγματικών σημείων όσο και με την τάξη προσέγγισης. Ένα μειονέκτημα είναι ότι οι μέθοδοι FD απαιτούν μικρά χρονικά βήματα κάτι που προκαλεί ζήτημα αύξησης του υπολογιστικού κόστους σε προβλήματα που η επίλυση τους επιβάλλει μεγάλο χρόνο διάδοσης του κυματοπακέτου, όπως για παράδειγμα το πρόβλημα των ιδιοτιμών ενός φραγμένου δυναμικού. Όμως τέτοια θέματα ξεπερνιούνται με τη χρήση τεχνικών βελτίωσης της ακρίβειας. Στο παράδειγμα του υπολογισμού των ιδιοτιμών μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τεχνικές διαγωνοποίησης φίλτρου (filter diagonalization) στις οποίες όμως θα αναφερθούμε αργότερα.

1.3 Διάδοση στο χρόνο

Μετά τον ορισμό της κυματοσυνάρτησης στο πλέγμα το επόμενο βήμα είναι η χρονική της διάδοση. Πρέπει να αναφερθεί ότι η μέθοδος που έγινε η διακριτικοποίηση του χώρου επιδρά άμεσα τη διάδοση διότι επηρεάζει παραμέτρους όπως π.χ. το διακριτό φάσμα της κινητικής ενέργειας. Παρακάτω παρουσιάζονται τρεις ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι και τις οποίες υποστηρίζει ο υπολογιστικός

κώδικας που χρησιμοποιείται στη παρούσα εργασία. Βέβαια υπάρχουν και άλλες μέθοδοι με αρκετά καλά αποτελέσματα όπως ο αλγόριθμος Lanczos.

1.3.1 2^{ης} τάξης παραγωγήση (2nd order differencing - SOD)

Σε αυτήν τη μέθοδο συσχετίζουμε τη κυματοσυνάρτηση στο $n+1$ βήμα με αυτή στο βήμα n μέσω του τελεστή χρονικής εξέλιξης. Το ίδιο κάνουμε για τη κυματοσυνάρτηση στο βήμα $n-1$ σε σχέση με το n μέσω του συζυγούς τελεστή

$$\Psi^{n+1} = \hat{U} \Psi^n \quad \Psi^{n-1} = \hat{U}^+ \Psi^n \quad (1.3.1),$$

από τις σχέσεις αυτές προκύπτει ότι

$$\Psi^{n+1} - \Psi^{n-1} = (\hat{U} - \hat{U}^+) \Psi^n \quad (1.3.2).$$

Εάν αναλυθεί ο τελεστής \hat{U} καθώς και ο \hat{U}^+ σε αναπτύγματα Taylor και κρατηθούν μέχρι και οι δεύτερης τάξης όροι παίρνουμε

$$\Psi^{n+1} = \Psi^{n-1} - \left(\frac{2i\Delta t}{\hbar} \right) \Psi^n + O(\Delta t^3) \quad (1.3.3).$$

Μια σημαντική επισήμανση που πρέπει να γίνει εδώ είναι ότι ειδικά όσον αφορά τον υπολογισμό της κυματοσυνάρτησης του πρώτου βήματος (Ψ^1) στο ανάπτυγμα Taylor του τελεστή \hat{U} απαιτείται να λάβουμε υπ' όψιν μας και τον όρο τρίτης τάξης. Η μέθοδος αυτή έχει το μειονέκτημα ότι απαιτεί τα χρονικά βήματα να είναι μικρά. Σε αντίθετη περίπτωση η συνεισφορά των υψηλότερης τάξης όρων των αναπτυγμάτων γίνεται μεγαλύτερη και η σταθερότητα της SOD μεθόδου χάνεται μετά από μερικά βήματα.

1.3.2 Διαχωρισμός του τελεστή (Split operator - SO)

Σε τούτη τη μέθοδο ο τελεστής χρονικής εξέλιξης προσεγγίζεται με συμμετρικό διαχωρισμό του όρου της κινητικής ενέργειας ως εξής:

$$\exp\left(\frac{-i\Delta t \hat{H}}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-i\Delta t \hat{T}}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta t \hat{V}}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta t \hat{T}}{2\hbar}\right) + O(\Delta t^3) \quad (1.3.4).$$

Το σφάλμα τρίτης τάξης στο Δt που παρουσιάζεται, οφείλεται στο γεγονός ότι οι τελεστές της κινητικής και δυναμικής ενέργειας δεν αντιμετατίθενται. Η χρονική εξέλιξη ξεκινά με μετασχηματισμό Fourier της κυματοσυνάρτησης στο χώρο των ορμών με πολλαπλασιασμό της με τον τελεστή διάδοσης του ελεύθερου σωματιδίου $\exp(-i\hat{p}^2\Delta t/4m\hbar)$. Κατόπιν μετασχηματίζουμε πίσω στο χώρο των θέσεων με πολλαπλασιασμό με τον $\exp(-i\hat{V}\Delta t/\hbar)$. Η συνάρτηση που προκύπτει υπόκειται ξανά στον ίδιο μετασχηματισμό στο χώρο των ορμών με πολλαπλασιασμό πάλι με τον τελεστή χρονικής εξέλιξης του ελεύθερου σωματιδίου. Τέλος τη μετασχηματίζουμε ξανά στον χώρο των θέσεων με Fourier και έτσι ολοκληρώνεται ένα χρονικό βήμα.

Η μέθοδος SO μπορεί να επεκταθεί σε ακρίβεια τρίτης τάξης στο Δt . Η σχέση (1.3.4) μπορεί να γραφεί

$$\exp(\lambda(\hat{T} + \hat{V})) = \exp\left(\frac{\lambda\hat{T}}{2}\right)\exp(\lambda\hat{V})\exp\left(\frac{\lambda\hat{T}}{2}\right) + S'(\lambda^3) + O(\lambda^4) \quad (1.3.5),$$

όπου $\lambda = -i\Delta t\hat{H}/\hbar$. Το σφάλμα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S'(\lambda^3) = \frac{1}{24}[\hat{T} + 2\hat{V}, [\hat{T}, \hat{V}]](\lambda)^3 \quad (1.3.6)$$

Ο 2^{ης} τάξης διαχωρισμός του τελεστή μπορεί να γίνει με πιο συμμετρικό τρόπο

$$\exp(\lambda(\hat{T} + \hat{V})) = \exp\left(\frac{\lambda\hat{T}}{2}\right)\exp\left(\frac{\lambda\hat{V}}{2}\right)\exp\left(\frac{\lambda\hat{V}}{2}\right)\exp\left(\frac{\lambda\hat{T}}{2}\right) + S'(\lambda^3) + O(\lambda^4) \quad (1.3.7).$$

Για λόγους απλότητας μπορούμε να γράψουμε την παραπάνω σχέση ως:

$$S_{ex}(\hat{T}, \hat{V}, \lambda) = S_1(\hat{T}, \hat{V}, \lambda/2)S_1(\hat{V}, \hat{T}, \lambda/2) + S'(\lambda^3) + O(\lambda^4) \quad (1.3.8),$$

όπου $S_1(\hat{T}, \hat{V}, \lambda/2) = \exp(\lambda\hat{T}/2)\exp(\lambda\hat{V}/2)$. Ορίζουμε τον 2^{ης} τάξης split-operator ως

$S_2(\hat{T}, \hat{V}, \lambda) = \exp(\lambda\hat{T}/2)\exp(\lambda\hat{V})\exp(\lambda\hat{T}/2)$ και σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις

προκύπτει

$$S_2(\hat{T}, \hat{V}, \lambda) = S_1(\hat{T}, \hat{V}, \lambda/2)S_1(\hat{V}, \hat{T}, \lambda/2) \quad (1.3.9).$$

Γίνεται αντιληπτό ότι ο $2^{\text{ης}}$ τάξης split-operator περιγράφεται με όρους $1^{\text{ης}}$ τάξης. Κατά αντιστοιχία λοιπόν μπορούμε να περιγράψουμε τον τελεστή $3^{\text{ης}}$ τάξης με όρους $2^{\text{ης}}$ τάξης

$$S_3(\widehat{T}, \widehat{V}, \lambda) = S_1(\widehat{T}, \widehat{V}, \lambda/4) S_1(\widehat{V}, \widehat{T}, \lambda/4) \quad (1.3.10).$$

$$S_3(\widehat{T}, \widehat{V}, \lambda) = S_2(\widehat{T}, \widehat{V}, \gamma\lambda) S_2(\widehat{T}, \widehat{V}, (1-2)\gamma\lambda) S_2(\widehat{T}, \widehat{V}, \gamma\lambda) \quad (1.3.11).$$

Έχει αποδειχθεί⁽⁷⁾ ότι η σχέση (1.3.10) μπορεί να αναπτυχθεί περαιτέρω ώστε τελικά να πάρουμε μια πιο γενικευμένη σχέση για τον S_3

Κάνοντας τις ανάλογες αντικαταστάσεις παίρνουμε

$$S_{ex}(\widehat{T}, \widehat{V}, \lambda) = S_3(\widehat{T}, \widehat{V}, \lambda) + S'(2\gamma^3 + (1-2\gamma)^3) + O(\lambda^4) \quad (1.3.12).$$

Έχουμε πλέον στη διάθεση μας έναν split-operator με ακρίβεια $3^{\text{ης}}$ τάξης αρκεί απλά η ποσότητα γ να ικανοποιεί τη συνθήκη

$$2\gamma^3 + (1-2\gamma)^3 = 0 \Leftrightarrow \gamma = (2 - 2^{1/3})^{-1} \quad (1.3.13).$$

Πλέον το σφάλμα είναι τέταρτης τάξης κάτι που επιτρέπει την επιλογή μεγαλύτερων χρονικών βημάτων. Γενικά επιτεύχθηκε μεγαλύτερη ικανότητα και ακρίβεια σε σχέση με τη $2^{\text{ης}}$ τάξης SO μέθοδο (η οποία είναι παρόμοιας ακρίβειας με την SOD). Επιπλέον η φάση της κυματοσυνάρτησης καθορίζεται με ακρίβεια.

1.3.3 Ανάπτυγμα σε πολυώνυμα Chebyshev

Οι προηγούμενες μέθοδοι απαιτούν περιορισμούς όσον αφορά τη διάρκεια των χρονικών βημάτων. Αντίθετα η παρούσα παρέχει τη δυνατότητα ελεύθερης επιλογής των βημάτων. Μάλιστα είναι δυνατή η πραγματοποίηση ολόκληρης της

διάδοσης σε ένα και μόνο βήμα, αν φυσικά οι πληροφορίες των ενδιάμεσων καταστάσεων που χάνονται δεν είναι σημαντικές.

Έχει αποδειχτεί⁽⁷⁾ ότι η μέθοδος Chebyshev είναι πιο αποδοτική σε σύγκριση με την SOD περίπου κατά ένα παράγοντα 6. Αυτό σημαίνει ότι ένα σχήμα το οποίο συνδυάζει μέθοδο υψηλής τάξης FD για την εκτίμηση της δράσης της χαμιλτονιανής στην κυματοσυνάρτηση, και Chebyshev ανάπτυξης του τελεστή χρονικής εξέλιξης ικανό να δώσει αποτελέσματα με πολύ καλή ακρίβεια. Ένα τέτοιο σχήμα χρησιμοποιούμε και στην παρούσα εργασία. Όμως πρέπει να αναφερθεί ότι αυτή η μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοσθεί σε συστήματα των οποίων η χαμιλτονιανή έχει χρονική εξάρτηση.

Πιο συγκεκριμένα η ανάπτυξη του τελεστή χρονικής εξέλιξης θα γίνει σε μιγαδικά πολυώνυμα Chebyshev φ_n . Η σχέση τους με τα πραγματικά (T_n) είναι

$$\varphi_n(\omega) = T_n(-i\omega) \text{ με } \omega \in [-1,1] \quad (1.3.14).$$

Τα πολυώνυμα Chebyshev κατανέμονται στο κλειστό διάστημα $[-1,1]$ (και αντίστοιχα τα μιγαδικά στο $[-i,i]$). Έτσι για να είναι δυνατή η ανάπτυξη πρέπει να κανονικοποιήσουμε τη χαμιλτονιανή εκ νέου μετατοπίζοντας τις ιδιοτιμές της σε αυτό το διάστημα:

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - \bar{E}}{\Delta E} \quad (1.3.15),$$

όπου
$$\Delta E = \frac{1}{2}(E_{max} - E_{min}), \quad \bar{E} = \frac{1}{2}(E_{max} + E_{min}) \quad (1.3.16),$$

και
$$E_{min} = V_{min}, \quad E_{max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(\Delta x)^2} + V_{max} \quad (1.3.17).$$

Έχοντας πραγματοποιήσει την κανονικοποίηση ο τελεστής χρονικής εξέλιξης μπορεί

$$\exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-i\bar{E}t}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta Et\hat{H}_{norm}}{\hbar}\right) \quad (1.3.18).$$

πλέον να γραφεί:

Τώρα τον αναπτύσσουμε στη μιγαδική σειρά Chebyshev:

$$\exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-i\bar{E}t}{\hbar}\right) \sum_{n=0}^{\infty} C_n J_n\left(\frac{\Delta Et}{\hbar}\right) T_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (1.3.19),$$

όπου $C_n = 1$ για $n = 0$ και $C_n = 2$ για $n \geq 1$. Σύμφωνα με τον ορισμό (1.3.14) η ποσότητα $T_n(-i\hat{H}_{norm})$ είναι τα μιγαδικά πολυώνυμα Chebyshev των οποίων ο αναδρομικός τύπος δίδεται από τη σχέση με $\Phi_n = T_n(-i\hat{H}_{norm})\Psi(0)$ ενώ πρέπει να ικανοποιούνται και οι συνθήκες $\Phi_1 = \Psi(0)$ και $\Phi_2 = -i\hat{H}_{norm}\Psi(0)$. Τέλος οι J_n είναι οι γνωστές συναρτήσεις Bessel τάξης n . Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου συντελεί το γεγονός ότι οι $J_n(a)$, με $a = \Delta Et / \hbar$, τείνουν εκθετικά στο μηδέν για τους όρους με $n > a$. Αυτό μάλιστα είναι πιο έντονο όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του a , οπότε και απαιτείται να

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (1.3.20),$$

συμπεριλάβουμε λιγότερους όρους πάνω από το όριο $n = a$.

2. Το πρόβλημα των ιδιοτιμών/ιδιοκαταστάσεων

Το πρόβλημα της εύρεσης των ιδιοτιμών της ενέργειας και της εξαγωγής των αντίστοιχων ιδιοσυναρτήσεων, προκύπτει σε συστήματα των οποίων τα δυναμικά είναι φραγμένα, όπως για παράδειγμα συστήματα που περιγράφουν την πυρηνική κίνηση μορίων που υπακούουν στην προσέγγιση Born-Oppenheimer.

Το μεγάλο στοίχημα που καλούμαστε να κερδίσουμε όταν πραγματοποιούμε τέτοιους υπολογισμούς είναι η επίτευξη της μεγίστης δυνατής ακριβείας. Η σημασία της μεγάλης ακρίβειας γίνεται ιδιαίτερα αισθητή στη μελέτη συστημάτων των οποίων οι ιδιοενέργειες βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα συστήματα άνω της μιας διάστασης. Σε τέτοιες περιπτώσεις απαιτείται εξίσου η μεγάλη ακρίβεια και στην εξαγωγή των ιδιοσυναρτήσεων, διότι αυτές είναι που θα καταστήσουν δυνατό το χαρακτηρισμό των ιδιοτιμών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ένας καλός τρόπος να πραγματοποιήσουμε υπολογισμούς με υψηλή ακρίβεια είναι να χρησιμοποιήσουμε τεχνικές φίλτρου διαγωνοποίησης. Παρακάτω περιγράφουμε δυο τέτοιες τεχνικές τις οποίες υποστηρίζει ο κώδικας μας και ασφαλώς χρησιμοποιούμε σε υπολογισμούς αυτής της εργασίας. Αναφερόμαστε συγκεκριμένα στην τεχνική φίλτρου χρόνου (time filtering)

και την τεχνική φιλτραρίσματος με χρήση του Chebyshev αναπτύγματος της συνάρτησης Green. Πρόκειται για τεχνικές που μπορούν να εφαρμοσθούν σχετικά εύκολα στον υπολογιστή και επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολυδιάστατα δυναμικά. Άλλωστε, ένας από τους σκοπούς μας είναι η σύγκριση των δυο τεχνικών όσον αφορά την ακρίβεια που μπορεί να επιτύχει η κάθε μία, σε σχέση και με την επιβάρυνση στο υπολογιστικό κόστος που αυτό συνεπάγεται.

2.1 Φίλτρο διαγωνοποίησης (Filter diagonalization)

Όπως είπαμε οι τεχνικές φίλτρου διαγωνοποίησης χρησιμεύουν στην επίλυση του προβλήματος των ιδιοτιμών $H |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$, σε ένα προκαθορισμένο ενεργειακό εύρος $[E_{\min}, E_{\max}]$, το οποίο αντιπροσωπεύει ένα τμήμα του φάσματος του συστήματος. Σημαντικό ρόλο παίζει η συνάρτηση συσχετισμού (correlation function) της οποίας μικρό χρονικά τμήμα παρέχει την απαραίτητη πληροφορία. Ορίζεται ως:

$$C(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | e^{-iHt} | \Psi(0) \rangle \quad (2.1.1).$$

Η $\Psi(0)$ είναι η αρχική κυματοσυνάρτηση και μπορεί να επιλεγεί τυχαία (π.χ. στην περίπτωση μας μια γκαουσιανή ή ένα άθροισμα γκαουσιανών) και μπορεί να γραφεί σε όρους των ιδιοκαταστάσεων της χαμιλτονιανής $\Psi(0) = \sum_n a_n |\Psi_n\rangle$. Αντίστοιχα

και η χαμιλτονιανή μπορεί να γραφεί σαν $H = \sum_n |\Psi_n\rangle E_n \langle \Psi_n|$.

Καθώς διαδίδουμε το αρχικό κυματοπακέτο σε κάθε χρονική στιγμή t παίρνει τιμές $\Psi(t)$. Σε αυτές εφαρμόζουμε έναν μετασχηματισμό Fourier μικρού χρόνου («φίλτρο») σε ενέργειες E_l

$$\Psi(E_l) = \int e^{-\frac{1}{2}(t/T)^2} e^{iE_l t} |\Psi(t)\rangle dt \quad (2.1.2).$$

Όπως φαίνεται για την κατασκευή του φίλτρου χρησιμοποιείται και ένας γκαουσιανός παράγοντας απόσβεσης. Η $\Psi(t)$ προκύπτει, όπως φαίνεται και στη (2.1), από τη δράση του τελεστή χρονικής εξέλιξης στην $\Psi(0)$. Έτσι το φίλτρο μπορεί να γραφεί:

$$\Psi(E_l) = \sum_n a_n \left(\int e^{-\frac{1}{2}(t/T)^2} e^{i(E_l - E_n)t} \Psi_n dt \right) \quad (2.1.3) \Leftrightarrow$$

$$\Psi(E_l) = T \sqrt{2\pi} \sum_n a_n e^{-(E_l - E_n)T^2/2} \Psi_n \quad (2.1.4).$$

Εάν ο χρόνος απόσβεσης T είναι σχετικά μικρός ο φασικός όρος της (2.1.3) μεταβάλλεται γοργά για ιδιοτιμές που δεν βρίσκονται κοντά στην E_l συνεπώς οι $\Psi(E_l)$ αποτελούνται από μερικές μόνο ιδιοκαταστάσεις που κυμαίνονται γύρω από μια περιοχή $[E_l, E_L]$:

$$\Psi(E_l) = \sum_n d_{ln} \Psi_n \quad (2.1.5).$$

Έτσι οι συντελεστές d_{ln} οι οποίοι δίδονται από τη (2.1.4), είναι μη αμελητέοι για λίγες μόνο ιδιοσυναρτήσεις. Αν τώρα το ενεργειακό διάστημα L επιλεγεί αρκετά μεγάλο η (2.1.5) μπορεί να αντιστραφεί και να πάρουμε

$$\Psi_n = \sum_l B_{nl} \Psi(E_l) \quad (2.1.6).$$

Οι συντελεστές B_{nl} θα υπολογιστούν κάνοντας επικάλυψη την εξίσωση ιδιοτιμών με τις συναρτήσεις $\Psi(E_l)$ κάτι που οδηγεί στη γενικευμένη εξίσωση ιδιοτιμών

$$HB = SB\ell \quad (2.1.7).$$

Ο S είναι ο πίνακας αλληλοεπικάλυψης. Τόσο αυτός όσο και ο χαμιλτονιανός είναι πίνακες διάστασης $L \times L$ τα στοιχεία των οποίων είναι

$$H_{lk} = \langle \Psi(E_l) | H | \Psi(E_k) \rangle \quad (2.1.8) \text{ και } S_{lk} = \langle \Psi(E_l) | \Psi(E_k) \rangle \quad (2.1.9).$$

Κάνοντας μια σειρά πράξεων⁽⁸⁾ καταλήγουμε για τους δυο πίνακες στις εκφράσεις:

$$H_{lk} = \frac{\sqrt{\pi}T}{2} \exp(-T^2(E_l - E_k)^2 / 4) \int C(t) \left(E_l + E_k + i \frac{t}{T^2} \right) \times \exp[i(E_l + E_k)t] \exp\left(-\frac{t}{2T}\right)^2 dt$$

και

$$S_{lk} = 2\pi T^2 \exp(- (E_l - E_k)^2 T^2 / 4) \langle \Psi_0 | \exp\left[-\left(H - \frac{E_l + E_k}{2}\right)^2 T^2\right] | \Psi_0 \rangle .$$

2.2 Φίλτρο χρόνου - Time filtering

Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και σαν φασματική μέθοδος διότι βασίζεται⁽⁹⁾ στις φασματικές ιδιότητες των λύσεων του χρονοεξαρτημένου προβλήματος. Τη βασική πληροφορία και εδώ την παρέχει η συνάρτηση συσχετισμού των χρονικών στιγμιότυπων της κυματοσυνάρτησης με την αρχική κατάσταση του συστήματος. Δεν είναι απαραίτητο να γίνει ad hoc επιλογή κάποιας βάσης συναρτήσεων, ούτε και η μορφή της αναλυτικής σχέσης που περιγράφει το δυναμικό δύναται να επηρεάσει τη λειτουργικότητα ή την αποτελεσματικότητα της μεθόδου⁽¹⁰⁾. Συνεπώς μπορεί κατά αρχήν να επιλυθεί κάθε γραμμικό πρόβλημα ιδιοτιμών και ανεξαρτήτως του αριθμού των διαστάσεων.

Ένα ελκυστικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι επιτρέπει τη γραφική αναπαράσταση του φάσματος των ιδιοτιμών. Έτσι τα ενεργειακά επίπεδα μπορούν να αναγνωρισθούν οπτικά όπως ακριβώς και από ένα φάσμα που προκύπτει από ένα πραγματικό πείραμα.

Παρακάτω παρουσιάζουμε τον αλγόριθμο σε προβλήματα δύο διαστάσεων· η δράση του είναι παρόμοια είτε σε μία είτε σε περισσότερες διαστάσεις. Η λύση του δισδιάστατου προβλήματος $\Psi(x, y, t)$ αναλύεται στις ιδιοσυναρτήσεις

$$\Psi(x, y, t) = \sum_{n,j} A_{n,j} \Psi_{n,j}(x, y) \exp(-iE_{n,j}t) \quad (2.2.1).$$

Ο δείκτης j χρησιμεύει στη διάκριση εκφυλισμένων ιδιοκαταστάσεων. Αν αντικαταστήσουμε τη (2.2.1) στη συνάρτηση συσχετισμού (σχέση 2.1.1) έχουμε

$$C(t) = \sum_{n,j} |A_{n,j}|^2 \exp(-iE_n t) \quad (2.2.2).$$

Μετασχηματίζουμε κατά Fourier την παραπάνω σχέση στον χώρο των ενεργειών και παίρνουμε:

$$C(E) = \sum_{n,j} |A_{n,j}|^2 \delta(E - E_n) \quad (2.2.3).$$

Η παρουσία της συνάρτησης δ σημαίνει ακριβώς ότι στο φάσμα θα παρατηρούμε κορυφογραμμές για κάθε ενέργεια συντονισμού $E = E_n$. Η έκφραση (2.2.3) υπονοεί ότι η συνάρτηση συσχετισμού διαθέτει άπειρο χρονικό εύρος καταγραφής. Στην πραγματικότητα, λόγω του υπολογισμού, το διαθέσιμο εύρος είναι πεπερασμένο. Για να ληφθεί αυτό υπ' όψιν, πριν τον μετασχηματισμό Fourier το δεξιό μέρος της (2.2.2) πρέπει να πολλαπλασιαστεί με κάποια συνάρτηση χρονικού παράθυρου. Μια τέτοια είναι η κανονικοποιημένη συνάρτηση παραθύρου Hanning

$$w(t) = \begin{cases} 1 - 2 \cos(2\pi t / T) & \text{εάν } 0 \leq t \leq T \\ 0 & \text{εάν } t > T \end{cases} \quad (2.2.4).$$

Τα βάρη των καταστάσεων ορίζονται σαν $B_n = \sum_{n,j} |A_{n,j}|^2$ (2.2.5).

Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι

$$C(E) = \sum_n B_n L(E - E_n) \quad (2.2.6),$$

όπου η συνάρτηση κορυφογραμμών είναι

$$L(E - E_n) = \frac{1}{T} \int_0^T \exp[i(E - E_n)t] w(t) dt \\ = \frac{\exp[i(E - E_n)T] - 1}{i(E - E_n)T} - \frac{1}{2} \left[\frac{\exp[i(E - E_n)T + 2\pi] - 1}{i(E - E_n)T + 2\pi} + \frac{\exp[i(E - E_n)T - 2\pi] - 1}{i(E - E_n)T - 2\pi} \right] \quad (2.2.7).$$

Αν δεν υπήρχε η συνάρτηση παραθύρου τότε ο κάθε συντονισμός θα έμοιαζε με την ημιτονοειδή $\sin[(E - E_n)T/2]/(E - E_n)$ της οποίας οι πλευρικοί λοβοί μπορούν να προκαλέσουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συντονισμών. Αντίθετα, η παρουσία της ελαττώνει τα πλάτη των λοβών εκμηδενίζοντας την πιθανότητα αλληλεπιδράσεων.

Για να βρούμε τις ιδιοσυναρτήσεις πολλαπλασιάζουμε και τα δύο μέλη της (2.2.1) με $T^{-1}w(t)\exp(iEt)$ τα ολοκληρώνουμε από 0 ως T και παίρνουμε

$$\Psi(x, y, E) = \sum_{n,j} A_{n,j} \Psi_{n,j}(x, y) L(E - E_n) \quad (2.2.8).$$

Η $\Psi(x, y, E)$ παρουσιάζει μέγιστα όπου $E = E_n$. Έστω η E_m είναι μέλος του συνόλου $E_m, \Psi(x, y, E_m)$. Μπορούμε να γράψουμε τότε

$$\Psi(x, y, E_m) = \sum_j A_{m,j} \Psi_{m,j}(x, y) L(0) \sum_{n,j}^{n \neq m} A_{n,j} \Psi_{n,j}(x, y) L(E_m - E_n) \quad (2.2.9).$$

Εφόσον οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ συντονισμών είναι αμελητέες το δεύτερο άθροισμα της (2.2.9) μπορεί να αγνοηθεί, οπότε ισχύει

$$\Psi(x, y, E_n) = \sum_j A_{n,j} \Psi_{n,j}(x, y) L(0) \quad (2.2.10).$$

Άρα η εξαγωγή των ιδιοσυναρτήσεων απλοποιείται σε μία αριθμητική ολοκλήρωση

$$\Psi_n(x, y) = \sigma\tau\alpha\theta. \times \int_0^T \Psi(x, y, t) w(t) \exp(iE_n t) dt = \sigma\tau\alpha\theta. \times \Psi(x, y, E_n) \quad (2.2.11),$$

και είναι απαραίτητη η εκ των προτέρων γνώση (ή ο υπολογισμός) των ιδιοτιμών.

2.3 Φίλτρο με γρήση του Chebyshev αναπτύγματος της συνάρτησης Green

Πρόκειται για μια επαναληπτική μέθοδο σχεδιασμένη να αποκτά τη φασματική πληροφορία σε ένα μικρό ενεργειακό παράθυρο $[E_{\min}, E_{\max}]$ σύμφωνα με

όσα αναφέρθησαν στην παράγραφο **2.1**. Αυτό επιτυγχάνεται διαγωνοποιώντας τον χαμιλτονιανό πίνακα σε ένα μικρό σύνολο συναρτήσεων βάσεως (τις οποίες ονομάζουμε και βασικές συναρτήσεις παραθύρου) $\Psi(E_l)$. Για να παράγουμε αυτό το σύνολο δρούμε στο αρχικό (τυχαία επιλεγμένο) κυματοπακέτο έναν κατάλληλο τελεστή φίλτρου $f(E_l - \hat{H})$ (βλ. και σχέση 2.1.2)

$$\Psi(E_l) = f(E_l - \hat{H})\Psi(0) \quad (2.3.1).$$

Κατά αντιστοιχία με την παραγραφο **2.2** ο τελεστής φίλτρου είναι της μορφής

$$f(E_l - \hat{H}) \propto \delta(E_l - \hat{H}) \propto \text{Im} \hat{G}^+(E_l) \quad (2.3.2).$$

Να υπενθυμίσουμε ότι η συνάρτηση Green, αν \hat{L} ένας γραμμικός τελεστής, ορίζεται:

$$\hat{L}\hat{G}(E) = \delta(E) \quad (2.3.3).$$

Έτσι οδηγούμαστε στην επίλυση της γενικευμένης εξίσωσης ιδιοτιμών (2.1.7) και οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις δίδονται από τη (2.1.6).

Οι βασικές συναρτήσεις παραθύρου μπορούν να παραχθούν ταυτόχρονα⁽¹¹⁾ για όλες τις ενέργειες E_l εάν ο τελεστής φίλτρου αναπτυχθεί, εν συνόλω στην ενέργεια, σε πολωνυμική σειρά. Πολύ καλά αποτελέσματα παράγονται⁽¹²⁾ αν η συνάρτηση Green αναπτυχθεί σε μια αναδρομική σειρά Chebyshev πεπερασμένου αριθμού όρων M . Τότε η σχέση που περιγράφει τις συναρτήσεις βάσης είναι η⁽¹³⁾

$$\Psi(E_l) = \sum_{n=0}^M (2 - \delta_{n0}) \cos(n\phi_l) \xi_n \quad (2.3.4).$$

Οι φάσεις ϕ_l εξαρτώνται άμεσα από τις ενέργειες E_l :

$$\phi_l = \arccos(E_l) \quad (2.3.5).$$

Τα, ανεξάρτητα της ενέργειας, διανύσματα $\xi_n = T_n(\hat{H})\Psi(0)$ δίδονται από τη γνωστή αναδρομική σχέση Chebyshev

$$\xi_0 = \Psi(0), \quad \xi_1 = \widehat{H}\xi_0, \quad \xi_{n+1} = 2\widehat{H}\xi_n - \xi_{n-1} \quad (2.3.6).$$

Βέβαια, όπως στην παράγραφο 1.3.3 έτσι και εδώ, η χαμιλτονιανή πρέπει να κανονικοποιηθεί ώστε το πεδίο τιμών της να βρίσκεται στο διάστημα $[-1,1]$.

Τα στοιχεία των πινάκων της χαμιλτονιανής και της διασποράς (2.1.8) και (2.1.9) μπορούν τώρα να γραφούν:

$$H_{lk} = \sum_{n=0}^M \sum_{m=0}^M (2 - \delta_{n0})(2 - \delta_{m0}) \cos(n\phi_l) \cos(m\phi_k) \times \langle \xi_n | \widehat{H} | \xi_m \rangle \quad (2.3.7),$$

$$S_{lk} = \sum_{n=0}^M \sum_{m=0}^M (2 - \delta_{n0})(2 - \delta_{m0}) \cos(n\phi_l) \cos(m\phi_k) \times \langle \xi_n | \xi_m \rangle \quad (2.3.8).$$

Η εκτίμηση των διπλών αθροισμάτων μπορεί να γίνει αναλυτικά διότι είναι γνωστή η σχέση των πολυωνύμων Chebyshev $T_n(\widehat{H}) = \cos(n\widehat{\Omega})$, με $\widehat{\Omega} = \arccos(\widehat{H})$, από την οποία προκύπτει ότι $T_{n+m} + T_{n-m} = 2T_n T_m$ και συνεπώς

$$2 \langle \xi_n | \xi_m \rangle = c_{n+m} + c_{n-m} \quad \text{και} \quad 2 \langle \xi_n | \widehat{H} | \xi_m \rangle = u_{n+m} + u_{n-m} \quad (2.3.9),$$

όπου οι συντελεστές Chebyshev είναι $c_n = \langle \xi_n | \Psi(0) \rangle$ και $u_n = \langle \xi_n | \xi_1 \rangle$. Με μια σειρά αρκετών και κάποιων πολύπλοκων πράξεων⁽¹¹⁾ παίρνουμε τελικά για τα διαγώνια στοιχεία των πινάκων τις εξισώσεις

$$H_{ll} = \sum_{n=0}^{2M} \left(1 - \frac{\delta_{n0}}{2}\right) \frac{c_{n+1} + c_{n-1}}{2} \left[(2M - n + 1) \cos(n\phi_l) + \frac{\sin((2M - n + 1)\phi_l)}{\sin(n\phi_l)} \right]$$

και

$$S_{ll} = \sum_{n=0}^{2M} \left(1 - \frac{\delta_{n0}}{2}\right) c_n \left[(2M - n + 1) \cos(n\phi_l) + \frac{\sin((2M - n + 1)\phi_l)}{\sin(n\phi_l)} \right]$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΜΟΝΤΕΛΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκαν κάποια πλεονεκτήματα των μεθόδων πεπερασμένων διαφορών έναντι των ψευδό-φασματικών. Πρέπει να πούμε ότι δεν είναι τα μόνα που προέκυψαν, αλλά αναφέρθηκαν επιλεκτικά διότι είναι πολύ χρήσιμα στην παρούσα εργασία κάτι που θα δείξουμε σε αυτό το κεφάλαιο. Εργαζόμαστε πάνω σε τέσσερα διατομικά μονοδιάστατα μοντέλα δυναμικού. Αρχικά εξετάζουμε ένα φραγμένο συμμετρικό δυναμικό με εξάρτηση $\sim(-1/\cosh^2 x)$ όπου το x δηλώνει την απομάκρυνση από το σημείο ισορροπίας μεταξύ των δυο πυρήνων. Τέτοιου τύπου δυναμικά είναι ρεαλιστικά καθώς συναντώνται σε βιολογικά μόρια. Εξάγουμε αρκετές ιδιοτιμές του με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια και τις συγκρίνουμε με τις θεωρητικές τιμές, οι οποίες προκύπτουν από την αναλυτική επίλυση του προβλήματος. Για να επιτύχουμε τη μέγιστη ακρίβεια χρησιμοποιούμε δύο τεχνικές διαγωνοποίησης, το φίλτρο χρόνου και την τεχνική φιλτραρίσματος με χρήση του αναπτύγματος Chebyshev της συνάρτησης Green. Ελέγχουμε με ποια τεχνική μπορούμε να επιτύχουμε καλύτερη σύγκλιση με το λιγότερο υπολογιστικό κόστος. Κατόπιν εξετάζουμε το ρυθμό σύγκλισης των ιδιοτιμών συναρτήσει του αριθμού των πλεγματικών σημείων, και της τάξης προσέγγισης των παραγώγων, έχοντας υπ' όψιν και πάλι την επιβάρυνση στον χρόνο του υπολογισμού.

Το επόμενο δυναμικό που μελετάμε είναι το γνωστό δυναμικό Morse. Για τις παραμέτρους που καθορίζουν το βάθος αλλά και το πλάτος του, επιλέγονται οι τιμές εκείνες ώστε να προκύπτει το δυναμικό δόνησης του μορίου του ιωδίου (I_2). Αντίστοιχα οι τιμές των δυο μαζών είναι αυτές του ατόμου του ιωδίου. Για λόγους ευκολίας οι ίδιες τιμές εδόθησαν και στις αντίστοιχες παραμέτρους στο προηγούμενο

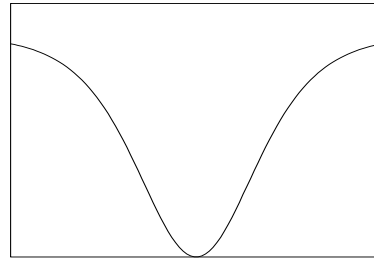
πρόβλημα. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία με πριν. Επίσης εξάγουμε και μερικές ιδιοσυναρτήσεις τις οποίες σχεδιάζουμε σε αντιπαράβολή με τις γραφικές παραστάσεις των ιδιοσυναρτήσεων, όπως αυτές προκύπτουν από την αναλυτική επίλυση.

Στη συνέχεια επιλέγουμε ένα φράγμα δυναμικού με εξάρτηση $\sim 1/\cosh^2 x$. Εδώ το φάσμα των ιδιοενεργειών είναι συνεχές. Εξαναγκάζουμε τη χρονική εξέλιξη να γίνει με μικρά βήματα και έτσι παρακολουθούμε, καταγράφουμε και οπτικοποιούμε την κίνηση της κυματοσυνάρτησης. Λόγω της ύπαρξης του ενεργειακού φράγματος, ένα μέρος της ανακλάται από αυτό ενώ η υπόλοιπη διέρχεται. Με ολοκλήρωση βρίσκουμε τα ποσοστά της αρχικής κυματοσυνάρτησης που διήλθε και ανακλάστηκε, άρα υπολογίζουμε τους συντελεστές διέλευσης και ανάκλασης και βέβαια τους συγκρίνουμε με τις θεωρητικές τιμές. Μπορούμε επίσης να ελέγχουμε το κατά πόσο το κυματοπακέτο έχει και διατηρεί τις κυματικές του ιδιότητες.

Τέλος συνδυάζουμε τις πληροφορίες από τα παραπάνω προβλήματα για να εξετάσουμε ένα συμμετρικό διπλό πηγάδι δυναμικού, και πιο συγκεκριμένα ένα πηγάδι με ενεργειακό φράγμα στο μέσο του. Λόγω της συμμετρίας όλα τα ενεργειακά επίπεδα, είναι εκφυλισμένα. Εάν το κυματοπακέτο υπερβεί το φράγμα και διαδίδεται και στα δυο μέρη του πηγαδιού, τότε έχουμε άρση του εκφυλισμού και πρέπει να δούμε στο φάσμα των ιδιοτιμών διαχωρισμό των κορυφών. Εστιάζουμε την προσοχή μας στην κατάσταση όπου ο διαχωρισμός έχει τη μικρότερη τιμή, την οποία και υπολογίζουμε και βλέπουμε κατά πόσο συμφωνεί με την πρόβλεψη της θεωρίας.

2. ΣΥΜΜΕΤΡΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

$$U_0 \left(1 - \frac{1}{\cosh^2 ax}\right) \quad (2.1)$$



Σχήμα 2.1 Συμμετρικό Δυναμικό

Το φάσμα των ιδιοτιμών της ενέργειας είναι διακριτό όταν αυτή παίρνει θετικές τιμές, περίπτωση η οποία μας ενδιαφέρει. Έτσι η εξίσωση Schroedinger γράφεται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{U_0}{\cosh^2 ax} - U_0 \right) \psi = 0 \quad (2.2)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{U_0}{\cosh^2 ax} \right) \psi = 0 \quad (2.3)$$

ή

Θέτουμε $\xi = \tanh ax$ καθώς επίσης και

Κάνοντας τις παραπάνω αντικαταστάσεις έχουμε:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{(-2mE)}}{\hbar a} \quad (2.4) \quad \frac{2mU_0}{(\hbar a)^2} = s(s+1) \quad (2.5)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1-\xi^2) \frac{d\psi}{d\xi} \right] + \left[s(s+1) - \frac{\varepsilon^2}{1-\xi^2} \right] \psi = 0 \quad (2.6)$$

Παρατηρούμε ότι καταλήξαμε στην εξίσωση των πολυωνύμων Legendre. Μπορούμε

$$u(1-u)\omega'' + (\varepsilon+1)(1-2u)\omega' - (\varepsilon-s)(\varepsilon+s+1)\omega = 0 \quad (2.7)$$

να τη φέρουμε στην υπεργεωμετρική μορφή αν υποθέσουμε την $\psi = (1-\xi^2)^{\varepsilon/2} \omega(\xi)$

και αν κάνουμε προσωρινά την αλλαγή μεταβλητής: $u = (1-\xi)/2$

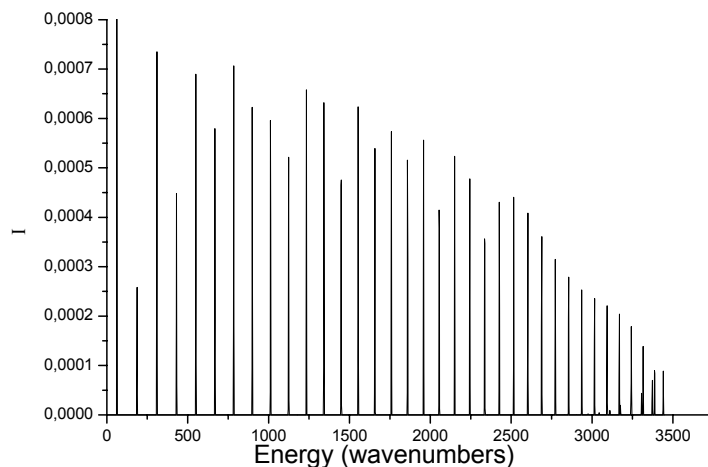
Θέλουμε πεπερασμένη λύση για $x = \infty \leftrightarrow \xi = 1$ συνεπώς η κυματοσυνάρτηση είναι της μορφής

$$\psi = (1 - \xi^2)^{\varepsilon/2} F\left[\varepsilon - s, \varepsilon + s + 1, \varepsilon + 1, \frac{1}{2}(1 - \xi)\right] \quad (2.8)$$

Η ψ πρέπει να είναι πεπερασμένη για $x = -\infty \leftrightarrow \xi = -1$. Για να συμβεί αυτό⁽¹⁴⁾ πρέπει να ισχύει $\varepsilon - s = -n$, όπου ο n είναι θετικός ακέραιος. Τότε η συνάρτηση F έχει μορφή πολυωνύμου βαθμού n . Η παραπάνω σχέση καθορίζει τα ενεργειακά επίπεδα οι τιμές των οποίων - σύμφωνα και με τις (2.4) και (2.5) - είναι:

$$E_n = U_0 - \frac{a^2 \hbar^2}{8m} \left[-(1 + 2n) - \sqrt{1 + \frac{8mU_0}{a^2 \hbar^2}} \right]^2 \quad (2.9)$$

Για τους λόγους που εξηγήσαμε στην εισαγωγή οι παράμετροι που σχετίζονται με το δυναμικό έχουν τις τιμές $U_0 = 0.0224$ a.u. $a = 0.9374$ a.u. και η ανηγμένη μάζα είναι $m = 119406$ a.u. Η απομάκρυνση από την ισορροπία των δύο μαζών παίρνει τιμές από -2 ως 2. Η διάδοση του αρχικού κυματοπακέτου γίνεται σε 8096 χρονικά βήματα και ο συνολικός χρόνος διάδοσης είναι 39.166 ps. Προκειμένου να επιτύχουμε μεγάλη ακρίβεια χρησιμοποιούμε ένα πλέγμα το οποίο αποτελείται από 300 σημεία, οπότε η απόσταση δυο διαδοχικών σημείων είναι $\Delta x = 0.0133$ a.u. Η τάξη προσέγγισης της παραγώγου είναι 13. Με αυτές τις παραμέτρους λοιπόν λαμβάνουμε το παρακάτω φάσμα.



Σχήμα 2.2 Φάσμα του δυναμικού Morse

Λόγω της συμμετρίας του δυναμικού υπάρχει η δυνατότητα, εάν κάτι τέτοιο είναι επιθυμητό, να ληφθεί φάσμα που να περιέχει τις ιδιοτιμές που αντιστοιχούν μόνο σε άρτιο ή μόνο σε περιττό n . Αυτό γίνεται αν η αρχική κατάσταση αποτελείται από κυματοπακέτα τα οποία είναι αντίστοιχα συμμετρικά η αντί-συμμετρικά ως προς το κέντρο του πηγαδιού. Πάντως η ακρίβεια των υπολογισμών δεν μεταβάλλεται.

Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τις τιμές των φασματικών κορυφών, τις τιμές που προκύπτουν από τα φίλτρα διαγωνοποίησης και τις θεωρητικές τιμές των ιδιοενεργειών.

Power Spectra	Exact Values	Time Filtering	Green Funct. Filt.
62.5541	62.606889	62.604666	62.603578
187.014	187.013103	187.009637	187.008835
310.387	309.804184	309.710868	309.715816
431.277	430.980133	430.790133	430.724886
551.84	550.540950	550.394174	550.398334
669.535	668.486635	668.332990	668.292430
785.877	784.817187	784.736583	784.746366
899.513	899.532608	899.354951	899.321977
1012.28	1012.632896	1012.458094	1012.460860
1123.21	1124.118052	1123.946014	1123.893237
1234.9	1233.988076	1233.818708	1233.815838
1343.13	1342.242968	1342.076179	1341.981626
1448.65	1448.882728	1448.718425	1448.993981
1554.17	1553.907355	1553.725446	1553.906076
1656.98	1657.316851	1657.137214	1657.145397
1759.9	1759.111214	1758.913804	1758.921544
1860.01	1859.290445	1859.135202	1859.048775
1958.77	1957.854544	1957.681279	1957.595788
2054.82	2054.803511	2054.612176	2054.609869
2150.87	2150.137346	2149.957844	2149.812441

2245.13	2243.856048	2243.668286	2243.522101
2336.04	2335.959619	2335.749500	2335.563154
2426.95	2426.448057	2426.253483	2426.936977
2516.23	2515.321363	2515.098243	2515.016206
2603.9	2602.579537	2602.347767	2602.143335
2689.26	2688.222579	2687.998207	2687.849995
2771.5	2772.250488	2772.011142	2772.480867
2854.68	2854.663266	2854.424980	2854.266870
2935.84	2935.460911	2935.233592	2935.016571
3014.85	3014.643424	3014.406965	3014.033353

Πίνακας 2.1 Ιδιοτιμές του συμμετρικού δυναμικού (σε κυματάρια)

Το πρώτο στοιχείο που επισημαίνουμε είναι η διαφορά, και η διακύμανση αυτής, των τιμών του φάσματος καθώς και των αποτελεσμάτων των δυο μεθόδων φιλτραρίσματος, από τις ακριβείς τιμές. Όσον αφορά το φάσμα η απόσταση αυτή έχει ελάχιστη τιμή 10^{-3} και μέγιστη περίπου 1.3 κυματάρια. Η μέθοδος φίλτρου χρόνου δίνει τιμές οι οποίες αποκλίνουν από τις θεωρητικές $10^{-3} - 0.23$ κυματάρια. Η απόκλιση αυτή αυξάνεται ελαφρά αλλά σταθερά καθώς μετακινούμαστε προς την περιοχή των υψηλότερων ενεργειών. Είναι φανερό ότι αυτή η μέθοδος βελτιώνει δραστικά την ακρίβεια των υπολογισμών. Το ίδιο ικανοποιητικά δρα και η τεχνική φιλτραρίσματος συναρτήσεως Green. Μόνο στις τελευταίες ιδιοτιμές η απόκλιση γίνεται μεγαλύτερη και φτάνει ως και 0.6 κυματάρια. Επίσης καταγράφηκε ο υπολογιστικός χρόνος που κατανάλωσαν οι δύο τεχνικές και παρατηρήσαμε ότι η time filtering είναι πιο γρήγορη κατά 30.9 % μια και κατανάλωσε χρόνο $5.5 \cdot 10^8$ έναντι $7.2 \cdot 10^8$ (μονάδες χρόνου υπολογιστή) του φίλτρου Green.

2.1 Εξάρτηση από τον αριθμό των σημείων του πλέγματος

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, θέλουμε να δούμε πως επηρεάζει ο αριθμός των πλεγματικών σημείων την ακρίβεια των υπολογισμών μας. Για να το επιτύχουμε αυτό

επαναλαμβάνουμε τους προηγούμενους υπολογισμούς αλλά με πλέγματα τα οποία αποτελούνται από λιγότερα σημεία. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούμε ένα πλέγμα από 200 σημεία που αντιστοιχεί σε $\Delta x = 0.02$ a.u. και ένα πλέγμα από 150 σημεία ή $\Delta x = 0.0267$ a.u. Οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν αμετάβλητες. Θέλουμε να μετρήσουμε πόσο αυξάνεται η απόκλιση των αποτελεσμάτων των δυο μεθόδων filtering μια και αυτές επιτυγχάνουν μεγάλη ακρίβεια. Το φίλτρο χρόνου είναι κατά 30.4% πιο γρήγορο από το φίλτρο συνάρτησης Green. Τ' αποτελέσματα παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

Ακριβής Τιμές	Φίλτρο Χρόνου	Φίλτρο Green
62.606889	62.213759	62.037532
187.013103	186.726041	186.425149
309.804184	309.412308	309.218589
.....
.....
.....	1448.374531	1448.013590
1448.882728	1553.393222	1553.060744
1553.907355	1656.772560	1656.343951
1657.316851
.....
.....
.....	2687.442917	2686.742819
2688.222579	2771.438711	2770.627622
2772.250488
.....
.....	3013.675347	3012.594382
3014.643424		

Πίνακας 2.2 (α) Ιδιοτιμές του συμμετρικού δυναμικού για 200 πλεγματικά σημεία.

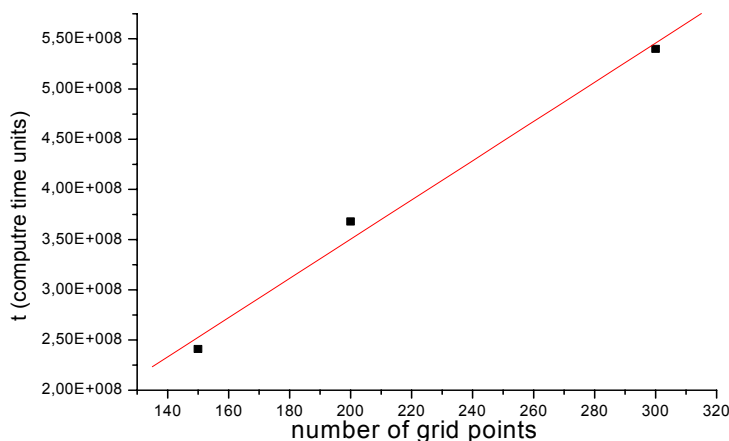
Ακριβής Τιμές	Φίλτρο Χρόνου	Φίλτρο Green
62.606889	62.135091	61.037614
187.013103	186.446215	186.395160
309.804184	309.132236	309.458592
.....
.....
.....
1448.882728	1447.966470	1446.664552
1553.907355	1553.032445	1552.045710
1657.316851	1656.378821	1655.113885
.....

.....
.....
2688.222579	2686.523659	2684.643194
2772.250488	2770.474738	2768.039236
.....
.....
3014.643424	3012.450794	3008.681705

Πίνακας 2.2 (β) Ιδιοτιμές του συμμετρικού δυναμικού για 150 πλεγματικά σημεία.

Παρατηρούμε σημαντική μείωση στην ακρίβεια των υπολογισμών μας, κάτι που γίνεται ιδιαίτερος έντονο όσο εξετάζουμε ιδιοτιμές που αντιστοιχούν σε υψηλότερες ιδιοενέργειες και βέβαια όσο λιγосτεύουν τα σημεία του πλέγματος. Πιο συγκεκριμένα σε αυτό με τα 200 σημεία η μέθοδος φίλτρου χρόνου παρουσιάζει απόκλιση 0.4 - 1 κυματάριθμο, ενώ στο πλέγμα με τα 150 σημεία απόκλιση κυμαίνεται από 0.5 ως 2.2 κυματάριθμους. Η μέθοδος φίλτρου συνάρτησης Green παρουσιάζει ακόμα μεγαλύτερη αστάθεια. Οι αντίστοιχες διακυμάνσεις της απόκλισης είναι 0.2 – 2 και 0.6 – 4 κυματάριθμους.

Ένα άλλο γεγονός που αναμέναμε να συμβεί, είναι η μείωση του υπολογιστικού χρόνου με τη χρήση μικρότερων πλεγμάτων. Θέλουμε να βρούμε πως συσχετίζεται ο καταναλισκόμενος χρόνος με τον αριθμό των σημείων. Σύμφωνα και με το παρακάτω διάγραμμα η σχέση αυτών των δύο είναι γραμμική.



Σχήμα 2.3 Εξάρτηση του υπολογιστικού χρόνου από τον αριθμό των πλεγματικών σημείων

Συνολικά από το πλέγμα 300 σημείων σε αυτό των 150 ο χρόνος μειώθηκε κατά 55.4%.

2.2 Εξάρτηση από την τάξη προσέγγισης της παραγώγου

Εκτός του αριθμού των grid points μας ενδιαφέρει να δούμε την επίδραση στους υπολογισμούς μας η τάξη προσέγγισης της παραγώγου, τόσο στην ακρίβεια όσο και στο υπολογιστικό κόστος. Ο τρόπος για να γίνει αυτή η μελέτη είναι απλός. Διατηρούμε όλες τις παραμέτρους σταθερές και μεταβάλλουμε (μειώνουμε) την τάξη. Συγκεκριμένα κάνουμε υπολογισμούς για τάξη 11, 9, και 7 και για τα δυο φίλτρα. Τα αποτελέσματα που λάβαμε φαίνονται παρακάτω (συμπεριλαμβανομένων και αυτών για τάξη 13).

n = 13	n = 11	n = 9	n = 7
62.604666	62.604666	62.604665	62.604664
187.009637	187.009637	187.009634	187.009619
309.710868	309.710868	309.710865	309.710724
.....
.....
1448.718425	1448.718348	1448.716291	1448.685311
1553.725446	1553.725292	1553.722663	1553.676609
1657.137214	1657.137107	1657.134174	1657.068513
.....

.....
2687.998207	2687.997351	2687.969500	2687.709347
2772.011142	2772.008964	2771.973026	2771.688730
.....
.....
3014.406965	3314.397370	3314.294786	3313.719032

Πίνακας 2.3 (α) Ιδιοτιμές του συμμετρικού δυναμικού για διαφορετικές τάξεις προσέγγισης της παραγώγου υπολογισμένες με φίλτρο χρόνου

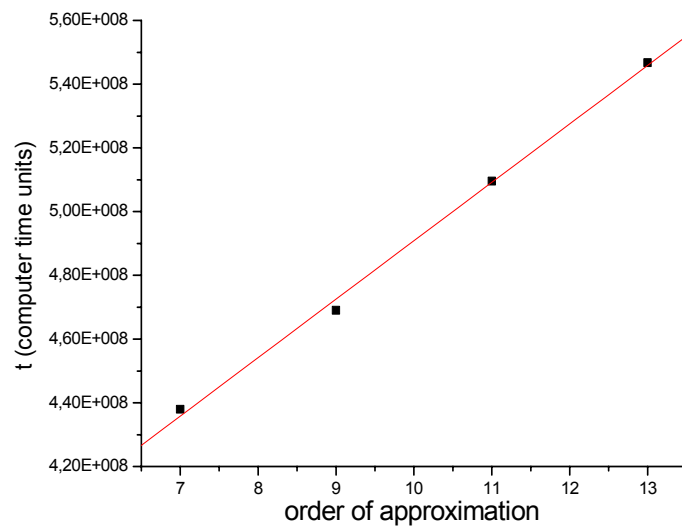
n = 13	n = 11	n = 9	n = 7
62.603578	62.603578	62.603576	62.603576
187.008835	187.008835	187.008832	187.008816
309.715816	309.715816	309.715813	309.715727
.....
.....
1448.993981	1448.993853	1448.990672	1448.970441
1553.906076	1553.905796	1553.901770	1553.859304
1657.145397	1657.145047	1657.141185	1657.086257
.....
.....
2687.849995	2687.847831	2687.808461	2687.781362
2772.480867	2772.477964	2772.545386	2772.920470
.....
.....
3014.033353	3014.014708	3013.902664	3014.724869

Πίνακας 2.3 (β) Ιδιοτιμές του συμμετρικού δυναμικού για διαφορετικές τάξεις προσέγγισης της παραγώγου υπολογισμένες με φίλτρο συν. Green

Από τα αποτελέσματα παρατηρούμε καταρχήν ότι η μείωση της τάξης προσέγγισης της παραγώγου έχει τον ίδιο αντίκτυπο και στις δύο μεθόδους φιλτραρίσματος. Επίσης, σε αντιστοιχία με τη μελέτη που έγινε με τα σημεία των grid, διαφαίνεται η τάση να μειώνεται η ακρίβεια καθώς εξετάζουμε μεγαλύτερες ιδιοτιμές της ενέργειας. Πιο αναλυτικά για τάξη προσέγγισης 11 βλέπουμε ότι τα αποτελέσματα μας έχουν συγκλίνει ικανοποιητικά μια και η διαφορά τους από αυτά της τάξης 13 είναι από μηδενική ως και 10^{-2} κυματάρια και συνεπώς τη θεωρούμε αμελητέα. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τάξη 9 με εξαίρεση την περιοχή των υψηλών ενεργειών, όπου η διαφορά προσεγγίζει τους 0.1 κυματάρια άρα και παύουμε να τη θεωρούμε αμελητέα. Όσον αφορά την

περίπτωση της τάξης 7, παρουσιάζεται μια απόκλιση που γίνεται σημαντική από σχετικά μικρές ιδιοτιμές, και τελικά φτάνει μέχρι και τους 0.7 κυματάριθμους.

Τέλος, όμοια με την περίπτωση της μεταβολής του αριθμού των grid points, μας ενδιαφέρει το πώς επηρεάζεται ο καταναλισκόμενος υπολογιστικός χρόνος από την αλλαγή της τάξης προσέγγισης. Ξανά η σχέση τους προκύπτει να είναι γραμμική

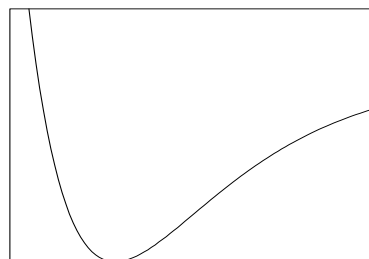


Σχήμα 2.3 Εξάρτηση του υπολογιστικού χρόνου από την τάξη προσέγγισης της παραγώγου

Η ολική μείωση του χρόνου υπολογισμού, δηλαδή από τάξη 13 σε τάξη 7, είναι 19.8%

3. ΔΥΝΑΜΙΚΟ MORSE

$$U(x) = U_0(e^{-2ax} - 2e^{-ax}) + U_0 \quad (3.1)$$



Σχήμα 3.1 Δυναμικό Morse

Η εξίσωση Schroedinger γράφεται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0e^{-2ax} + U_02e^{-ax} - U_0)\psi = 0 \quad (3.2)$$

ή

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(\varepsilon - U_0e^{-2ax} + U_02e^{-ax})\psi = 0 \quad (3.3)$$

Για την επίλυση της, και έχοντας πάντα υπ' όψιν ότι μας ενδιαφέρει το διακριτό μέρος του φάσματος και συνεπώς $0 < E < U_0 \Leftrightarrow -U_0 < \varepsilon < 0$, θέτουμε:

$$\xi = \frac{2\sqrt{2mU_0}}{a\hbar}e^{-ax} \quad (3.4) \quad s = \frac{\sqrt{-2m\varepsilon}}{a\hbar} \quad (3.5) \quad n = \frac{\sqrt{2mU_0}}{a\hbar} - \left(s + \frac{1}{2}\right) \quad (3.6)$$

Η εξίσωση Schroedinger παίρνει τη μορφή:

$$\psi'' + \frac{1}{\xi}\psi' + \left(-1 + \frac{n+s+1/2}{\xi} - \frac{s^2}{\xi^2}\right)\psi = 0 \quad (3.7)$$

Καθώς το $\xi \rightarrow \infty$, η συνάρτηση ψ συμπεριφέρεται ασυμπτωτικά σαν $\exp(\mp\xi/2)$, ενώ όταν $\xi \rightarrow 0$ η ψ είναι ανάλογη του $\xi^{\mp s}$. Η συνάρτηση πρέπει να είναι πεπερασμένη οπότε επιλέγουμε τη λύση με συμπεριφορά $\exp(-\xi/2)$ και ξ^{-s} . Έτσι κάνουμε την αντικατάσταση:

$$\psi = e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^s \omega(\xi) \quad (3.8)$$

Για τη συνάρτηση ω λοιπόν θα ισχύει η εξίσωση:

$$\xi \omega'' + (2s + 1 - \xi) \omega' + n \omega = 0 \quad (3.9)$$

Η παραπάνω εξίσωση έχει ως λύση την συμβάλλουσα υπεργεωμετρική συνάρτηση:

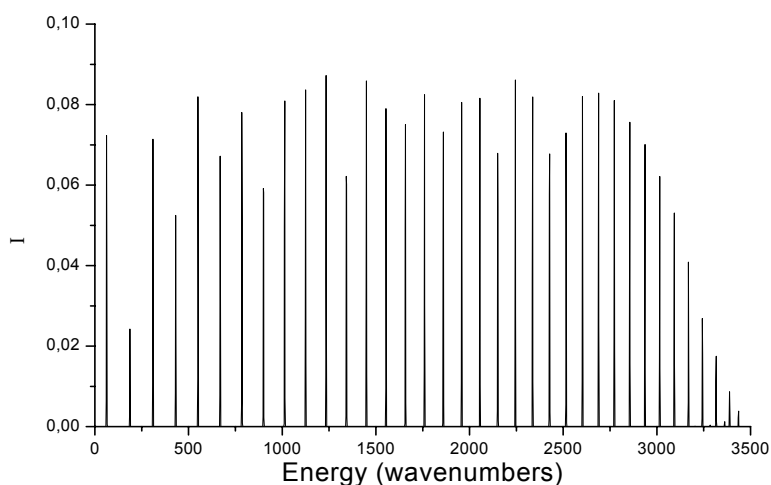
$$\omega = F\left(-n, 2s + 1, \xi\right) \quad (3.10)$$

Μια λύση, η οποία θα ικανοποιεί τις συνθήκες που ετέθησαν, αποκτάται για θετικά ακέραια n , οπότε η F απλοποιείται^(14,15) σε ένα γενικευμένο πολυώνυμο Laguerre.

Από τις σχέσεις (3.5) και (3.6) βρίσκουμε τις τιμές των ενεργειακών επιπέδων:

$$E_n = U_0 - U_0 \left[1 - \frac{a\hbar}{\sqrt{2ma}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (3.11)$$

Όπως και πριν οι παράμετροι έχουν τις τιμές $U_0 = 0.0224$ a.u. $\alpha = 0.9374$ a.u. και η ανηγμένη μάζα είναι $m = 119406$ a.u. Η δια-ατομική απομάκρυνση x από το σημείο ισορροπίας κυμαίνεται μεταξύ -1 και 3 (a.u.). Η χρονική εξέλιξη του κυματοπακέτου έγινε σε 8096 χρονικά βήματα, με συνολικό χρόνο 39.166 ps. Για να επιτευχθεί η μέγιστη ακρίβεια χρησιμοποιούμε 320 πλεγματικά σημεία. Η απόσταση μεταξύ δυο σημείων είναι 0.0125 a.u. Η τάξη προσέγγισης της παραγώγου είναι 13. Παρακάτω βλέπουμε το φάσμα των ιδιοτιμών.



Σχήμα 3.2 Φάσμα του δυναμικού Morse

Οι τιμές των κορυφών του φάσματος παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα μαζί με τις ιδιοτιμές της ενέργειας, όπως αυτές προκύπτουν από τις δυο μεθόδους φίλτρου διαγωνοποίησης και από την αναλυτική επίλυση του προβλήματος.

Φάσμα	Ακριβής Τιμές	Φίλτρο Χρόνου	Φίλτρο Green
62.98	62.807	62.640457	62.640127
187.98	187.211	187.047583	187.045284
311.36	309.999	309.839484	309.833262
431.49	431.173	431.016161	430.939109
551.62	550.731	550.577614	550.793670
669.48	668.674	668.523842	668.568683
784.74	785.002	784.854847	784.859481
900.00	899.715	899.570628	899.581570
1013.64	1012.813	1012.671183	1012.681511
1125.65	1124.295	1124.156515	1124.159277
1235.39	1234.163	1234.026623	1234.030013
1342.53	1342.415	1342.281506	1342.280680
1451.30	1449.052	1448.921165	1448.918555
1555.19	1554.074	1553.945598	1553.947489
1659.09	1657.481	1657.354809	1657.327830
1759.74	1759.273	1759.148794	1759.171675
1861.36	1859.450	1859.327555	1859.290942
1958.77	1958.011	1957.891056	1957.885103
2056.17	2054.958	2054.839401	2054.769679
2150.32	2150.289	2150.172488	2150.166492
2245.13	2244.005	2243.890348	2243.848601
2337.66	2336.106	2335.992983	2335.908173
2428.57	2426.592	2426.480389	2426.507498
2516.23	2515.462	2515.352575	2515.149530
2603.90	2602.718	2602.609567	2602.893776
2689.94	2688.358	2688.251265	2688.084448
2774.35	2772.384	2772.277743	2772.402132
2856.88	2854.794	2854.689044	2854.949177
2938.05	2935.589	2935.485090	2935.766028
3015.97	3014.769	3014.665914	3014.561019
3091.40	3092.334	3092.231530	3091.941407
3168.51	3168.283	3168.181873	3168.596656
3241.56	3242.618	3242.517012	3242.201517
3316.64	3315.337	3315.236924	3315.763558
3387.66	3386.441	3386.341617	3386.945486

Πίνακας 3.1 Ιδιοτιμές του δυναμικού Morse (σε κυματάριθμους)

Η απόκλιση των τιμών του φάσματος από τις θεωρητικές κυμαίνεται μεταξύ του 1 – 1.5 κυματάριθμου. Με τη χρήση της τεχνικής φίλτρου χρόνου η μεγίστη απόκλιση περιορίζεται σε 0.2 κυματάριθμους. Η τεχνική φιλτραρίσματος συνάρτησης Green επιτυγχάνει αντίστοιχη δραστική μείωση της απόκλισης, ιδίως στις πιο χαμηλές ιδιοενέργειες. Καθώς προχωράμε σε υψηλότερες παρατηρούμε ότι η τεχνική παρουσιάζει μεγαλύτερη απόκλιση, μέχρι και μισό κυματάριθμο. Επίσης το φίλτρο χρόνου παρουσιάζει χρονικό υπολογιστικό κόστος μικρότερο κατά 30.7%.

3.1 Εξάρτηση από τον αριθμό των σημείων του grid

Όπως και στο συμμετρικό δυναμικό έτσι και εδώ για να δούμε τη σημασία του αριθμού των grid points, τον μεταβάλλουμε ενώ κρατάμε σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούμε δυο grid, ένα με 240 σημεία ($\Delta x = 0.0167$) και ένα με 160 σημεία ($\Delta x = 0.025$). Τα αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Ακριβής Τιμές	Φίλτρο Χρόνου	Φίλτρο Green
62.807	62.383761	62.277594
187.211	186.846035	186.905160
309.999	309.532318	309.458592
.....
.....
.....
1449.052	1448.674441	1448.668993
1554.074	1553.562015	1554.560739
1657.481	1656.972226	1656.743948
.....
.....
.....
2688.358	2687.823057	2689.642939
2772.384	2771.816641	2773.927726
.....
.....
3242.618	3241.828360	3244.894407

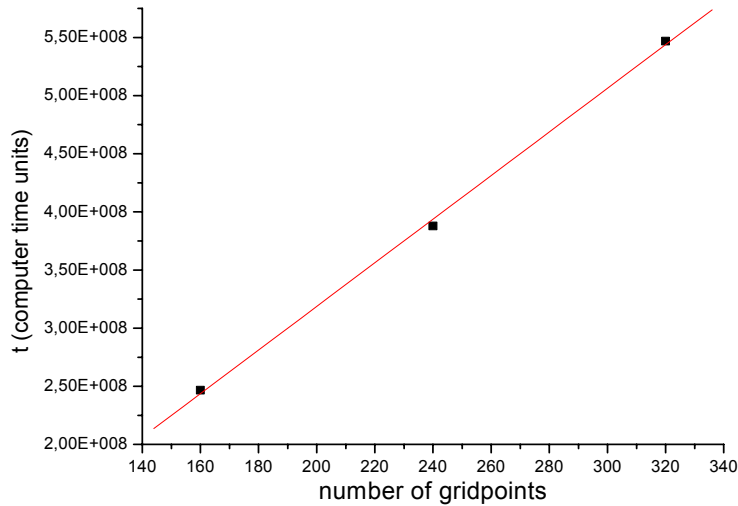
Πίνακας 3.2 (α) Ιδιοτιμές του δυναμικού Morse για 240 πλεγματικά σημεία

Ακριβής Τιμές	Φίλτρο Χρόνου	Φίλτρο Green
62.807	62.371451	62.257579
187.211	187.540886	186.259501
309.999	309.332731	309.459182
.....
.....
.....
1449.052	1448.406401	1448.647572
1554.074	1553.425704	1554.672740
1657.481	1656.828009	1654.142074
.....
.....
.....
2688.358	2687.287347	2689.924652
2772.384	2771.219941	2774.486215
.....
.....
3242.618	3240.620546	3249.965889
.....

Πίνακας 3.2 (β) Ιδιοτιμές του δυναμικού Morse για 160 πλεγματικά σημεία

Όπως ήταν αναμενόμενο η μείωση των σημείων που αποτελούν το πλέγμα επηρεάζει αρνητικά την ακρίβεια των υπολογισμών, γεγονός το οποίο και πάλι γίνεται εντονότερο σε μεγαλύτερες ενέργειες. Πιο συγκεκριμένα στα 240 σημεία το φίλτρο χρόνου αποκλίνει 0.4 – 0.8 κυματάριθμους και στα 160 σημεία 0.5 – 2 κυματάριθμους. Οι αποκλίσεις του φίλτρου συνάρτησης Green είναι 0.5 – 2 και 0.6 – 7 κυματάριθμους αντίστοιχα. Προκύπτει λοιπόν ότι η δεύτερη είναι αρκετά πιο ευαίσθητη μέθοδος στη μεταβολή του αριθμού των σημείων.

Κατά αντιστοιχία με το συμμετρικό δυναμικό θέλουμε να βρούμε την εξάρτηση του υπολογιστικού χρόνου από τον αριθμό των πλεγματικών σημείων. Όπως παρατηρούμε και στο παρακάτω διάγραμμα τα δυο αυτά μεγέθη είναι ανάλογα.



Σχήμα 3.3 Εξάρτηση του υπολογιστικού χρόνου από τον αριθμό των πλεγματικών σημείων

Η συνολική μείωση του υπολογιστικού χρόνου από τα 320 στα 160 πλεγματικά σημεία είναι 55%.

3.2 Εξάρτηση από την τάξη προσέγγισης της παραγώγου

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία που έλαβε χώρα και στη μελέτη του συμμετρικού δυναμικού. Οι υπολογισμοί γίνονται για τάξεις προσέγγισης 11, 9 και 7 και για τις δυο μεθόδους filtering, κρατώντας πάντα τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών, σε αντιπαράσταση με τα αρχικά αποτελέσματα (τάξη προσέγγισης 13).

n = 13	n = 11	n = 9	n = 7
62.640457	62.640457	62.640451	62.640453
187.047583	187.047583	187.047582	187.047552
309.839484	309.839484	309.839481	309.839353
.....
.....
1448.921165	1448.921021	1448.919033	1448.886578
1553.945598	1553.945386	1553.942651	1553.900748
1657.354809	1657.354508	1657.350843	1657.297898
.....
.....
2688.251265	2688.247213	2688.216651	2687.932924
2772.277743	2772.272997	2772.238290	2771.924936
.....

.....
3315.236924	3315.225450	3315.155427	3314.616961
3386.341617	3386.328949	3386.253281	3385.682280

Πίνακας 2.3 (α) Ιδιοτιμές του δυναμικού Morse για διαφορετικές τάξεις προσέγγισης της παραγώγου με φίλτρο χρόνου

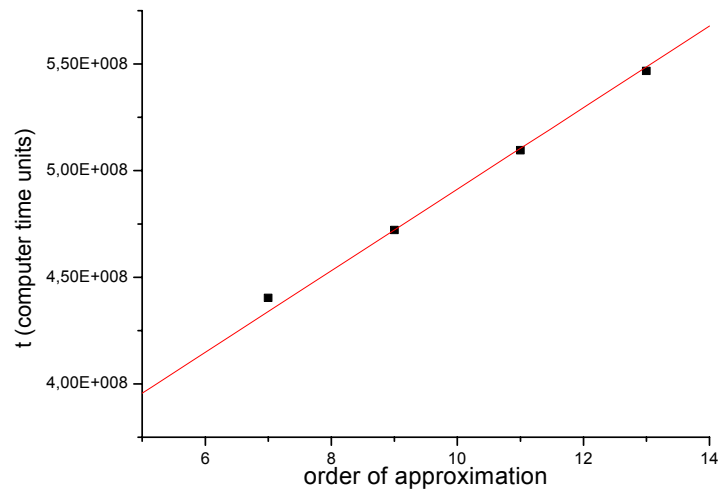
n = 13	n = 11	n = 9	n = 7
62.640457	62.640457	62.640451	62.640453
187.047583	187.047583	187.047582	187.047552
309.839484	309.839484	309.839481	309.839353
.....
.....
1448.921165	1448.921021	1448.919033	1448.886578
1553.945598	1553.945386	1553.942651	1553.900748
1657.354809	1657.354508	1657.350843	1657.297898
.....
.....
2688.251265	2688.247213	2688.216651	2687.932924
2772.277743	2772.272997	2772.238290	2771.924936
.....
.....
3315.236924	3315.225450	3315.155427	3314.616961
3386.341617	3386.328949	3386.253281	3385.682280

Πίνακας 2.3 (β) Ιδιοτιμές του δυναμικού Morse για διαφορετικές τάξεις προσέγγισης της παραγώγου με φίλτρο συνάρτησης Green

Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά στη μεταβολή της τάξης προσέγγισης. Γενικά η απόκλιση από τις θεωρητικές τιμές αυξάνει όσο μετακινούμαστε σε υψηλότερες περιοχές της ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα για τάξη 11 η επιπλέον απόκλιση, δηλαδή αυτή που οφείλεται στη μεταβολή της τάξης, κυμαίνεται μεταξύ 0 και 0.01 κυματάριθμους και συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα ή εναλλακτικά μπορούμε να πούμε ότι και οι δυο μέθοδοι έχουν συγκλίνει με αυτήν την τάξη προσέγγισης. Για τάξη 9 η διακύμανση είναι από 10^{-6} ως 0.1 κυματάριθμους. Παρατηρούμε λοιπόν ότι για τις τελευταίες ιδιοτιμές η επιπλέον απόκλιση παύει να είναι ασήμαντη. Τέλος για τάξη 7

παρατηρούμε διακύμανση $2 \cdot 10^{-6}$ με 0.7 κυματάριθμους. Πλέον η ακρίβεια των υπολογισμών μας έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό, με εξαίρεση μόνο τις πολύ χαμηλές ιδιοενέργειες.

Η εξάρτηση του χρονικού υπολογιστικού κόστους είναι γραμμική όπως μπορούμε να δούμε και στην παρακάτω γραφική.

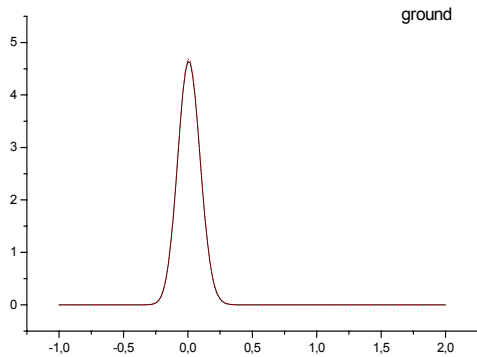


Σχήμα 3.4 Εξάρτηση του υπολογιστικού χρόνου από την τάξη προσέγγισης της παραγώγου

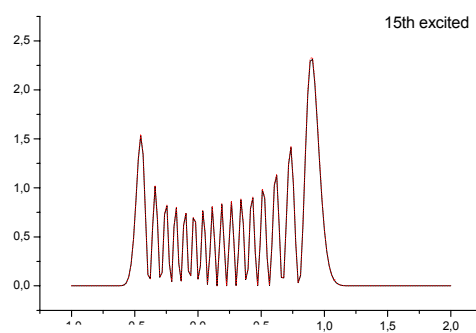
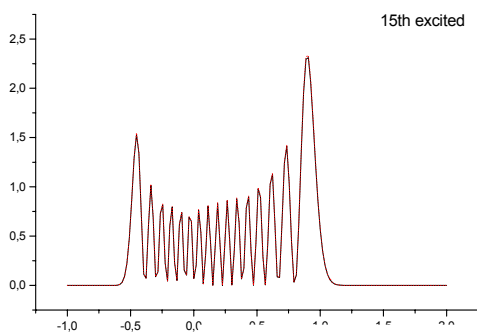
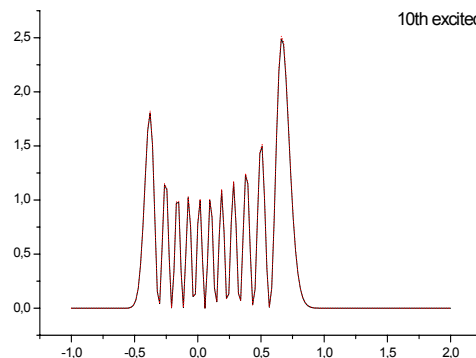
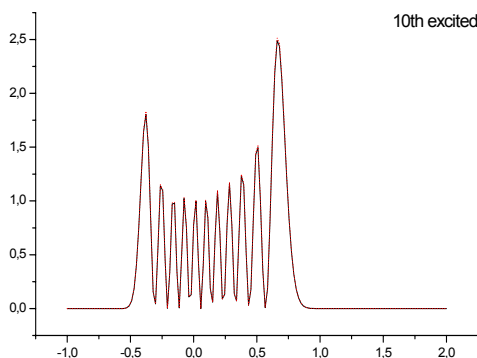
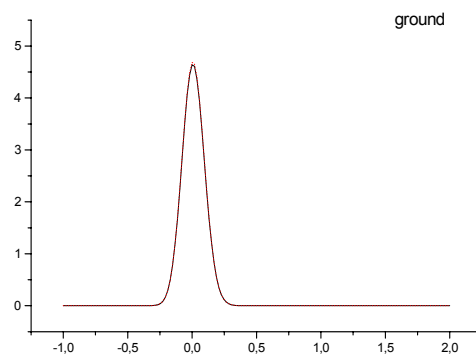
Η συνολική μείωση του υπολογιστικού κόστους από τάξη 13 σε 7 είναι 19.5%

3.3 Κυματοσυναρτήσεις

Φίλτρο χρόνου



Φίλτρο συνάρτησης Green

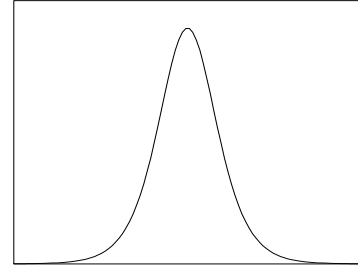


Σχήμα 3.5 Κυματοσυναρτήσεις δυναμικού Morse

Στις παραπάνω γραφικές σχεδιάσαμε τη βασική κατάσταση καθώς και τη δέκατη και δέκατη πέμπτη διεγερμένη, όπως τις εξαγάγαμε με τη χρήση των δυο τεχνικών φιλτραρίσματος. Επίσης σχεδιάσαμε τις κυματοσυναρτήσεις σύμφωνα με την αναλυτική επίλυση. Στην ακρίβεια του σχήματος **3.5** είναι αδύνατον να διακρίνουμε τις διαφορές από τις αναλυτικές λύσεις!

4. ΦΡΑΓΜΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

$$U(x) = U_0 / \cosh^2 ax \quad (4.1)$$



Σχήμα 4.1 Σκαλοπάτι δυναμικού

Η εξίσωση Schroedinger γράφεται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{-U_0}{\cosh^2 ax} \right) \psi = 0 \quad (4.2)$$

και έχει ίδια μορφή με το πρόβλημα του συμμετρικού πηγαδιού δυναμικού. Έτσι ο τρόπος επίλυσης θα είναι παρόμοιος. Θέτουμε $\xi = \tanh ax$ και κάνουμε και τις αντικαταστάσεις:

$$k = \frac{\sqrt{(-2mE)}}{\hbar} \quad (4.3) \quad s = \frac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{\left(1 - \frac{8mU_0}{a^2\hbar^2} \right)} \right) \quad (4.4)$$

Τελικά βρίσκουμε τη λύση

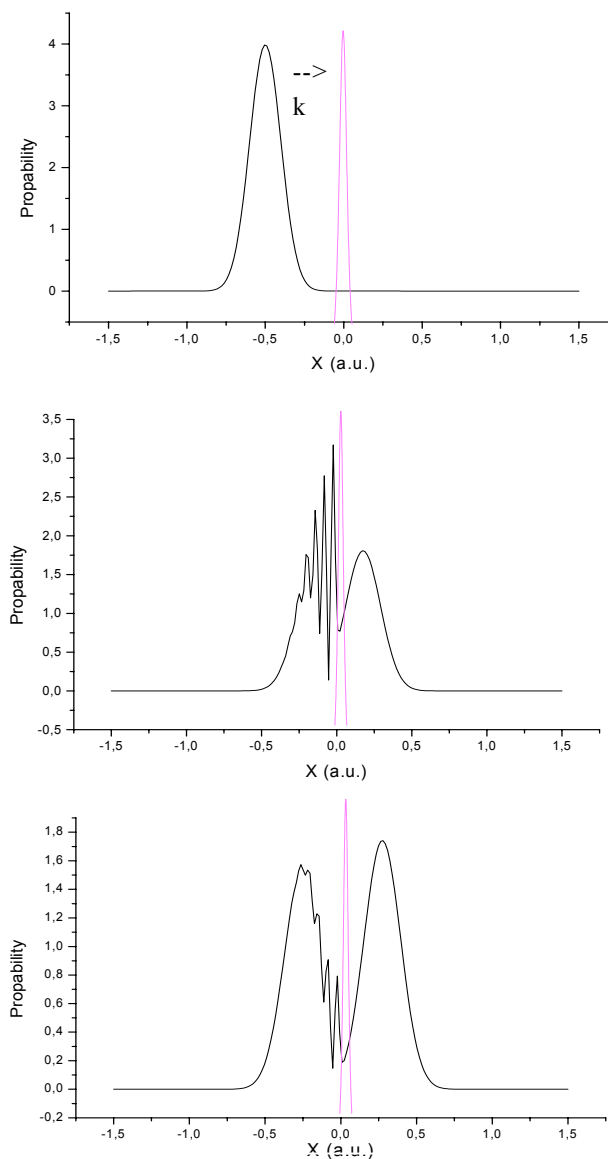
$$\psi = (1 - \xi^2)^{ik/2a} F \left[-ik/a - s, -ik/a + s + 1, -ik/a + 1, \frac{1}{2}(1 - \xi) \right] \quad (4.5)$$

Αυτή η λύση ικανοποιεί τη συνθήκη ότι στο $x \rightarrow \infty$ ή $\xi \rightarrow 1$ (και $(1-\xi) \approx e^{-x}$) η κυματοσυνάρτηση πρέπει περιγράφει μόνο το μέρος του κύματος που διαπέρασε το φράγμα δυναμικού. Ο συντελεστής διέλευσης βρίσκεται ότι είναι⁽¹⁴⁾:

$$D = \frac{\sinh^2(\pi k/a)}{\sinh^2(\pi k/a) + \cos^2\left[\frac{1}{2}\pi\sqrt{1 - 8mU_0/\hbar^2 a^2}\right]}, \text{ εάλν } 8mU_0/\hbar^2 a^2 > 1$$

$$D = \frac{\sinh^2(\pi k/a)}{\sinh^2(\pi k/a) + \cos^2\left[\frac{1}{2}\pi\sqrt{8mU_0/\hbar^2 a^2 - 1}\right]}, \text{ εάλν } 8mU_0/\hbar^2 a^2 < 1$$

Ο συντελεστής ανάκλασης είναι $R = 1 - D$. Το k όπως ορίστηκε είναι ο κυματάρθρωτος του κυματοπακέτου. Οι παράμετροι του δυναμικού έχουν τις τιμές $U_0 = 0.024$ a.u., $a = 3$ a.u. και η μάζα είναι $m = 119406$ a.u. Το πλέγμα που κατασκευάζουμε εκτείνεται από -1.5 ως 1.5 a.u. και αποτελείται από 200 σημεία ($\Delta x = 0.015$ a.u.), ενώ η τάξη προσέγγισης της παραγώγου είναι 9. Δίδουμε στο κυματοπακέτο αρχική ορμή $k = 20$ a.u. και καταγράφουμε το στιγμιότυπο του σε κάθε χρονικό βήμα που πραγματοποιείται. Παρακάτω βλέπουμε μερικά τέτοια στιγμιότυπα.



Σχήμα 4.2 Στιγμιότυπα του κυματοπακέτου κατά την πρόσκρουση στο φράγμα δυναμικού

Στο δεύτερο στιγμιότυπο παρατηρούμε κροσσούς. Η εμφάνιση τους οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της πρόσκρουσης στο φράγμα, λαμβάνει χώρα συμβολή μεταξύ μέρους του κυματομετώπου που προσπίπτει και μέρους που έχει ήδη ανακλαστεί.

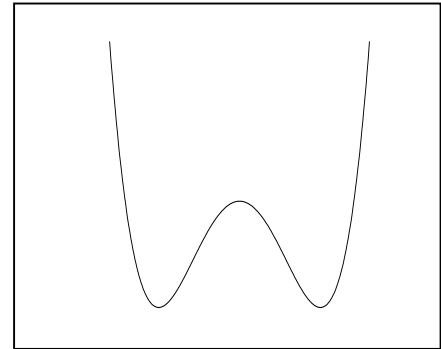
Αφήνουμε το κυματοπακέτο να εξελιχθεί αρκετά (περίπου 30 χρονικά βήματα) ώστε να ολοκληρωθεί η διέλευση και η ανάκλαση. Ολοκληρώνουμε τα τετράγωνα των δυο μερών του πακέτου και διαιρώντας καθένα με το ολοκλήρωμα του τετραγώνου του αρχικού υπολογίζουμε τους συντελεστές διέλευσης και ανάκλασης.

	Theoretical	Computational
D	0.50614	0.50528
R	0.49386	0.49472

Οι τιμές που υπολογίσαμε απέχουν από τις θεωρητικές κατά 0.17%

5. ΣΥΜΜΕΤΡΙΚΟ ΔΙΠΛΟ ΠΗΓΑΔΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

$$U(x) = U_0 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2\pi x}{a} \right)^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{2\pi x}{a} \right)^4 \right] \quad (5.1)$$



Σχήμα 5.1 διπλό πηγάδι δυναμικού

Με την πρώτης τάξης θεωρία διαταραχών⁽¹⁶⁾ βρίσκουμε ότι ο διαχωρισμός της κορφής ενέργειας $E_n \sim \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$ είναι:

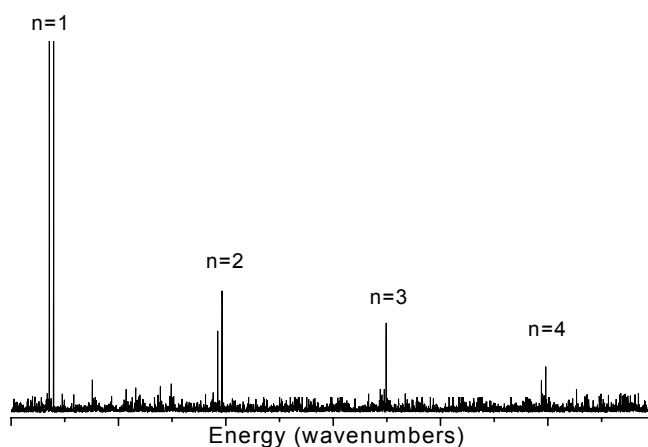
$$\Delta E = -\varepsilon(2n^2 + 2n + 1) \quad (5.2)$$

$$\text{όπου } \varepsilon = \frac{U_0}{4!} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^4$$

Για να παρατηρήσουμε το διαχωρισμό των κορυφών του φάσματος λόγω άρσης του εκφυλισμού έγιναν τρία πειράματα με ίδιες συνθήκες αλλά με διαφορετικό αρχικό κυματοπακέτο κάθε φορά. Στο πρώτο πείραμα «τοποθετήσαμε» ένα πακέτο στο ένα από τα δυο πηγάδια και το αφήσαμε να εξελιχθεί αρκετό χρονικό διάστημα, έτσι ώστε μεγάλο μέρος του να διέλθει στο άλλο πηγάδι. Στη δεύτερη περίπτωση το τοποθετήσαμε πάνω στο φράγμα οπότε καθώς εξελίσσεται να ισοκατανεμηθεί και στα δυο πηγάδια. Τέλος χρησιμοποιήσαμε δύο κυματοπακέτα, ένα σε κάθε πηγάδι, και σε συμμετρικές μεταξύ τους θέσεις. Τα αποτελέσματα και των τριών πειραμάτων είναι πανομοιότυπα.

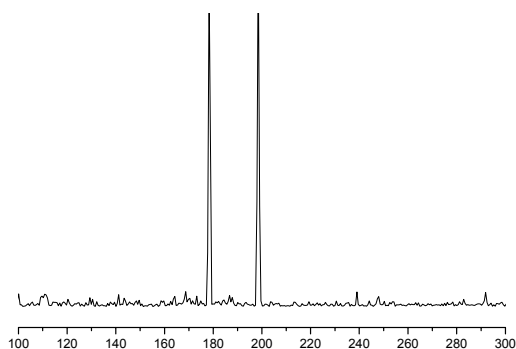
Οι παράμετροι του πηγαδιού είναι $U_0 = 0.02$ a.u. και $a = 2$ a.u. και η μάζα $m = 119406$ a.u. Το πλέγμα καλύπτει περιοχή από -1.5 ως 1.5 a.u. και αποτελείται από 300 σημεία, οπότε το Δx ισούται με 0.01 a.u. Η τάξη προσέγγισης της

παραγώγου είναι 13. Στο παρακάτω φάσμα φαίνεται καθαρά ο διαχωρισμός των κορυφών



Σχήμα 5.2 Φάσμα διπλού πηγαδιού δυναμικού

Κατόπιν εστιάζουμε στο πρώτο ζεύγος κορυφών του οποίου μετράμε και το μέγεθος του διαχωρισμού.



Σχήμα 5.3 1^{ος} ενεργειακός διαχωρισμός

Βρίσκουμε ότι οι δυο κορυφές απέχουν κατά 20.6 κυματάριθμους, κάτι που αντιστοιχεί σε 2.5% απόκλιση την θεωρία η οποία προβλέπει απόκλιση 20.1 κυματάριθμους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥΣ ΤΑΛΑΝΤΩΤΕΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το 1958 ο Anderson έδειξε με την εργασία του⁽¹⁷⁾ ότι γραμμικά κύματα μπορούν να «παγιδευτούν» και να παραμείνουν εντοπισμένα σε τυχαία συστήματα. Έκτοτε το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί σε ευρεία κλίμακα όσον αφορά τις επιπτώσεις του σε πραγματικά φυσικά προβλήματα. Μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στη μελέτη στερεών, κρυσταλλικών και άμορφων^(18,19,20). Σε πραγματικά φυσικά συστήματα ο εντοπισμός της κυματοσυνάρτησης που τα περιγράφει συνεπάγεται και εντοπισμό της ενέργειας. Η εμφάνιση τέτοιου φαινομένου συνεπώς, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές τους ιδιότητες.

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος μελέτης των στερεών είναι προσομοιώνοντας τα σαν μια αλυσίδα συζευγμένων ταλαντωτών. Κατά τις μελέτες αυτή αναπτύχθηκε η θεωρία των αναπνοών (breathers). Πρόκειται για χωρικά εντοπισμένες μη-γραμμικές περιοδικές ταλαντώσεις, οι οποίες και αποτελούν λύσεις μεγάλου αριθμού συστημάτων. Μια τέτοια λύση μπορεί να είναι μια απλή ταλάντωση (διακριτά breathers), ή ένας συνδυασμός ταλαντώσεων (multibreathers). Η παρουσία των multibreathers είναι που καθορίζει τον εντοπισμό ή μη της ενέργειας. Αν εμπεριέχει και στρέψης της φάσης των breathers, τότε η ενέργεια μετατοπίζεται⁽²⁰⁾. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η εμφάνιση των breathers προκαλεί μια επιβράδυνση στη δυναμική ενός συστήματος και συνεπώς επιδρά σημαντικά στα χαρακτηριστικά του⁽¹⁹⁾.

Η θεωρία του Anderson μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη βιολογικών συστημάτων. Ένα τέτοιο που θα μας απασχολήσει στη συνέχεια είναι οι βιολογικές αλυσίδες που συναντώνται σε βιομόρια. Συγκεκριμένα σε αυτό το κεφάλαιο της

παρούσης εργασίας θα θέσουμε τις βάσεις για τη μελέτη τέτοιων αλυσίδων. Εργαζόμαστε με τρόπο ανάλογο με αυτόν που μελετήθηκαν τα στερεά. Έτσι κατασκευάζουμε μια σειρά ταλαντωτών, καθένας από τους οποίους αλληλεπιδρά με τους γειτονικούς του. Η χαμιλτονιανή που περιγράφει το σύστημα μας, αν N ο αριθμός των ταλαντωτών, λοιπόν θα έχει τη μορφή:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} p_i^2 + V(x_i) + W(x_{i+1} - x_i) \right] \quad (3.1),$$

όπου x_i είναι η μετατόπιση από τη θέση ισορροπίας του ταλαντωτή i . Οι ταλαντωτές είναι μη αρμονικοί με συχνότητες ω_i

$$V(x_i) = \frac{1}{2} \omega_i^2 x_i^2 + \frac{1}{4} x_i^4 \quad (3.2).$$

Το W είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης και είναι της μορφής:

$$W(x) = \frac{C}{2} x^2 \quad (3.3).$$

Η παράμετρος C καθορίζει το πόσο ισχυρή είναι η σύζευξη.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ένα καλό εργαλείο για τη μελέτη του εντοπισμού της ενέργειας είναι το φάσμα των ιδιοτιμών του συστήματος. Η ύπαρξη όμως πολλών ταλαντωτών με ίδιες ή παραπλήσιες συχνότητες συνεπάγεται ότι οι κορυφές του φάσματος θα είναι πολύ κοντά η μια στην άλλη. Το γεγονός αυτό δυσκολεύει πολύ την αναγνώριση και τον χαρακτηρισμό τους. Για να το επιτύχουμε αυτό πρέπει να εξάγουμε και να σχεδιάσουμε την ιδιοσυνάρτηση κάθε ιδιοτιμής. Το πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι δεν μπορούμε – από πρακτικής άποψης – να σχεδιάσουμε κυματοσυνάρτηση για σύστημα που έχει άνω των τριών βαθμών ελευθερίας.

Μια καλή εναλλακτική πρόταση είναι να προκαλέσουμε επιλεκτική διέγερση σε κάποιους από τους ταλαντωτές και να καταγράψουμε τη χρονική εξέλιξη του κυματοπακέτου κάθε ενός ξεχωριστά. Ενδεχόμενη ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ τους

θα διεγείρει και άλλους ταλαντωτές. Έτσι θα αλλάξει η κυματοσυνάρτηση που τους περιγράφει, άρα και θα μπορέσουμε να παρατηρήσουμε την μεταφορά της ενέργειας.

Αρχικά θέτουμε την παράμετρο C της σχέσης (3.3) ίση με μηδέν, έχουμε δηλαδή μια σειρά ασύζευτων ταλαντωτών, όπου βέβαια η ενέργεια είναι εντοπισμένη. Ο υπολογισμός αυτός μας βοηθάει να καθορίσουμε τις κατάλληλες παραμέτρους του υπολογιστικού κώδικα και κυρίως μας δίνει μια καλή εικόνα για την συμπεριφορά των κυματοπακέτων (διεγερμένων και μη). Κατόπιν αρχίζουμε να αυξάνουμε σταδιακά την τιμή της C μέχρι και την τιμή $0.5 \text{ (eV/bohr}^2\text{)}$. Μεγαλύτερες τιμές δεν αντιστοιχούν σε ρεαλιστικά προβλήματα.

Για λόγους μείωσης του υπολογιστικού κόστους σε χρόνο και χώρο, κατασκευάζουμε αλυσίδες αποτελούμενες από τρεις ταλαντωτές. Η αρχική κυματοσυνάρτηση αποτελείται από τρία κυματοπακέτα, ένα σε κάθε ταλαντωτή. Τα κυματοπακέτα του πρώτου και του τρίτου βρίσκονται στη θέση ισορροπίας ενώ του δεύτερου (μεσαίου) είναι διεγερμένο. Η αρχική αυτή διέγερση εισάγεται με δύο τρόπους για κάθε τιμή της C . Ο ένας είναι με μετατόπιση του πακέτου από τη θέση ισορροπίας. Ο δεύτερος περιέχει επίσης μια αντίστοιχη – αλλά μικρότερη – μετατόπιση. Ταυτόχρονα το κυματοπακέτο έχει και ορμή. Πάντως και στις δυο περιπτώσεις η ενέργεια φροντίζουμε να είναι κοντά στην τιμή του ενεργειακού φράγματος που πρέπει να υπερπηδηθεί για διασπαρθεί η κυματοσυνάρτηση.

Στην εκτέλεση των υπολογισμών χρησιμοποιούμε 26 πλεγματικά σημεία σε κάθε βαθμό ελευθερίας. Η χρονική εξέλιξη λαμβάνει χώρα με 1024 βήματα, το καθένα διάρκειας 13.5 fs. Η τάξη προσέγγισης της παραγώγου είναι ίση με 9. Οι συχνότητες των ταλαντωτών παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα

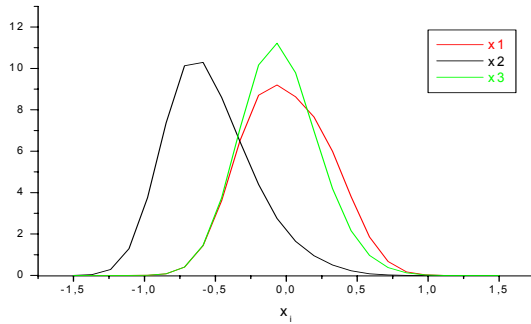
ω_1	ω_2	ω_3
0.86953452	0.71504480	1.34578317

Πίνακας 3.1 Συχνότητες ταλαντωτών (eV)

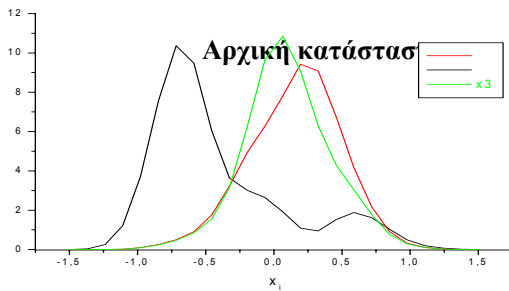
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

C = 0

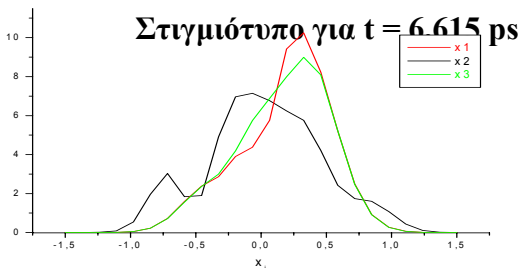
Διέγερση με ορμή και μετατόπιση



Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.000
x2	1.000
x3	1.000



Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0000
x3	1.0000



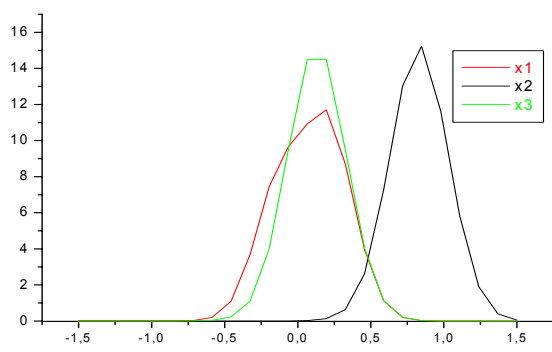
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0000
x3	1.0000

Η αρχική κατάσταση που αναπαριστούμε στην πρώτη εικόνα και στην αντίστοιχη

παρακάτω, είναι ίδια για όλες τις τιμές της C, για τους δυο τρόπους διέγερσης.

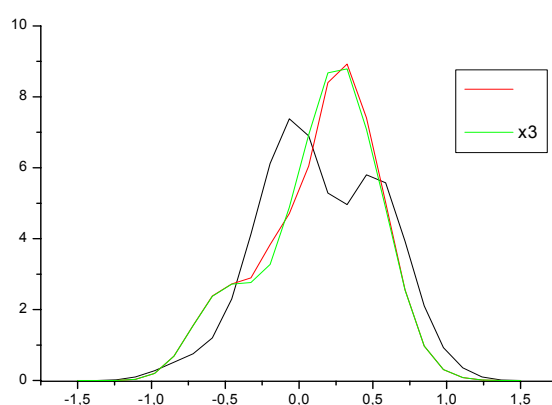
Στιγμιότυπο για t = 13,365 ps

Διέγερση μόνο με μετατόπιση



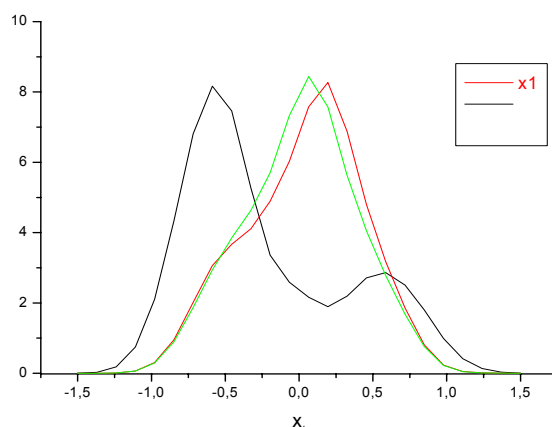
Αρχική κατάσταση

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.000
x2	1.000
x3	1.000



Στιγμιότυπο για $t = 6,75 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
X1	1.0000
X2	1.0001
X3	1.0000



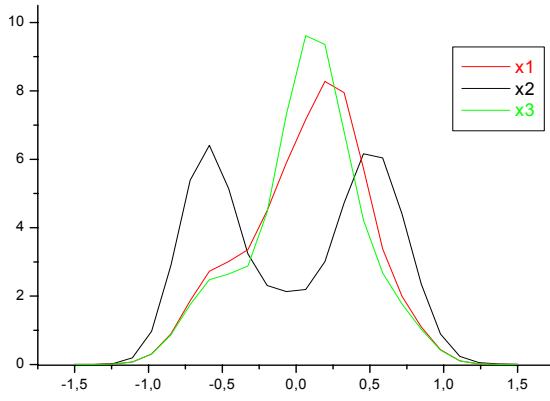
Στιγμιότυπο για $t = 13,5 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
X1	1.0000
X2	0.9999
X3	1.0000

Όπως ήταν αναμενόμενο δεν παρατηρούμε καμία μεταφορά ενέργειας. Τα κυματοπακέτα των ταλαντωτών 1 και 3 διατηρούν σε μεγάλο βαθμό τη μορφή και τη θέση τους, κάτι αναμενόμενο μια και δεν έχουν διεγερθεί. Είναι φανερή η διαφορά με την συμπεριφορά του διεγερμένου ταλαντωτή 2.

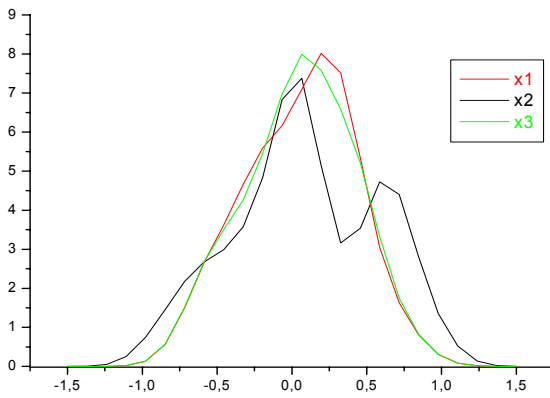
$$C = 0.1$$

Διέγερση με ορμή και μετατόπιση



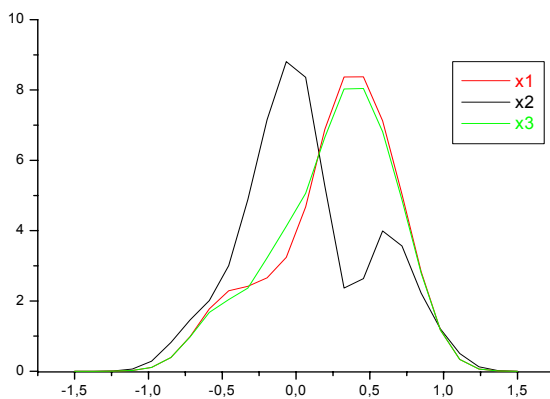
Στιγμιότυπο για $t = 1,62 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0000
x3	0.9999



Στιγμιότυπο για $t = 5,4 \text{ ps}$

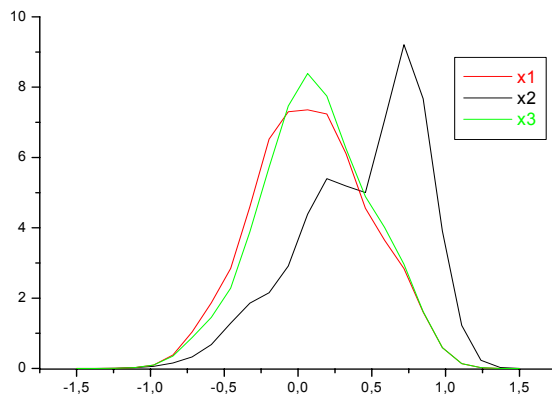
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0001
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 11,88 \text{ ps}$

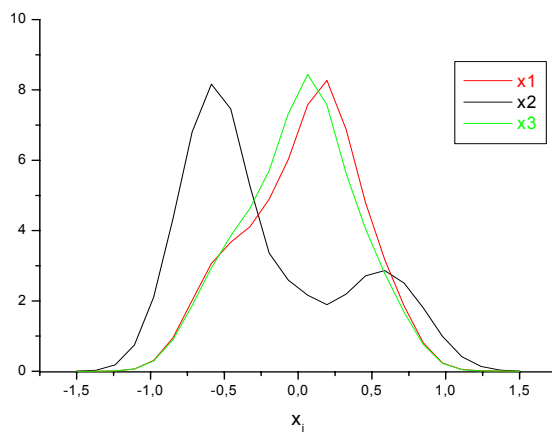
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0000
x3	0.9999

Διέγερση μόνο με μετατόπιση



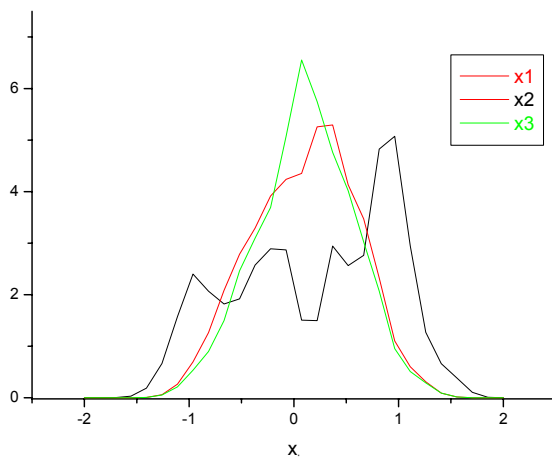
Στιγμιότυπο για $t = 2,025$ ps

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0000
x3	1.0000



Στιγμιότυπο για $t = 5,535$ ps

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0001
x3	1.0000



Στιγμιότυπο για $t = 11,475$ ps

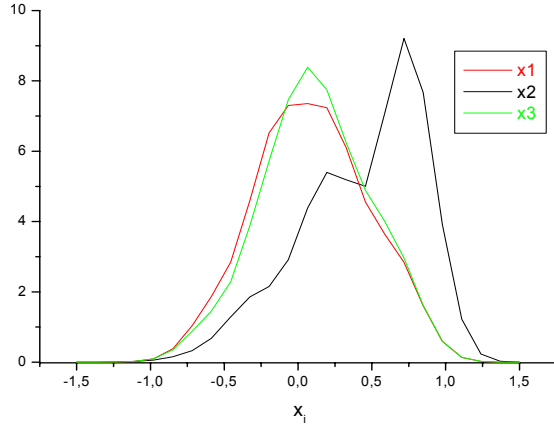
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0000
x3	0.9999

Για αυτήν την τιμή της παραμέτρου C η σύζευξη είναι αρκετά ασθενής.

Παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά του συστήματος είναι ανάλογη με αυτήν για $C = 0$,
 οπότε συμπεραίνουμε ότι η κυματοσυνάρτηση παραμένει εντοπισμένη στους τρεις
 ταλαντωτές.

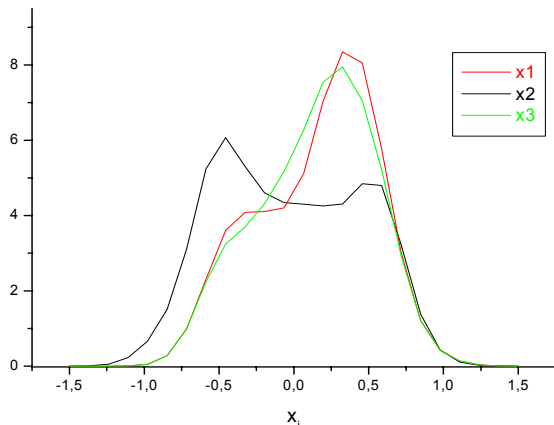
$$C = 0.2$$

Διέγερση με ορμή και μετατόπιση



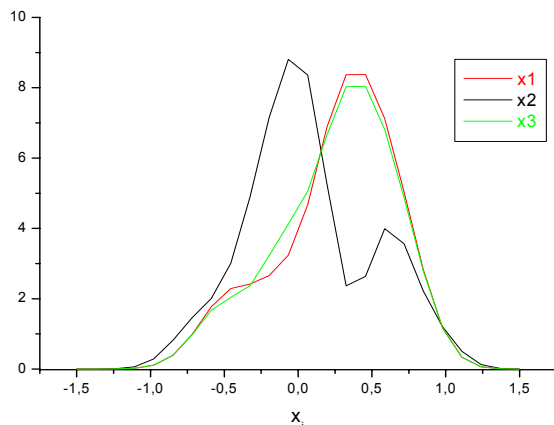
Στιγμιότυπο για $t = 1,08$ ps

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0000
x3	0.9999



Στιγμιότυπο για $t = 6,365$ ps

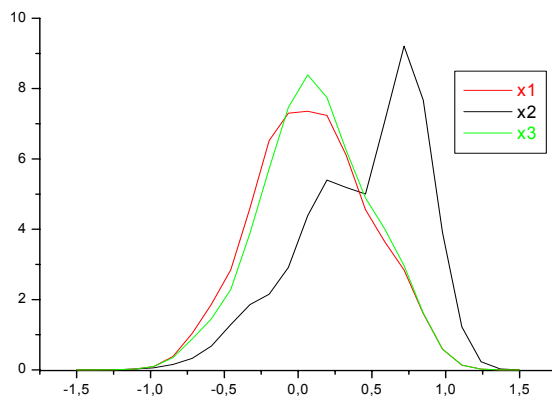
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0001
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 11,475$ ps

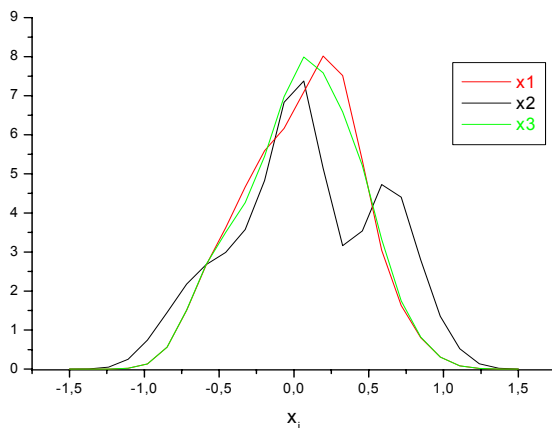
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	0.9999
x2	0.9999
x3	0.9999

Διέγερση μόνο με μετατόπιση



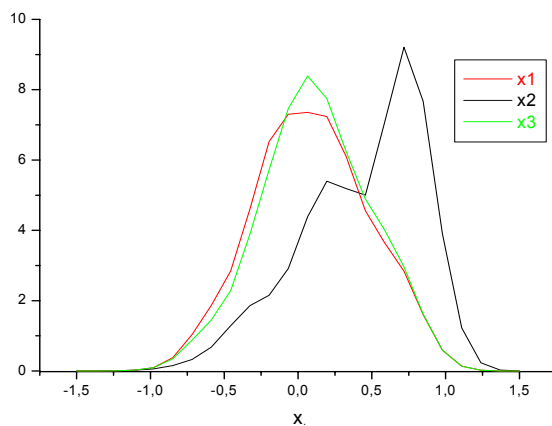
Στιγμιότυπο για $t = 1,485 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	0.9999
x2	1.0001
x3	1.0000



Στιγμιότυπο για $t = 6,48 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	0.9999
x2	1.0001
x3	0.9999



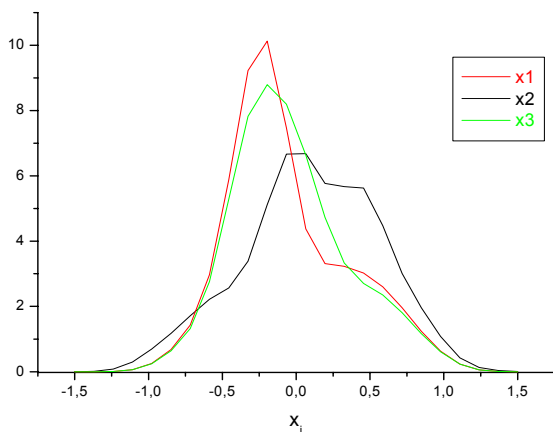
Στιγμιότυπο για $t = 13,23 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	0.9999
x2	1.0001
x3	0.9999

Η συμπεριφορά του συστήματος δεν άλλαξε. Συνεπώς η ενέργεια εξακολουθεί να μένει εντοπισμένη, αν και διπλασιάστηκε η τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης C .

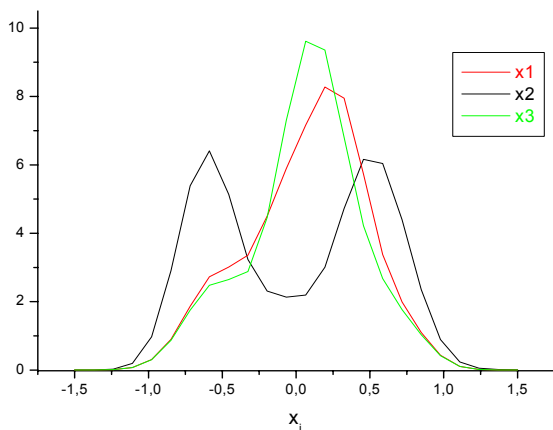
C = 0.3

Διέγερση με ορμή και μετατόπιση



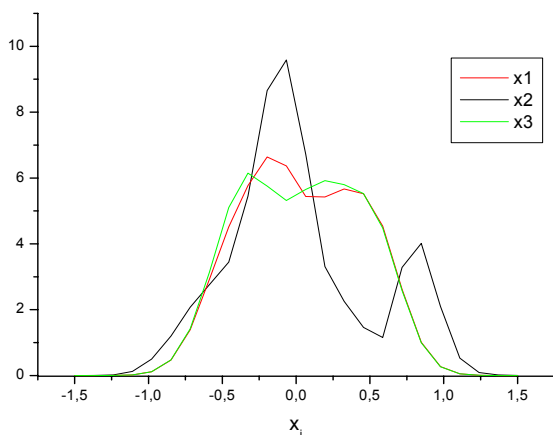
Στιγμιότυπο για t = 1,215 ps

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0000
x3	1.0000



Στιγμιότυπο για t = 6,885 ps

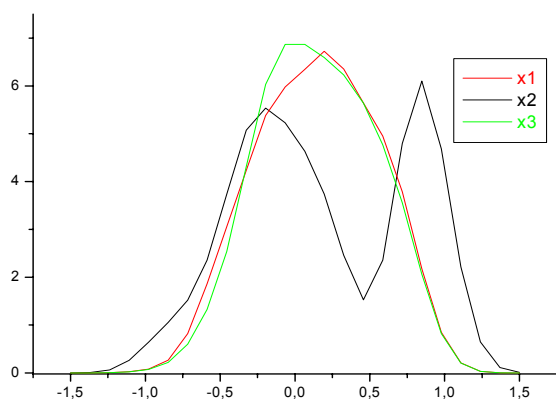
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0001
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για t = 11,475 ps

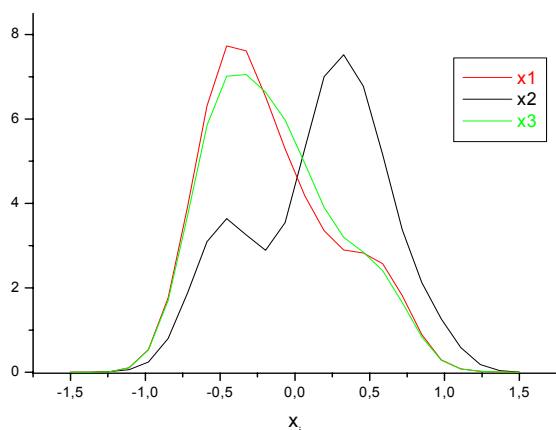
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0000
x3	1.0000

Διέγερση μόνο με μετατόπιση



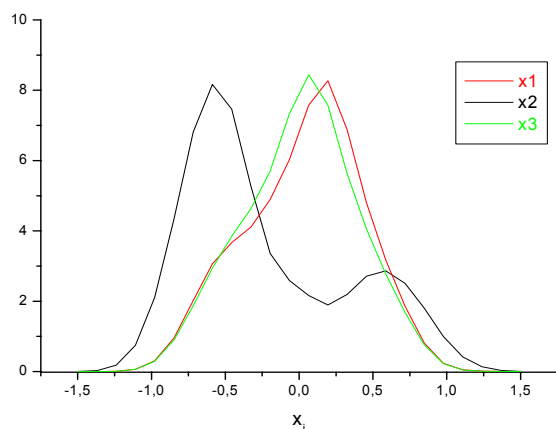
Στιγμιότυπο για $t = 1,35 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	0.9999
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 6,75 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	0.9999
x3	0.9999



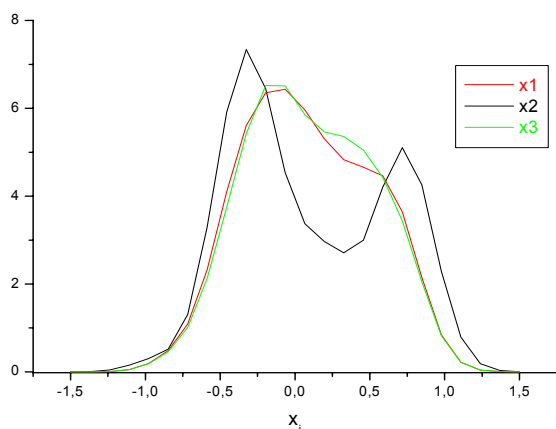
Στιγμιότυπο για $t = 13,5 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	0.9999
x3	1.0001

Η σύζευξη των ταλαντωτών έχει ισχυροποιηθεί αρκετά. Παρατηρήσουμε μια ελαφρά διαφοροποίηση στην εικόνα των ταλαντωτών x1 και x3. Αυτό σημαίνει ότι πλέον οι ταλαντωτές αρχίζουν να ανταλλάσσουν ενέργεια μεταξύ τους.

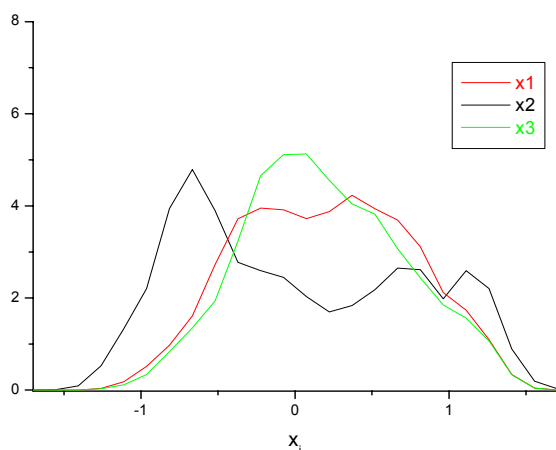
$$C = 0.4$$

Διέγερση με ορμή και μετατόπιση



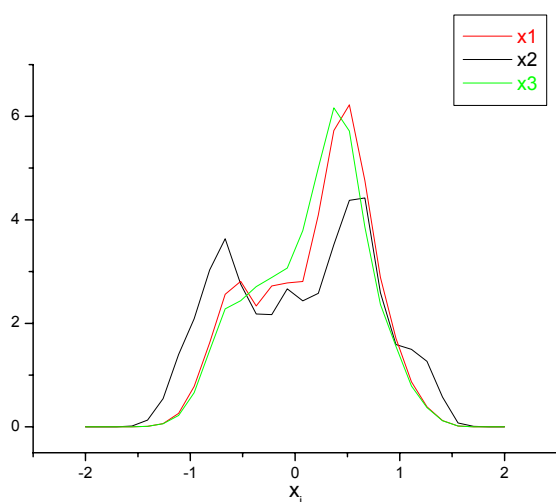
Στιγμιότυπο για $t = 2,295$ ps

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0000
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 5,265$ ps

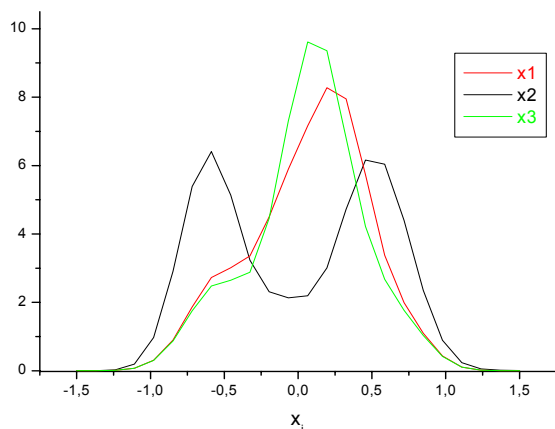
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0000
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 10,665$ ps

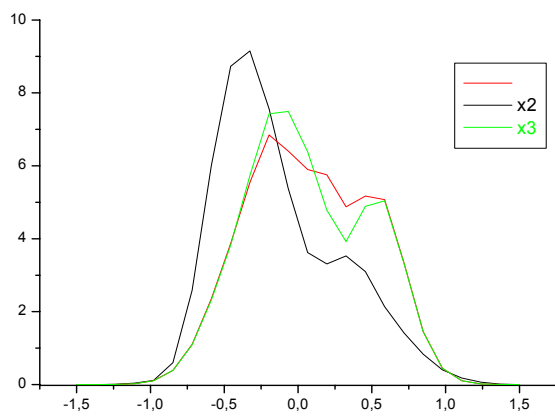
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	0.9998
x2	1.0000
x3	1.0000

Διέγερση μόνο με μετατόπιση



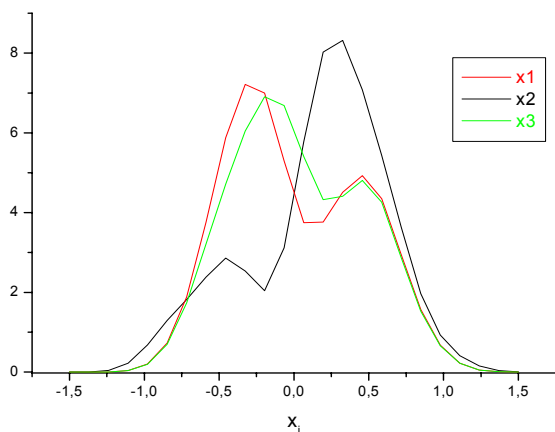
Στιγμιότυπο για $t = 1,755 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	0.9999
x2	0.9999
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 5,94 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0000
x3	1.0001



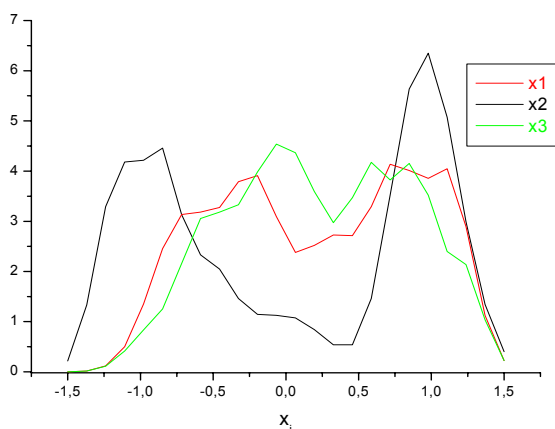
Στιγμιότυπο για $t = 12,015 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	1.0000
x3	1.0000

Τώρα οι ταλαντωτές αλληλεπιδρούν αρκετά ισχυρά. Πλέον η διέγερση των ταλαντωτών 1 και 3 είναι φανερή από την αρκετά διαταραγμένη εικόνα που παρουσιάζουν οι κυματομορφές τους.

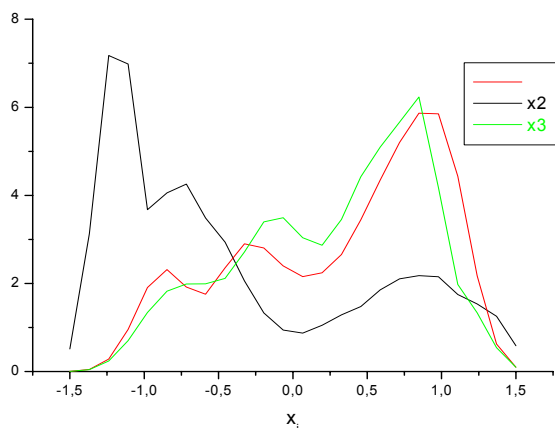
$$C = 0.5$$

Διέγερση με ορμή και μετατόπιση



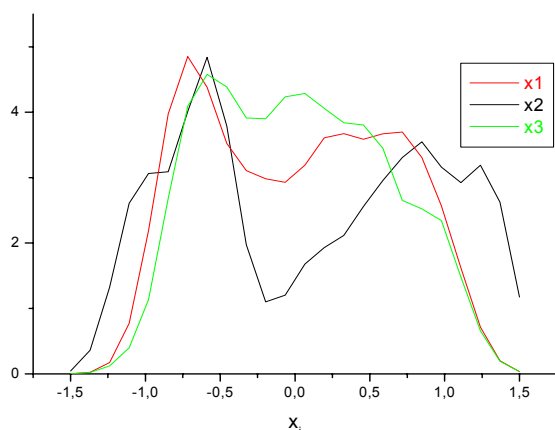
Στιγμιότυπο για $t = 0,675$ ps

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	1.0000
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 6,615$ ps

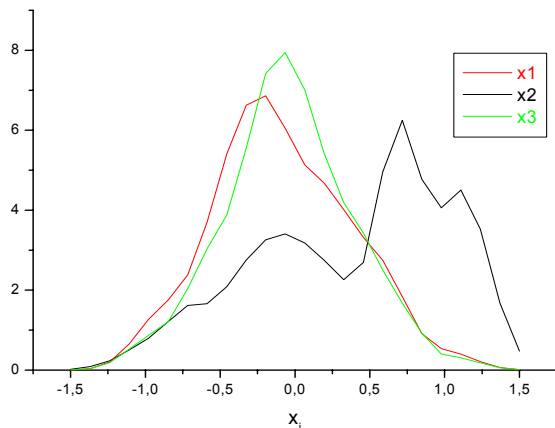
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	0.9999
x3	1.0000



Στιγμιότυπο για $t = 13,365$ ps

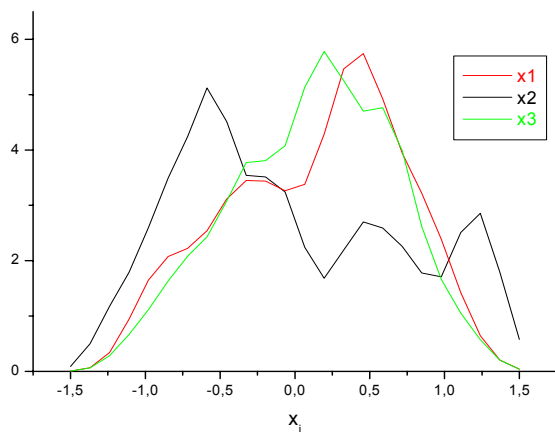
Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0000
x2	0.9998
x3	1.0001

Διέγερση μόνο με μετατόπιση



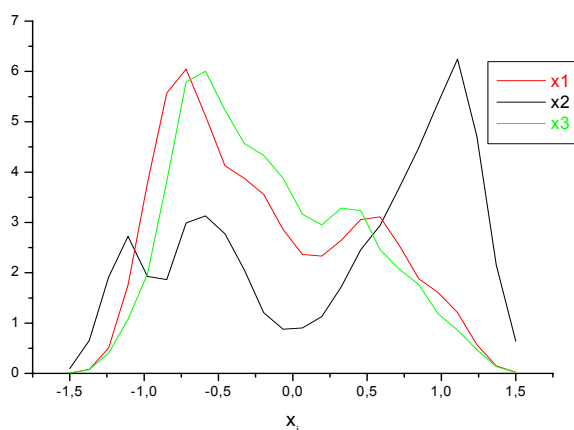
Στιγμιότυπο για $t = 0,54 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	1.0001
x2	0.9999
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 6,075 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	0.9999
x2	0.9998
x3	1.0001



Στιγμιότυπο για $t = 12,825 \text{ ps}$

Ταλαντωτής	Επιφάνεια (κανονικοποιημένη)
x1	0.9999
x2	0.9999
x3	1.0000

Στους τελευταίους υπολογισμούς η σύζευξη είναι πλέον ισχυρή και η ενέργεια που ανταλλάσσεται μεταξύ των βαθμών ελευθερίας είναι αρκετή ώστε να διεγείρει ισχυρά τους ταλαντωτές 1 και 3, η εικόνα των οποίων έχει πολλές ομοιότητες με αυτή του αρχικά διεγερμένου ταλαντωτή 2.

4. Μελλοντική εργασία

Στην παρούσα εργασία έγινε η αρχή για τη μελέτη βιολογικών συστημάτων.

Παρατηρήσαμε τον εντοπισμό της ενέργειας όταν η σύζευξη είναι ασθενής, καθώς και την ανταλλαγή αυτής για πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις. Παρακάτω παραθέτουμε τα επόμενα αναγκαία βήματα για την ολοκλήρωση της μεθοδολογίας αναπτύξαμε.

- 1) Επιβολή περιοδικών συνοριακών συνθηκών, έτσι ώστε να αλληλεπιδρούν και το πρώτο πηγάδι δυναμικού με το τελευταίο. Με αλλά λόγια θα πρέπει να κατασκευαστεί μια κυκλική αλυσίδα ταλαντωτών, μια και τέτοιες περιπτώσεις συναντώνται συχνά σε πραγματικά βιομόρια
- 2) Ανάπτυξη μεγαλύτερων αλυσίδων αποτελούμενων από περισσότερους ταλαντωτές ώστε να προσεγγίσουμε περισσότερο ρεαλιστικά συστήματα. Για να γίνει αυτό πρέπει να επιλυθούν προβλήματα που σχετίζονται με το υπολογιστικό κόστος. Το κυρίαρχο πρόβλημα είναι οι ιδιαίτερα αυξημένες ανάγκες σε υπολογιστική μνήμη που προκύπτουν σε τέτοιους υπολογισμούς. Η μείωση τους θα επιφέρει επίσης και ελάττωση του υπολογιστικού χρόνου που καταναλώνεται.
- 3) Τέλος, και αφού ξεπεραστούν τα παραπάνω προβλήματα, θα πρέπει να αντικατασταθούν οι αναρμονικοί ταλαντωτές που χρησιμοποιήσαμε, με άλλα δυναμικά που θα προσομοιάζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πραγματικά βιολογικά συστήματα. Μια καλή αρχή θα μπορούσε να γίνει με χρήση συμμετρικών δυναμικών, όπως αυτό που μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Βέβαια ούτε μια αλυσίδα τέτοιων πηγαδιών θα αποτελεί ιδιαίτερα ρεαλιστικό μοντέλο και τελικά θα πρέπει να βρεθούν κάποιο άλλου τύπου δυναμικά ώστε να προσεγγίσουμε το δυνατόν περισσότερο τη βιολογική πραγματικότητα.

References

1. W. D. Henshaw, *Acta Numerica*, 121 (1996)
2. B. Fornberg και D. M. Sloan, *Acta Numerica*, 203 (1994)
3. A. Povitsky και P. J. Morrisy, *Journal of Computational Physics* **161**, 182 (2000)
4. K. Mahesh, *J. of Computational Physics* **145**, 332 (1998)
5. R. Guantes και S. C. Farantos, to be published
6. R. Guantes και S. C. Farantos, *J. of Chemical Physics* **111**, 10827 (1999)
7. N. Balakrishnan, C. Kalyanaraman και N. Sathyamurthy, *Physics Reports* **280**, 79 (1997)
8. M. R. Wall και D. Neuhauser, *J. of Chemical Physics* **102**, 8011 (1995)
9. M. D. Feit, J. A. Fleck και A. Steiger, *J. of Computational Physics* **47**, 412 (1982)
10. M. D. Feit και J. A. Fleck, *J. of Chemical Physics* **78**, 301 (1983)
11. V. A. Mandelshtam και H. S. Taylor, *J. of Chemical Physics* **106**, 5085 (1997)
12. T. P. Grozdanov, V. A. Mandelshtam και H. S. Taylor, *J. of Chemical Physics* **103**, 7990 (1995)
13. V. A. Mandelshtam και H. S. Taylor, *J. of Chemical Physics* **102**, 7390 (1995)
14. L. D. Ladau και E. M. Litshitz, Institute of Theoretical Problems, Academy of Science
15. J. P. Dahl και M. Springborg *J. of Chemical Physics* **88**, 4535 (1988)
16. A. Xie, L. Meer, W. Hoff και R. Austin, *Physical Review Letters* **84**, 5435 (2000)
17. P. W. Anderson, *Physics Reviews* **109**, 1492 (1958)
18. G. Kopidakis και S. Aubry, *Physica D* **130**, 155 (1999)
19. G. P. Tsironis και S. Aubry, *Physical Review Letters* **77**, 5255 (1996)
20. T. Cretegny και S. Aubry, *Physical Review B* **55**, 929 (1997)