

# Iterační výpočty vibrační dynamiky při rozptylu elektronu molekulou

Zadání a cíle bakalářské práce

Martina Šarmanová

Vedoucí práce: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova

1. dubna 2020

# Obsah prezentace

- 1 Motivace
- 2 Cíle bakalářské práce
- 3 Formulace problému a metody řešení
  - Iterační metody a předpokmínění
  - Metody využívající přeuspořádání soustavy

# Motivace

V ionizovaném prostředí nebo v přítomnosti energetické radiace dochází ke srážkám elektronů s molekulami.

Přitom často není jasné, jaké „následky“ mohou mít tyto procesy pro různé molekuly (strukturní změna molekuly, excitace atd.).

Nedávno byla vyvinuta experimentální technika 2D spektra energetických ztrát elektronu při srážce s molekulou (například jako na obrázku vpravo).

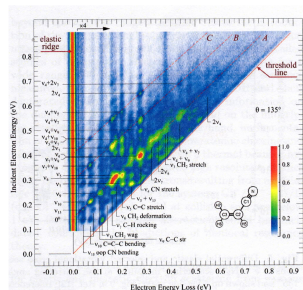


Fig. 6. Two-dimensional electron energy-loss spectrum of acrylonitrile, measured at the scattering angle  $135^\circ$  (Fig. 1 in Ref. [14]).

Obrázek: HOTOP, Hartmut. Michael Allan - electron impact spectroscopy at its best\*.

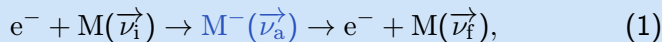
The European Physical Journal D. 2016, 70(10).

# Motivace

Proces srážek elementárních částic s molekulami lze také matematicky modelovat.

Spektrum molekuly pak lze popsat pomocí tzv. účinného průřezu, což je fyzikální veličina, která charakterizuje pravděpodobnosti různých výsledků daného procesu.

V této práci chceme studovat proces srážky elektronu  $e^-$  s molekulou  $M$  daný schématem:



kde  $\vec{\nu}$  je kvantové číslo popisující vibrační stav molekuly.

## Cíle bakalářské práce

- 1 Formulovat problém pomocí stacionární Schrödingerovy rovnice a její reprezentace v konečné bázi  
(Cílem je převést složité řešení integrálně-diferenciální rovnice na řešení soustavy lineárních rovnic (SLR))
- 2 Nastudovat si (iterační) metody pro řešení SLR se symetrickou maticí
  - Iterační metody a jejich předpokmínění
  - (Přímé metody)
- 3 Implementovat a srovnat použitelnost (efektivitu) předchozích metod pro řešení dané úlohy

# Vlnová funkce

Abychom mohli popsat stav kvantově mechanického systému (například aniontu  $M^-$ ), potřebujeme znát jeho **vlnovou funkci**.

Vlnovou funkci získáme jako řešení tzv. **Schrödingerovy rovnice**.

Přestože v bakalářské práci ve skutečnosti řešíme Schrödingerovu rovnici ve více dimenzích, v této prezentaci se pro jednoduchost omezíme na jednorozměrný případ Schrödingerovy rovnice, na němž předvedeme odvození soustavy rovnic.

## Formulace problému (1D případ)

Schrödingerova rovnice popisující daný proces má tvar:

$$\left[ E + \frac{\omega}{2} \frac{d^2}{dq^2} - V(q) - \hat{F}_E \right] \psi(q) = f(q), \quad (2)$$

- 
- $\psi : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$  je neznámá vlnová funkce ( $q \in \mathbb{R}$ )
  - Operátor  $\hat{F}_E$  definovaný:

$$\hat{F}_E \psi(q) = \int_0^\infty F(E, q, q') \psi(q') dq',$$

kde  $F$  je funkce popisující možnost odtržení elektronu  $e^-$  od aniontu

- $E$  je celková energie systému
- $V$  popisuje potenciální energii molekuly (předem známá funkce)
- $f$  je funkce popisující zachycení elektronu od aniontu

## Aproximace úlohy (2) pomocí soustavy rovnic

Chtěli bychom řešit úlohu

$$\widehat{A}\psi = f, \quad (3)$$

kde  $\psi, f \in L_2$  a  $\widehat{A} : L_2 \rightarrow L_2$ . Funkci  $\psi$  můžeme napsat ve tvaru:

$$\psi = \sum_{j=0}^{\infty} \alpha_j \chi_j, \quad (4)$$

kde  $\alpha_j \in \mathbb{C}$  a  $\{\chi_j\}_{j=1}^{\infty}$  je ortonormální báze  $L_2$ . Platí tedy:

$$\widehat{A} \sum_{j=0}^{\infty} \alpha_j \chi_j = f. \quad (5)$$

Nyní celou rovnici vynásobíme zleva skalárně funkcí  $\chi_k$ :

$$\langle \chi_k, \widehat{A} \sum_{j=0}^{\infty} \alpha_j \chi_j \rangle = \langle \chi_k, f \rangle \quad (6)$$



## Aproximace úlohy (2) pomocí soustavy rovnic

Rovnici (6) upravíme do tvaru:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \langle \chi_k, \hat{A}\chi_j \rangle \alpha_j = f_k, \quad (7)$$

Označíme-li nyní  $B$  matici s prvky  $b_{kj} = \langle \chi_k, \hat{A}\chi_j \rangle$ ,  
 $\mathbf{a} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots)$  a  $\mathbf{p} = (f_1, f_2, \dots)$ , můžeme rovnici (7) zapsat ve tvaru:

$$B\mathbf{a} = \mathbf{p}. \quad (8)$$

S trochou nadsázky by se dalo říct, že se jedná o soustavu rovnic s nekonečně velkou maticí  $B$ .

## Aproximace úlohy (2) pomocí soustavy rovnic

Při numerickém řešení se však bohužel musíme omezit pouze na konečnou soustavu rovnic  $m$  neznámých:

$$B_m \mathbf{a}_m = \mathbf{p}_m, \quad (9)$$

tak, že pro hledaný vektor  $\mathbf{a}_m = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$  bude platit, že funkce  $\psi_m$

$$\psi_m = \sum_{j=0}^m \alpha_j \chi_j \quad (10)$$

bude dobře aproximovat funkci  $\psi$ .

# Tvar získané soustavy rovnic

Je potřeba vyřešit spousty navzájem podobných soustav rovnic (pro různé počáteční energie elektronu, tj.

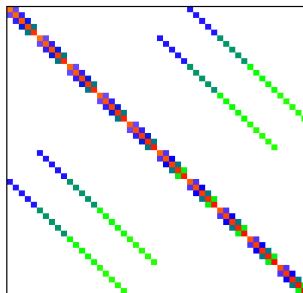
$$A \equiv A(\epsilon)$$

$$A\mathbf{x} = \mathbf{b},$$

přitom víme:

- $A \in \mathbb{C}^{N \times N}$
- $A$  je symetrická
- Hodnoty v matici  $A$  závisejí na mnoha vstupních parametrech úlohy

- Pro všechny sady vstupních parametrů má  $A$  stejnou strukturu zaplnění



Ilustrace struktury zaplnění matice

# Iterační metody

Chtěli bychom otestovat efektivitu následujících metod:

## 1 Metody navržené pro komplexní symetrické matice

- Metoda ortogonálně sdružených gradientů (COCG)
- Metoda ortogonálně sdružených reziduí (COCR)
- Metoda  $A$ –ortogonálně sdružených reziduí (CSYM)
- Metoda rozložení matice  $A$  na Hermitovskou a anti-Hermitovskou část (MHSS)

## 2 Metody použitelné i pro nesymetrické matice

- Zobecněná metoda minimálních reziduí (GMRES)
- Stabilizovaná metoda bi-ortogonálních gradientů (Bi-CGStab)

# Předpodmínění úlohy

Iterační metody často samy o sobě nejsou příliš efektivní. V takovém případě může pomoci tzv. předpodmínění úlohy. To může mít různé podoby, my se však budeme zabývat následující úlohou:

Chceme najít matici předpodmínění  $M \in \mathbb{C}^{n \times n}$  ve tvaru  $M = M_1 M_2$ , kde  $M_1, M_2 \in \mathbb{C}^{n \times n}$  pomocí níž transformujeme soustavu

$$Ax = b$$

do ekvivalentního tvaru

$$M_1^{-1} A M_2^{-1} \mathbf{u} = M_1^{-1} \mathbf{b}, \mathbf{u} = M_2 \mathbf{x},$$

který má „lepší vlastnosti“ pro iterační metody.

# Metody předpodmínění

Možností, jak zvolit matici předpodmínění  $M$  jsou spousty, mezi základní metody patří následující:

## 1 Metody založené na štěpení matice

- Diagonální předpodmínění (Jacobiho metoda)
- Relaxační metoda předpodmínění (SSOR)

## 2 Metody založené na neúplném rozkladu

- Neúplný modifikovaný Choleského rozklad
- Neúplný LU rozklad

## 3 Přeuspořádání soustavy rovnic

# Možnost přeuspořádání soustavy

Řešíme soustavu rovnic:

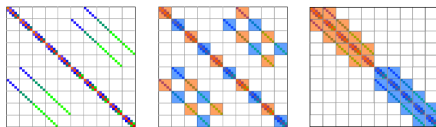
$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b}. \quad (11)$$

Chtěli bychom najít permutační matici  $P$ , pomocí níž bychom převedli soustavu do ekvivalentního tvaru:

$$PAP\mathbf{u} = P\mathbf{b}, \mathbf{u} = P^{-1}\mathbf{x}, \quad (12)$$

který má však „lepší“ numerické vlastnosti.

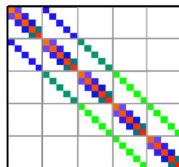
Naši soustavu rovnic můžeme přeuspořádáním dokonce [rozložit](#) na dvě nezávislé soustavy rovnic, jak je znázorněno na obrázku:



Grafické znázornění přeuspořádání soustavy rovnic

# Metody využívající přeuspořádání soustavy

- **Gaussova eliminace**  
(Lze ji použít i bez přeuspořádání soustavy, ale není tak efektivní.)
- **Bloková metoda prosté substitute**  
(Spočívá v řešení blokově tridiagonální soustavy rovnic pomocí nalezení rekurentního vztahu pro řešení.)
- **Metoda řetězového zlomku**



Struktura přeuspořádané matice

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline A_1 & B_1 & & & \\ \hline B_1 & A_2 & B_2 & & \\ \hline & B_2 & A_3 & \ddots & \\ \hline & & \ddots & \ddots & B_{N-1} \\ \hline & & & B_{N-1} & A_N \\ \hline \end{array} \cdot \begin{array}{|c|} \hline X_1 \\ \hline X_2 \\ \hline X_3 \\ \hline \vdots \\ \hline X_N \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline e_1 \\ \hline 0 \\ \hline 0 \\ \hline \vdots \\ \hline 0 \\ \hline \end{array}$$

Soustava rovnic v blokovém tvaru



## Zdroje:

- SKÁLA, Lubomír. Úvod do kvantové mechaniky. Praha: Academia, 2005. ISBN 80-200-1316-4.
- FORMÁNEK, Jiří. Úvod do kvantové teorie. Vyd. 2., upr. a rozš. Praha: Academia, 2004. ISBN 80-200-1176-5.
- SAAD, Y. Iterative methods for sparse linear systems [online]. 2nd ed. Philadelphia: SIAM, c2003 [cit. 2020-03-31]. ISBN 08-987-1534-2.
- ESTRADA, H., L. S. CEDERBAUM a W. DOMCKE. Vibronic coupling of short-lived electronic states. J. Chem. Phys. 1986, 84(1), 152-168. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.450165>.

## Zdroje:

- VAN DER VORST, H.A. a J.B.M. MELISSEN. A Petrov-Galerkin type method for solving  $Ax_k=b$ , where  $A$  is symmetric complex. IEEE Transactions on Magnetics. 26(2), 706-708. DOI: 10.1109/20.106415. ISSN 00189464.
- SOGABE, Tomohiro a Shao-Liang ZHANG. A COCR method for solving complex symmetric linear systems. Journal of Computational and Applied Mathematics. 2007, 199, 297-303. DOI: doi:10.1016/j.cam.2005.07.032.
- BUNSE-GERSTNER, Angelika a Ronald STOVER. On a conjugate gradient-type method for solving complex symmetric linear systems. Linear Algebra and its Applications. 1999, 287, 105-123.
- VAN DER VORST, H. A. Bi-CGSTAB: A fast and smoothly converging variant of Bi-CG for the solution of nonsymmetric linear systems. SIAM J. Sci. Stat. Comput. 1992, 13(2), 631-644.