Расчет классических и квантовых статистических сумм слабосвязанных систем

Финенко Артем

March 11, 2019

Структура доклада

- Два основных подхода к одномерной задаче Штурма-Лиувилля
- Метод Нумерова и его матричный аналог
- Обобщенный матричный метод Нумерова
- Метод Нумерова и трехточечная формула. Асимптотические разложения для собственных значений
- Экстраполяция Ричардсона для собственных значений
- Расчет колебательно-вращательных уровней в потенциале Морзе
- Классическая статистическая сумма
- Сравнение статсумм

Метод Нумерова и его матричный аналог

Метод Нумерова – численный метод, позволяющий решать дифференциальные уравнения второго порядка[a]

$$\psi^{(2)}(x) = f(x)\psi(x), \quad f(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right], \quad \psi^{(n)}(x) = \frac{d^n}{dx^n}\psi(x). \qquad (1)$$

Используя Тейлоровское разложение для волновой функции

$$\psi(x \pm h) = \psi(x) \pm h\psi^{(1)}(x) + \frac{1}{2!}h^2\psi^{(2)}(x) \pm \frac{1}{3!}h^3\psi^{(3)}(x) + \frac{1}{4!}h^4\psi^{(4)}(x) + O(h^5),$$

получим выражение для второй производной $\psi^{(2)}(x)$ с точностью до $O(h^4)$

$$\psi^{(2)}(x) = \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2} - \frac{1}{12}h^2\psi^{(4)}(x) + O(h^4). \qquad (2)$$

[a] Метод Нумерова допускает ненулевой свободный член в ДУ

Используем это выражение для получения четвертой производной $\psi^{(4)}(x)$ с точностью до $O(h^2)$

$$\psi^{(4)}(x) = \frac{d^2}{dx^2}\psi^{(2)}(x) = \frac{d^2}{dx^2}\left[f(x)\psi(x)\right] =$$
$$= \frac{f(x+h)\psi(x+h) + f(x-h)\psi(x-h) - 2f(x)\psi(x)}{h^2} + O(h^2). \tag{3}$$

Подставляем в выражение для второй производной (суммарный порядок остается $O(h^4)$)

$$f(x)\psi(x) = \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2} -$$
$$- \frac{f(x+h)\psi(x+h) + f(x-h)\psi(x-h) - 2f(x)\psi(x)}{12} + O(h^4). \tag{4}$$

Метод Нумерова и его матричный аналог

При пропагировании на сетке используют вспомогательную функцию

$$\omega(x) = \left(1 - \frac{h^2}{12}\right)\psi(x) \tag{5}$$

$$\omega(x+h) = 2\omega(x) - \omega(x-h) + h^2 f(x)\psi(x). \tag{6}$$

Вводя обозначения

$$V_{i-1} \equiv V(x-h), \quad V_i \equiv V(x), \quad V_{i+1} \equiv V(x+h) \tag{7}$$

$$\psi_{i-1} \equiv \psi(x-h), \quad \psi_i \equiv \psi(x), \quad \psi_{i+1} \equiv \psi(x+h), \tag{8}$$

получаем следующее выражение, удобное для матричной техники

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\psi_{i+1}+\psi_{i-1}-2\psi_i}{h^2} + \frac{V_{i+1}\psi_{i+1}+V_{i-1}\psi_{i-1}+10V_i\psi_i}{12} = E\frac{\psi_{i-1}+10\psi_i+\psi_{i+1}}{12}.$$

Метод Нумерова и его матричный аналог

Матричная формулировка метода Нумерова

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\mathbb{A}\psi + \mathbb{B}\mathbb{V}\psi = E\mathbb{B}\psi, \tag{9}$$

$$\psi = [\psi_i, i = 1\dots N]^\top, \quad \mathbb{V} = \mathrm{diag}\{V_i, i = 1\dots N\} \tag{10}$$

$$\mathbb{A} = \frac{1}{h^2}\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & -2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad \mathbb{B} = \frac{1}{12}\begin{bmatrix} 10 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 10 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 10 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 10 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \tag{11}$$

$$\mathbb{H}\psi = E\psi, \quad \mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A} + \mathbb{V} \tag{12}$$

Обобщенный метод Нумерова

Для получения метода порядка $N = 2r + 2$, выразим вторую производную $\psi^{(2)}(x)$ до порядка N

$$\psi(x+h) + \psi(x-h) = 2\psi(x) + \sum_{k=1}^{r+1} \frac{2h^{2k}}{(2k)!} h^{2k} + O(h^{2r+4}), \tag{13}$$

$$\psi^{(2)}(x) = \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2} - \sum_{k=0}^{r-1} \frac{2h^{2k+2}}{(2k+4)!} \psi^{(2k+4)}(x) + O(h^{2r+2}).$$

Неизвестными являются производные $\left\{\psi^{(2k+4)}(x), k = 0 \dots r-1\right\}$, которые мы найдем из системы линейных уравнений

$$\begin{cases} \dfrac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{2} = \displaystyle\sum_{k=1}^{r} \frac{h^{2k}}{(2k)!} \psi^{(2k)}(x) + O(h^{2r+2}) \\ \dots \\ \dfrac{\psi(x+r\cdot h) + \psi(x-r\cdot h) - 2\psi(x)}{2} = \displaystyle\sum_{k=1}^{r} \frac{(r\cdot h)^{2k}}{(2k)!} \psi^{(2k)}(x) + O(h^{2r+2}) \end{cases} \tag{14}$$

Обобщенный метод Нумерова

В результате решения линейной системы получаем наборы коэффициентов $\{c_i\}_{i=1}^r$, $\{k_i\}_{i=1}^r$, позволяющие получить выражения

$$\psi^{(2)}(x) = \frac{1}{h^2} \sum_{i=-r}^{r} c_i \psi_i - \frac{2h^{2r}}{(2r+2)!} \psi^{(2r+2)}(x) + O(h^{2r+2}) \tag{15}$$

$$\psi^{(2r)}(x) = \frac{1}{h^{2r}} \sum_{i=-r}^{r} k_i \psi_i \tag{16}$$

Воспользуемся приемом из стандратного метода Нумерова для нахождения $\psi^{(2r+2)}(x)$

$$\psi^{(2r+2)}(x) = \frac{d^r}{dx^r} \left(f(x)\psi(x)\right) = \frac{1}{h^{2r}} \sum_{i=-r}^{r} k_i f_i \psi_i. \tag{17}$$

Собирая полученные выражения, получаем уравнения обобщенного метода Нумерова

$$\frac{1}{h^2} \sum_{i=-r}^{r} c_i \psi_i = f_i \psi_i + \sum_{i=-r}^{r} \frac{2}{(2r+2)!} k_i f_i \psi_i. \tag{18}$$

Обобщенный метод Нумерова

Пример. Порядок $N = 8, (r = 3)$.

$$\mathbb{H}\psi = E\psi, \quad \mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A} + \mathbb{V} \tag{19}$$

$$\mathbb{A} = \frac{1}{180h^2}\begin{bmatrix} 490 & 270 & -27 & 2 & 0 & \dots \\ 270 & 490 & 270 & -27 & 2 & \dots \\ -27 & 270 & 490 & 270 & -27 & \dots \\ 2 & -27 & 270 & 490 & 270 & \dots \\ 0 & 2 & -27 & 270 & 490 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \tag{20}$$

$$\mathbb{B} = \frac{1}{20160}\begin{bmatrix} 20140 & 15 & -6 & 1 & 0 & \dots \\ 15 & 20140 & 15 & -6 & 1 & \dots \\ -6 & 15 & 20140 & 15 & -6 & \dots \\ 1 & -6 & 15 & 20140 & 15 & \dots \\ 0 & 1 & -6 & 15 & 20140 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \tag{21}$$

Метод Нумерова и трехточечная формула

Использование трехточечной формулы для второй производной $\psi^{(2)}(x)$ приводит к матричной задаче, похожей на Нумеровскую[a]

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi^{(2)}(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \tag{22}$$

$$\psi^{(2)}(x) = \frac{\psi(x+h) + \psi(x-h) - 2\psi(x)}{h^2} + O(h^2) \tag{23}$$

$$\mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\mathbb{A} + \mathbb{V} \tag{24}$$

$$\mathbb{A} = \frac{1}{h^2}\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \tag{25}$$

[a] D Goorvitch and DC Galant. “Schrödinger’s radial equation: solution by extrapolation”. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 47.5 (1992), pp. 391–399.