Stabilnost i univerzalnost malih kvantnih klastera te adsorpcijski utjecaji grafena i cezija na osnovno stanje malih klastera helija

Stipanović, Petar

Doctoral thesis / Disertacija

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:823375

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Petar Stipanović

STABILNOST I UNIVERZALNOST MALIH KVANTNIH KLASTERA TE ADSORPCIJSKI UTJECAJI GRAFENA I CEZIJA NA OSNOVNO STANJE MALIH KLASTERA HELIJA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Petar Stipanović

STABILNOST I UNIVERZALNOST MALIH KVANTNIH KLASTERA TE ADSORPCIJSKI UTJECAJI GRAFENA I CEZIJA NA OSNOVNO STANJE MALIH KLASTERA HELIJA

DOKTORSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Leandra Vranješ Markić

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Physics

Petar Stipanović

STABILITY AND UNIVERSALITY OF SMALL QUANTUM CLUSTERS AND ADSORPTION EFFECTS OF GRAPHENE AND CESIUM ON GROUND STATE OF SMALL HELIUM CLUSTERS

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Dr. Leandra Vranješ Markić, Assoc. Prof.

Zagreb, 2015.

INFORMACIJE O MENTORICI

Ovaj je doktorski rad izrađen na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Leandre Vranješ Markić (leandra@pmfst.hr, CROSBI profil: `https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=234884`) te su istraživanja provedena u sklopu projekta „Istraživanje višečestičnih sustava Monte Carlo simulacijama" (177-1770508-0493, 2007. – 2014.) kojem je ona bila voditeljica, a dio je istraživanja napravljen kroz bilateralne hrvatsko-austrijske projekte "Quantum Monte Carlo simulations of adsorbates on carbon nanostructures" (HR-21/2010, 2010. – 2011.) i "Quantum Adsorption on Graphene" (HR-26/2012, 2012. – 2013.) kojima je bila suvoditeljica uz R. E. Zillicha.

Do sada je pod mentorstvom L. Vranješ Markić izrađeno 9 završnih radova, 7 diplomskih radova (CC publikacija 2011. s Bernardom Kežić i 2012. s Teom Martinić) te, računajući i ovaj, 2 doktorska rada tijekom čijih je izrada objavljeno 5 koautorskih CC radova s Ivanom Bešlić (obranila doktorski rad 2010.) i 4 CC rada s Petrom Stipanovićem. L. Vranješ Markić, zajedno sa suradnicima, objavila je do sada 30 CC radova.

ZAHVALE

Najviše hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Leandri Vranješ Markić jer je bila na raspolaganju u svakom trenutku, čak i u slobodno vrijeme. Zahvaljujem joj na konstantnoj podršci, strpljenju, mnogim diskusijama i korisnim savjetima, tijekom suradnje i tijekom izrade ovog doktorskog rada. Također joj zahvaljujem na ukazivanju na zanimljive fizikalne probleme (posebno halo stanja), prenošenju iskustva stečenoga pri proučavanju sličnih sustava, ugodnoj suradnji, velikoj pomoći pri objavljivanju rezultata te upućivanju na prezentiranje istih na domaćim i međunarodnim konferencijama...

Zahvaljujem se svim ostalim surdnicima. Hvala dr. sc. Ivani Bešlić na suradnji, savjetima, prenošenju svog iskustva, diskusijama, usporedbi nezavisno dobivenih rezultata te uvodu u korištenje računalnih klastera... Hvala prof. dr. sc. Jordiju Boronatu s Universitats Politècnica de Catalunya u Barceloni na diskusiji rezultata, savjetima prilikom modeliranja i prilikom objavljivanja rezultata te što je učinio moj boravak u Barceloni korisnim i ugodnim... Hvala prof. dr. sc. Robertu E. Zillichu s Johannes Kepler Universität u Linzu na diskusiji i usporedbi rezultata dobivenih drugom metodom, ustupanju računalnih resursa te što je učinio moj boravak u Linzu korisnim i ugodnim... Također hvala na suradnji Tei Martinić i dr. sc. Bernardi Lovrinčević rođ. Kežić.

Hvala Odjelu za fiziku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Splitu na podršci, oslobađanju od nastavnih aktivnosti u semestru kada sam završavao poslijediplomski doktorski studij te plaćanju školarine spomenutog studija prije dosta zakašnjelih uplata Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske.

Zahvaljujem se Sveučilišnom računskom centru (SRCE) Sveučilišta u Zagrebu na omogućenom korištenju računalnog klastera Isabella i računalne okoline CRO NGI te matičnoj instituciji na dozvoljenom pristupu računalnom klasteru HYBRID. Također hvala zaposlenicima na brzom uklanjanju tehničkih poteškoća, posebno Emiru Imamagiću i Dubravku Baliću.

Hvala profesorima koji su potrudili učinit sadržaj predmeta blizak istraživačkom dijelu doktoranda i omogućili izbor načina polaganja predmeta, koji ne zahtjeva učestalo cjelogodišnje dolaženje u Zagreb, čime je značajno smanjen gubitak vremena na putovanje nama doktorandima koji smo zaposleni vrlo daleko od Zagreba.

Hvala roditeljima, bratu i sestri na pruženoj potpori, razumijevanju i strpljenju...

Naposljetku, Bogu hvala... Gospodin je pastir moj: ni u čem ja ne oskudijevam; na poljanama zelenim on mi daje odmora. Na vrutke me tihane vodi i krijepi dušu moju. Stazama pravim on me upravlja radi imena svojega. (Ps 23, 1–3) ...

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Doktorska disertacija

Stabilnost i univerzalnost malih kvantnih klastera te adsorpcijski utjecaji grafena i cezija na osnovno stanje malih klastera helija

PETAR STIPANOVIĆ
Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu
Teslina 12, 21 000 Split

Korištenjem kvantnih Monte Carlo metoda istraženi su energija i strukturna svojstva osnovnog stanja odabranih malih čistih i miješanih helijevih klastera, koje karakterizira mala masa i slabi privlačni dio potencijala interakcije među česticama. U slobodnom je prostoru po prvi put određena stabilnost i struktura klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ ($N \leq 8$, $M \leq 4$), te je utvrđeno da je $^4\mathrm{He}_2\mathrm{T}\downarrow$ kvantno halo stanje. Proučavanjem realističnih molekulskih sustava koji sadrže He ili T$\downarrow$ te modela kvadratne jame ustanovljene su optimalne skalirane varijable energije i širine te univerzalna linija na kojoj se nalaze kvantni halo dimeri i trimeri. Uočeno je i razdvajanje linija koje opisuju Borromeanova i tango stanja. Nadalje je istražen utjecaj prostornih ograničenja na energije samovezanja i strukturna svojstva klastera $^4\mathrm{He}_n$ ($n \leq 40$), u slučaju adsorpcije na slabo privlačnom ceziju te jako privlačnom grafenu. U slučaju grafena konstruirani su različiti modeli interakcije kako bi se procijenili utjecaji korugacija i McLachlanove interakcije koji su se pokazali značajnima. Uključivanje McLachlanove interakcije dovodi do značajnog slabljenja samovezanja. Anizotropnost malo jača samovezanje, ali ipak utječe na procjenu je li energijski preferirana „tekuća" ili „kruta" struktura malih klastera $^4\mathrm{He}_n$ adsorbiranih na grafenu. Na ceziju su dodatno istraženi i klasteri $^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}$ što je omogućilo promatranje pojavljivanja rubnih stanja ^{3}He, lokaliziranih duž kontaktne linije ^{4}He i površine cezija, a koja se već naziru za mali $n = 3$.

(156 stranica, 56 slika, 22 tablice, 200 referenci)

Jezik izvornika: hrvatski
Ključne riječi: energija osnovnog stanja, mali kvantni klasteri, halo stanje, univerzalnost, helij, spin-polarizirani tricij, adsorpcija, cezij, grafen, varijacijski i difuzijski Monte Carlo
Mentorica: Izv. prof. dr. sc. Leandra Vranješ Markić
Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Hrvoje Buljan (PMF, Zagreb)
Prof. dr. sc. Damir Veža (PMF, Zagreb)
Dr. sc. Mladen Movre, zn. savjetnik (Institut za fiziku, Zagreb)

Rad prihvaćen: 5. svibnja 2015.

ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Physics

Doctoral Thesis

Stability and universality of small quantum clusters and adsorption effects of graphene and cesium on ground state of small helium clusters

PETAR STIPANOVIĆ
University of Split of Split, Faculty of Science
Teslina 12, 21 000 Split

In this work, the ground state energy and structural properties, of selected small pure and mixed helium clusters, were studied using quantum Monte Carlo methods. They are characterized by the small mass and the weak attractive part of the interaction potential. In free space, for the first time, the binding energy and structural properties of clusters $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ ($N \leq 8$, $M \leq 4$) were determined. Only $^4\mathrm{HeT}\downarrow$ and $^4\mathrm{He}(\mathrm{T}\downarrow)_2$ seemed to be unstable, while $^4\mathrm{He}_2\mathrm{T}\downarrow$ was confirmed as example of quantum halo state.

Ground state of other weakly bound dimers and trimers with a radius extending well into the classically forbidden region was explored as well, with the goal to test the predicted universality of quantum halo states. The focus of the study were molecules consisting of T↓, D↓, ^{3}He, ^{4}He and alkali atoms, where interaction between particles is much better known than in the case of nuclei, which are traditional examples of quantum halos. The study of realistic systems was supplemented by model calculations in order to analyze how low-energy properties depend on the interaction potential. The use of variational and diffusion Monte Carlo methods enabled very precise calculation of both size and binding energy of the trimers. More convenient scaling variables of binding energy and size were found, so that in the quantum halo regime, all clusters follow almost the same universal line. In addition, it was found that Borromean states separate from tango trimers when the scaled binding energy weakens sufficiently.

Furthermore, the effect of reduced dimensionality on self-binding energies and structural properties of clusters $^4\mathrm{He}_n$ ($n \leq 40$), in case of adsorption on weakly attractive cesium and strongly attractive graphene, were studied. In the case of graphene, different models of interaction were constructed to test the influence of corrugations and the McLachlan interaction which were shown to be significant. Self-binding energy is significantly lowered, when McLachlan interaction is included. Anisotropy effect slightly strengthen self-binding, but nevertheless affect the assessment whether energy preferred is liquidlike or solidlike structure of small clusters $^4\mathrm{He}_n$ adsorbed on the graphene.

Additionally, clusters $^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}$ adsorbed on cesium were studied to observe the emergence of the edge states of ^{3}He atom, localized along the contact line of ^{4}He with a cesium surface, which can be noticed even for such small number of atoms ^{4}He as $n = 3$.

(156 pages, 56 figures, 22 tables, 200 references)

Original in: Croatian

Keywords: ground state energy, small quantum clusters, halo state, universality, helium, spin-polarized tritium, adsorption, cesium, graphene, variational and diffusion Monte Carlo

Supervisor: Dr. Leandra Vranješ Markić, Assoc. Prof.

Reviewers: Dr. Hrvoje Buljan, Full Professor (Faculty of Science, Zagreb)

Dr. Damir Veža, Full Professor (Faculty of Science, Zagreb)

Dr. Mladen Movre, Scientific Advisor (Institute of Physics, Zagreb)

Thesis accepted: May 5, 2015.

Sadržaj

1 UVOD **1**

1.1 Klasteri izotopa helija i spin-polariziranog vodika . . . 3
1.2 Univerzalni odnosi . . . 7
1.3 Helijevi klasteri adsorbirani na površinama . . . 9
1.3.1 Adsorpcija na ceziju . . . 10
1.3.2 Adsorpcija na grafenu . . . 11
1.4 Pregled prezentiranih istraživanja . . . 13

2 KVANTNE MONTE CARLO METODE **15**

2.1 Pseudoslučajni brojevi . . . 16
2.2 Varijacijski Monte Carlo . . . 18
2.2.1 Primjena Metropolisovog algoritma . . . 18
2.2.2 Optimizacija prihvaćanja . . . 20
2.2.3 Pohrana rezultata i minimizacija energije . . . 20
2.3 Difuzijski Monte Carlo . . . 22
2.3.1 Aproksimacija kratkog vremena . . . 24
2.3.2 Značajni odabir . . . 26
2.3.3 Algoritam drugog reda . . . 27
2.3.4 Tri operatora . . . 29
2.4 Estimatori . . . 35
2.4.1 Miješani estimatori . . . 35
2.4.2 Čisti estimatori . . . 38
2.4.3 Procjena greške . . . 42

3 MALI MIJEŠANI KLASTERI ^{4}He i T$\downarrow$ U SLOBODNOM PROSTORU **45**

3.1 Potencijali interakcije . . . 46
3.2 Probne valne funkcije . . . 47
3.2.1 Lokalna energija vezanja . . . 47
3.2.2 Optimizacija parametara . . . 49
3.3 Energije vezanja . . . 51
3.4 Strukturne karakteristike . . . 55
3.5 Gruba procjena halo stanja . . . 59

4 UNIVERZALNOST HALO KLASTERA **61**

4.1 Dimeri . . . 61
4.1.1 Modeli interakcije . . . 63
4.1.2 Prvi model skaliranja . . . 65
4.1.3 Drugi model skaliranja . . . 67

4.2 Trimeri . . . 73
4.2.1 Probne valne funkcije . . . 74
4.2.2 Model skaliranja . . . 75
4.2.3 Univerzalno ponašanje . . . 76
4.2.4 Strukturne karakteristike . . . 79

5 KLASTERI HELIJA ADSORBIRANI NA POVRŠINAMA 83
5.1 Adsorpcija na grafenu . . . 83
5.1.1 Modeli interakcije . . . 85
5.1.2 Probne valne funkcije . . . 89
5.1.3 Lokalna energija samovezanja . . . 92
5.1.4 Optimizacija parametara . . . 94
5.1.5 Adsorpcija jednog ^{4}He . . . 96
5.1.6 Energija samovezanja i strukturna svojstva „tekućih" klastera . . . 97
5.1.7 Energija samovezanja i strukturna svojstva „krutih" klastera . . . 103
5.2 Adsorpcija na ceziju . . . 108
5.2.1 Modeli interakcije . . . 108
5.2.2 Probne valne funkcije . . . 109
5.2.3 Lokalna energija samovezanja . . . 112
5.2.4 Optimizacija parametara . . . 113
5.2.5 Energije samovezanja . . . 114
5.2.6 Strukturne karakteristike . . . 117

6 ZAKLJUČAK 121

A SLUČAJNI HOD 137
A.1 Markovljev lanac . . . 138
A.2 Značajnost uzorkovanja kroz Markovljev lanac . . . 138
A.3 Metropolis algoritam . . . 139

B POTENCIJALI INTERAKCIJE 141
B.1 He-He potencijali interakcije . . . 142
B.1.1 HFDB . . . 142
B.1.2 SAPT . . . 143
B.1.3 SAPTSM . . . 143
B.2 H↓-H↓ potencijali interakcije . . . 145
B.2.1 JDW . . . 145
B.3 He-H potencijali interakcije . . . 146
B.3.1 DWW . . . 146
B.3.2 MF . . . 147

B.3.3 MFmod 148
B.3.4 TWW 149
B.3.5 TY 149
B.4 He-C potencijali interakcije 150
B.4.1 Izotropna interakcija u slobodnom prostoru 150
B.4.2 Anizotropna interakcija s grafenovim C 150
B.5 Usporedba potencijala interakcije 151
B.6 Cvetko model potencijala 152
B.7 KTTY model potencijala 152

C Diskretizacija potencijala He-grafen **155**

Popis slika

2.1 ^{4}He$_3$ na Cs (CCZ): ekstrapolacija $E_{\mathrm{DMC}}(\Delta\tau \to 0)$ posebno za različite *seed* . . 17
2.2 Dijagram tijeka Metroplisovog algoritma tijekom jednog koraka. 19
2.3 ^{4}He$_3$T↓: $E_{\mathrm{VMC}}(b)$ i $E^{\mathrm{b}}_{\mathrm{VMC}}(b)$ za optimalne varijacijske parametre. 21
2.4 ^{4}He$_3$T↓: $E_{\mathrm{VMC}}(b)$ i $E^{\mathrm{b}}_{\mathrm{VMC}}(b)$ za neoptimalne varijacijske parametre. 22
2.5 ^{4}He$_{20}$ na G (AnIzo/0): $E_{\mathrm{DMC}}(b)$ za različit broj odbačenih početnih koraka . . . 34
2.6 ^{4}He$_{20}$ na Cs (LJ): ekstrapolacija $E_{\mathrm{DMC}}(\Delta\tau \to 0)$ posebno za različite N_{w} . . . 36
2.7 ^{4}He$_{30}$ na G (AnIzo/0): ekstrapolacija $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}} \to \infty, \Delta\tau = 0)$ 37
2.8 ^{4}He$_2$T↓: $\langle r^2_{\mathrm{HeT}} \rangle\,(N_{\mathrm{k}})$ 40
2.9 ^{4}He$_{20}$ na G (AnIzo/0): čisti i miješani DMC estimatori $P(\rho(^4\mathrm{He} - {}^4\mathrm{He}))$ . . . 41
2.10 ^{4}He$_{20}$ na Cs (LJ): blokiranjem procijenjena greška DMC energije 43

3.1 ^{4}He$_8$(T↓)$_4$: $E_{\mathrm{p}}(N_{\mathrm{k}})$ za različite N_{w} 50
3.2 ^{4}He$_2$(T↓): čisti i miješani DMC estimatori $\rho(\mathrm{CM} - \mathrm{T})$. 51
3.3 ^{4}He$_N$(T↓)$_M$: $E(N, M)$ te usporedba za DWW i MFmod 53
3.4 ^{4}He$_{N_{\mathrm{a}}-M}$(T↓)$_M$: $E(N_{\mathrm{a}})$ za $M = 0, 1, 2, 3, 4$ 54
3.5 ^{4}He$_N$(T↓)$_M$ i ^{4}He$_N{}^3$He$_M$: $E(N)$ za $M = 3, 4$ 54
3.6 ^{4}He$_2$T↓: $P(r_{\mathrm{HeHe}})$ i $P(r_{\mathrm{HeT}})$ te $\rho(r_{\mathrm{He}})$ i $\rho(r_{\mathrm{T}})$ za MFmod, DWW i TWW . . . 56
3.7 ^{4}He(T↓)$_2$: $\rho(r_{\mathrm{T}})$ za različite segmente simulacije 57
3.8 ^{4}He$_2$(T↓)$_4$: $P(r_{\mathrm{HeHe}})$ i $P(r_{\mathrm{HeT}})$ te $\rho(r_{\mathrm{He}})$ i $\rho(r_{\mathrm{T}})$ za MFmod i DWW 57
3.9 ^{4}He$_N$(T↓)$_M$: $P(r_{\mathrm{HeHe}})$, $P(r_{\mathrm{HeT}})$ i $P(r_{\mathrm{TT}})$ za $N + M = 4$ 58
3.10 ^{4}He$_2$T↓: $P(r_{\mathrm{HeHe}})$ i $P(r_{\mathrm{HeT}})$ te $\rho(r_{\mathrm{He}})$ i $\rho(r_{\mathrm{T}})$ za $N = 3, 5, 8$ 59

4.1 Dimer: $E = V(r)$ i karakteristične veličine 62
4.2 RoVo: $V(r)$ i $\psi(r)$ 63
4.3 Dimer: univerzalno skaliranje (x_E, y_r) 66
4.4 HFDB: duljina raspršenja za sustave ^{4}He-^{4}He i ^{4}He-^{3}He 68
4.5 HFDB: konstrukcija ReVe modela za sustav ^{4}He-^{4}He 70
4.6 Trimer: skica 73
4.7 Trimer: univerzalno skaliranje (X_E, Y_ρ) 77
4.8 Trimer: struktura - razdiobe udaljenosti i kutova 80
4.9 ^{4}He$_2{}^3$He: usporedba eksperimentalnih i DMC procjena $P(^4\mathrm{He} - {}^3\mathrm{He})$ 81

5.1 Period ravnine grafena i izbor referentnog sustava 84
5.2 $V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeG}}$ i $V^{\mathrm{AnIzo}}_{\mathrm{HeG}}$ u području $\left\{ (x, y, z) \;\middle|\; x = \sqrt{3}c/2, y \in [0, 3c], z \in [1.5, 6]\ \text{Å} \right\}$. 86
5.3 $V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeG}}$ i $V^{\mathrm{AnIzo}}_{\mathrm{HeG}}$ u ovisnosti o z iznad atoma C i iznad središta šesterokuta 87
5.4 Skica udaljenosti relevantnih za ML interakciju posredovanu 2D supstratom . . 88
5.5 HFDB i HFDB+ML za 2 He atoma na G 89
5.6 ^{4}He na G: $\Phi(x, y, z)$ za Izo i AnIzo 90
5.7 ^{4}He$_n$ na G: strukture čvorišta u ravnini G za $n = 30, 37$ 95

5.8 ^{4}He$_n$ na G: $E_n/n(n)$ klastera tekuće strukture za različite modele interakcije . . 98
5.9 ^{4}He$_n$ na G: $\sigma(\rho)$ klastera tekuće strukture za različite modele interakcije 99
5.10 ^{4}He$_n$ na G: $P(\rho)$ klastera tekuće strukture za različite modele interakcije 101
5.11 Kružnice u čijim se okolinama nalazi najviše minimuma He-G potencijala . . . 102
5.12 ^{4}He$_{37}$ na G (AnIzo/0): DMC i PIMC procjene $P(\rho)$ i $\sigma(\rho)$ 105
5.13 ^{4}He$_n$ na G: $P(\rho)$ i $\sigma(\rho)$ za $n = 30, 37$ (AnIzo/0) i za $n = 40$ (AnIzo/ML) . . . 106
5.14 ^{4}He$_{37}$ na G: $\sigma(x_i - x_{\rm cm}, y_i - y_{\rm cm})$ za Izo/0 i AnIzo/0 107
5.15 $V(r)$ za He-He potencijal HFDB te He-Cs potencijale LJ i CCZ 109
5.16 ^{4}He na Cs: $V(r)$ i $\Phi(z)$ za He-Cs potencijale LJ i CCZ 111
5.17 ^{4}He$_n$: $E_n/n(n)$ u 2D i 3D te na Cs (CCZ, LJ) za $n \leq 40$ 115
5.18 ^{4}He$_n$: $E_n/n(n)$ u 2D i 3D te na Cs (CCZ, LJ) za $n \leq 10$ 116
5.19 ^{4}He$_n$^{3}He: $\mu_3(n)$ u 3D te na Cs (CCZ, LJ,DFT) za $n \leq 40$ 117
5.20 ^{4}He$_{40}$^{3}He na Cs (CCZ): $P(\rho_{{\rm cm}i}, z)$ za ^{4}He i ^{3}He 118
5.21 ^{4}He$_n$^{3}He na Cs (CCZ): $P(\rho_{{\rm cm}i}, z)$ za ^{4}He i ^{3}He za $n = 3, 10, 20$ 119
5.22 ^{4}He$_5$^{3}He na Cs: $P(\rho_{{\rm cm}i}, z)$ za ^{4}He i ^{3}He u modelima LJ i CCZ 120
5.23 ^{4}He$_n$^{3}He na Cs (CCZ): $P(^4{\rm He} - {}^4{\rm He})$ i $P(^4{\rm He} - {}^3{\rm He})$ za $n = 2, 5, 10, 20, 40$. 120

B.1 V(He – C): skica veličina korištenih za anizotropnu interakciju 150
B.2 $V(r)$: He-C (LJ); He-He (HFDB, SAPTSM, SAPT); H↓-H↓ (JDW); He-H (TWW, DWW, MF, MFmod) 151
B.3 V(He – A) modeli Cvetko i KTTY za A = Li, Na, K, Rb, Cs 154
B.4 V(H↓ – H↓) Cvetko model te V(He – A) modeli Cvetko za A = H, He, Li i KTTY za A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba 154

Popis tablica

1.1 Klasifikacija trimera prema ukupnom broju vezanih podsustava dimera 3

3.1 $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$: E za DWW i MFmod 52
3.2 $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$: E za TWW, TY i MF 52

4.1 Dimeri helija i/ili tricija: $V(r)$, $\hbar^2/(2\mu)$, a_s, r_e, ReVe, E 71
4.2 Dimeri HeA: $V(r)$, $\hbar^2/(2\mu)$, a_s, r_e, ReVe, E za A = Li, Na, K, Rb, Cs 72
4.3 Trimeri helija i/ili tricija: $V_{ij}(r_{ij})$, $\langle r_{ij}^2 \rangle$, E te skalirane veličine X_E, Y_ρ 79
4.4 Trimeri helija i/ili vodika: RmVm modeli, $\langle r_{ij}^2 \rangle$, E te skalirane veličine X_E, Y_ρ 79

5.1 ^{4}He na G: E_1^a za glatki, Izo i AnIzo model adsorpcije 97
5.2 ^{4}He i ^{3}He na Cs: E_1^a i $\Phi(z)$ za LJ i CCZ model adsorpcije 111
5.3 $^4\mathrm{He}_n(^3\mathrm{He})$ na Cs: $E_{n(,1)}$ za LJ i CCZ 114

B.1 HFDB: parametri za He-He 142
B.2 SAPT: parametri za He-He 143
B.3 SAPTSM: parametri za He-He 144
B.4 JDW: $V(r)$ za H↓-H↓ 145
B.5 DWW: parametri za He-H 146
B.6 DWW: $V_\mathrm{nonSCF}(r)$ za He-H 146
B.7 MF: $V(r)$ za He-H 147
B.8 MFmod: $V(r)$ za He-H 148
B.9 $V(r)$: σ, r_m i ϵ za He-He (HFDB, SAPT); H↓-H↓ (JDW); He-H (TWW, DWW, MF, MFmod) 151
B.10 Cvetko: parametri za H↓-H↓ te He-A gdje je A = H, He, Li, Na, K, Rb, Cs . . . 152
B.11 KTTY: parametri za He-A gdje je A = Li, Na, K, Rb, Cs 153
B.12 KTTY: parametri za He-A gdje je A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba 153

1

UVOD

Klasteri [1, 2] su, u fizici, agregati konačno mnogo istovrsnih ili različitih jedinki, od dvije do nekoliko milijuna. Formiraju vezan sustav ako je energija sustava negativna; odnosno metastabilan sustav koji nije efektivno vezan ako je energija sustava viša ili jednaka zbroju energija njegovih podsustava. U atomskoj i molekularnoj fizici atomi ili molekule su jedinke koje čine klaster. Klasteri su formalno slični molekulama, a od njih se razlikuju po tome što mogu formirati vezani sustav proizvoljnog broja jedinki. Dvije jedinke, odnosno dva monomera čine sustav koji nazivamo dimer, tri trimer, četiti tetramer, pet pentamer,... Broj odgovarajućih jedinki A u klasteru, kao i u molekulama, označavamo indeksom n, A_n. Klasteri mogu biti čisti A_n ili miješani $A_nB_m\cdots$. Veličinu klastera definiramo preko ukupnog broja jedinki pa pod „povećanjem klastera" podrazumijevamo dodavanje jedinki. Kako bi se izbjegle nejasnoće, za njegovu „prostornu veličinu", koristimo pojam širina klastera, odnosno širenje ili skupljanje.

Dakle, klasteri predstavljaju prijelazne forme materije između atoma ili molekula i njihovih odgovarajućih *bulk* formi[1]. Klastere na okupu drže iste veze kao *bulk* sustave, kovalentne, vodikove, metalne, ionske te, nama ovdje posebno interesantne, van der Waalsove interakcije. Unatoč tome, svojstva im se, zbog konačnog broja čestica, često razlikuju od *bulk* sustava. Razlikuju se od *bulk* formi, također i zbog većeg udjela površinskih atoma [1, 2] koji imaju manji broj susjednih atoma u odnosu na unutrašnje atome, odnosno koji ostvaruju manji broj snažnijih interakcija. Povećanjem veličine klastera, taj se udjel smanjuje prema *bulk* vrijednosti. Tako npr. za klastere Ar_n, u kojima su atomi argona oko središnjeg atoma poslagani u grozdove ikosaedarske simetrije [3, 4], udjel površinskih atoma za $n = 13, 55, 137$ iznosi redom $12/13$, $42/55$, $82/137$. U jednu je ruku konačan broj atoma krivac neslaganja sa svojstvima *bulk* sustava, a u drugu nam zato nudi bogatstvo novih stanja. Dodavanje jedinki, omogućuje nam promatranje prijelaza prema *bulk* karakteristikama. Međutim, ti prijelazi nisu uvijek jednoliki te su neka svojstva značajno izražena za magične brojeve jedinki. Npr. za $n = 2, 8, 20, 40, \cdots$ pojavljuju se izrazito stabilni klasteri A_n nekog alkalijskog elementa A kojeg karakterizira jedan

[1] *Bulk* svojstva (prema engleskom) - svojstva dijela velikog volumena koja ne ovise o površini koja zatvara taj volumen. Idealno, *bulk* forme predstavljaju termodinamičku granicu, u 3 dimenzije broj čestica $N \to \infty$ i volumen $V \to \infty$, a $\rho = N/V = \text{konstanta}$.

valentni elektron što znači da za navedene n bivaju popunjene glavne ljuske [1].

Klasteri su proučavani i eksperimentalno i teorijski. U eksperimentima s klasterima, prvi je korak stvaranje klastera. U svim izvorima klastera, njihovo se stvaranje odvija kroz tri procesa [1]: isparavanje (stvaranje pare atoma ili molekula), nukleacija (početna kondenzacija atoma ili molekula u male klastere - jezgre klastera) i koalescencija klastera (spajanje malih klastera u velike). Slično ostvarivanju rasta klastera, klasteri se mogu i smanjivati, isparavanjem ili fragmentacijom. Ovisno o karakteristikama izvora, mogu se generirati različite razdiobe klasterskih veličina. Nakon stvaranja klastera, obično se istražuju njihove karakteristike spektroskopskim ili drugim tehnikama nakon čega slijedi njihova detekcija najčešće uz pomoć masene spektrometrije. Pri teorijskom proučavanju, nužno je koristiti kvantnu teoriju ako su izraženi kvantni efekti poput tuneliranja, nultog gibanja, kvantizacije... Prema tome, klastere, u kojima su izraženi spomenuti kvantni efekti, nazivamo kvantni klasteri. Njihova su svojstva odrediva korištenjem kvantnih Monte Carlo (QMC) metoda [5, 6]. Primjerice, u granici $T \to 0$ kombinacijom varijacijskog (VMC) i difuzijskog Monte Carla (DMC) moguće je egzaktno odrediti svojstva osnovnog stanja klastera ako je model potencijalne energije točan. Porastom računalne snage teorijski proračuni ovog tipa omogućavaju preciznije procjene od eksperimenata. Međutim ta dva pristupa se međusobno nadopunjuju. Iako su teorijske procjene ostvarive na često precizniji i jednostavniji način, točnost njihovih predviđanja ovisi o modelu potencijalne energije čiju kvalitetu mogu ocijeniti eksperimentalna opažanja.

Za klastere, koji se ponašaju nalik tekućinama, kažemo da imaju tekuću strukturu; a za one, čije je ponašanje slično krutinama, kažemo da imaju krutu strukturu iako se struktura precizno definira tek u termodinamičkoj granici. Klasteri pokazuju uglavnom ponašanje slično krutinama, a dodavanjem jedinki često mijenjaju strukture [3, 7]. Među iznimkama, koje se ponašaju nalik tekućinama, nalaze se klasteri, čija osnovna stanja analiziramo u ovom radu, a formiraju ih izotopi helija i spin-polariziranog ($\downarrow$) vodika.

Posebno su zanimljivi mali slabo vezani klasteri. Karakterizira ih slab privlačni dio potencijala interakcije i mala masa. Neki od njih formiraju egzotična stanja uz koja je vezan koncept univerzalnosti. Tako se npr. dvije čestice, koje su na pragu vezanja, dodavanjem treće mogu vezati u Efimovljeva stanja [8] koje karakterizira beskonačna serija univerzalno skaliranih nivoa. Naime, svakim povećanjem sustava za faktor λ dobiva se novi λ^2 puta slabije vezan sustav. Efimovljeva su stanja neovisna o vrsti interakcije pa se u principu mogu promatrati u svim kvantno-mehaničkim sustavima bilo molekula, atoma ili nukleona... Ta su stanja veoma posebna zbog njihove čiste kvantno-mehaničke prirode. Naime, širina tročestičnog Efimovljeva stanja mnogo je veća od dosega individualnih interakcija parova.

Koncept univerzalnosti vezuje se i uz kvantna halo stanja [9]. Radi se o slabo vezanim prostorno širokim sustavima koji većim dijelom zadiru u klasično zabranjena područja. Univerzalnost u ovom kontekstu znači da osobine sustava ne ovise o detaljima potencijala interakcije te su predvidive bilo kojim potencijalom koji ima jednu ili nekoliko istih integralnih osobina. Takva su stanja prvo uočena u nuklearnoj fizici [10] gdje kao primjer možemo

navesti jezgru atoma $^{11}_{3}$Li[2] (11 nukleona) čija je širina slična širini jezgre $^{208}_{82}$Pb (208 nukleona). Spomenuta jezgra ^{11}Li promatrana je s obzirom na lokaliziranost njenih komponenti kao trimer jezgre ^{9}Li + neutron + neutron. Dakle, u tom su kontekstu posebno zanimljivi sustavi koji su široki obzirom na jedinke koje ih tvore. Prvotno su halo stanja intenzivno proučavana, gdje su i uočena, u nuklearnoj fizici [9, 11, 12] te je potvrđena njihova pojava u dimerima i trimerima. Međutim, zbog nedovoljno preciznih mjerenja nije se moglo zaključiti postoji li, uz neovisnost osobina tih sustava o detaljima potencijala, također i jedinstvena veza između fizikalnih osobina različitih vrsta halo sustava. Posebno, jesu li povezane osobine različitih tipova trimera u halo stanju? Naime, ovisno o jedinkama, koje tvore trimer, uklanjanjem jedne jedinke trimera možemo dobiti različit ukupan broj n_2 samostalno vezanih podsustava dimera. Klasifikacija stanja trimera obzirom na n_2 izdvojena je u tablici 1.1. Redom za n_2 od 0 do 3 stanja trimera zovemo Borromeanovo [9], tango [13], samba [14] i svevezano stanje. Kako bismo upotpunili sliku ponašanja takvih sustava, u nastavku kroz pregled istraženih atomskih klastera izdvajamo one koji su dobri kandidati za ispitivanje osobina halo sustava te pri tom posebno ističemo različite tipove trimera.

Tablica 1.1: Klasifikacija stanja trimera obzirom na ukupan broj vezanih podsustava dimera n_2.

Stanje trimera :	Borromeanovo [9]	tango [13]	samba [14]	svevezano
n_2 :	0	1	2	3

Prije pregleda istraživanja prezentiranih u ovom radu, u sljedećim poglavljima donosimo pregled istraženih karakteristika helijevih kvantnih klastera i primjesa s drugim elementima ukazujući pri tom na nerazjašnjena pitanja.

1.1 Klasteri izotopa helija i spin-polariziranog vodika

Atom helija (He) ima dva elektrona koji u osnovnom stanju popunjavaju njegovu prvu elektronsku ljusku. Stoga ima stabilnu sfernosimetričnu strukturu, vrlo se teško polarizira te je međudjelovanje između dva atoma vrlo slabo, van der Waalsovog tipa. U prirodi se javlja u obliku dvaju stabilnih izotopa: ^{4}He čija se jezgra sastoji od 2 protona (p) i 2 neutrona (n); te ^{3}He čija se jezgra sastoji od 2 p i 1 n. ^{4}He je bozon spina 0, a ^{3}He, kojeg u prirodi ima oko 10^6 puta manje, fermion spina $1/2$. Na Zemlji nastaje i stalno se obnavlja prirodnim α-raspadom težih radioaktivnih elemenata gdje kao produkt nastaje α-čestica, jezgra izotopa ^{4}He. Od radioaktivnih izotopa, najveće vrijeme poluživota ima ^{6}He, $T_{1/2} = 806.7$ ms, s nuklearnim spinom 0. Uglavnom β-raspadom $^6_2$He $\rightarrow$ $^6_3$Li + e$^-$ prelazi u litij (Li), a nešto rjeđe u lakši He, $^6_2$He $\rightarrow$ $^4_2$He + $^2_1$H + e$^-$. Iako je helij uz vodik, drugi najstariji i najzastupljeniji kemijski

[2]Atomski broj Z (broj protona) kemijskog elementa X obično navodimo kao indeks s lijeve strane, a maseni broj jezgre A (broj nukleona) kao eksponent, ^A_ZX. Kada je jasno iz konteksta ili se odnosi na sve izotope, često se pišu skraćeni oblici ^{A}X ili X.

element u svemiru, na Zemlji se nalazi u tragovima. Jedan od način umjetnog stvaranja je korištenje opuštenog neutron u nuklearnim reaktorima koji se može sudarati s ^{6}Li što daje ^{4}He i veoma rijetki izotop vodika, $^6_3$Li + $^1_0$n $\rightarrow$ $^4_2$He + $^1_3$H. He je bezbojan plin bez okusa i mirisa, najmanje gustoće nakon vodika, najnižega vrelišta među svim poznatim tvarima. Izotopi He imaju neuobičajen fazni dijagram. Pri tlaku zasićenih para i pri kritičnoj temperaturi $T \approx 5.2$ K ^{4}He koegzistira kao plin i tekućina, a na $T \approx 4.2$ K ukapljuje se u tekućinu He I uobičajenih fizikalnih svojstava. Daljnjim snižavanjem temperature pri $T \approx 2.17$ K dolazi do λ-prijelaza, prelazi u supratekućinu He II, koja ima 3 milijuna puta veću toplinsku provodnost i nemjerljivo malenu viskoznost. Pri tlaku zasićenih para, zbog velikog iznosa nulte energije, ostaje tekuć sve do temperature apsolutne nule. Tek primjenom tlaka od 25 atm pri $T \approx 0$ K, postaje krutina. ^{3}He također ima neuobičajen fazni dijagram, s kritičnom temperaturom $T \approx 3.35$ K i temperaturom ukapljivanja $T \approx 3.2$ K. Slično kao ^{4}He, nema trojne točke i ostaje tekuć do apsolutne nule. Zbog manje mase, ^{3}He ima veću nultu energiju od ^{4}He pa su potrebni veći tlakovi za skrutnjivanje. Međutim, za razliku od ^{4}He, nema λ-prijelaza. Ipak, ispod $T \approx 2.6$ mK u ^{3}He postoje 3 suprafluidne faze: A, B te u prisustvu vanjskog magnetskog polja A_1 faza. Zbog kemijske inertnosti i suprafluidnosti područje primjene helija je široko, ali i dosta skupo zbog male zastupljenosti helija i niske temperature na kojoj se suprafluidnost javlja.

Do danas još nije formirana potpuna mikroskopska teorija suprafluidnosti. Međutim, prihvaćen je pristup predložen [15] čak 1938. prema kojem je suprafluidnost tekućeg ^{4}He posljedica Bose-Einstenove kondenzacije[3] (BEC). Tako je suprafluidni tekući ^{4}He kao prototip BEC-a odigrao značajnu ulogu u razvoju fizikalnih koncepata. Iako je međudjelovanje He atoma slabo u kontekstu raznih vrsta interakcija, u BEC kontekstu poprilično je jako. Naime, interakcija He atoma dramatično smanjuje zaposjednutost najnižeg jednočestičnog kvantnog stanja. Čak je pri temperaturi apsolutne nule značajno smanjen udio atoma s nultim momentom. U literaturi [16] su dane približne vrijednosti relativne zaposjednutosti stanja nultog momenta, procijenjene iz eksperimentalnih mjerenja; udio kondenzata pri tlaku zasićenih para i blizu tlaka skrutnjivanja iznosi redom ~ 0.07 i ~ 0.03 što je u skladu s recentnim teorijskim QMC proračunima [16].

Mali He klasteri posebno su zanimljivi jer je eksperimentalno [17] pokazana pojava mikroskopske suprafluidnosti. Različita masa i spinska priroda izotopa He utječu na stabilnost klastera. Različite istraživačke grupe procijenile su njihovu stabilnost korištenjem DMC metode. Klasteri $^4\mathrm{He}_N$ imaju vezano osnovno stanje za svaki $N \geq 2$ [19], dok je za formiranje stabilnog $^3\mathrm{He}_M$ potrebno barem $M = 30$ atoma [18]. U miješanim klasterima $^4\mathrm{He}_{N\leq 8}{}^3\mathrm{He}_{M\leq 20}$ [20, 21, 22], uočena je pojava magičnih brojeva $M = 2, 8, 20$ za koje je izraženije vezanje osnovnog stanja. Za $N = 1$ pojavljuje se stabilno stanje tek dodavanjem $M = 20$ atoma ^{3}He. Dakle, dodavanjem jednog bozona, broj atoma ^{3}He, potreban za vezanje klastera, smanjuje se s 30 na 20. Za $N = 2$ formira se stabilno osnovno stanje dodavanjem redom $M = 1, 2, 8$ i $M > 14$ atoma ^{3}He. Za $N = 3, 4$ procijenjena su vezana stanja za sve M s tim da su se metastabilnima

[3] Bose-Einsteinova kondenzacija je fazni prijelaz koji je svojstven bozonskim sustavima, a pri kojem ispod niske kritične temperature makroskopski velik broj čestica (atoma) zaposjeda najniže kvantno stanje.

pokazali ^{4}He$_3$^{3}He$_{3,9,10,11}$ i ^{4}He$_4$^{3}He$_9$. Nezavisno je potvrđena stabilnost klastera ^{4}He$_N$^{3}He i ^{4}He$_N$^{3}He$_2$ za svaki $N > 1$ [23]. Prema tome je ^{4}He$_2$^{3}He primjer tango stanja, a obzirom na energiju vezanja uz njega bi i trimer ^{4}He$_3$ mogao biti u halo stanju. Dakle, spomenuta dva trimera dobri su kandidati za ispitivanje univerzalnosti u halo stanjima.

Opširne spomenute teorijske analize svakako su bile potaknute prvim nezavisnim eksperimentalnim potvrdama najmanjih klastera He koje su slijedile jedna za drugom prije 20-ak godina. Masenom spektroskopijom potvrđena je [26, 27] stabilnost dimera ^{4}He$_2$, a difrakcijom kroz transmisijsku rešetku potvrđeno je [24, 25] postojanje dimera i trimera ^{4}He. Međutim, preciznija su mjerenja ipak dobivena pola desetljeća kasnije. Analizom eksperimentalnih rezultata dobivenih difrakcijom snopa helijevih klastera kroz transmisijsku rešetku perioda 100 nm, procijenjena je energija vezanja dimera ^{4}He, $|E| = 1.1 + 0.3/ - 0.2$ mK, i srednja udaljenost jezgri atoma ^{4}He$_2$, $\langle r \rangle = 52(4)$ Å. [28] Pola desetljeća kasnije, difrakcijom je potvrđena egzistencija nekih miješanih klastera ^{4}He$_N$^{3}He$_M$ [29] do 8 atoma. Uglavnom je dobiveno slaganje s teorijskim predviđanjima pa navodimo samo iznimke. Naime, za klaster ^{4}He$_4$^{3}He$_4$, suprotno teorijskom predviđanju, nije dobiven signal koji bi potvrdio njegovu egzistenciju. Za teorijski predviđene klastere ^{4}He$_3$^{3}He$_4$, ^{4}He$_5$^{3}He$_3$ i ^{4}He$_6$^{3}He$_2$, dobiveni signal nije bio dovoljno razlučiv. Desetljeće kasnije, odnosno prije nekoliko mjeseci, uspješno su izvedene Coulombove eksplozije trimera ^{4}He$_3$ i ^{4}He$_2$^{3}He prethodno razdvojenih transmisijskom difrakcijskom rešetkom [30]. Analizom mjerenja određene su razdiobe međučestičnih udaljenosti raznih parova i kutova između parova atoma u trimerima ^{4}He$_3$ i ^{4}He$_2$^{3}He. Uz to je potvrđeno da je osnovno stanje klastera ^{4}He$_2$^{3}He halo stanje.

Spin-polarizirani atomi vodika, poput atoma He, imaju slab privlačni dio potencijala interakcije. U prirodi se vodik pojavljuje u obliku tri izotopa čije jezgre imaju 1 p: najzastupljeniji je laki vodik ili procij $^1_1$H (H); dok teškog vodika ili deuterija $^2_1$H (D) ima oko 10^4 puta manje; a tricij $^3_1$H (T) se nalazi u tragovima s udjelom ispod 10^{-14}. Stabilni su izotopi H i D, a radioaktivni T, s vremenom poluživota $T_{1/2} = 12.32$ godina, β-raspadom prelazi u ^{3}He, $^3_1\mathrm{H} \rightarrow {}^3_2\mathrm{He} + \mathrm{e}^-$. Jezgre atoma H i T (proton i triton) imaju spin $1/2$ pa su prema tome fermioni, a jezgra deuterija (deuteron) bozon je spina 1. Međutim, unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije[4] te se jezgre u spin-poravnatome elektronskom stanju ponašaju prema obrnutim statistikama od onih koje su svojstvene njihovim jezgrama pa tako atome T$\downarrow$ možemo promatrati kao efektivne bozone [31].

Teorijski interes za klastere spin-polariziranog vodika, za razliku od helija, pojavio se kasnije objavljivanjem precizno provedenog proračuna potencijala interakcije i uspješnom realizacijom [32] BEC-a atomskog vodika 1998. nakon više od dva desetljeća herojskog eksperimentalnog rada.

Postoje mnoge sličnosti između atoma T$\downarrow$ i ^{4}He. Oba su bozoni, imaju malu masu i slabo

[4]Born-Oppenheimerova aproksimacija razdvaja elektronsko gibanje od puno sporijeg gibanja puno težih jezgri. Iako se jezgre gibaju, elektronski odziv na promjenu njihovih položaja gotovo je trenutan. Stoga je moguće promatrati odvojeno različite stacionarne konfiguracije jezgri i za njih riješiti Schrödingerovu jednadžbu elektronskog gibanja. Iz dobivenih podataka moguće je konstruirati modele potencijala unutar kojih se gibaju jezgre (atomi).

privlačni dugodosežni dio potencijala interakcije. Slično tekućem ^{4}He, T↓ također ostaje u tekućem stanju pri temperaturi apsolutne nule i niskom tlaku [33]. Još 1976. bilo je predviđeno slično ponašanje tekućina T↓ i ^{4}He što T↓ čini drugim primjerom bozonskog suprafluida [34]. Mnoge sličnosti nedavno su potvrđene QMC simulacijama [35]. Tako je npr. pri temperaturi apsolutne nule dobiven suprafluidni T↓ s ravnotežnim udjelom kondenzata $n_0 = 0.129(3)$. Potpuna fazna razdvojenost bila je pokazana i primjenom varijacijskog pristupa [36] na binarnu *bulk* mješavinu ^{4}He-T↓.

Zbog sličnosti tekućina ^{4}He i T↓, bilo je očekivano slično ponašanje klastera T↓. Do sada su klasteri T↓ proučavani samo teorijski. Među malim klasterima $(T\downarrow)_N$ [37], najslabije je vezan trimer $(T\downarrow)_3$ koji je primjer Borromeanovog stanja (tablica 1.1) jer $(T\downarrow)_2$ ne postoji. Njegovu sitnu energiju vezanja, samo oko 4 mK, potvrdili su kasnije i drugi autori [38, 39]. Kasnije su istraživanja bila proširena na veće klastere [40]. Potvrđeno je da su klasteri $(T\downarrow)_N$ puno slabije vezani i difuzniji od klastera ^4He_N istog broja atoma N. Znači, klaster $(T\downarrow)_3$ prikladan je kandidat za ispitivanje univerzalnih osobina Borromeanovog halo stanja [41, 9].

Stabilnost osnovnog stanja klastera T↓ miješanih s malim brojem atoma H↓ i D↓ također je proučavana [39, 42]. Vezana stanja malih čistih klastera T↓ i miješanih s ostalim izotopima vodika istraživali su Bešlić, Vranješ Markić i Boronat [39]. Pronađena su stabilna stanja miješanih klastera: $(T\downarrow)_N D\downarrow$, $(T\downarrow)_N (D\downarrow)_2$ za $N > 2$; $(T\downarrow)_N (D\downarrow_2)_3$ za $N = 6, 7, 8$; $(T\downarrow)_N (D\downarrow_3)_3$ za $2 < N < 8$ i $(T\downarrow)_N (D\downarrow_3)_4$ za $N = 6$. Miješani klasteri $(T\downarrow)_{N>2} H\downarrow$ nisu bili procijenjeni stabilnima za $N \leq 60$. Dakle, granice stabilnosti klastera s D↓ ovise o broju D↓ atoma i zaposjednutosti različitih nuklearnih spinskih stanja čiji je broj naveden uz ↓. S druge strane, zbog male mase H↓, čak 60 atoma T↓ nije dovoljno za vezanje jednog atoma H↓.

Nedavno su bili proučavani [43, 44, 45, 46, 47] mali miješani klasteri $^4He_2H$, $^4He_2H^-$ i $^4HeH_2$ dok miješane klastere ^{4}He i T↓ drugi istraživači nisu bili proučili. Dakle, prethodno nisu bila poznata svojstva osnovnog stanja klastera $^4He_N(T\downarrow)_M$. Zbog male mase obaju atoma, ^{4}He i T↓, te slabo privlačnog dijela interakcijskog potencijala, klaster s najmanjim brojem atoma trebao bi biti ekstremno slabo vezan. Stoga bi u ovoj neistraženoj kombinaciji atoma moglo biti više kandidata za usporedbu njihovih svojstava sa svojstvima ostalih halo sustava. Među miješanim atomskim klasterima, teorijski je bilo predviđeno Borromeanovo stanje samo za $^3He_2K$ [48]. Kada bi $^4He(T\downarrow)_2$ bio vezan, bio bi još jedan primjer Borromeanovog stanja jer ni jedan od dvočestičnih podsustava nije vezan. Osim najmanjih, zanimljivi su radi usporedbe i oni s nešto većim brojem atoma. Naime, atom T↓ ima približno istu masu kao ^{3}He, ali se za razliku od ^{3}He ponaša kao bozon. Stoga se nameće zanimljivo pitanje; u kavom su odnosu svojstva klastera $^4He_N(T\downarrow)_M$ i $^4He_N{}^3He_M$?

1.2 Univerzalni odnosi

Univerzalnost je važna u gotovo svim područjima fizike jer omogućava povezivanje fenomena na različitim skalama energija i prostornih širina. Prethodno spomenuto unviverzalno skaliranje pobuđenih Efimovljevih stanja u trenutku objave [8] djelovalo je kao bizarna predikcija. Stoga je privuklo pažnju brojnih teoretičara i eksperimentalaca. Tijekom posljednjih nekoliko godina, kroz istraživanja u polju ultrahladnih plinova, značajno je porastao interes za ovim stanjima i drugim univerzalnim svojstvima vezanja malih klastera. Nakon eksperimentalne [49] potvrde Efimovljevog stanja u ultrahladnom plinu Cs atoma, detektirani su [50, 51, 52] i ogromni Efimovljevi trimeri u drugim sustavima uključujući miješane sustave [53]. Potonja su istraživanja bila posvećena proučavanju Efimovljeva spektra [54], predviđanju [55] i detekciji [56] ogromnih tetramera. Nadalje, recentna istraživanja slabo vezanih bozonskih klastera dala su niz univerzalnih stanja klastera koja se mogu kvalitativno interpretirati dodavanjem jedne po jedne čestice na Efimovljev trimer [57]. Iako fizika molekularnih slabo vezanih klastera nije ista kao za ultrahladne plinove, zanimljivo je istražiti ponašaju li se sustavi od nekoliko čestica slično, ukazujući na pojavu univerzalnosti. Slabo vezani klasteri također su kandidati za Efimovljeva stanja. Pobuđeno stanje klastera $^4\mathrm{He}_3$ do sada nije eksperimentalno potvrđeno [30, 58], ali je predviđeno [59, 60] kao Efimovljevo stanje i to 10 puta šire od osnovnog stanja $^4\mathrm{He}_3$.

U ovom je radu posebna pažnja posvećena tipu univerzalnosti koji je ključna karakteristika kvantnog halo stanja [9, 61, 62, 11], a fokusirali smo se na osobine osnovnog stanja. Da podsjetimo, radi se o vezanim stanjima klastera čestica čiji se radijusi protežu duboko u klasično zabranjena područja. Halo stanja primijećena su prvo [10, 63] i tradicionalno istraživana u nuklearnoj fizici [9, 11, 12], a primijećeno je njihovo postojanje i u molekularnoj fizici gdje su nedavno kreirana u ultrahladnim plinovima koristeći Feshbachove rezonance [64]. Univerzalnost u ovom kontekstu znači da detalji potencijala interakcije nisu važni, već se sve osobine sustava mogu predvidjeti s bilo kojim potencijalom interakcije koji ima jednu ili nekoliko istih integralnih osobina.

Poznati halo dimeri protežu se preko 16 redova veličina energijske skale. Neovisnost o detaljima interakcije jedinki, koje tvore dimer, očita je iz činjenice da se svojstva dimera mogu izraziti preko duljine raspršenja s-vala a_s. Koncept univerzalnosti kvantnih halo stanja proširen je i na višečestične sustave [9, 65, 66]. Kao u slučaju dimera, ako univerzalnost postoji, svojstva sustava možemo opisati međučestičnim potencijalom koji ima jedan ili nekoliko istih parametara raspršenja.

Vrlo je brzo bilo postalo jasno kako je radijalna izduženost klastera fundamentalna veličina pomoću koje možemo karakterizirati halo stanja. Kako bi se usporedili sustavi različitih područja fizike, bile su uvedene bezdimenzionalne skalirane varijable te uspoređene skalirane energije i skalirane širine [67, 68]. Jensen *et al.* u svom radu [68] ukazuju na približno univerzalno skaliranje trimera. Prilikom demonstracije neovisnosti osobina halo dimera i trimera o detaljima potencijala interakcije, u literaturi su bila korištena dva načina skaliranja energije i

širine tih sustava (detalji skaliranja bit će objašnjeni kasnije na primjerima u glavi 4). Međutim, energije i veličine nisu bile dovoljno precizno određene za dovoljan broj primjera takvih sustava. Stoga se nije mogao dati odgovor na pitanje je li neki od tih načina skaliranja bolji. Posebno u slučaju trimera nije bilo jasno postoji li jedinstvena veza između osobina različitih tipova tih stanja.

Naime, dotadašnje usporedbe uključuju uglavnom ili nuklearne sustave ili modele nuklearnih sustava pretpostavljenih u obliku jezgre (lokaliziranog dijela cjelokupne nuklearne jezgre čija struktura nije bitna) i jedne ili više halo čestice (nukleona). Nedostaje realističnih molekularnih sustava gdje su interakcije između atoma bolje poznate od nuklearnih i gdje je jasnija podjela na jedinke. Prema tome, molekularni sustavi, odnosno atomski klasteri, koji prethodno nisu detaljno istraženi, mogli bi biti most između nuklearnih halo stanja i halo stanja koja se javljaju u ultrahladnim plinovima.

Jensen *et al.* [9] predvidjeli su 2004. niz molekularnih sustava koji bi mogli biti kandidati za kvantna halo stanja. Međutim, u to su vrijeme procjene širine i energije, bile dostupna samo za osnovno stanje $^4He_2$, $^4He_2{}^3He$ i $^4He_3$ te pobuđeno stanje $^4He_3$ čiji je karakter kvantnog hala potvrđen [69]. Međutim, skalirane veličine za osnovno stanje nisu bile dovoljno precizno određene te kao takve nisu mogle dati jasniju sliku od postojeće.

Nekoliko je znanstvenih istraživanja, osim slabog vezanja trimera $(T\downarrow)_3$, bilo ukazalo [37, 38, 48, 70, 71, 72, 73, 74, 75] na slabo vezanje nekih miješanih dimera i trimera izotopa He s alkalijskim metalima. Znači, osim kandidata spomenutih u prethodnom poglavlju, i među He-A i He-He-A sustavima, gdje je A neki alkalijski metal, postoje kandidati koji bi mogli pomoći u rasvjetljavanju spomenutih nejasnoća.

Eksperimentalno je potvrđeno nekoliko molekularnih kvantnih hala. Npr. korištenjem difrakcije na nanoskopskoj rešetci potvrdili su dimer $^4He_2$ [76] i trimer $^4He_2{}^3He$ [29]. Nedavno je detektiran i HeLi dimer [77], a procijenjene su [30] čak i strukturne osobine He trimera što je spomenuto u prethodnom poglavlju. Dakle, uskoro bi se mogla pojaviti i preciznija eksperimentalna mjerenja raznih svojstava sustava od 3 i više čestica.

Međutim, među rezultatima eksperimentalnih mjerenja provedenih na atomskim klasterima nisu dani svi podaci potrebni za izračun skalirane energije i širine tih klastera, a dani rezultati uglavnom imaju značajno veće greške, odnosno manje su precizni od rezultata koje možemo dobiti QMC simulacijama. U drugu ruku, točnost predviđanja QMC simulacija, kao što je već spomenuto, ovisi o točnosti modela potencijala interakcije. Kako je u ovom radu cilj razjasniti sliku odnosa skaliranih svojstava za razne halo sustava, nije nam od presudne važnosti točnost modela potencijala već precizno predviđanje skalirane energije i širine klastera čije su interakcije opisane tim modelom. Stoga su, za ispitivanje tih odnosa među različitim halo sustavima u osnovnom stanju, prikladne QMC metode provedive na temperaturi apsolutne nule: VMC i DMC.

1.3 Helijevi klasteri adsorbirani na površinama

Adsorpcija je proces u kojemu čestice plina ili tekućine, odnosno adsorbati (atomi, molekule ili ioni) bivaju privučeni na površinu krutog tijela (supstrat). Može biti fizikalna (fizisorpcija) ili kemijska (kemisorpcija). Fizisorpcija označava slabo vezanje s površinama, čestice su privučene na površinu fizikalnim silama poput van der Waalsove. Fizisorpcijom se svaki adsorbat može adsorbirati na svaki supstrat ako je temperatura supstrata dovoljno niska, odnosno tlak adsorbata dovoljno velik. Pri fizisorpciji elektronska struktura adsorbata i supstrata biva slabo perturbirana. Kemisorpcija označava jače vezanje, čestice su vezane uz površinu kemijskim vezama specifičnim samo za određene interagirajuće čestice. Za razliku od fizisorpcije, zbiva se i na višim temperaturama, a ostvaruje samo između određenih adsorbata koji uspostavljaju kemijske veze sa supstratom. Zbog kontinuuma interakcijskih jačina, u praksi je granična linija subjektivna, dakle, nejedinstvena.

Osim u slobodnom trodimenzionalnom (3D) prostoru, helij je proučavan i u reduciranim dimenzijama poput dvodimenzionalnog (2D) te kvazi-2D prostora. Također je promatran njegov protok kroz kapilare, istraživano je njegovo ponašanje u poroznim materijalima te u ograničenjima koja mogu biti nametnuta raznim vanjskim potencijalima. Adsorpcijom helija na različitim supstratima, mogu se formirati sustavi različitih dimenzija. Tako se adsorpcijom na površinama mogu formirati približno 2D sustavi poput filma helija, a adsorpcijom na ugljikovim nanocjevčicama jednodimenzionalni (1D) sustavi dok suprafluidne helijeve kapljice možemo smatrati nedimenzionalnim (0D) sustavom. Pregled teorijskih istraživanja helija, u slobodnom prostoru i adsorbiranih na površinama, do 2006. dan je u literaturi [78]. Neki sustavi helija u ograničenim dimenzijama, poput filmova na slabo privlačnim supstratima, imaju neka svojstva slična kapljicama helija; primjerice za razliku od drugih sustava ostaju u tekućem stanju pri niskim tlakovima i temperaturi apsolutne nule. S druge strane ograničenja uzrokuju promjene karakteristika kvantnih klastera. Utjecaj ograničenja bio je ispitan modelom kvazi-2D prostora promjenjive širine. Promjenom jakosti ograničavajućeg jednodimenzionalnog harmonijskog potencijala modelirana je [79] adsorpcija različite jakosti za helij čija je interakcija bila opisana SAPT [80] potencijalom. Npr. za ^{4}He-^{4}He u ograničenju, koje odgovara 2D prostoru, dobiveno je vezanje jakosti -40.72 mK [79, 81]. Širenjem ograničenja [79] vezanje ^{4}He-^{4}He jača prema kvazi-2D minimumu -103.36 mK nakon čega ide prema 3D granici -1.878 mK koja je iznad 2D vrijednosti.

U teorijskim istraživanjima svakako je cilj ograničenja, koja su nametnuta adsorpcijom, opisati što realističnijim modelom potencijala, odnosno onim modelom koji daje kvalitativnu i po mogućnosti kvantitativnu sliku stvarnog ponašanja klastera u prirodnom ograničenju. U smislu ispitivanja utjecaja ograničenja na svojstva osnovnog stanja, zanimljivo je promotriti fizisorpcije različitih jačina, npr. njihov utjecaj na energiju vezanja i strukturu helijevih klastera. U tu je svrhu zgodno odabrati fizisorpciju helija ceziju koji slabo privlači He te grafenu koji jako privlači He. Odabrani supstrati također su izazovni u pogledu konstrukcije potencijala in-

terakcije He-supstrat. Cezij je primjer polubeskonačnog 3D suspstrata ravne beskonačno široke površine, a grafen primjer beskonačnog 2D supstrata pravilne strukture. Stoga u sljedećim potpoglavljima iznosimo pregled prethodno provedenih istraživanja adsorpcije na grafenu i ceziju te ukazujemo na neistražene sustave, odnosno na neodgovorena pitanja.

1.3.1 Adsorpcija na ceziju

Među svim alkalijskim metalima, cezij (Cs) najslabije veže He. Skoro 2 desetljeća poznato je da ^{4}He nije univerzalno vlažeće sredstvo [78, 82, 83, 84, 85]. Posebno ^{4}He ne vlaži površinu cezija. Eksperimentalno je pokazano [86] da konačan uzorak tekućeg ^{4}He na Cs formira makroskopsku kapljicu. Efekt je posljedica slabijeg privlačenja ^{4}He-Cs nego ^{4}He-^{4}He koje je i samo slabo. S druge strane, zbog Fermijeve prirode, teorijski je predviđeno [87] različito ponašanje za ^{3}He, a kasnije je eksperimentalno pokazano [88] da ^{3}He vlaži cezij.

Stoga je veoma zanimljivo promatranje ponašanja mješavine ^{4}He i ^{3}He na površini Cs (podrazumijevamo ravnu površinu *bulka* cezija, a ne površinu jednog atoma Cs). Tekućina ^{3}He, na slobodnoj površini tekućine ^{4}He i na filmovima ^{4}He, formira [89] 2D homogeni sloj Andreevljevih stanja [90]. Naime, ^{3}He ide na površinu zbog veće energije nultog gibanja. Slično ponašanje pokazuju [78] ogromni klasteri ^{4}He i ^{3}He u slobodnom 3D prostoru. Teorijske procjene metodom funkcionala gustoće (DFT, eng. *density functional theory*) predvidjele su [91], osim Andreevljevih stanja, formiranje 1D prstena ^{3}He oko kapljice ^{4}He i to lokaliziranog duž kontaktne linije supstrata i kapljice ^{4}He. Takva predviđanja potakla su opsežnije proučavanje [92] mješavina $^4\mathrm{He}_{n_4}{}^3\mathrm{He}_{m_3}$ za $n_4 \geq 20$. Lokalizirana rubna stanja ^{3}He uočena su u svim adsorbiranim klasterima $^4\mathrm{He}_{n_4}{}^3$He za sve alkalijske supstrate. 1D priroda ^{3}He izražajnija je za veće n_4 i jači adsorpcijski potencijal. Povećanjem broja atoma ^{3}He u klasterima $^4\mathrm{He}_{n_4=20}{}^3\mathrm{He}_{m_3\geq 2}$ na Cs supstratu, klaster se širi prema van po površini supstrata što ilustrira kvantno-mehaničku pojavu vlaženja fermionskih sustava. Naime, takvo vlaženje nastupa kada Fermijeva energija postane veća od jednočestičnog adsorpcijskog doprinosa energiji vezanja. Najmanji klaster, koji je proučen [91, 92] DFT metodom, imao je 20 atoma ^{4}He. Dakle, ostalo je neodgovoreno što se događa s rubnim stanjima u slučaju malih $^4\mathrm{He}_n{}^3$He klastera adsorbiranih na Cs supstratu. Kada se obzirom na n pojavljuju rubna stanja ^{3}He?

Samovezanje dimera, trimera i tetramera $^4\mathrm{He}_{2,3,4}$ adsorbiranih na Cs znatno je jače [94] nego u slobodnom 2D ili 3D prostoru. Npr. za dimer adsorbiran na grafitu i Cs dobivene su energije samovezanja redom $-43(2)$ mK i $-101(4)$ mK. Znači, samovezanje dimera na Cs po jačini je približno jednako prethodno navedenom kvazi-2D minimumu procijenjenom vrlo jednostavnim modelom. Energije samovezanja tetramera iznose redom $-435(1)$ mK [93], $-477(5)$ mK i $-1040(10)$ mK [94] te -559.1 mK [95] u slobodnom 2D prostoru, pri adsorpciji na grafitu i ceziju te u slobodnom 3D prostoru. Dakle, povećanjem broja atoma ^{4}He samovezanje bi trebalo postati energijski energijski povoljnije u 3D. Za koliko atoma ^{4}He? Bez proširenja istraživanja ne može se dati odgovor.

1.3.2 Adsorpcija na grafenu

Grafen (G), monosloj grafita, 2D mreža ugljikovih (C) atoma u strukturi pčelinjeg saća, izoliran je [96] po prvi put 2004. Otada, zbog iznenađujuće dobrih mehaničkih, strukturnih i elektronskih karakteristika, postao je glavni fokus znanosti o materijalima što se odrazilo i na brojna druga područja znanosti, od kvantne fizike do nanoelektronike. Između ostalog G se ponaša kao idealan detektor. Adsorpcijom plina, G mijenja električnu vodljivost. Zapanjujuća je činjenica kako se, na osnovu tog svojstva, može koristiti kao vrlo osjetljiv senzor plina sposoban detektirati individualnu molekulu [97]. Učinci adsorpcije ^{4}He filma na njegovu vodljivost omogućuju [98] procjenu transportnih svojstava što može dati sliku o strukturi adsorbiranog filma. Ugljikova nanocjevčica, jedan drugi alotropni oblik ugljika koji se može dobiti savijanjem G sloja u cilindar, također se ponaša kao dobar detektor. Promjene njene električne vodljivosti omogućile su uvid [99] u fazne prijelaza adsorbiranog Ar i Kr na površini te cjevčice. Također, u tom je radu pokazano ponašanje ugljikove nanocjevčice poput nanoskopskog rezonatora sposobnog detektirati adsorpciju čak jednog atoma. Eksperimentalna je grupa [99] najavila i proširenje eksperimenta na supstrat G i adsorbat He. Kako G znatno jače vezuje He od Cs, na taj bi način bilo moguće istraživanje adsorbiranog He u gotovo 2D prostoru. Slobodno stojeći G već je sintetiziran [100] što omogućava eksperimentalnu realizaciju adsorpcije s obiju strana G.

G i grafit omogućuju promatranje adsorbiranog kvantnog sustava reducirane dimenzije što je također fundamentalno zanimljivo. Mogućnost promatranja jednog sloja suprafluidnog ^{4}He ponukala je mnoge teoretičare i eksperimentalce na intenzivno proučavanje adsorpcije ^{4}He na G i na grafitu. Tako je prvi sloj ^{4}He na grafitu procijenjen [101] kao $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sumjerljiva krutina. Međutim, ostala je nejasnoća oko He faze pri gustoćama nižim od ravnotežne monoslojne gustoće. QMC metodom integrala po stazama (PIMC, eng. *Path Integral MC*) dovedeno je u pitanje [102] tumačenje eksperimentalnih rezultata [103] koji su išli u korist suprafluidnoj fazi. Ponuđeno je alternativno tumačenje koje uključuje krute klastere. Naime, predviđena je pojava krutih klastera i rijetke pare.

Pri teorijskom istraživanju vrlo je važan model koji opisuje interakcije, kako između adsorbiranih atoma i supstrata, tako i adsorbiranih atoma međusobno. Naime, model interakcije može utjecati čak na procjenu stabilne faze. Najjednostavniji adsorpcijski model, glatki potencijal ovisan samo o udaljenosti od supstrata, dobije se usrednjavanjem po dimenzijama paralelnim supstratu. Takav model procjenjuje [104] tekuću ravnotežnu fazu monosloja ^{4}He, gustoće oko 0.04 Å^{-2}, dakle, slično istraživanjima ^{4}He u 2D [105, 106]. U slučaju adsorpcije na grafitu, pokazana je [102, 107] važnost korištenja korugacije[5] kako bi se dobila kruta faza ^{4}He monosloja male gustoće.

Monosloj ^{4}He adsorbiran s jedne strane G nedavno su proučili Gordillo i Boronat [108] korištenjem korugiranog potencijala u DMC simulacijama pri temperaturi 0 K. Uočene su slične

[5]Osim ovisnosti o udaljenosti od supstrata, postoje i prostorne promjene He-supstrat interakcije paralelno površini supstrata koje su odraz strukture supstrata, ovdje strukture alotropnog oblika ugljika.

karakteristike kao za ^{4}He na grafitu uz mogućnost formiranja 2D tekućine. Naime, procijenjena energijska razlika $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sumjerljive krutine i tekućine bila je vrlo mala. Prvi sloj adsorbiranog ^{4}He (tanki film), različito se ponaša od sloja H_2 dok je ponašanje pojedinog sloja [109] slično, bilo da se radi o adsorpciji na G ili na grafitu. Suprotno slučaju H_2, koji je u savršeno krutoj fazi bez suprafluidnog udjela, za ^{4}He procijenjen je suprafluidni udio (0.67%) koja raste uvođenjem šupljina. Međutim, njihovim uvođenjem ipak se zadržavaju prostorne modulacije gustoće nalik pravilnoj krutoj strukturi.

Prilikom proučavanja adsorpcije ^{4}He filma na G, Gordillo i Boronat koristili su korugirani potencijal dobiven sumiranjem izotropnog potencijala He-C po dovoljno velikom broju parova. Međutim, nisu uzimali u obzir supstratom posredovanu McLachlanovu (ML) [110] promjenu disperzijske energije He-He jer je u to vrijeme bila poznata samo za grafit. Dodavanje ML interakcije, slabi He-He privlačenje. Prema tome, očekivano je slabljenje stabilnosti sumjerljive krutine, relativno u odnosu tekući rijetki monosloj prostorno modulirane gustoće. Varijacijski proračuni [107], čak u korugiranom modelu adsorpcije monosloja ^{4}He na grafitu, previđaju promjenu energijski preferirane faze prilikom dodavanja ML interakcije, odnosno tekuću fazu. Suprotno tome, PIMC procjene, koje su egzaktnije, uvođenjem ML interakcije u korugiranom modelu adsorpcije ne predviđaju [111] taljenje $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sumjerljive krutine. Gordillo i Boronat [108] dali su DMC procjene prvog sloja ^{4}He adsorbiranog na grafitu kojeg su modelirali s 8 G slojeva. U tom su slučaju, za razliku od adsorpcije na G, uzeli u obzir i grafitom posredovanu ML interakciju. Kruta je faza bila preferirana, ali s manjom energijskom razlikom nego bez dodavanja supstratom posredovane interakcije.

Model ML interakcije, za 2D supstrat G, predložen je u novijim istraživanjima [112] gdje su određeni vodeći članovi ML smetnje za disperzijsku interakciju para adsorbiranih atoma. Osim toga istaknuta je važnost korištenja anizotropnih He-C interakcija.

Značajan je porast [113] amplitude korugacije He-grafit potencijala pri zamjeni He-C interakcija s anizotropnim He-C(grafitov) interakcijama. Tako velika amplituda korugacije u skladu je s eksperimentalnim rezultatima raspršenja pri selektivnoj adsorpciji atoma He te s eksperimentalnim mjerenjima specifičnog toplinskog kapaciteta rijetkog He monosloja na grafitu [114]. Nedavno je istražena [115] i anizotropnost He-C(grafenov) interakcije. Ipak, monosloj helija nije pokazao kvalitativnu osjetljivost na uvođenje anizotropnosti. Sumjerljiva krutina bila je preferirna u slučaju izotropnog i anizotropnog modela. Međutim, uvođenjem šupljina, odnosno smanjivanjem monoslojne gustoće, procijenjene su [115] kvalitativno različite faze. U slučaju anizotropnog potencijala, rezultati su bili konzistentni s postojanjem sumjerljivih krutih klastera, a u slučaju izotropnog potencijala, prisutnost delokaliziranih šupljina i postojanje suprafluidnog udjela, ukazali su na postojanje tekuće faze. Drugi He sloj, dodan na prvi kruti He sloj na G, nije pokazao [116] kvalitativnu osjetljivost obzirom na korištenje izotropnog ili anizotropnog He-C, potencijala, ostao je u tekućem stanju. Međutim, rezultat nije iznenađujući jer se drugi sloj nalazi dalje od prvog, tamo gdje je oslabljen korugacijski efekt, odnosno gdje je manja amplituda korugacija. Posljednji rezultati potvrđuju [117] krutu

strukturu prvog sloja ^{4}He na G.

Osim na čistim ugljikovim supstratima, proučavana je [118, 119, 120] adsorpcija helija i para-vodika (antiparalelni spinovi) na također saćastim supstratima, grafanu i fluorografenu. Grafan i fluorografan dobiju se dodatnim vezanjem redom atoma H i F za svaki G ugljik. Predviđene su nove faze poput anizotropnog suprafluidnog ^{4}He filma [121].

U nekoliko su radova proučeni tekući klasteri helija adsorbirani na ravnim površinama koristeći 2D modele [122, 123, 124] koji nisu uključivali korugaciju. Ove su studije također pokazale dobro slaganje ekstrapoliranih središnjih klasterskih gustoća i energija po česticama s proračunima za *bulk* tekućine. Adsorpcija vrlo malih klastera do 4 atoma također je proučavana na grafitu koristeći glatki He-grafit potencijal [93, 94]. Dobiveni su rezultati bliski 2D proračunima [93]. Nedavno je istražena adsorpcija He klastera na fulerenima C_{20} i C_{60} koristeći PIMC simulacije u kojima je primijenjen izotropni He-C interakcijski potencijal [125, 126]. Ovisno o broju atoma adsorbiranih na C_{20}, primijećeni su klasteri tekuće i krute strukture. Adsorpcijom 32 atoma ^{4}He formiran je prvi sloj sumjerljive krute strukture. Uvođenjem šupljina, suprafluidni udio nije iščezao. Slično je na C_{60} dobivena sumjerljiva kruta struktura također za 32 atoma ^{4}He. Povećanje broja atoma ^{4}He dovelo je do sumjerljivo - nesumjerljivog prijelaza, nakon izmjene raznih rubnih struktura. Demonstrirano je približavanje fizikalnih karakteristika na velikoj površini fulerena prema karakteristikama ravnog ^{4}He sloja adsorbiranog na grafitu.

Dakle, adsorpcija klastera $^4\mathrm{He}_n$ na G nije proučavana. Kako adsorpcijski eksperimenti pokazuju trend prema postizanju razlučivosti jednog atoma ^{4}He adsorbiranog na G, od velike je važnosti utvrđivanje osobina vezanja malog broja atoma ^{4}He na površini G. Povećavanje klastera, odnosno broja atoma ^{4}He omogućilo bi promatranje prijelaza klasterskih osobina prema *bulk* osobinama. Zbog mogućih nejednolikih prijelaza tih osobina, zanimljiv je i utjecaj modela adsorpcije na te osobine. Posebno, kako struktura tih klastera ovisi o modelima koji su se u prethodnim istraživanjima pokazali važnima pri procjeni *bulk* faza?

1.4 Pregled prezentiranih istraživanja

U ovom su radu prezentirani rezultati naših istraživanja čiji je cilj bio određivanje fizikalnih osobina zanimljivih, prethodno neistraženih sustava atoma, kao i davanje odgovora na pitanja koja su se nametnula kroz prethodno provedena istraživanja drugih autora. U odgovarajućim poglavljima uspoređeni su rezultati koje su objavili drugi autori za slične sustave.

Svojstva osnovnog stanja svih klastera, promatranih u ovom radu, određena su korištenjem stohastičkih QMC metoda, VMC i DMC. Proračuni su provedeni pri temperaturi apsolutne nule. Odabrana je kombinacija metoda i estimatora koji daju preciznu procjenu egzaknih osobina osnovnog stanja. Aproksimacije korištene u metodama i postupak procjene energija i strukturnih osobina osnovnog stanja detaljno su opisani u glavi 2 ovog rada.

U glavi 3 ovog rada prezentirani su rezultati istraživanja energijskih i strukturnih karakteristika osnovnog stanja miješanih klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$. U potrazi za kandidatima, koji bi bili

pogodni za analizu halo stanja, poseban je naglasak stavljen na one najmanje. Kako bismo ih usporedili s prethodno proučenim miješanim klasterima slične mase $^4\mathrm{He}_N{}^3\mathrm{He}_M$, istraživanja su proširena i na sve kombinacije $1 \leq N \leq 8$ atoma ^{4}He i $1 \leq M \leq 4$ atoma T$\downarrow$. Rezultate smo već objavili u radu [127], a ovdje ih detaljnije prikazujemo.

U glavi 4, zbog velike važnosti fenomena univerzalnosti, izdvajamo detaljnu analizu najmanjih klastera. Prikazujemo molekularne klastere, dimere i trimere kao najpogodnije sustave za testiranje predviđenog univerzalnog skaliranja širine i energija halo sustava. U tu svrhu promatramo razne slabo vezane kombinacije atoma ^{3,4,6}He, T$\downarrow$ i D$\downarrow$ te ^{3,4}He s alkalijskim i zemnoalkalijskim elementima. Dodatno, detaljno opisujemo određivanje parametara potrebnih za skaliranje, kao i konstrukciju najjednostavnijih potencijala interakcije koji imaju isti efektivni doseg i duljinu raspršenja kao odgovarajući realistični, a sve s ciljem testiranja neovisnosti osobina o detaljima interakcije. Rezultate smo nedavno objavili u radu [128].

U glavi 5 analiziramo utjecaj prostornih ograničenja na energije samovezanja i strukturna svojstva osnovnog stanja helijevih klastera. U tu svrhu promatramo dva ekstremna slučaja fizisorpcije helija na slabo privlačnom ceziju te jako privlačnom grafenu.

U poglavlju 5.1 ovog rada prezentiramo rezultate istraživanja adsorpcije malih $^4\mathrm{He}_n$ klastera na grafenu za $n = 2, 3, 4, \cdots, 10, 15, 20, 30, 37, 40$. Provedena je opsežna analiza utjecaja modela He-G interakcije i grafenom posredovane ML interakcije na samovezanje i strukturu osnovnog stanja klastera. Također je ispitano je li struktura osnovnog stanja odabranih klastera kruta ili tekuća. Jedan dio prikazanih rezultata objavili smo u radu [129].

U poglavlju 5.2 prezentiramo rezultate [130] istraživanja energije osnovnog stanja i strukturnih osobina klastera $^4\mathrm{He}_n$ i $^4\mathrm{He}_n{}^3$He adsorbiranih na ceziju za $n \in \{\, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 \,\}$ te $n \in \{\, 10, 12, 15, 16, 18, 20, 22, 25, 30, 40 \,\}$ koje smo objavili u radu [130]. Iz dobivenih energija osnovnog stanja procijenjen je kemijski potencijal atoma ^{3}He. Strukturu smo predočili različitim tipovima razdioba čestica što je omogućilo lakše praćenje nastajanja predviđenih rubnih stanja ^{3}He.

U glavi 6 sažeti su bitni zaključci koji su proizašli iz provedenih istraživanja, a koji su uglavnom objavljena u radovima [127, 128, 129, 130]. Naveden je znanstveni doprinos i ukratko predstavljen plan budućih istraživanja koja su povezana sa tematikom ovoga rada.

U dodatku A opisujemo slučajni hod, koji je osnova MC metoda te Metropolisov algoritam koji na jednostavan način omogućuje biranje uzoraka iz proizvoljne razdiobe.

U dodatku B dan je pregled dvočestičnih potencijala interakcije korištenih u QMC simulacijama ovog rada.

U dodatku C izdvojena je tehnika računanja korugiranog potencijala interakcije He-G.

Fizikalne konstante i pretvorbeni koeficijenti uzimani su iz baza CODATA 2010 [131] i ENSDF 2005 [132].

2

KVANTNE MONTE CARLO METODE

Energije vezanja i strukturna svojstva osnovnog stanja kvantnih sustava dobivamo rješavajući Schrödingerovu jednadžbu za N_{a}-čestični sustav čiji je Hamiltonijan

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} \equiv -D_{\vec{R}}\nabla^2_{\vec{R}} + V(\vec{R}) \equiv -\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} D_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j=1}^{N_{\mathrm{a}}} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} V_{\mathrm{p}}(\vec{r}_i) \tag{2.1}$$

gdje su $\mathcal{T}$ i $\mathcal{V}$ redom operatori kinetičke i potencijalne energije. Uređeni niz položaja $\vec{r}_i = x_i\hat{i} + y_i\hat{j} + z_i\hat{k}$, svih $i = 1, \cdots, N_{\mathrm{a}}$ atoma promatranog sustava, dan je $3N_{\mathrm{a}}$-dimenzionalnim vektorom $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_{N_{\mathrm{a}}})$. Prema MC terminologiji $\vec{R}$ nazivamo šetač (*walker*) jer MC algoritmi obično opisuju hod koordinata kombinacijom slučajnih i determinističkih pomaka. Ako istodobno promatramo više šetača, njihove redne brojeve označavamo *italik* indeksom $_w$. Slično označavamo veličine izračunate za w-ti šetač $\vec{R}_w$, npr. $F_w = F(\vec{R}_w)$. Za razliku od toga, veličine svojstvene pojmu šetač označavamo normalno napisanim indeksom $_{\mathrm{w}}$, npr. ukupan broj šetača označavamo N_{w}. Analogne oznake koristimo i za ostale veličine. Uvedena je pokrata $D_{\vec{R}}$ koja uz faktore, koji se odnose na česticu $\vec{r}_i$, poprima vrijednost $D_i = \hbar^2/(2m_i)$. Laplasijan sustava u članu kinetičke energije dan je sumom po svim česticama $\nabla^2_{\vec{R}} = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} \nabla_i^2$. Dakle, $D_{\vec{R}}\nabla^2_{\vec{R}} = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} D_i\nabla_i^2$. Potencijal interakcije $V_{ij}(r_{ij})$ opisuje međudjelovanje para atoma, na položajima $\vec{r}_i$ i $\vec{r}_j$, udaljenih $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$. Vanjski potencijal $V_{\mathrm{p}}(\vec{r}_i)$ u ovom radu opisuje međudjelovanje atoma na položaju $\vec{r}_i$ s površinom koju poistovjećujemo s ravninom $z = 0$.

Kvantne Monte Carlo (QMC) metode pokazale su se pouzdanim u rješavanju višečestične Schrödingerove jednadžbe i određivanju stacionarnih svojstava atoma, molekula, tekućina, krutina i različitih modela sustava. Radi se o stohastičkim metodama, koje se temelje na upotrebi slučajnih (nekoreliranih) brojeva, a prilagođene su određivanju ravnotežnih svojstava raznih kvantnih sustava u osnovnom i pobuđenim stanjima. Jedan od načina rješavanja pri temperaturi 0 K jest korištenje kombinacije QMC metoda: VMC-a i DMC-a [5]. Spomenuta kombinacija daje precizan proračun svojstava osnovnog stanja ako je potencijal interakcije dobro poznat i intenzivno se koristi u fizici kvantnih fluida. Između ostalog omogućuje istraživanje atomskih kvantnih klastera u slobodnom 3D prostoru te adsorbiranih na površinama pa je korištena u

ovom radu. Metode su objašnjene detaljnije u nastavku. Međutim, važno je istaknuti da se na ovaj način mogu dobiti egzaktna svojstva osnovnog stanja višečestičnih bozonskih sustava, barem do na statističku grešku koja se skalira kao inverzni drugi korijen broja neovisnih uzoraka.

2.1 Pseudoslučajni brojevi

Prije samog objašnjavanja metoda, prvo dajemo pregled generatora slučajnih brojeva potrebnih u MC metodama zbog njihovih stohastičkih karakteristika. Ako ne postoje korelacije među članovima niza, kažemo da je takav niz brojeva slučajan. Vjerojatnost dobivanja nekog slučajnog broja r_i iz intervala $[r, r + \mathrm{d}r]$ dana je s $p(r)\mathrm{d}r$ gdje je $p(r)$ funkcija razdiobe slučajnih brojeva. Ako je jednaka vjerojatnost pojavljivanja za sve brojeve niza,

$$p(r) = \text{konstanta} \,, \tag{2.2}$$

tada je niz jednolik. Pravi niz slučajnih brojeva može dati samo neki prirodni slučajni proces poput radioaktivnog raspada. Računala, koja su po svojoj prirodi deterministička, nisu u mogućnosti generirati prave slučajne nizove, već pomoću algoritma generiraju pseudoslučajne nizove koje ćemo radi jednostavnosti u nastavku zvati slučajnima.

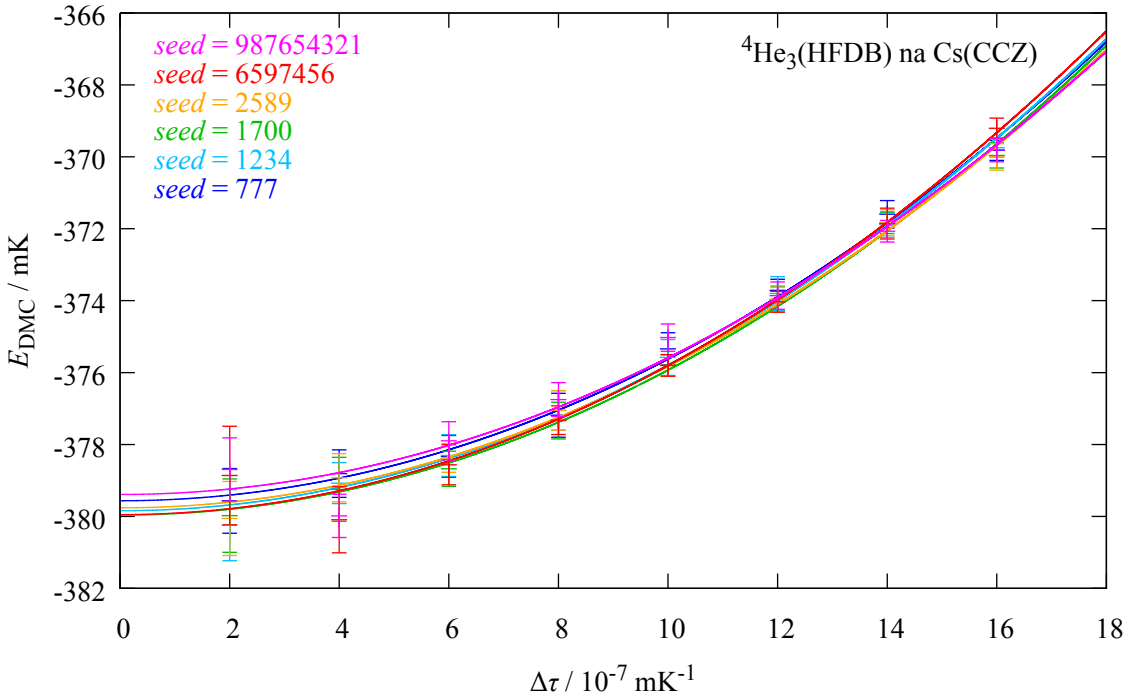
Brojevi se mogu generirati i nejednoliko, a i dalje biti slučajni. Nužno je podudaranje srednje vrijednosti i varijance generiranog niza brojeva sa srednjom vrijednošću i varijancom ciljane gustoće vjerojatnosti, a u idealnom slučaju i ostalih momenata. Uvijek je na početku proračuna potrebno napraviti testove i potvrditi ispravno funkcioniranje generatora za potrebnu preciznost promatranog problema. Stoga smo, prije iznošenja rezultata prikazanih u ovom radu, proveli brojne testove i potvrdili neovisnost rezultata o generatorima. Za konačne rezultate koristili smo generatore koji su se pokazali dobrima, a dani su u numeričkim receptima [133]: *ran2* i *gasdev*.

Kombiniranjem dvaju nizova različitih perioda može se dobiti niz perioda jednakog najmanjem zajedničkom višekratniku perioda početnih nizova. Dodatnim uklanjanjem serijskih korelacija niskog reda permutacijom redoslijeda susjednih članova, osmišljen je algoritam za *ran2* koji ima period reda veličine 10^{18} što se pokazalo dovoljnim za simulacije provedene u ovom radu. Generator *ran2* generira jednoliki slučajni niz brojeva $\{\, r_i \in [0, 1\rangle : i \in \mathbb{N} \,\}$ koji čine osnovu za konstrukciju ostalih raspodjela. Koristili smo realne varijable dvostruke preciznosti, a *ran2* u tom slučaju generira brojeve $r_i \leq 1 - 10^{-16} \approx 1$. Stoga pretpostavljamo da generira niz brojeva $\{\, r_i \in [0, 1] : i \in \mathbb{N} \,\}$. U tom je slučaju

$$p(r) = 1 \,. \tag{2.3}$$

Sličan je linearnom kongruentnom generatoru pa je u početku potrebno izabrati početni parametar sjeme (eng. *seed*). Postavljanjem istog početnog parametra dobiva se isti slučajni niz, a

biranjem različitog može se na jednostavan način ispitati ovise li rezultati o njemu što je bio i jedan od naših testova, prije davanja konačnih rezultata. Primjer je prikazan na slici 2.1 gdje je pokazana neovisnost rezultata o *seedu* jer su do na standardnu devijaciju dobivene iste energije, konačne ekstrapolirane te za svaki od vremenskih koraka za koji je provedena simulacija.



Slika 2.1: Ekstrapolirane su DMC energije $E(\Delta\tau) = a_{\mathrm{E}}\Delta\tau^2 + E(0)$ za $^4\mathrm{He}_3$, adsorbiran na ceziju. Korišteni su potencijali HFDB i CCZ (pogl. 5.2.1). Postavke DMC simulacije: navedeni *seed* i vremenski koraci $\Delta\tau$ te $N_{\mathrm{w}} = 100$, $N_{\mathrm{k}} = 2000$ i $N_{\mathrm{b}} = 1000$ (pogl. 2.3.4).

Pomoću *ran2* lako je konstruirati slučajne brojeve iz proizvoljnog intervala $x_i \in [a, b]$ jednostavnim operacijama

$$\{\, x_i \,\} = a + (b - a) \cdot \{\, r_i \,\} \tag{2.4}$$

što se može iskoristit npr. za nasumični odabir i promjenu koordinata čestica.

Često je efikasnije u MC integraciji birati točke u području gdje je iznos integranda velik ili brzo promjenjiv. Stoga se uvode nejednolike funkcije raspodjele, odnosno značajni odabir (eng. *importance sampling*). U mnogim slučajevima možemo metodom inverzije generirati slučajni niz željene funkcije razdiobe. Korištenjem jednolike gustoće vjerojatnosti, možemo generirati broj y prema funkciji gustoće vjerojatnosti $p(y)$ ako pronađemo funkciju $f(r) = y$ koja ga jedinstveno povezuje sa slučajnim brojem $r \in [0, 1]$, generiranim iz jednolike razdiobe $u(r)$. Kada postoji inverz integrala gustoće vjerojatnosti $p(y)$, možemo koristi metodu inverzne transformacije. Kako za transformirane vjerojatnosti vrijedi $u(r)\mathrm{d}r = p(y)\mathrm{d}y$, dobivamo

$$u(f^{-1}(y))\mathrm{d}f^{-1}(y) = p(y)\mathrm{d}y \Rightarrow f^{-1}(y) = \int_{-\infty}^{y} p(y')\mathrm{d}y' \equiv F(y) \tag{2.5}$$

pa je funkcija $f(r)$ dana izrazom $f(r) = F^{-1}(y)$.

Metoda transformacije poopćiva je i na više dimenzije što je nekad nužno za dobiti jednostavan analitički izraz za $f(r)$. Primjer je Box-Müllerova [134] metoda transformacije para slučajnih brojeva (r_1, r_2) iz uniformne razdiobe u par slučajnih brojeva (g_1, g_2) Gaussove razdiobe

$$p(g) = (2\pi)^{-1/2} \mathrm{e}^{-g^2/2} \tag{2.6}$$

koja je korištena za konstrukciju generatora *gasdev*. Dakle, *gasdev* generira slučajne brojeve prema Gaussovoj razdiobi s očekivanjem 0 i jediničnom varijancom. Generiranje slučajnih brojeva gustoće vjerojatnosti

$$p(x) = |\psi(x)|^2 \tag{2.7}$$

za kompleksniju $\psi(x)$ često nije jednostavno izvedivo metodom inverzne transformacije. Međutim, jednostavno i efikasno rješenje daje Metropolisov algoritam (MA) [135] detaljnije opisan u dodatku A, kao i lanac sukcesivnih pomaka koji nastaju slučajnim hodom.

2.2 Varijacijski Monte Carlo

VMC metoda proračunava očekivane vrijednosti fizikalnih veličina stohastičkom integracijom višedimenzionalnih integrala s probnom valnom funkcijom. Temelji se na varijacijskom teoremu prema kojem bilo koja normirana probna valna funkcija $\psi(\vec{R})$ daje gornju granicu energije osnovnog stanja

$$E_0 \leq \int \psi^*(\vec{R}) \mathcal{H} \psi(\vec{R}) \mathrm{d}\vec{R} \,. \tag{2.8}$$

Cilj je prilagođavanjem probne valne funkcije doći što bliže valnoj funkciji osnovnog stanja. Probnu valnu funkciju možemo definirati u ovisnosti o brojnim varijacijskim parametrima pa VMC pruža vrlo učinkovit način optimizacije valne funkcije. U nekim je slučajevima optimizacija probne valne funkcije toliko dobra da VMC nivo proračuna spušta energiju osnovnog stanja do preko 90% prave vrijednosti.

Pošto konstrukcija valnih funkcija i potencijali interakcije ovise o promatranom sustavu, opisat ćemo ih za svaki proučavani tip sustava u pripadnom mu poglavlju.

2.2.1 Primjena Metropolisovog algoritma

Transformacijom, odnosno množenjem i dijeljenjem integranda iz (2.8) sa ψ

$$E_{\text{VMC}}[\psi] = \int \psi^*(\vec{R}) \mathcal{H} \psi(\vec{R}) \frac{\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \mathrm{d}\vec{R} \tag{2.9}$$

dobiva se oblik

$$E_{\text{VMC}}[\psi] = \int \psi^*(\vec{R}) \psi(\vec{R}) \left[\frac{\mathcal{H}\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \right] \mathrm{d}\vec{R} \equiv \int \psi^*(\vec{R}) \psi(\vec{R}) \left[E_{\text{L}}(\vec{R}) \right] \mathrm{d}\vec{R} \tag{2.10}$$

pogodan za primjenu MA-a (dodatak A). Srednja energija E_{VMC} određuje se usrednjavanjem lokalnih energija $E_{\text{L}}(\vec{R}_i)$ izračunatih u točkama $\vec{R}_i$ koje su uzorkovane pomicanjem šetača kroz prostor mogućih stanja prema gustoći vjerojatnosti $|\psi(\vec{R})|^2$.

Na početku simulacije, odnosno u koraku $k = 0$:

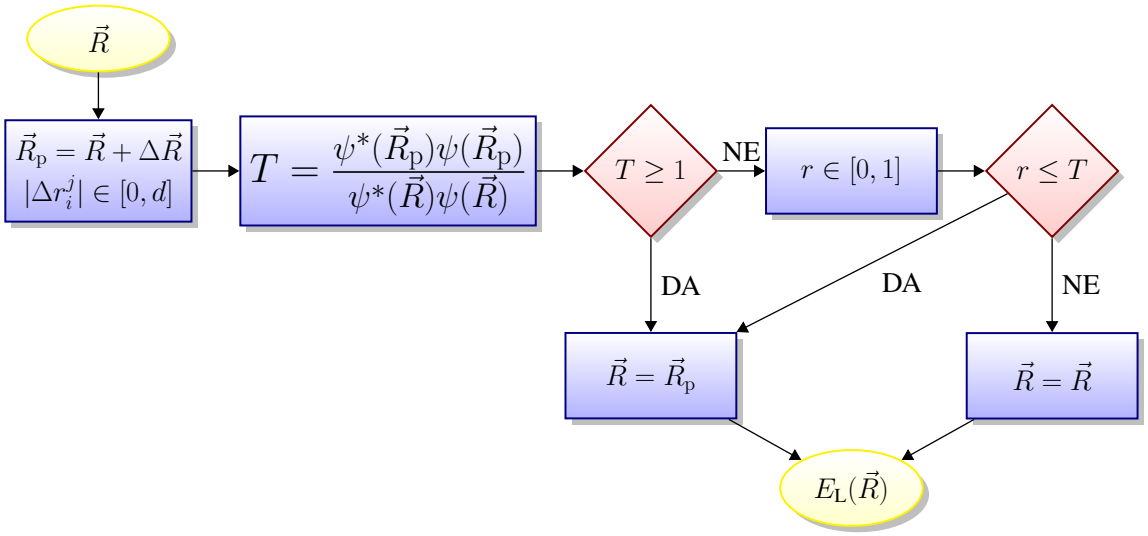
- šetača $\vec{R}$ postavimo nasumično prema (2.4) unutar područja gdje je gustoća vjerojatnosti $\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})$ značajna ili uzmemo iz provedene slične simulacije;
- postavimo maksimalne duljine koordinatnog koraka $\vec{d} = (d^x, d^y, d^z)$.

Zatim se svaki korak k simulacije realizira prema dijagramu MA-a kao na slici 2.2:

$\Rightarrow$ nasumično odabiremo koordinatne pomake $\Delta r_i^j \in [-d^j, d^j]$ za svaki atom $\vec{r}_i = (r_i^x, r_i^y, r_i^z)$;
$\Rightarrow$ odredimo probni položaj šetača $\vec{R}_{\text{p}} = \vec{R} + \Delta\vec{R}$;
$\Rightarrow$ izračunamo vjerojatnost realizacije prijelaza $\vec{R} \to \vec{R}_{\text{p}}$

$$T(\vec{R} \to \vec{R}_{\text{p}}) = \min\left\{\frac{\psi^*(\vec{R}_{\text{p}})\psi(\vec{R}_{\text{p}})}{\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})}, 1\right\} \tag{2.11}$$

$\Rightarrow$ ako je $T \geq 1$, pomak $\vec{R} \to \vec{R}_{\text{p}}$ prihvaćamo, $\vec{R} = \vec{R}_{\text{p}}$;
$\Rightarrow$ ako je $T < 1$, pomak $\vec{R} \to \vec{R}_{\text{p}}$ prihvaćamo s vjerojatnošću T što se postiže usporedbom s generiranim slučajnim brojem $0 \leq r = ran2 \leq 1$ uniformne razdiobe: ako je $r \leq T$, prihvaćamo prijelaz, $\vec{R} = \vec{R}_{\text{p}}$, a u suprotnom slučaju zanemarujemo, $\vec{R} = \vec{R}$;
$\Rightarrow$ izračunamo vrijednosti $E_{\text{L}}(\vec{R})$ i ostalih estimatora $F(\vec{R})$ od interesa.



Slika 2.2: Dijagram tijeka Metropolisovog algoritma tijekom jednog koraka simulacije. Usporedbom generiranog jednolikog slučajnog broja r i vjerojatnosti prijelaza $T(\vec{R} \to \vec{R}_{\text{p}})$ odabire se prihvaćanje ili odbacivanje probnog položaja $\vec{R}_{\text{p}}$ dobivenog nasumičnim odabirom koordinatnih $j \in \{x, y, z\}$ pomaka $|\Delta r_i^j| \in [0, d]$ za svaku česticu i. Nakon odluke računa se lokalna energije E_{L} ili druga veličina od interesa ovisna o $\vec{R}$.

Akumulaciju vrijednosti veličina od interesa najbolje je početi tek nakon dovoljno koraka kada se sustav počne ponašati prema $\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})$, a tada se mogu resetirati i koraci $k = 1$.

Dakle, srednju energiju (2.10) računamo statistički

$$E_{\mathrm{VMC}}[\psi] = \lim_{N_{\mathrm{uk}}\to\infty} \left[\frac{1}{N_{\mathrm{uk}}} \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{uk}}} E_{\mathrm{L}}(\vec{R}_i) \right] \tag{2.12}$$

gdje je su $\vec{R}_i$ položaji čestica uzorkovani MA-om u i-tom koraku prema $|\psi(\vec{R})|^2$. Naravno, do konvergencije dolazi za konačan ukupan broj koraka N_{uk} gdje indeks „uk" označava da se radi o ukupnom broju koraka.

Efikasnije je paralelno promatrati više nezavisnih sustava (šetača). Na taj način malo brže postižemo ravnotežno stanje jer tada prostor mogućih stanja obilazimo po potpuno nezavisnim putanjama. Međutim, pri pisanju koordinata, u ovom su poglavlju radi jednostavnosti ispušteni indeksi koji označavaju šetače. Ako se koristi više šetača, usrednjavanje izračunatih veličina mora biti napravljeno i po svim šetačima.

MA, koji je inače pogodan za računanje višedimenzionalnih integrala, u ovom je slučaju posebno koristan jer nije potrebno normirati valnu funkciju. Naime, norma nema utjecaj na vrijednost lokalne energije E_{L} zbog njene definicije (2.10) prema kojoj bi se norme u brojniku i nazivniku pokratile. Iz istog razloga norma nije bitna ni za vjerojatnost prijelaza (2.11).

2.2.2 Optimizacija prihvaćanja

U početku simulacije odabrali smo maksimalne duljine koordinatnih pomaka $\vec{d} = (d^x, d^y, d^z)$. U slučaju adsorpcije na površinama, uzimali smo jednake maksimalne pomake u x i y smjeru $d^x = d^y$ različite od d_z, a u slobodnom 3D prostoru $d^x = d^y = d^z$. Postotak prihvaćenih koraka ovisi o maksimalnoj duljini koraka:

- ako je d^j prevelik, mali udio probnih koraka biva prihvaćen pa je uzorkovanje neefikasno;
- ako je d^j premalen, velik udio probnih koraka biva prihvaćen pa je uzorkovanje neefikasno.

Stoga smo neekvivalentne maksimalne duljine koraka odvojeno podešavali tijekom simulacije, a ekvivalentne zajedno kako bi bilo prihvaćeno oko 50% probnih položaja:

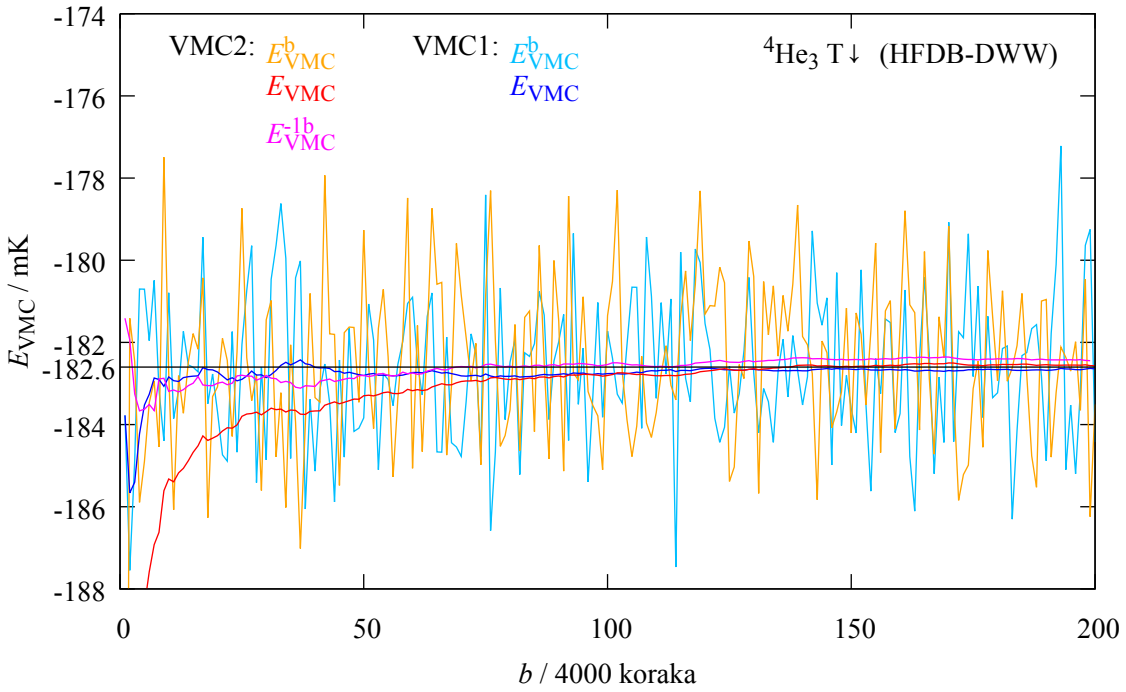
- u početku je odabran maksimalni koordinatni pomak d^j;
- računata je prihvaćenost tijekom simulacije i podešavana nakon N_{k} koraka;
- za prihvaćenost veću od 50% povećana je maksimalna duljina koraka za 5%;
- za prihvaćenost manju od 50% smanjena je maksimalna duljina koraka za 5%.

2.2.3 Pohrana rezultata i minimizacija energije

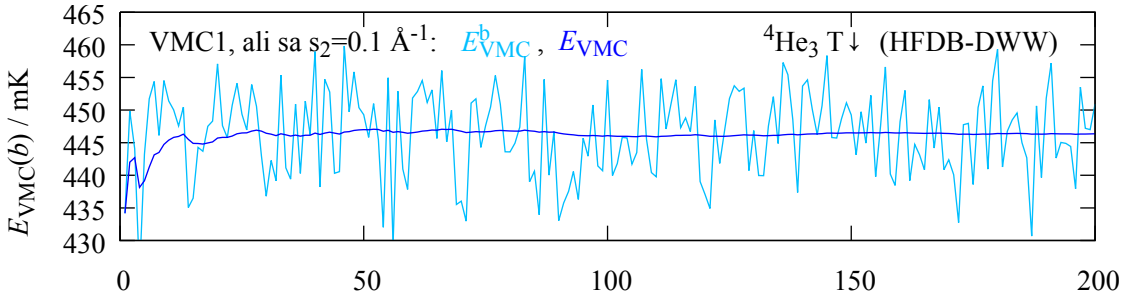
U ovom smo radu grupirali sukcesivne nepreklapajuće nizove duljine N_{k} koraka k u N_{b} blokova

$$\underbrace{\boxed{k=1}\boxed{k=2}\cdots\boxed{k=N_{\mathrm{k}}}}_{b=1}\underbrace{\boxed{k=N_{\mathrm{k}}+1}\cdots\cdots}_{b=2}\underbrace{\boxed{k=(N_{\mathrm{b}}-1)N_{\mathrm{k}}+1}\cdots\boxed{k=N_{\mathrm{b}}N_{\mathrm{k}}}}_{b=N_{\mathrm{b}}} \tag{2.13}$$

da bismo mogli na jednostavan način potvrditi uspostavu ravnotežnog stanja prije računanja energije. Nakon svakog bloka b pohranjene su energije koje su dobivene računanjem prosjeka E_{VMC} i $E^{\mathrm{b}}_{\mathrm{VMC}}$. $E_{\mathrm{VMC}}(b)$ je određen usrednjavanjem energija izračunatih od početka simulacije, odnosno tijekom bN_{k} koraka, a $E^{\mathrm{b}}_{\mathrm{VMC}}(b)$ je prosjek energija dobivenih unutar bloka b, odnosno tijekom N_{k} prethodnih koraka. Kada je postignuto uzorkovanje prema $|\psi(\vec{R})|^2$, energija E_{VMC} postaje približno ravna linija, a energija E^{b}_{VMC} oscilira oko te linije. Ako promjena parametra dovodi do spuštanja energije E_{VMC} popraćenog smanjivanjem amplituda spomenutih oscilacija, obično promijenjeni parametri poboljšavaju valnu funkciju, dok pojava izrazito odstupajućih šiljaka upućuje na nefizikalne pojave u modelu. Stoga su energije E_{VMC} i $E^{\mathrm{b}}_{\mathrm{VMC}}$ promatrane u ovisnosti o vremenu kao na slici 2.3 što je omogućilo procjenu postizanja ravnotežne gustoće stanja $|\psi(\vec{R})|^2$ neovisne o početnoj raspodjeli čestica. Različite početne postavke nazvane VMC1 i VMC2 dale su iste konačne rezultate. S postavkama VMC1 nije bilo potrebno odbacivati početne blokove jer nije primijećen dug monotoni trend energije E_{VMC} kao u simulaciji s postavkama VMC2. Energija E_{VMC} brže se je stabilizirala njenom zamjenom s $E^{-1\mathrm{b}}_{\mathrm{VMC}}$ (eksponent -1b označava da je pri usrednjavanju odbačen 1 blok duljine 4000 koraka). Nakon odbacivanja prvih 4000 koraka, i u simulaciji VMC2 stanja sustava vidno su uzorkovana prema željenoj gustoći vjerojatnosti. U svim proračunima ovog rada, odbačen je dovoljan broj položaja $\vec{R}$ nakon kojih je postignuto ravnotežno uzorkovanje.



Slika 2.3: VMC energije E_{VMC} i $E^{\mathrm{b}}_{\mathrm{VMC}}$ tijekom prvih 200 blokova dobivene su korištenjem 400 šetača za klaster $^4\mathrm{He}_3\mathrm{T}\downarrow$ modeliran (pogl. 3.1) HFDB i DWW potencijalima. $E^{-1\mathrm{b}}_{\mathrm{VMC}}$ označava E_{VMC} dobivenu odbacivanjem 1. bloka. U VMC1 slučaju u početku su koordinate šetača raspoređene nasumično unutar intervala $[-10, 10]$ Å i postavljene maksimalne duljine $d^j = 5.0$ Å, a u VMC2 slučaju $[-5, 5]$ Å i $d^j = 2.5$ Å. U oba je slučaja prihvaćeno približno 50% probnih pomaka, a optimalni maksimalni korak podešen na $d^j = 5.2$ Å.



Slika 2.4: VMC energije E_{VMC} i $E^{\text{b}}_{\text{VMC}}$ tijekom prvih 200 blokova b dobivene korištenjem VMC1 postavki kao na slici (2.3) uz promijenjeni parametar $s_2 = 0.1$ Å^{-1}.

Varijacijske parametre probne valne funkcije, koja opisuje osnovno stanje, optimizirali smo, posebno za svaki klaster i model potencijala. Kao optimalne odabrali smo one koji minimiziraju energiju (2.12) i pripadnu joj standardnu devijaciju. Oba se procesa minimizacije uglavnom prate kao što možemo vidjeti i na izdvojenom primjeru na slici 2.4. U primjeru su korištene VMC1 postavke kao na slici 2.3, ali sa 100 puta većim varijacijskim parametrom s_2 koji opisuje dugodosežni dio dvočestične korelacije ^{4}He-T↓. Dobivene su više energije i devijacije nego za optimizirani slučaj prikazan na slici 2.3. U slučaju bliskih najnižih energija, uzimane su kao optimalne one s nižim devijacijama [5, 136]. Raspon vrijednosti optimiziranih varijacijskih parametara za proučavane klastere dan je u pripadnim poglavljima vezanim uz pojedine klastere.

Pri minimizaciji treba voditi računa i o mogućem upadanju u okolinu lokalnog minimuma. Međutim, postignuti globalni minimum energije ne garantira otkrivanje prave valne funkcije osnovnog stanja, ali zato daje parametre koji probni oblik valne funkcije dovode najbliže stvarnome. Koliko dobivena energija odgovara stvarnoj, pokazuju rezultati DMC metode. Valne funkcije, koje su se u ograničenim sustavima pokazale prelošima zbog ogromnih DMC popravki VMC energiji, optimizirane su dodatno i na DMC nivou kako bi se isključila moguća ortogonalnost probne valne funkcije $\psi(\vec{R})$ na valnu funkciju osnovnog stanja $\Upsilon_0(\vec{R})$ u svim točkama gdje je $\Upsilon_0(\vec{R}) \ncong 0$.

2.3 Difuzijski Monte Carlo

Metoda DMC [137] omogućuje procjenu, do na statističku grešku, egzaktnog rješenja Schrödingerove jednadžbe koju možemo zapisati u imaginarnom vremenu $it/\hbar \to \tau$ kao

$$-\frac{\partial \Psi(\vec{R},\tau)}{\partial \tau} = \mathcal{H}\Psi(\vec{R},\tau)\ . \tag{2.14}$$

Hamiltonijan $\mathcal{H}$ dan izrazom (2.1) ima vlastite funkcije Υ_i,

$$\mathcal{H}\Upsilon_i(\vec{R}) = E_i\Upsilon_i(\vec{R})\ , \tag{2.15}$$

čije indekse označavamo tako za svojstvene vrijednosti (energije) vrijedi $E_0 < E_1 < \cdots$. Formalno rješenje jednadžbe (2.14) možemo zapisati u obliku

$$\Psi(\vec{R},\tau) = \mathrm{e}^{-\mathcal{H}\tau}\Psi(\vec{R},0)\ . \tag{2.16}$$

Valnu funkciju, zbog potpunosti baze, možemo razviti po vlastitim funkcijama $\Upsilon_i(\vec{R})$ Hamiltonijana $\mathcal{H}$,

$$\Psi(\vec{R},0) = \sum_i c_i\Upsilon_i(\vec{R})\ . \tag{2.17}$$

Tada je iz (2.16) i (2.17)

$$\Psi(\vec{R},\tau) = \sum_i c_i\mathrm{e}^{-E_i\tau}\Upsilon_i(\vec{R}) \tag{2.18}$$

gdje suma ide po svim vlastitim stanjima. Prema tome, u imaginarnom vremenu sva stanja s $E_i > 0$ trnu eksponencijalno, dok osnovno stanje energije $E_0 \leq E_i$ ima najsporiju stopu trnjenja u slučaju nevezanog stanja $E_0 > 0$, odnosno najveću stopu rasta u slučaju vezanog stanja $E_0 < 0$. Kombinacija rastućih i padajućih doprinosa utječe na simulacijsku efikasnot pa evoluciju stabiliziramo uvođenjem referentne energije na način da ju oduzmemo od Hamiltonijana $\mathcal{H}$,

$$-\frac{\partial\Psi(\vec{R},\tau)}{\partial\tau} = (\mathcal{H} - E_\mathrm{R})\Psi(\vec{R},\tau)\ , \tag{2.19}$$

odnosno od svih energija E_i. Tada (2.18) postaje

$$\Psi(\vec{R},\tau) = \mathrm{e}^{-(\mathcal{H}-E_\mathrm{R})\tau}\Psi(\vec{R},0) = \sum_i c_i\mathrm{e}^{-(E_i-E_\mathrm{R})\tau}\Upsilon_i(\vec{R}) \tag{2.20}$$

što, u limesu beskonačno dugog simulacijskog vremena ($\tau \to \infty$), osigurava brže nestajanje komponenti pobuđenih stanja s $E_i > E_\mathrm{R}$, dok komponente $E_i < E_\mathrm{R}$ rastu u imaginarnom vremenu. Ako je referentna energija dobro odabrana, $E_\mathrm{R} \approx E_0$, čak i nakon kratkog konačnog imaginarnog vremena τ, opstaje samo stanje najniže energije $\Upsilon_0(\vec{R})$. Znači, možemo započeti proračun s bilo kojim stanjem $\Psi(\vec{R},0)$, a ono će, ako nije ortogonalno na osnovno stanje $\Upsilon_0(\vec{R})$, evoluirati u osnovno stanje.

Podešavanje referentne energije, algoritamski smo ostvarili povremenim mijenjanjem E_R tako što smo je spuštali na srednju energiju simuliranog sustava. Time je postajala sve bliže i bliže energiji osnovnog stanja E_0.

Ovime je pokazano da je teorijski moguća evolucija sustava iz $\Psi(\vec{R},0)$. Međutim, nepoznate su vlastite vrijednosti E_i pa je potrebna praktična metoda izvođenja evolucije (2.20). Operator, odgovoran za evoluciju u imaginarnom vremenu, jest Greenova funkcija

$$\mathcal{G} = \mathrm{e}^{-(\mathcal{H}-E_\mathrm{R})\tau} \tag{2.21}$$

dana operatorskom jednadžbom

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \tau} = -(\mathcal{H} - E_{\mathrm{R}})\mathcal{G} \, . \tag{2.22}$$

Njena je koordinatna reprezentacija matrica s elementima

$$G(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \left\langle \vec{R}' \left| \, \mathrm{e}^{-(\mathcal{H}-E_{\mathrm{R}})} \, \right| \vec{R} \right\rangle \tag{2.23}$$

pa je Greenova funkcija, za višečestični Hamiltonijan (2.1), rješenje jednadžbe

$$-\frac{\partial G(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = \left(-D_{\vec{R}} \nabla^2_{\vec{R}} + V(\vec{R}) - E_{\mathrm{R}} \right) G(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \, . \tag{2.24}$$

2.3.1 Aproksimacija kratkog vremena

Jednadžba (2.21) ne izgleda jednostavnija od jednadžbe (2.14), ali aproksimacijom kratkih vremenskih intervala postaje približno rješiva [138]. Stoga radimo dekompoziciju

$$\exp\left(-\tau(\mathcal{H} - E_{\mathrm{R}})\right) = \prod_{k=1}^{N_{\mathrm{uk}}} \exp\left(-\Delta\tau(\mathcal{H} - E_{\mathrm{R}})\right) \tag{2.25}$$

na N_{uk} dijelova s malim vremenskim korakom $\Delta\tau = \tau / N_{\mathrm{uk}}$. Prema Trotterovom teoremu [139] može se tijekom vrlo kratkog trenutka zanemariti općenita nekomutativnost

$$\mathcal{TV} \neq \mathcal{VT} \quad \Rightarrow \quad \nabla^2_{\vec{R}} V(\vec{R}) \neq V(\vec{R}) \nabla^2_{\vec{R}} \tag{2.26}$$

kinetičkog $\mathcal{T}$ i potencijalnog $\mathcal{V}$ dijela Hamiltonijana $\mathcal{H}$. Stoga se prvo odredi tijek evolucije za vrijeme kratkog imaginarnog vremenskog intervala $\Delta\tau$ kada se može pretpostaviti

$$\mathcal{TV} = \mathcal{VT} \quad \Rightarrow \quad \nabla^2_{\vec{R}} V(\vec{R}) = V(\vec{R}) \nabla^2_{\vec{R}} \tag{2.27}$$

što omogućava pronalaženje Greenove funkcije koja odvojeno izvodi kinetičku i potencijalnu evoluciju. Do na $\Delta\tau^2$, vrijedi

$$\mathcal{G} \overset{(2.21)}{=} \mathrm{e}^{-(\mathcal{H}-E_{\mathrm{R}})\Delta\tau} \approx \mathrm{e}^{-\mathcal{T}\Delta\tau} \mathrm{e}^{-(\mathcal{V}-E_{\mathrm{R}})\Delta\tau} \overset{\Delta\tau\to 0}{\equiv} \mathcal{G}_T \mathcal{G}_V \, . \tag{2.28}$$

Računanje s veličinama, koje ne komutiraju, omogućava Baker-Campbell-Hausdorffova (BCH) formula [140]

$$\exp\left(\mathcal{A}\right) \exp\left(\mathcal{B}\right) = \exp\left(\mathcal{A} + \mathcal{B} + \frac{1}{2}[\mathcal{A}, \mathcal{B}] + \frac{1}{12}[\mathcal{A} - \mathcal{B}, [\mathcal{A}, \mathcal{B}]] + \cdots \right) \, . \tag{2.29}$$

To znači da postoje načini procjene efekta aproksimacije (2.28). Npr. prva korekcija bi bila[1]

$$\mathcal{G} - \mathcal{G}_T\mathcal{G}_V = \frac{1}{2}[\mathcal{V}, \mathcal{T}]\Delta\tau^2 + \mathcal{O}(\Delta\tau^3)\ . \tag{2.30}$$

Operator $\mathcal{V}$, pošto je dijagonalan, ostavlja stanje na koje djeluje netaknutim

$$\left\langle \vec{R}' \,\middle|\, \mathcal{V} \,\middle|\, \vec{R} \right\rangle = V(\vec{R})\delta\left(\vec{R}' - \vec{R}\right)\ . \tag{2.31}$$

Njegova je Greenova funkcija [141]

$$G_V(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = \mathrm{e}^{-\left(V(\vec{R}) - E_\mathrm{R}\right)\Delta\tau}\delta\left(\vec{R}' - \vec{R}\right) \tag{2.32}$$

rješenje jednadžbe rasta ili raspada

$$\frac{\partial G_V(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial\tau} = -\left(V(\vec{R}) - E_\mathrm{R}\right)G_V(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \tag{2.33}$$

ovisno o predznaku izraza u zagradama. Može se simulirati procesom grananja gdje broj šetača raste ili opada ovisno o predznaku faktora $E_\mathrm{R} - V(\vec{R})$ na desnoj strani.

Kinetički dio evolucije (2.28) nije dijagonalan jer operator $\nabla^2_{\vec{R}}$ utječe na stanje. Greenova funkcija kinetičkog dijela odgovara rješenju difuzijske jednadžbe

$$\frac{\partial G_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial\tau} = -D_{\vec{R}}\nabla^2_{\vec{R}}G_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \equiv \mathcal{T}G_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \tag{2.34}$$

pa su njeni matrični elementi [141]

$$G_T(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = \left\langle \vec{R}' \,\middle|\, \mathrm{e}^{-\mathcal{T}\Delta\tau} \,\middle|\, \vec{R} \right\rangle = (4\pi D_{\vec{R}}\Delta\tau)^{-3N_\mathrm{a}/2}\exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}}\Delta\tau}\right)\ . \tag{2.35}$$

Prema tome G_T je ekvivalentna $3N_\mathrm{a}$-dimenzionalnom Gaussijanu koji se širi u imaginarnom vremenu τ.

Ubacivanjem (2.32) i (2.35) u (2.28) dobivamo ukupnu Greenovu funkciju

$$\begin{aligned} G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = (4\pi D_{\vec{R}}\Delta\tau)^{-3N_\mathrm{a}/2}\exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}}\Delta\tau}\right) \\ \times\exp\left(-\left(V(\vec{R}) - E_\mathrm{R}\right)\Delta\tau\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau^2) \end{aligned} \tag{2.36}$$

za kratki vremenski korak $\Delta\tau$ koja daje energije s linearnom ovisnošću o $\Delta\tau$. U simulaciji je stanje $\Psi(\vec{R}, 0)$ predstavljeno ansamblom od N_w konfiguracija (šetača). U svakoj konfiguraciji imamo N_a čestica smještenih na položajima $\vec{R}_w$, $w = 1, \cdots, N_\mathrm{w}$. Greenova funkcija (2.36) evoluira sustav kroz 2 procesa [141]:

[1] $\exp(x) = 1 + x/1! + x^2/2! + x^3/3! + \cdots$

- Grananje: računa se $V(\vec{R})$ za svaku konfiguraciju i u ovisnosti o predznaku faktora $\mathrm{e}^{-\left(V(\vec{R})-E_{\mathrm{R}}\right)\Delta\tau}$ šetači bivaju multiplicirani ili uništeni, a ne pomiču se zbog $\delta\left(\vec{R}'-\vec{R}\right)$.
- Difuzija: difuzni pomak $\vec{R}\rightarrow\vec{R}'$, odnosno $\vec{r}_i\,' = \vec{r}_i + \Delta\vec{r}_i$ za 3D Gausijanovu varijablu $\Delta\vec{r}_i$ s očekivanom vrijednošću 0 i varijancom $\sigma_i^2 = 2D_i\Delta\tau$.

U praksi se ovaj algoritam ne koristi zbog neefikasnosti i velikih numeričkih problema. Potencijal obično nije ograničen i šetači mogu lako zaći u područja gdje potencijal praktički „eksplodira". Stoga bismo u jednom koraku morali uništiti/stvoriti puno konfiguracija pa bi njihov ukupni broj „divlje" oscilirao.

2.3.2 Značajni odabir

Cilj je smanjiti statističke fluktuacije i numerički postupak učinili stabilnijim, odnosno spriječiti šetače da zalaze duboko u područja gdje je potencijal „divlje" odbojan i usredotočiti napore u „umjerena" područja potencijala $V(\vec{R})$. Stoga u stohastičkom rješavanju uvodimo značajni odabir konstrukcijom nove distribucije

$$\Phi(\vec{R},\tau) = \psi(\vec{R})\cdot\Psi(\vec{R},\tau) \tag{2.37}$$

gdje je $\psi(\vec{R})$ VMC metodom optimizirana probna valna funkcija. Ovime Schrödingerova jednadžba u imaginarnom vremenu (2.14) postaje [142]

$$-\frac{\partial\Phi(\vec{R},\tau)}{\partial\tau} = -D_{\vec{R}}\nabla_{\vec{R}}^2\Phi(\vec{R},\tau) + D_{\vec{R}}\nabla_{\vec{R}}\cdot\left[\vec{F}(\vec{R})\Phi(\vec{R},\tau)\right] + \left[E_{\mathrm{L}}(\vec{R}) - E_{\mathrm{R}}\right]\Phi(\vec{R},\tau) \tag{2.38}$$

gdje je uvedena pokrata za tzv. driftnu (kvantnu) silu

$$\vec{F}(\vec{R}) \equiv \nabla_{\vec{R}}^2 \ln|\psi(\vec{R})|^2 = 2\frac{\nabla_{\vec{R}}\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \tag{2.39}$$

koja igra ulogu vanjske sile u difuzijskom procesu. Izrazi za kvantnu silu i lokalnu energiju ovise o odabranoj probnoj valnoj funkciji pa se mogu, prije samog simuliranja, primjenom matematičkih operacija lako prevesti u jednostavan analitički oblik. Driftna sila ima ulogu vodiča te odvlači difuzijski proces u područja gdje je $\psi(\vec{R})$ značajna, odnosno u smjeru gradijenta. Slično definiciji (2.36), Greenovu funkciju, koja odgovara jednadžbi (2.38), možemo zapisati u obliku

$$G(\vec{R}',\vec{R},\Delta\tau) = (4\pi D\Delta\tau)^{-3N_{\mathrm{a}}/2}\exp\left(-\frac{(\vec{R}-\vec{R}'-\vec{F}(\vec{R})D\Delta\tau)^2}{4D\Delta\tau}\right) \times\exp\left(-\left(E_{\mathrm{L}}(\vec{R})-E_{\mathrm{R}}\right)\Delta\tau\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau^2)\,. \tag{2.40}$$

Takav je zapis jedno moguće nejedinstveno rješenje. Name, pitanje je hoćemo li odvlačiti šetače prije ili iza difuzije, odnosno računamo li $\vec{F}(\vec{R})$ ili $\vec{F}(\vec{R}')$? Opet imamo komutacijski problem jer drift i difuzija ne komutiraju. Često se koristi $[\vec{F}(\vec{R}) + \vec{F}(\vec{R}')]/2$ i za lokalnu energiju $[E_{\mathrm{L}}(\vec{R}) + E_{\mathrm{L}}(\vec{R}')]/2$. Izraz (2.40) ne ovisi eksplicitno o $V(\vec{R})$. Sada probna valna funkcija vodi šetače u konfiguracije niskih vrijednosti $E_{\mathrm{L}}(\vec{R})$ čime se dobiva stabilniji DMC algoritam.

2.3.3 Algoritam drugog reda

DMC algoritam, prvog je reda ako je greška ukupne energije linearna u vremenskom koraku

$$E'_{\mathrm{DMC}}(\Delta\tau) = E_0(0) + k_{\mathrm{E}}\Delta\tau \tag{2.41}$$

Poželjna je konstrukcija algoritma drugog reda

$$E_{\mathrm{DMC}}(\Delta\tau) = E_0(0) + a_{\mathrm{E}}\Delta\tau^2 \tag{2.42}$$

jer omogućava korištenje većih vremenskih koraka pri kojima u nekim slučajevima nije potrebna ni ekstrapolacija energije u $\Delta\tau = 0$, $E_{\mathrm{DMC}}(0) = E_0(0)$. Energija $E_0(0)$ može ovisiti i o drugim parametrima simulacije pa smo s argumentom (0) uz E_0 označili da je ekstrapolacijom u $\Delta\tau = 0$ uklonjena samo ovisnost o vremensko koraku $\Delta\tau$. Ako simulacija daje ciljano uzorkovanje prema gustoći vjerojatnosti $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$, odnosno ako je uklonjena ovisnost i o ostalim parametrima simulacije, tada je $E_0(0) = E_0$. Indeksom DMC uz simbole energija, označili smo da se radi o energiji dobivenoj DMC algoritmom drugog reda. Energiji dobivenoj algoritmom prvog reda, kako bismo ih razlikovali, dopisali smo još $'$.

Egzaktnu Greenovu funkciju (2.28) prema BCH formuli (2.29) možemo aproksimirati izrazom [138]

$$\mathcal{G} \approx \mathrm{e}^{-(\mathcal{H}'-E_{\mathrm{R}})\Delta\tau} \tag{2.43}$$

u kojem je

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} - \frac{1}{2}\Delta\tau[\mathcal{H},\mathcal{V}] + \frac{1}{12}\Delta\tau^2[\mathcal{H}-2\mathcal{V},[\mathcal{H},\mathcal{V}]] + \cdots \tag{2.44}$$

egzaktni Hamiltonijanom $\mathcal{H}$ s malom smetnjom pa se formalno mogu dobiti DMC rezultati. Zadržavanjem samo prvih dvaju članova, izraz bi se sveo na popravku (2.30). Prvi član smetnje $\mathcal{H}' - \mathcal{H}$ iščezava između vlastitih stanja

$$\langle \Upsilon_i \,|\, [\mathcal{H},\mathcal{V}] \,|\, \Upsilon_i \rangle = 0 \tag{2.45}$$

pa aproksimirana energija osnovnog stanja, odnosno najniža svojstvena vrijednost Hamiltonijana $\mathcal{H}'$,

$$E'_0 = E_0 + \Delta\tau \,\langle \Upsilon_0 \,|\, \mathcal{H}' - \mathcal{H} \,|\, \Upsilon_0 \rangle \cdots = E_0 - \frac{1}{6}\Delta\tau^2 \,\langle \Upsilon_0 \,|\, [\mathcal{V},[\mathcal{H},\mathcal{V}]] \,|\, \Upsilon_0 \rangle + \cdots \,, \tag{2.46}$$

odstupa od prave vrijednosti s kvadratom vremenskog pomaka $\Delta\tau$. Osnovno je stanje $|\Upsilon_0'\rangle$ Hamiltonijana $\mathcal{H}'$ može se procijeniti računom smetnje

$$\left.\begin{aligned} &|\Upsilon_0'\rangle \equiv |\Upsilon_0\rangle + \Delta\tau\,|\Upsilon_0^1\rangle + \Delta\tau^2\,|\Upsilon_0^2\rangle + \cdots \\ &\mathcal{H}'\,|\Upsilon_0'\rangle = E_0'\,|\Upsilon_0'\rangle \end{aligned}\right\} \Rightarrow |\Upsilon_0'\rangle = |\Upsilon_0\rangle + \frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}\,|\Upsilon_0\rangle + \cdots\,. \quad (2.47)$$

Znači, bez značajnog odabira primitivna aproksimacija Greenove funkcije već je kvadratno ovisna o $\Delta\tau$ iako su vlastita stanja prvog reda u $\Delta\tau$.

Međutim, DMC procjena energije E_0' ne pokazuje kvadratnu ovisnost primjenom značajnog odabira. Uvođenjem valne funkcije $\psi(\vec{R})$ ne uzorkuje se $|\Upsilon_0(\vec{R})|^2$, nego $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$. Stoga $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$ predstavlja funkciju gustoće vjerojatnosti populacijskog ansambla, odnosno određuje vjerojatnost prema kojoj šetači obilaze konfiguracijski prostor. Energiju, pri značajnom odabiru, dobivamo [138] usrednjavanjem lokalne energije po distribuciji $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$,

$$E'_{\mathrm{DMC}} = \frac{\langle\psi\,|\,\mathcal{H}\,|\,\Upsilon_0\rangle}{\langle\psi\,|\,\Upsilon_0\rangle} \overset{(2.44)}{=} E_0 + \frac{1}{2}\Delta\tau\frac{\langle\psi\,|\,[\mathcal{H},\mathcal{V}]\,|\,\Upsilon_0\rangle}{\langle\psi\,|\,\Upsilon_0\rangle} + \cdots \quad (2.48)$$

što daje linearnu ovisnost o $\Delta\tau$.

Kvadratnu E_{DMC} možemo lako izvući uzastopnim primjenama BCH formule (2.29). Neželjeni član 1. reda može se ukloniti dekompozicijom produktnog operatora (2.28) na polovice vremenskog koraka. Takvu dekompoziciju možemo simetrizirati prebacivanjem zadnjeg operatora na prvo mjesto [138]

$$\mathcal{G}'' = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{T}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{T}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}}\mathrm{e}^{-\Delta\tau\mathcal{T}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}} \quad (2.49)$$

što aproksimira Hamiltonijan

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'' &= \mathcal{H} + \frac{1}{24}\Delta\tau^2[(2\mathcal{H}-\mathcal{V}),[\mathcal{H},\mathcal{V}]] + \cdots \\ &\equiv \mathcal{H} + \frac{1}{24}\Delta\tau^2\Delta\mathcal{H} + \cdots \end{aligned} \quad (2.50)$$

s uvedenom pokratom $\Delta\mathcal{H}$. Njegova najniža svojstvena vrijednost E_0'' pokazuje kvadratnu ovisnost o $\Delta\tau$, slično kao E_0' (2.46). Ali, sada se i odgovarajuća energija dobivena u postupku sa značajnim odabirom [138]

$$E_{\mathrm{DMC}} \equiv E''_{\mathrm{DMC}} = \frac{\langle\psi\,|\,\mathcal{H}\,|\,\Upsilon_0\rangle}{\langle\psi\,|\,\Upsilon_0\rangle} \overset{(2.50)}{=} E_0 + \frac{1}{24}\Delta\tau^2\left[\langle\Upsilon_0\,|\,\Delta\mathcal{H}\,|\,\Upsilon_0\rangle - \frac{\langle\psi\,|\,\Delta\mathcal{H}\,|\,\Upsilon_0\rangle}{\langle\psi\,|\,\Upsilon_0\rangle}\right] + \cdots \quad (2.51)$$

ponaša kao (2.42). Time je pronađena aproksimirana Greenova funkcija (2.49) koja daje kvadratnu ovisnost DMC energije o $\Delta\tau$. Međutim, implementacija algoritma, koji određuje nejedinstvenu dekompoziciju operatora kao u (2.49), pri rješavanju jednadžbe (2.38), može algoritam drugog reda pretvoriti u algoritam prvog reda. Način kombiniranja determinističke driftne

(vučne) sile i stohastičkog Gaussovog pomaka nije jedinstven. Nesimetričan način kombiniranja lako može dati [138] ovisnost DMC algoritma u prvom redu.

Na prvi pogled se čini da je razvoj kodova za DMC višeg reda jednostavno ostvariv. Međutim, Suzuki [143] je pokazao kako se u razvoju

$$\mathrm{e}^{(\mathcal{T}+\mathcal{V})\Delta\tau} = \prod_{i=1}^{N} \mathrm{e}^{a_i \mathcal{T}\Delta\tau} \mathrm{e}^{b_i \mathcal{V}\Delta\tau} \tag{2.52}$$

može ići samo do 2. reda ako želimo izbjeći negativnost koeficijenata a_i i b_i. Negativni a_i značio bi difuziju unatrag u vremenu što je simulacijski vrlo nezgodno. Suzukijev *ne-ide* teorem znači samo da se algoritam, reda višeg od 2., mora temeljiti na drugačijem tipu operatora od onih u jednadžbi (2.52).

Ekspanzija Greenove funkcije nije samo MC zadatak. Nedavno su Auer, Krotschek i Chin [144] objavili primjenu algoritma 4. reda u rješavanju netrivijalnih 3D Schrödingerovih jednadžbi za koji je greška $\mathcal{O}(\Delta\tau^4)$.

2.3.4 Tri operatora

Tri člana na desnoj strani jednadžbe (2.38) odgovaraju djelovanju triju operatora na funkciju $\Phi(\vec{R},\tau)$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial\Phi(\vec{R},\tau)}{\partial\tau} &= -D_{\vec{R}}\nabla^2_{\vec{R}}\Phi(\vec{R},\tau) + D_{\vec{R}}\nabla_{\vec{R}}\cdot\left[\vec{F}(\vec{R})\Phi(\vec{R},\tau)\right] + \left[E_{\mathrm{L}}(\vec{R}) - E_{\mathrm{R}}\right]\Phi(\vec{R},\tau) \\ &\equiv [\mathcal{A}_1+\mathcal{A}_2+\mathcal{A}_3]\Phi(\vec{R},\tau) \equiv \mathcal{A}\Phi(\vec{R},\tau)\ , \end{aligned} \tag{2.53}$$

a njihovo djelovanje možemo interpretirati koristeći analogone klasičnih diferencijalnih jednadžbi [137]. Operator $\mathcal{A}_1$ opisuje slobodnu difuziju s difuzijskom konstantom $D_{\vec{R}}$, $\mathcal{A}_2$ opisuje djelovanje driftne sile kao posljedice postojanja vanjskog potencijala, dok $\mathcal{A}_3$ opisuje stvaranje i poništavanje šetača. DMC sa značajnim odabirom temelji se na simuliranju jednadžbe (2.38). Međutim, pokazalo se jednostavnijim simulirati integralni analogon

$$\Phi(\vec{R}',\tau+\Delta\tau) = \int G(\vec{R}',\vec{R},\Delta\tau)\Phi(\vec{R},\tau)\mathrm{d}\vec{R} \tag{2.54}$$

definiran Greenovom funkcijom koja predstavlja vjerojatnost prijelaza $\vec{R}\to\vec{R}'$ tijekom vremenskog intervala $\Delta\tau$, a čiji je matrični element

$$G(\vec{R}',\vec{R},\Delta\tau) = \left\langle \vec{R}' \left| \mathrm{e}^{-\mathcal{A}\Delta\tau} \right| \vec{R} \right\rangle \tag{2.55}$$

ovdje zapisan u koordinatnoj reprezentaciji. Znači, u DMC algoritmima računa se aproksimativna vrijednost Greenove funkcije $G(\vec{R}',\vec{R},\Delta\tau)$ za kratki vremenski interval $\Delta\tau$. Sukcesivnim iteracijama, nakon dovoljno dugog vremena, postiže se asimptotsko ponašanje $\Phi(\vec{R}',\tau\to\infty)$

kojim efektivno uzorkujemo ponašanje osnovnog stanja. U prvim primjenama DMC metode, korištene su primitivne aproksimacije kao u (2.40) koje za posljedicu imaju linearnu ovisnost energije o vremenskom koraku $\Delta\tau$. Razvojem eksponenata operatora u više redove po $\Delta\tau$ dobiva se značajno bolje ponašanje, ali to značajno usporava simulaciju zbog složenijih algoritama. Dobar kompromis algoritamske kompleksnosti i efikasnosti dobije se korištenjem kvadratnog DMC-a koji je korišten u istraživanjima ovog rada. U ovom radu Greenovu funkciju $G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau)$ aproksimiramo analogno (2.49), ali sada koristeći 3 operatora [137]

$$\begin{aligned}\exp\left(-\mathcal{A}\Delta\tau\right) = \exp\left(-\mathcal{A}_3\frac{\Delta\tau}{2}\right)\exp\left(-\mathcal{A}_2\frac{\Delta\tau}{2}\right)\exp\left(-\mathcal{A}_1\Delta\tau\right) \\ \times \exp\left(-\mathcal{A}_2\frac{\Delta\tau}{2}\right)\exp\left(-\mathcal{A}_3\frac{\Delta\tau}{2}\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau^3)\,. \end{aligned} \tag{2.56}$$

Napominjemo kako je (2.56) jedna od više mogućih dekompozicija, a na njenu nejedinstvenost ukazali su Rothstein *et al.* [145] i Chin [138]. Prethodno navedena dekompozicija integralni oblik Schrödingerove jednadžbe (2.54) prevodi u oblik

$$\begin{aligned}\Phi(\vec{R}', \tau+\Delta\tau) = \int \Bigg[G_3\left(\vec{R}', \vec{R}_1, \frac{\Delta\tau}{2}\right) G_2\left(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \frac{\Delta\tau}{2}\right) G_1\left(\vec{R}_2, \vec{R}_3, \Delta\tau\right) \\ \times G_2\left(\vec{R}_3, \vec{R}_4, \frac{\Delta\tau}{2}\right) G_3\left(\vec{R}_4, \vec{R}, \frac{\Delta\tau}{2}\right)\Bigg] \Phi(\vec{R}, \tau)\mathrm{d}\vec{R}_1\mathrm{d}\vec{R}_2\mathrm{d}\vec{R}_3\mathrm{d}\vec{R}_4\mathrm{d}\vec{R} \end{aligned} \tag{2.57}$$

u kojem svaka produktna Greenova funkcija G_i predstavlja djelovanje jednog operatora $\mathcal{A}_i$.

Djelovanje operatora $\mathcal{A}_1$ opisuje G_1 čije je rješenje prema (2.35)

$$\begin{aligned} G_1(\vec{R}', \vec{R}, \tau) &= (4\pi D_{\vec{R}}\tau)^{-3N_\mathrm{a}/2}\exp\left(-\frac{(\vec{R}-\vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}}\tau}\right) \\ &= \prod_{i=1}^{N_\mathrm{a}}(4\pi D_i\tau)^{-3N_\mathrm{a}/2}\exp\left(-\frac{(\vec{r}_i-\vec{r}_i\,')^2}{4D_i\tau}\right) \end{aligned} \tag{2.58}$$

ekvivalentno $3N_\mathrm{a}$-dimenzionalnom Gaussijanu koji se širi tijekom vremena τ. U DMC simulaciji realizira se s N_a izotropnih pomaka Gaussove razdiobe s varijancom $\sqrt{2D_i\Delta\tau}$. U provedenim simulacijama ostvaren je pozivanjem generatora *gasdev* [133] posebno za svaki Gaussov koordinatni pomak. Kako bi varijance bile usklađene, generirani broj pomnožen je sa $\sqrt{2D_i\Delta\tau}$. Ovaj dio algoritma neovisan je o probnoj valnoj funkciji pa može odvesti čestice u bilo koji dio prostora, čak i tamo gdje je $\psi(\vec{R})$ zanemariv i gdje se potencijali ponašaju divlje odbojno što može dovesti do nestabilnosti algoritma. Međutim, ovakve nestabilnosti mogu biti i poželjne jer upozoravaju na korištenje prevelikih vremenskih koraka $\Delta\tau$ za koje ne vrijede temeljne pretpostavke DMC metode uvedene u prethodnim poglavljima.

Pomicanje, koje je posljedica pojavljivanja driftne sile u $\mathcal{A}_2$, opisuje Greenova funkcija

$$G_2(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \delta\left(\vec{R}' - \vec{R}(\tau)\right) \tag{2.59}$$

gdje je $\vec{R}(\tau)$ rješenje jednadžbe

$$\frac{\mathrm{d}\vec{R}(\tau)}{\mathrm{d}\tau} = D\vec{F}(\vec{R}(\tau)) \tag{2.60}$$

koje zadovoljava početni uvjet $\vec{R}(0) = \vec{R}$. Kako bi se zadržala kvadratna ovisnost u vremenskom koraku, prethodnu diferencijalnu jednadžbu moramo riješiti integracijskom metodom 2. reda. Driftna sila (2.39), koja djeluje u smjeru gradijenta $\psi(\vec{R})$, odvlači difuzijski proces u područja gdje je $\psi(\vec{R})$ značajan. Međutim, zbog njenog divergentog karaktera u područjima gdje je $\psi(\vec{R})$ zanemariv, može uzrokovati nestabilnost proračuna ako nerealno „razbaci" šetače. Npr. može premjestiti dio čestica predaleko tako da je potreban ogroman broj vremenskih koraka kako bi se ponovno uspostavilo ravnotežno uzorkovanje.

Treća Greenova funkcija

$$G_3(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \exp\left(-(E_{\mathrm{L}}(\vec{R}) - E_{\mathrm{R}})\tau\right) \delta\left(\vec{R}' - \vec{R}\right) , \tag{2.61}$$

koja je ključni član DMC metode, analogno (2.32) opisuje proces stvaranja ili uništavanja šetača, ovisno o razlici referentne energije E_{R} i lokalne energije E_{L} pojedinog šetača. Na taj način svakom šetaču pridružuje statističku težinu $W(\vec{R})$. Ovisno o $W(\vec{R})$, svaki se šetač $\vec{R}_w$ multiplicira ili eliminira s populacijske liste $\left\{ \vec{R}_w \right\}$. Šetači lokalne energije $E_{\mathrm{L}}(\vec{R}_w)$, niže od referentne E_{R}, multipliciraju se n_w puta, a oni energijski nepovoljniji imaju veću vjerojatnost poništavanja. Za fiksni $W = 1$, DMC bi uzorkovao populaciju šetača prema $|\psi(\vec{R})|^2$ pa bi u tom slučaju simulacija dala iste rezultate kao VMC proračun. Međutim, ako se pod djelovanjem prethodnih dvaju operatora stvori kritičan broj spomenutih nepoželjnih pomaka, dolazi do poništavanja i stvaranja ogromnog broja konfiguracija i velikih fluktuacija ukupnog broja šetača; proračun postaje nestabilan i može doći do nestabilnosti simulacije, npr. zbog prelijevanja polja korištenih u kodu.

Optimiziramo proračun lokalne kinetičke energije $E_{\mathrm{L}}^{\mathrm{k}}(\vec{R})$, dijela lokalne energije (2.10)

$$E_{\mathrm{L}}(\vec{R}) = \frac{\mathcal{H}\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} = E_{\mathrm{L}}^{\mathrm{k}}(\vec{R}) + E_{\mathrm{L}}^{\mathrm{p}}(\vec{R}) = \sum_{i}^{N_{\mathrm{a}}} E_{\mathrm{L}i}^{\mathrm{k}}(\vec{r}_i) + V(\vec{R}) . \tag{2.62}$$

Lokalni kinetički doprinos atoma i

$$E_{\mathrm{L}i}^{\mathrm{k}}(\vec{r}_i) = -D_i \frac{\nabla_i^2 \psi(\vec{r}_i)}{\psi(\vec{r}_i)} \tag{2.63}$$

transformacijom

$$\frac{\nabla_i^2 \psi}{\psi} = \frac{\nabla_i(\nabla_i \psi)}{\psi} = \frac{\nabla_i\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{2\nabla_i \psi}{\psi}\psi\right)}{\psi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\nabla_i\left(\vec{F}_i \psi\right)}{\psi} \tag{2.64}$$

postaje odrediv iz rezultata dobivenih za kvantnu silu (2.39)

$$E_{\mathrm{L}i}^{\mathrm{k}}(\vec{r}_i) = -D_i \left(\frac{1}{2} \cdot \nabla_i \vec{F}_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{4} \cdot \vec{F}_i(\vec{r}_i) \cdot \vec{F}_i(\vec{r}_i) \right) . \tag{2.65}$$

Gustoća vjerojatnosti $\Phi(\vec{R}, \tau)$ stohastički je predočena skupom N_{w} šetača $\vec{R}_w$. Svaki se šetač, pod djelovanjem triju mehanizama G_i u imaginarnom vremenu, pomiče kroz konfiguracijski prostor. Ako je ispunjeno:

(U0) preklop $\Psi(\vec{R}, 0)$ i $\Upsilon_0(\vec{R})$ različit je od nule;
(U1) za svaki $\vec{R}$ za koji je $\Upsilon_0(\vec{R}) \neq 0$, također je i $\psi(\vec{R}) \neq 0$;
(U2) ansambl šetača je dovoljno velik kako bi se moglo uzorkovati $\Phi(\vec{R}, \tau) = \psi(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \tau)$;
(U3) vremenski korak $\Delta\tau$ dovoljno je mali kako bi vrijedila dekompozicija (2.57);
(U4) vrijeme τ dovoljno je veliko da utrnu komponente pobuđenih stanja $\Psi(\vec{R}, \tau) \to \Upsilon_0(\vec{R})$;

tada populacija šetača odgovara gustoći vjerojatnosti

$$\Phi(\vec{R}, \tau \to \infty) = \psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R}) . \tag{2.66}$$

Dakle, sustav prelazi u osnovno stanje čije se karakteristike tada mogu početi određivati analizom dovoljnog broja konfiguracija uzorkovanih prema $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$.

DMC algoritam određuje evoluciju ansambla šetača

$$\left\{ \vec{R}_w \right\} \to \left\{ \vec{R}'_{i+j} = \vec{R}'_{\mathrm{p}(w)} \;\middle|\; i = \sum_{m=1}^{w-1} n_m; 1 \leq j \leq n_w \right\} \tag{2.67}$$

gdje indeks $\mathrm{p}(w)$ označava da se radi o potomcima w-tog šetača koji su isti, a ukupno ih ima n_w. U zapisu su položaji $\vec{R}_w$, odnosno $\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)}$ poistovjećeni s onima u kojima se računaju lokalna energija i ostale veličine od interesa. Međutim, šetač iz $\vec{R}_w$ u $\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)}$ dolazi kroz niz međustanja (međupoložaja), odnosno sukcesivnim međukoracima. Kako međukoraci nisu konačni položaji, u zapisu algoritma, eksponentom $^{\mathrm{m}}$ označavamo da se radi o međukoracima $\vec{R}_i^{\mathrm{m}}$. U algoritmu drugog reda [142] ti su međukoraci definirani dekompozicijom (2.57). Za predviđanje evolucije šetača, dovoljno je iz prethodnog koraka poznavati njegov položaj $\vec{R}_w$ ili neki od njegovih međupoložaja $\vec{R}_{w,i}^{\mathrm{m}}$, a efikasnije je pamtiti i lokalnu energiju iz prethodnog koraka $E_{\mathrm{L}}(\vec{R}_w)$. Algoritamski je jednostavnije izvedivo, ako umjesto $\vec{R}_w$, iz prethodnog koraka pamtimo međukorak $\vec{R}_w^{\mathrm{m}}$ i lokalnu energiju izračunatu u $\vec{R}_w$. Optimalno je uzeti $\vec{R}_w^{\mathrm{m}}$ koji odgovara oznaci $\vec{R}_3$ u dekompoziciji (2.57). Ostali međukoraci služe nam kao privremene varijable pri određivanju međustanja do sljedećeg $\vec{R}_{\mathrm{p}(w)}^{\mathrm{m}}$. Prema tome, za njihovu su pohranu dovoljna dva polja, $\vec{R}_a^{\mathrm{m}}$ i $\vec{R}_b^{\mathrm{m}}$, koja ne moraju sadržavati informacije o prethodnom šetaču ili koraku. Dakle, ansamblu šetača u algoritmu je pridružen ansambl identifikacijskih parova

$$\left\{ \vec{R}_w \right\} \to \left\{ \left(\vec{R}_w^{\mathrm{m}}, E_{\mathrm{L}} \right) \;\middle|\; E_{\mathrm{L}} = E_{\mathrm{L}}(\vec{R}_w) \right\} \equiv S \tag{2.68}$$

kojim je definirano ponašanje ansambla šetača tijekom jednog koraka kada se određuje ansambl identifikacijskih parova S' potreban za sljedeći korak. U prvom koraku učitavamo S iz prethodno pohranjenih vrijednosti ili se mogu nasumično odrediti položaji u S i izračunati njihove energije. Na početku svakog koraka poništavamo $S' = \emptyset$ i određujemo ga tijekom koraka na osnovu S, a na kraju koraka radimo zamjenu $S = S'$. Tijekom jednog koraka k DMC simulacije, shematski možemo prikazati na koji način pojedini šetač $\vec{R}_w$, čiji je identifikacijski par $\left(\vec{R}_w^{\mathrm{m}}, E_{\mathrm{L}}\right)$ određen u prethodnom koraku, optimizirano „pleše" [137]:

- $\Rightarrow$ Gaussov pomak: $\vec{R}_a^{\mathrm{m}} = \vec{R}_w^{\mathrm{m}} + \Delta\vec{R}$ gdje je $\Delta\vec{R}$ nasumično odabran iz $3N_{\mathrm{a}}$ Gaussove razdiobe s eksponentom $-(\Delta\vec{R})^2/(4D_{\vec{R}}\Delta\tau)$.
- $\Rightarrow$ Računanje driftne sile: $\vec{F}_a = \vec{F}(\vec{R}_a^{\mathrm{m}})$.
- $\Rightarrow$ Pomoćni driftni pomak: $\vec{R}_b^{\mathrm{m}} = \vec{R}_a^{\mathrm{m}} + D_{\vec{R}} \cdot \frac{\Delta\tau}{2} \cdot \vec{F}_a$.
- $\Rightarrow$ Računanje driftne sile: $\vec{F}_b = \vec{F}(\vec{R}_b^{\mathrm{m}})$.
- $\Rightarrow$ Srednji driftni pomak: $\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)} = \vec{R}_a^{\mathrm{m}} + D_{\vec{R}} \cdot \frac{\Delta\tau}{2} \cdot \frac{\vec{F}_a + \vec{F}_b}{2}$, možemo pohraniti u $\vec{R}_b^{\mathrm{m}} = \vec{R}'_{\mathrm{p}(w)}$.
- $\Rightarrow$ Računanje driftne sile i lokalne nenergije: $\vec{F}' = \vec{F}(\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)})$, $E'_{\mathrm{L}} = E_{\mathrm{L}}(\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)})$.
- $\Rightarrow$ Konačni driftni pomak: $\vec{R}_w^{\mathrm{m}} = \vec{R}_a^{\mathrm{m}} + D_{\vec{R}} \cdot \Delta\tau \cdot \vec{F}_2$.
- $\Rightarrow$ Određivanje statističke težine: $W\left(\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)}\right) = \exp\left(-\left[\frac{1}{2}(E_{\mathrm{L}} + E'_{\mathrm{L}}) - E_{\mathrm{R}}\right]\Delta\tau\right)$.
- $\Rightarrow$ Stohastička procjena broja potomaka: $n_w = \mathrm{int}\left[W\left(\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)}\right) + ran2\right]$.
- $\Rightarrow$ Akumulacija lokalnih energija: $\sum E_{k,w} = \sum E_{k,w} + n_w E'_{\mathrm{L}}$.
- $\Rightarrow$ Kopiranje potomka $\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)}$, odnosno njihovih identifikacijskih parova u novi ansambl:

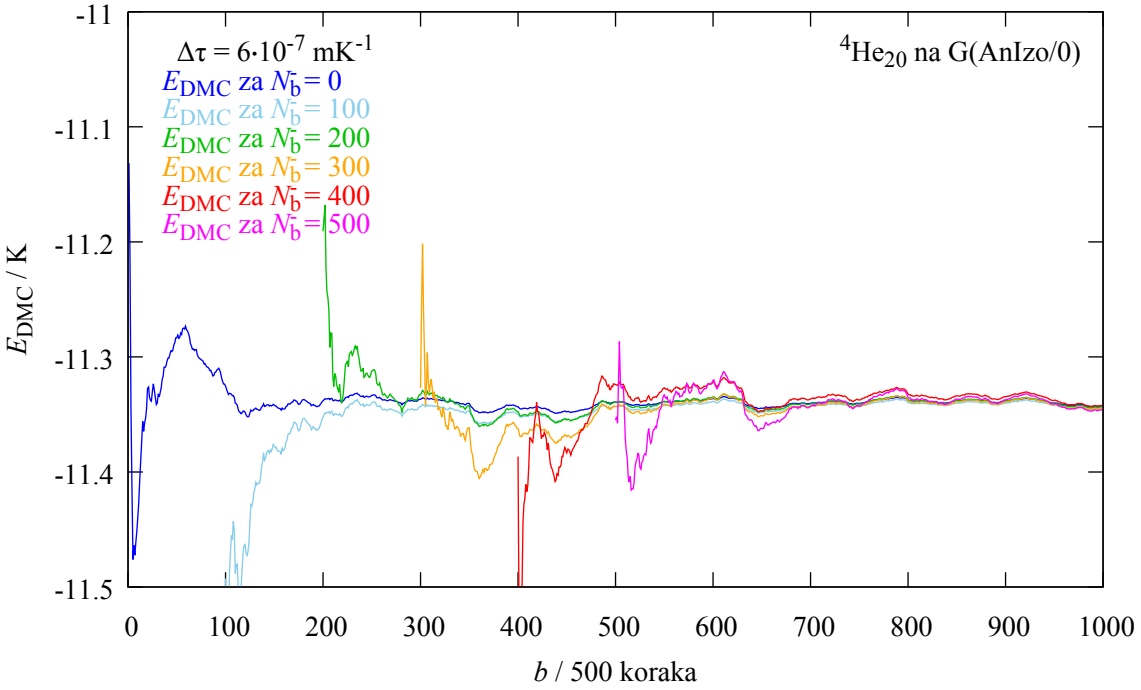
$$S' = S' \cup \left\{ \left(\vec{R}_{i+j}^{\mathrm{m}}, E'_{\mathrm{L}}\right) \;\middle|\; i = \sum_{m=1}^{w-1} n_m; 1 \leq j \leq n_w \right\} . \tag{2.69}$$

U svakom dijelu simulacije možemo pohranjivati vrijednosti veličina od interesa ili usrednjene veličine. Analogno VMC metodi i ovdje simulaciju cijepamo na N_{b} dijelova koje zovemo blokovi kako bismo lakše kontrolirali što se događa s energijom ili estimatorima koji procjenjuju ostale veličine, a koji su objašnjeni u sljedećem poglavlju. Kao u (2.13), grupirali smo sukcesivne nepreklapajuće nizove od N_{k} koraka k u N_{b} blokova b. Nakon svakog bloka pohranjivane su prosječne vrijednosti veličina. U VMC simulacijama, prije početka prikupljanja podataka, odbacivali smo dio početnih blokova kako bismo procijenili početak ravnotežnog uzorkovanja prema $|\psi(\vec{R})|^2$. Procjenu smo vršili na temelju ponašanja energija E_{VMC} i $E_{\mathrm{VMC}}^{\mathrm{b}}$. Ovdje su na isti način definirane E_{DMC} i $E_{\mathrm{DMC}}^{\mathrm{b}}$ pa smo na sličan način procijenili kada je u DMC postupku došlo do trnjenja pobuđenih komponenti, odnosno od kada je populacija šetača uzorkovana prema $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$. Dakle, procijenili smo od kada biva ispunjen uvjet (U4) za (2.66). U tom smo trenutku $N_{\mathrm{b}}^- N_{\mathrm{k}} \Delta\tau$ resetirali blokove ($b = 0$) te od tada prikupljali podatke. Odbacivanjem N_{b}^- blokova DMC simulacije od ukupno N_{ub} blokova dobiveno je $N_{\mathrm{b}} = N_{\mathrm{ub}} - N_{\mathrm{b}}^-$ blokova unutar kojih je populacija šetača bila uzorkovana prema $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$. Koristeći dobivene $E_{\mathrm{DMC}}^{\mathrm{b}}$,

napravili smo dodatnu procjenu tako što smo kao na slici 2.5 odbacili određeni postotak početnih blokova, a potom dobiveni niz blokova podijelili na 2 jednaka dijela

$$\underbrace{\boxed{b = 1 - N_\mathrm{b}^-} \cdots \boxed{b = 0}}_{\text{odbačeno}} \underbrace{\boxed{b = 1} \cdots \boxed{b = N_\mathrm{b}/2}}_{E_{\mathrm{DMC1}}} \underbrace{\boxed{b = N_\mathrm{b}/2 + 1} \cdots \boxed{b = N_\mathrm{b}}}_{E_{\mathrm{DMC2}}} \tag{2.70}$$

U svakom smo nezavisno izračunali $E_{\mathrm{DMC1,2}}$ i blokiranjem procijenili pripadne im devijacije čije je računanje objašnjeno u poglavlju 2.4.3. Usporedbom jednakosti E_{DMC1} i E_{DMC2} do na devijacije procijenili smo nakon kojeg je bloka dolazilo do ravnotežnog uzorkovanja.



Slika 2.5: Energije samovezanja E_{DMC} za klaster $^4\mathrm{He}_{20}$ adsorbiran na površini grafena (G). Za interakcije je korišten AnIzo/0 model (detaljnije u pogl. 5.1). Procjena je napravljena korištenjem referentnog broja od 3000 šetača čiji su početni položaji preuzeti iz prethodne DMC simulacije. Uzorci su skupljani tijekom $1000 - N_\mathrm{b}^-$ zadnjih blokova po 500 koraka.

U DMC simulacijama šetače nismo raspoređivali nasumično kao u prvim VMC simulacijama, već smo ih postavljali u završne položaje VMC simulacija koji su uzorkovani prema $\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})$. Na taj je način lakše zadovoljen uvjet (U0) za (2.66). Nakon jednom provedene odgovarajuće DMC simulacije, smještali smo ih u njene završne položaje koji su uzorkovani prema $\psi^*(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$ pa u takvim slučajevima većinom nije potrebno odbacivati početne blokove što je demonstrirano i primjerom na slici (2.5). U ovom su radu ipak provedene provjere za svaku simulaciju posebno.

Ako uvjet (U1) za (2.66) nije ispunjen, često uzrokuje nestabiliziran proračun i ogromne popravke VMC energija. Pri pojavi takvih efekata, najčešće u jako ograničenim sustavima, dodatno smo optimizirali valne funkcije i na DMC nivou kako bismo bili sigurni da je ispunjen (U1). Provjera uvjeta (U2) i (U3) objašnjena je u sljedećem poglavlju.

2.4 Estimatori

Eksperimentalnim mjerenjima određuju se srednje vrijednosti fizikalnih veličina, a u MC simulacijama koristimo estimatore koji vraćaju očekivane vrijednosti dobivene usrednjavanjem veličina definiranih preko uzorkovanih položaja. VMC uvijek daje vrijednosti estimatora za korištenu probnu valnu funkciju $\psi(\vec{R})$ pa su rezultati ovisni o njoj, to bliži pravima što je optimizirana valna funkcija bliža $\Upsilon_0(\vec{R})$. Komponente pobuđenih stanja trnu u DMC-u pa je moguće eliminirati tu ovisnost.

Za određivanje stabilnosti klastera i za stvaranje slike o njegovoj prirodi uz energiju, koju određujemo miješanim estimatorima definiranim u poglavlju 2.4.1, vrlo je važno precizno odrediti i njegovu strukturu korištenje takozvanih čistih estimatora definiranih u poglavlju 2.4.2. Prostornu sliku klastera u ovom radu dobili smo određivanjem i uspoređivanjem srednje udaljenosti, distribucije međučestičnih udaljenosti i distribucije udaljenosti čestica od centra mase, gdje smo za slučaj adsorpcije na grafenu, zbog očekivane velike spljoštenosti klastera, promatrali udaljenosti projekcija čestica u ravnini grafena. Prostornu razdiobu adsorbiranih atoma predočili smo crtanjem 3D distribucija u ovisnosti o udaljenosti čestica od supstrata i o udaljenosti projekcija čestica od projekcije centra mase na supstrat kako bismo lakše procijenili i početak pojavljivanja rubnih stanja $^3\mathrm{He}$ na ceziju.

2.4.1 Miješani estimatori

DMC algoritam sa značajim odabirom uzorkuje populaciju šetača prema miješanoj raspodjeli $\Phi(\vec{R},\tau) = \psi(\vec{R})\Psi(\vec{R},\tau)$. Ako su ispunjeni uvjeti (U1) – (U4), vrijedi (2.66) pa miješani estimator definiramo kao srednju vrijednost operatora $\mathcal{F}$ [137]

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_{\mathrm{m}} = \frac{\left\langle \psi(\vec{R}) \,\middle|\, \mathcal{F}(\vec{R}) \,\middle|\, \Upsilon_0(\vec{R}) \right\rangle}{\left\langle \psi(\vec{R}) \,\middle|\, \Upsilon_0(\vec{R}) \right\rangle} \tag{2.71}$$

iz čega se na prvi pogled vidi ovisnost o probnoj valnoj funkciji $\psi(\vec{R})$. Prema tome, općenito ne daje egzaktan rezultat jer je većinom $\psi(\vec{R}) \neq \Upsilon_0(\vec{R})$. Ipak, miješani estimator daje egzaktnu vrijednost [137] ako se radi o Hamiltonijanu sustava

$$\mathcal{F} = \mathcal{H} \tag{2.72}$$

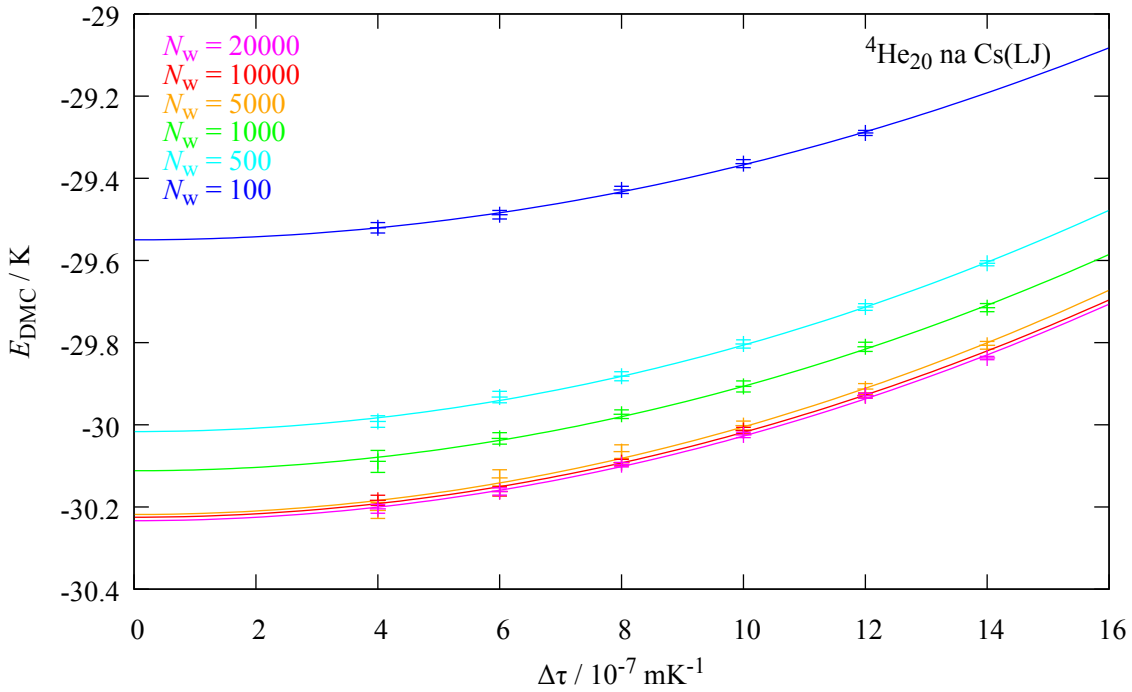
ili ako komutira s Hamiltonijanom

$$[\mathcal{F}, \mathcal{H}] = 0\ . \tag{2.73}$$

Vrijednost bilo kojeg čistog estimatora u simulaciji procjenjujemo analognim postupkom kao lokalnu energiju. Direktnim usrednjavanjem vrijednosti energija dobivenih tijekom $N_{\mathrm{b}}N_{\mathrm{k}}$ koraka može se procijeniti energija osnovnog stanja promatranog sustava. Iz energije osnovnog

stanja možemo, između ostalog, izvući odgovore na pitanja o stabilnosti klastera u osnovnom stanju i utjecaju fizisorpcijskog potencijala na samovezanje pa smo ih proračunali za sve istraživane klastere.

Dobra procjena E_0 postiže se ispunjavanjem uvjeta (U1)-(U4) eliminacijom ovisnosti energije o svim proizvoljno postavljenim parametrima simulacije poput srednjeg broja šetača N_w i vremenskog pomaka $\Delta\tau$ čiji je utjecaj smanjen korištenjem algoritma 2. reda iz poglavlja 2.3.4. Za ovaj algoritam karakteristično odstupanje energije (2.42) ovisno o kvadratu vremenskog pomaka vidljivo je i iz rezultata prikazanih na slikama 2.1 i 2.6. Stoga smo proračunali $E_\mathrm{DMC}(\Delta\tau)$ za različite veličine dovoljno malih vremenskih pomaka $\Delta\tau$. Zatim smo, koristeći (2.42), ekstrapolirali procjenu energije osnovnog stanja za dani broj šetača u vrijednost $E_\mathrm{DMC}(0)$ koja odgovara nultom vremenskom pomaku $\Delta\tau = 0$. Na taj je način uklonjena ovisnost energije o korištenom vremenskom koraku. Primjer ekstrapolacije prikazan je na slici 2.6 gdje se vidi i njena ovisnost o broju šetača. Povećavanjem referentnog broja šetača N_w dolazi do konvergencije energije te nakon dovoljno velikog broja šetača dobivena energija prestaje ovisiti o njima. Ako povećavamo N_w, a vrijednosti ne konvergiraju očekivano brzo, energiju, koja odgo-



Slika 2.6: Ekstrapolacija DMC energija samovezanja E_N za klaster $^4\mathrm{He}_{20}$, adsorbiran na ceziju (Cs), za različit referentni broj šetača N_w naveden na slici. Korišteni su potencijali HFDB i LJ (pogl. 5.2.1). Uzorci su skupljani tijekom $\max(2 \cdot 10^6/N_\mathrm{w}, 500)$ blokova po 2000 koraka.

vara beskonačnom broju šetača $E_0(\infty)$, možemo procijeniti ekstrapolacijom, odnosno fitanjem funkcije

$$E_\mathrm{DMC}(N_\mathrm{w}) = \gamma \cdot N_\mathrm{w}^\beta + E_0(\infty) \tag{2.74}$$

s parametrima γ, $\beta < 0$, $E_0(\infty)$, na ekstrapolirane vrijednosti $E_\mathrm{DMC}(N_\mathrm{w}) = E_\mathrm{DMC}(N_\mathrm{w}, \Delta\tau = 0)$, dobivene odvojeno za različite N_w.

U konačnici nam je bitna DMC procjena E_{DMC} energije osnovnog stanja E_0. Obično smo je promatrali u ovisnosti $E_{\mathrm{DMC}}(x)$ gdje je x bio neki od parametara DMC simulacije. Kako bi jednostavnije zapisali razne oblike te energije specificirane nekim indeksom, ispustili smo indeks DMC u zapisu konačnih procjena

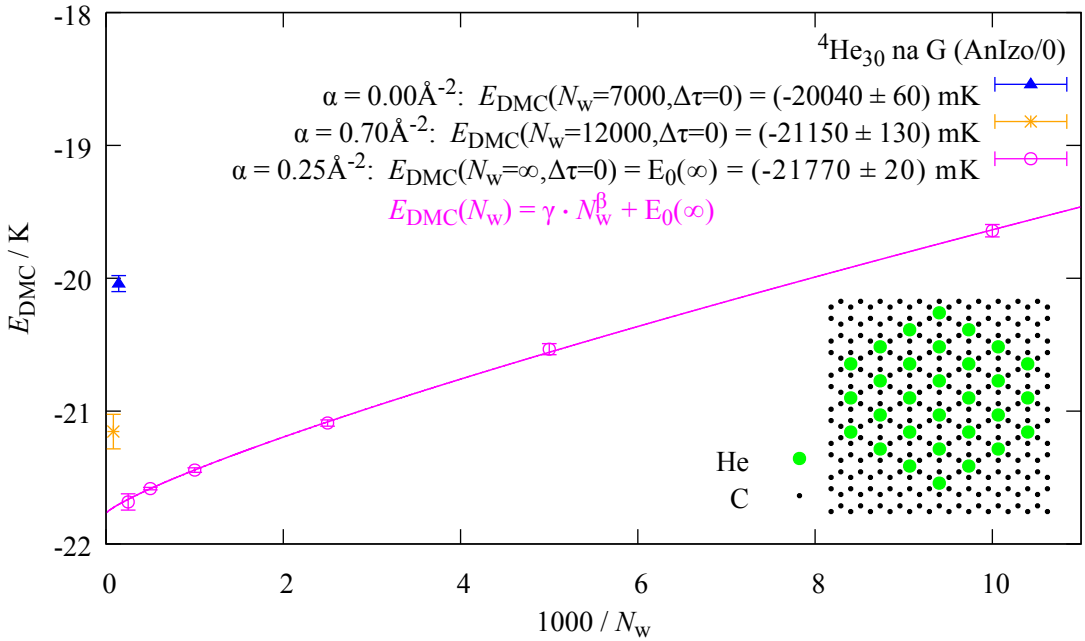
$$E \equiv E_{\mathrm{DMC}}(\Delta\tau \to 0, N_{\mathrm{w}} \to \infty) = E_0 \tag{2.75}$$

u kojima je eliminirana ovisnost o parametrima simulacije. Primjerice, promotrimo klaster $\mathrm{A}_n\mathrm{B}_m$ koji se sastoji od n atoma A i m atoma B. Neka je klaster adsorbiran na nekom supstratu. Tada njegova ukupna energija sadrži $N_{\mathrm{a}} = n + m$ doprinosa adsorpcijskih energija E_1^{a} koje su zapravo jednočestično svojstvo koje ne utječe kvalitativno na svojstva koja nas ovdje zanimaju. Stoga definiramo energiju samovezanja klastera

$$E_{n,m} = E - nE_1^{\mathrm{a}}(\mathrm{A}) - (N_{\mathrm{a}} - n)E_1^{\mathrm{a}}(\mathrm{B}) \tag{2.76}$$

s tim da u indeksu ispuštamo drugi dio $(, m)$ u slučaju $m = 0$. U slobodnom je prostoru $E_1^{\mathrm{a}} = 0$, dakle, $E_{n,m} = E$.

Primjer procjene energije samovezanja $E_0(\infty)$ za $^4\mathrm{He}_{30}$ adsorbiran na grafenu prikazan je na slici 2.7. $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}})$ za različite srednje brojeve šetača N_{w} dobivene su koristeći (2.42) za ekstrapolaciju energija $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}}, \Delta\tau)$ u $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}}, 0) \equiv E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}})$. Nakon toga je funkcija (2.74) fitana na $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}})$ te je dobiven $E_0(\infty)$.



Slika 2.7: Za osnovno stanje klastera $^4\mathrm{He}_{30}$, adsorbiranog na grafenu, prikazana je ovisnost ekstrapoliranih DMC energija samovezanja $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}}) = E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}}, \Delta\tau = 0)$ o broju šetača N_{w} i ekstrapolacija na temelju (2.75) za beskonačan broj šetača $N_{\mathrm{w}}^{-1} = 0$. Položaji krute strukture za model AnIzo/0 nacrtani su širim krugovima u odnosu na one koji označavaju grafenove ugljike. (Detaljnije u pogl. 5.1)

2.4.2 Čisti estimatori

Ovisnost srednje vrijednosti proizvoljnog operatora o probnoj valnoj funkciji $\psi(\vec{R})$ može se eliminirati korištenjem čistih (*pure*) estimatora [137, 146]

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_{\mathrm{p}} = \frac{\left\langle \Upsilon_0(\vec{R}) \middle| \mathcal{F}(\vec{R}) \middle| \Upsilon_0(\vec{R}) \right\rangle}{\left\langle \Upsilon_0(\vec{R}) \middle| \Upsilon_0(\vec{R}) \right\rangle} \,. \tag{2.77}$$

Za procjenu se može iskoristiti miješani uzorak ako se prethodni izraz transformira u

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_{\mathrm{p}} = \left\langle \Upsilon_0(\vec{R}) \middle| \mathcal{F}(\vec{R}) \frac{\Upsilon_0(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \middle| \psi(\vec{R}) \right\rangle \left\langle \Upsilon_0(\vec{R}) \middle| \frac{\Upsilon_0(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \middle| \psi(\vec{R}) \right\rangle^{-1} \tag{2.78}$$

jer $\Upsilon_0(\vec{R})\psi^{-1}(\vec{R})$ možemo izračunati [147] brojeći potomke šetača $\vec{R}$, odnosno njegove multiplikacije nakon $\tau \to \infty$. Naime, svakom šetaču $\vec{R}_{w,i}$ prisutnom u koraku i možemo pridružiti statističku težinu

$$W_{\mathrm{p}}(\vec{R}_{w,i}) = n_w(\vec{R}_{\mathrm{p}(w),\infty}) \tag{2.79}$$

proporcionalnu broju njegovih budućih potomaka nakon ∞ koraka. Tada se čisti estimator (2.78) svodi na

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_{\mathrm{p}} = \frac{\sum_{w,i} \mathcal{F}(\vec{R}_{w,i}) W_{\mathrm{p}}(\vec{R}_{w,i})}{\sum_{w,i} W_{\mathrm{p}}(\vec{R}_{w,i})} \,, \tag{2.80}$$

gdje suma ide po svim vremenima, odnosno koracima i i svim potomcima $p(w)$ šetača w u asimptotskom režimu. Algoritamski se statistička težina šetača, koji postoji u nekom trenutku τ, određuje brojeći njegove potomke n_w u nekom budućem trenutku $\tau' \geq \tau + T_\tau$ gdje je $T_\tau = N_{\mathrm{k}} \Delta\tau$ vremenski interval dovoljno dug da vrijedi aproksimacija

$$W_{\mathrm{p}}(\vec{R}_{w,\tau/\Delta\tau}) \equiv W_{\mathrm{p}}\big(\vec{R}_w(\tau)\big) \approx n_w\big(\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)}(\tau')\big) \,. \tag{2.81}$$

Ovo je algoritamski ostvarivo uvođenjem označivača koji tijekom simulacije prate potomstvo pojedinog šetača, odnosno broje njegove multiplikacije tijekom intervala T_τ. U simulacijama vremenski interval T_τ određujemo grupiranjem sukcesivnih N_{k} koraka u odvojene blokove i procjenjujući, na osnovu konvergencije rezultata, dovoljno velik N_{k} potreban za dobivanje čistih estimatora. Algoritamski smo realizirali računanje težinskih faktora na sličan način kao u literaturi [137, 146]. Vrijednosti operatora $\mathcal{F}$ računaju se nakon svakog pomaka šetača

$$\left\{ \vec{R}_w \right\} \to \left\{ \vec{R}'_{\mathrm{p}(w)} \right\} \,, \tag{2.82}$$

odnosno u svakom koraku

$$\left\{ F_w \right\} \to \left\{ F'_{\mathrm{p}(w)} \right\} \,. \tag{2.83}$$

Tijekom istog tog vremenskog intervala $\Delta\tau$, mijenja se referentni broj šetača kroz proces multipliciranja

$$N_{\mathrm{w}}(\tau) \to N_{\mathrm{w}}(\tau + \Delta\tau) \; . \tag{2.84}$$

Kako bismo došli do čistih estimatora za $\mathcal{F}$, uvodimo pomoćnu varijablu P_w pridruženu svakom šetaču. Poništimo je na početku svakog bloka, a u svakom koraku unutar bloka akumuliramo

$$\{\, P_w \,\} \to \left\{\, P'_{\mathrm{p}(w)} = P_w + F'_{\mathrm{p}(w)} \,\right\} \tag{2.85}$$

tako da prethodno akumulirane vrijednosti $\{\, P_w \,\}$ i $F'_{\mathrm{p}(w)}$ pribrajamo onoliko puta n_w koliko postoji potomaka $\vec{R}'_{\mathrm{p}(w)}$ šetača $\vec{R}_w$. Nakon N_{k} koraka imamo $N_{\mathrm{w}}(\tau + N_{\mathrm{k}}\Delta\tau)$ vrijednosti $\{\, P_w \,\}$ pa prema (2.80) možemo procijeniti vrijednost čistog estimatora

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_{\mathrm{p}} (\tau + N_{\mathrm{k}}\Delta\tau) = \left(N_{\mathrm{k}} \cdot N_{\mathrm{w}}(\tau + N_{\mathrm{k}}\Delta\tau)\right)^{-1} \sum_{w=1}^{N_{\mathrm{w}}(\tau+N_{\mathrm{k}}\Delta\tau)} P_w \tag{2.86}$$

Vrijednosti $F'_{\mathrm{p}(w)}(\tau)$ u trenutku njihovog računanja τ imaju težinski faktor 1. Kroz proces (2.85) opisanog dodavanja (akumulacije) tijekom hoda, ako se bilo koji šetač umnoži ili poništi, isto se se zbiva s naslijeđenim vrijednostima $P_w(\tau)$ kao i njegovim vrijednostima $F'_{\mathrm{p}(w)}(\tau + \Delta\tau)$. Kao rezultat, u $\left\{\, P'_{\mathrm{p}(w)}(\tau') \,\right\}$ pojavljuje se onoliko mnogo članova od P_w koliko ima potomaka od $\vec{R}_w$ u trenutku τ' pa je njihov doprinos u jednadžbi (2.86) proporcionalan težinskom faktoru $W\big(\vec{R}_{\mathrm{p}(w)}(\tau')\big)$.

Kako bi se osiguralo asimptotsko ponašanje (2.79), tijekom bloka b, obavlja se „revizija" težinskih faktora za vrijednosti akumulirane tijekom bloka $b-1$. U tu se svrhu, na početku bloka prije poništavanja P_w, akumulirane usrednjene vrijednosti pohranjuju u novo pomoćno polje

$$\left\{\, Q_w = \bar{P}_w = P_w / N_{\mathrm{k}} \,\right\} \; . \tag{2.87}$$

Tijekom bloka b vrijednosti (2.87) u svakom se koraku kopiraju

$$\{\, Q_w \,\} \to \left\{\, Q'_{\mathrm{p}(w)} = Q_w \,\right\} \tag{2.88}$$

slično kao šetači (2.82). Nakon tog bloka ispisuju se procijenjene asimptotske vrijednosti čistih estimatora. Slično smo napravili u ovom radu s tim da smo dodatno algoritamski optimizirali (2.88). Umjesto prepisivanja svih izračunatih vrijednosti estimatora (2.88), pratili smo multiplikacije indeksa šetača

$$\{\, I_w \,\} \to I'_w = \left\{\, I'_{\mathrm{p}(w)} = I_w \,\right\} \tag{2.89}$$

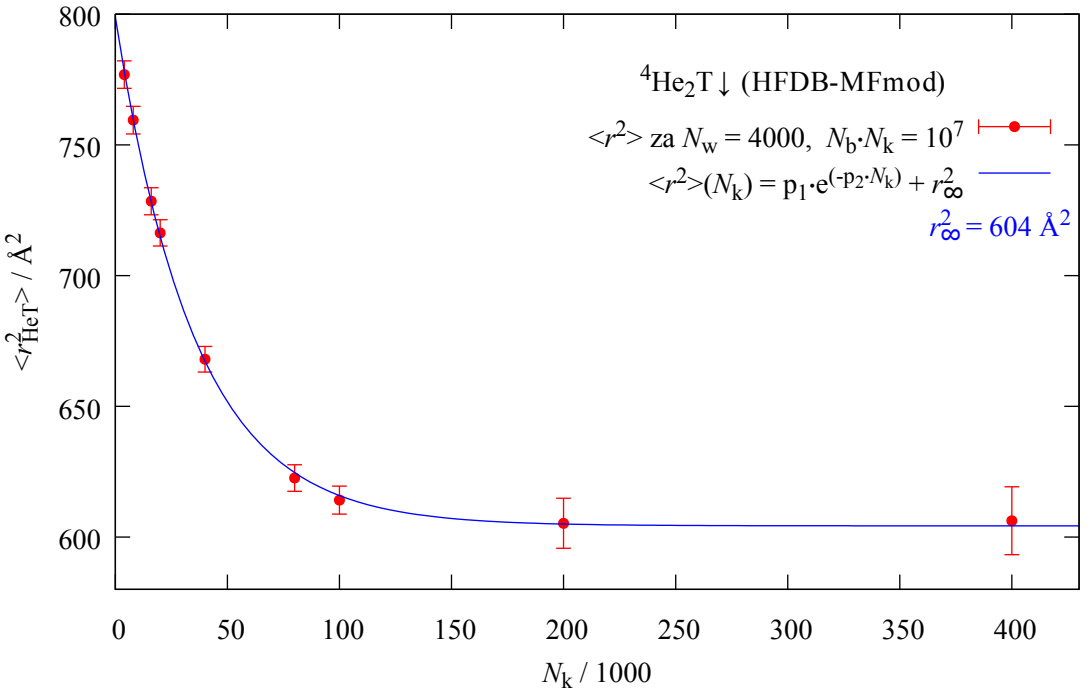
koji na početku bloka poprimaju vrijednosti $\{\, I_w = w \,\}$, a unutar bloka b, u svakom koraku k, $I'_{\mathrm{p}(w)}$ poprima vrijednost indeksa šetača I_w od kojeg je potekao. Prema tome asimptotska

procjena čistog estimatora (2.80) poprima konačnu vrijednost

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_{\mathrm{p}} (\tau + 2N_{\mathrm{k}}\Delta\tau) = [N_{\mathrm{k}} \cdot N_{\mathrm{w}}(\tau + 2N_{\mathrm{k}}\Delta\tau)]^{-1} \sum_{w=1}^{N_{\mathrm{w}}(\tau+2N_{\mathrm{k}}\Delta\tau)} Q_{I(w)}(\tau + N_{\mathrm{k}}\Delta\tau) \quad (2.90)$$

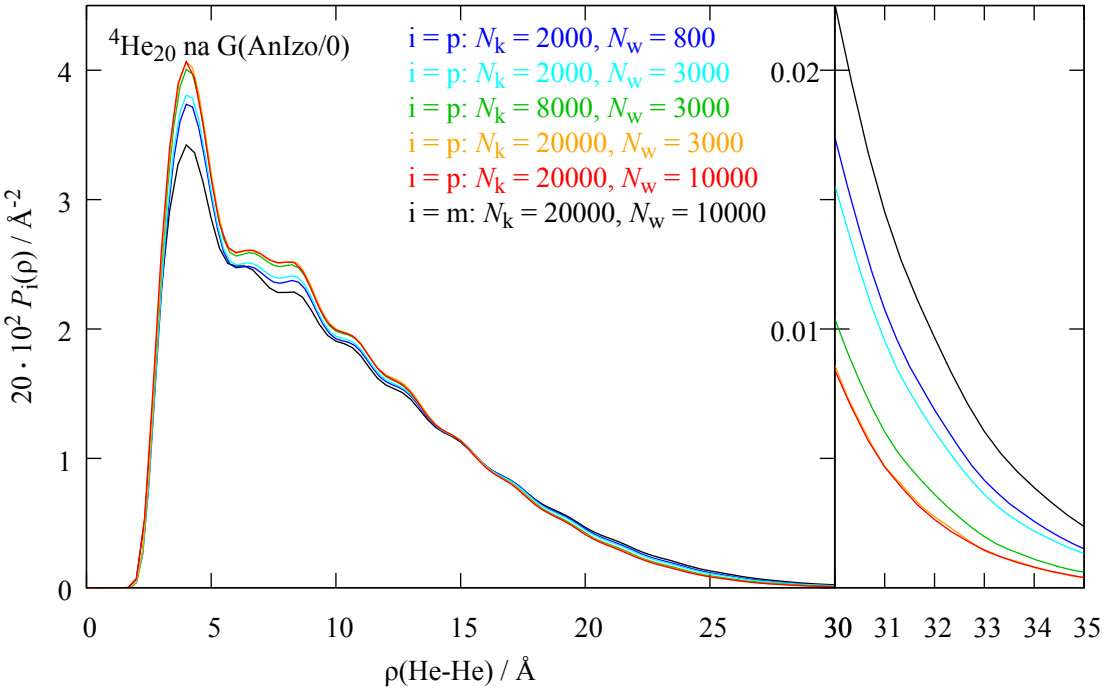
dobivenu nakon bloka $b \geq 2$, s tim da je $\{ Q_w \}$ određen u trenutku $\tau = (b-1)N_{\mathrm{k}}\Delta\tau$ prema (2.87). Vrijeme $2N_{\mathrm{k}}\Delta\tau$ označava duljinu 2 bloka s N_{k} koraka $\Delta\tau$ jer se podaci prikupljaju tijekom prvog bloka prema (2.85) i usrednjavaju na kraju, a asimptotsko ponašanje težinskih faktora postiže se tijekom drugog bloka prema (2.88), odnosno (2.89). Pošto je za određivanje asimptotskog ponašanja potreban jedan dodatni blok, simulacija od N_{b} blokova daje $N_{\mathrm{b}} - 1$ vrijednosti čistih estimatora koje na kraju usrednjavamo nakon što je postignuto uzorkovanje osnovnog stanja. To može biti i od prvog bloka ako nastavimo na već uravnotežene položaje koje je dala prethodno provedena DMC simulacija. Korišteni način (2.89) u odnosu na obično korišteni (2.88) značajno ubrzava ovaj dio algoritma u slučaju dugih blokova i estimatora koji poput distribucija zahtjevaju ogromna polja za pohranu podataka.

U simulacijama za procjenu čistih estimatora koristili smo $\Delta\tau$ i N_{w} za koje se dobiva (2.75), a također je dodatno provjeravana i neovisnost rezultata o tim parametrima upotrebom dvostruko većih N_{w} i dvostruko manjih $\Delta\tau$.



Slika 2.8: Ovisnost srednjeg kvadrata udaljenosti $\langle r^2_{\mathrm{HeT}} \rangle$ atoma ^{4}He i T↓ u klasteru ^{4}He$_2$T↓ o veličini bloka N_{k} prikazana je s greškama. Fitanjem funkcije (2.91) prikazane linijom napravljena je procjena za beskonačni blok $\langle r^2_{\mathrm{HeT}} \rangle_{\mathrm{p}} = 604 \pm 13$ Å^2. Interakcije su modelirane s potencijalima (dodatak B): HFDB i MFmod. Rezultati su dobiveni čistim estimatorima u DMC simulaciji s parametrima: $N_{\mathrm{w}} = 4000$, N_{k} navedenima na slici, $N_{\mathrm{b}} = 10^7/N_{\mathrm{k}}$ i $\Delta\tau = 1$ kK^{-1}.

Primjer procjene duljine bloka N_{k} potrebnog za dobivanje srednjeg kvadrata udaljenosti



Slika 2.9: Procjena konvergencije distribucija $P(\rho(^4\text{He} - {}^4\text{He}))$ u klasteru $^4\text{He}_{20}$ adsorbiranom na grafenu (G). Korišten je AnIzo/0 model interakcija (detaljnije u pogl. 5.1). Rezultati su dobiveni korištenjem miješanih (i=m) i čistih (i=p) estimatora u DMC simulacijama s parametrima N_w i N_k navednenim na slici te $N_\text{b} > 10^6/N_\text{k}$ i $\Delta\tau = 0.3\,\text{kK}^{-1}$.

$\langle r^2_{\text{HeT}} \rangle$ atoma ^{4}He – T$\downarrow$ u klasteru $^4\text{He}_2\text{T}\downarrow$ u slobodnom 3D prostoru prikazana je na slici 2.8. Za $N_\text{k} = 10^5$ koraka unutar bloka dobivamo rezultate koji su vrlo blizu onima za $N_\text{k} = \infty$, dok nakon $N_\text{k} = 2 \cdot 10^5$ potpuno prestaju ovisiti o N_k i dobro procjenjuju rezultate za $N_\text{k} = \infty$. Isto potvrđuje i procjena napravljena fitanjem funkcije

$$\left\langle r^2_{ij} \right\rangle (N_\text{k}) = p_1 \cdot \exp\left(-p_2 \cdot N_\text{w}\right) + r^2_\infty \tag{2.91}$$

s pomoćnim parametrima p_1 i p_2 te parametrom r^2_∞ koji predstavlja procjenu za beskonačnu duljinu bloka, odnosno $\left\langle r^2_{ij} \right\rangle_\text{p} = r^2_\infty$. Greške su veće za veće duljine bloka zbog manjeg uzorka jer je odabrano $N_\text{b} = 10^7/N_\text{k}$ blokova.

Na primjeru prikazanom na slici 2.9 demonstriramo razliku procjene miješanih P_m i čistih P_p estimatora. Određene su razdiobe $P(\rho)$ udaljenosti ρ između ortogonalnih projekcija atoma ^{4}He na površinu grafena. Desno je prikazana uvećana skala vrijednosti kako bi bilo vidljivo što se događa s razdiobama za velike udaljenosti između atoma. Rezultati su dobiveni s nekoliko DMC simulacija s različitim brojem koraka unutar bloka N_k i različitim srednjim brojem šetača N_w. Procjene dobivene miješanim estimatorima P_m ne ovise o N_k. U promatranim slučajevima jednake su do na debljinu linije pa je prikazana samo jedna. Procjene dobivene čistim estimatorima P_p značajno ovise o N_k ako nije dovoljno velik. Popravke čistog estimatora u odnosu na miješani vidljive su već za $N_\text{k} = 2000$ i $N_\text{w} = 800$. Najviše su izražene u okolini maksimuma funkcije razdiobe. Izraženi šiljci pri malim, ali vrlo vjerojatnim, udaljenostima bivaju

više izdignuti, dok vjerojatnost nalaženja atoma na većim udaljenostima opada. Za $N_\mathrm{k} = 2000$ povećanjem broja šetača $N_\mathrm{w} = 800 \rightarrow 3000$ blago se nastavlja isti trend. Za $N_\mathrm{w} = 3000$ povećanjem $N_\mathrm{k} = 2000 \rightarrow 8000$ vidljive su značajne popravke, a pri $N_\mathrm{k} = 8000 \rightarrow 20000$ jedva primjetne. Povećanjem $N_\mathrm{w} = 3000 \rightarrow 10000$ nisu vidljive promjene što znači da za $N_\mathrm{k} = 20000$ sigurno imamo dobru procjenu za $P(\rho)$.

2.4.3 Procjena greške

Standardna devijacija srednje vrijednosti $\langle f \rangle$, izračunate iz skupa nezavisno dobivenih mjerenja $\{\, f_i : 1 \leq i \leq n, i \in \mathbb{N} \,\}$, dana je izrazom

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n} \left(f_i - \langle f \rangle \right)^2} = \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{n-1}} \,. \tag{2.92}$$

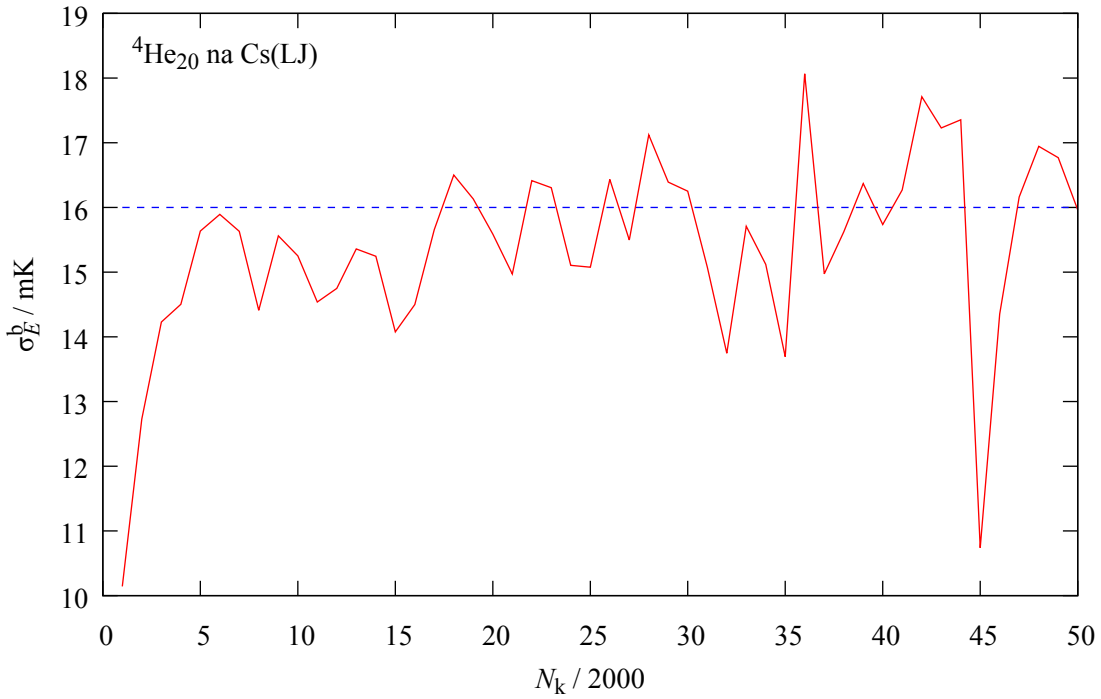
Međutim, na ovaj način ne možemo direktno procijeniti grešku veličine $\langle f \rangle$. Naime, u VMC i DMC simulacijama novi položaj šetača uvijek određujemo na osnovu prethodnog kombinacijom stohastičkih i determinističkih pomaka. Stoga su dobiveni podaci u nekoj mjeri korelirani, dakle, nisu nezavisni. Grupiranjem niza koraka u blokove (2.13) i pohranom prosječnih vrijednosti dobivenih u pojedinom bloku

$$\underbrace{\boxed{f_1 \equiv f(k=1)}\,\boxed{f_2}\cdots\cdots\boxed{f_{N_\mathrm{k}}}}_{f(b=1) \equiv f_1^\mathrm{b} = \sum_{i=1}^{N_\mathrm{k}} f_i/N_\mathrm{k}} \underbrace{\boxed{f_{N_\mathrm{k}+1}}\cdots\cdots\boxed{f_{2N_\mathrm{k}}}}_{f_2^\mathrm{b} = \sum_{i=N_\mathrm{k}+1}^{2N_\mathrm{k}} f_i/N_\mathrm{k}} \cdots \underbrace{\boxed{f_{(N_\mathrm{b}-1)N_\mathrm{k}+1}}\cdots\boxed{f_{N_\mathrm{b}N_\mathrm{k}}}}_{f_{N_\mathrm{b}}^\mathrm{b} = \sum_{i=(N_\mathrm{b}-1)N_\mathrm{k}+1}^{N_\mathrm{b}N_\mathrm{k}} f_i/N_\mathrm{k}} \tag{2.93}$$

moguće je stvoriti uzorak statistički nezavisnih podataka ako je blok dovoljno velik. Primjenom (2.92) na $\left\{\, f_i^\mathrm{b} : 1 \leq i \leq N_\mathrm{b} \,\right\}$ dobivamo $\sigma_f^\mathrm{b}(N_\mathrm{k})$ koja za dovoljno velik N_k postaje σ_f. Nekada početno postavljena duljina bloka nije dovoljna za uklanjanje korelacija. Stoga je potrebno napraviti dodatno blokiranje kako bi se ispitala ovisnost $\sigma_f^\mathrm{b}(N_\mathrm{k})$. Za tu provjeru možemo koristiti već izračunate vrijednosti f_i^b i njih blokirati u redom sve veće i veće blokove. Usrednjavanjem vrijednosti unutar n blokova, dobivamo iste podatke koje bismo dobili pokretanjem simulacije za n puta veći N_k. Iz grafičkog prikaza ovisnosti $\sigma_f^\mathrm{b}(N_\mathrm{k})$ možemo zaključiti prema kojoj vrijednosti σ_f konvergira greška.

Primjer procjene greške blokiranjem prikazan je na slici 2.10. Izračunate su standardne devijacije DMC-om određenih energija samovezanja $E_\mathrm{DMC}(\Delta\tau = 0.4\,\mathrm{kK}^{-1})$ za klaster $^4\mathrm{He}_{20}$, adsorbiran na površini cezija. Podaci, koje je pohranila DMC simulacija, već su bili blokirani. Naime, nakon svakog bloka i simulacija je pohranila vrijednost energije E_i koja je dobivena usrednjavanjem energija izračunatih tijekom svih koraka bloka. Korišteni su blokovi od 2000 koraka. Time nije zagarantirana nekoreliranost pohranjenih podataka. Stoga su početno blokirani podaci dodatno grupirani u nove blokove čije duljine N_k odgovaraju višekratnicima

početne duljine od 2000. Za svaki N_k određen je $\sigma_E^\mathrm{b}(N_\mathrm{k})$ primjenom relacije (2.92) na podatke dobivene prema (2.93). Konvergencija greške prikazana je na slici 2.10. Primijetno je kako greška, povećavanjem duljine bloka, raste te nakon $N_\mathrm{k} = 5 \cdot 2000$ počinje oscilirati oko iste vrijednosti, odnosno konvergira prema $\sigma_E = 16\ \mathrm{mK}^{-1}$. Dakle, uklanjanjem korelacija greška se povećala za 60% u odnosu na onu koju daju početno grupirane vrijednosti, $\sigma_f^\mathrm{b}(2000)$.



Slika 2.10: Blokiranjem je procijenjena greška DMC energije samovezanja klastera $^4\mathrm{He}_{20}$ adsorbiranog na ceziju (Cs). Korišteni su potencijali: HFDB model za He-He interakciju i LJ model za adsorpciju helija na Cs (pogl. 5.2.1). Rezultati su dobiveni DMC simulacijom s parametrima $N_\mathrm{w} = 2 \cdot 10^4$, $N_\mathrm{k} = 2000$, $N_\mathrm{b} = 500$ i $\Delta\tau = 0.4\ \mathrm{kK}^{-1}$.

3

MALI MIJEŠANI KLASTERI ^{4}He i T↓ U SLOBODNOM PROSTORU

U ovom poglavlju prezentiramo rezultate teorijskog istraživanja osnovnoga stanja malih miješanih klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ u slobodnom 3D prostoru. Istraživani su svi miješani klasteri do $N \leq 8$ atoma ^{4}He i do $M \leq 4$ atoma T↓, ukupno $N_\mathrm{a} = N + M$ atoma. Odabrali smo klastere s najmanjim brojem atoma jer su se činili dobrim kandidatima za ispitivanje halo stanja. Istraživanje smo proširili na veće N i M kako bismo ih usporedili s već istraženim [20, 22] klasterima $^4\mathrm{He}_{N_4}{}^3\mathrm{He}_{N_3}$ od kojih su neki potvrđeni i eksperimentalno [29].

Kinetičke energije nultog gibanja helijevih atoma iznose približno 15 K što je zanemarivo u usporedbi s minimalnim elektronskim pobuđenjima od 20 eV[1]. Stoga možemo zanemariti unutarnju strukturu atoma He i aproksimirati ih materijalnim točkama što neće utjecati na fizikalne zaključke. Štoviše, potencijal interakcije helijevih atoma možemo promatrati kao radijalan i spin-neovisan te ga modelirati sumom dvočestičnih interakcija po svim parovima. Za razliku od ^{4}He koji je bozon, atom ^{3}He ima dodatni stupanj slobode povezan s njegovim nuklearnim spinom što mu daje fermionski karakter. Ipak, zbog iste elektronske konfiguracije, interakcija između istovrsnih i raznovrsnih izotopa He opisana je istim potencijalom. Također možemo zanemariti unutarnju strukturu atoma izotopa H↓ i promatrati ih kao materijalne točke. Izotopi H↓ imaju veću kinetičku energiju nultog gibanja nego ^{4}He, ali je ona opet zanemariva u odnosu na minimalno elektronsko pobuđenje od 10.2 eV. Stoga zanemarivanje unutarnje strukture ne bi smjelo utjecati na zaključke o stabilnosti proučavanih klastera. [148, 149, 150]

Unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije tricijeve jezgre u spin-polariziranom elektronskom stanju ponašaju se kao efektivni bozoni [31] pa smo $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ promatrali kao bozonski sustav atoma aproksimiranih materijalnim točkama čiju smo interakcije opisali sumiranjem radijalno ovisnih potencijala $V_{ij}(r_{ij})$ po svim parovima $i-j$. Međutim, zbog različite statistike i razlike u potencijalima interakcije, unatoč sličnim masama atoma ^{3}He i T↓, bilo je očekivano različito ponašanje klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ i $^4\mathrm{He}_N{}^3\mathrm{He}_M$.

[1] 2011 CODATA: Boltzmannova konstanta $k_\mathrm{B} = 8.6173324(78)\cdot10^{-5}$ eVK^{-1} $= 1.3806488(13)\cdot10^{-23}$ JK^{-1}.

Kombinacijom VMC i DMC metoda, opisanih u glavi 2, određene su granice stabilnosti, odnosno energije vezanja i strukturna svojstva osnovnog stanja klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$. Prije iznošenja rezultata objasnit ćemo konstrukciju potrebnih probnih valnih funkcija ψ te modeliranje potencijala za Hamiltonijan u slobodnom 3D prostoru, koji je dan izrazom

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^{N_\mathrm{a}} D_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j=1}^{N_\mathrm{a}} V_{ij}(r_{ij}) \,, \tag{3.1}$$

odnosno izrazom (2.1) bez vanjskog potencijala, $V_\mathrm{p} = 0$.

3.1 Potencijali interakcije

Sumirajući po svim interagirajućim parovima konstruirali smo model V_HeHe-V_HeT-V_TT za proračun lokalne potencijalne energije klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$

$$V(\vec{R}) = \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} V_\mathrm{HeHe}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M} V_\mathrm{HeT}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{M-1}\sum_{j=i+1}^{M} V_\mathrm{TT}(r_{ij}) \,. \tag{3.2}$$

Koristili smo vrlo dobro poznate He-He (V_HeHe) i T↓-T↓ (V_TT) interakcijske potencijale te nekoliko oblika He-T (V_HeT) potencijala. Modeli potencijala V_{ij} dani su i uspoređeni u dodatku B.

Potencijal interakcije He-He ne ovisi o vrsti izotopa, isti je za sve parove ^{4}He-^{4}He, ^{4}He-^{3}He, ^{3}He-^{3}He te se može modelirati sumiranjem po parovima, a u prilog izrečenoj tvrdnji ide slaganje teorijskih rezultata [20, 22] s nedavno provedenim eksperimentima [29, 30]. Za interakciju ^{4}He-^{4}He odabran je HFDB model [151] jer mu je konačni oblik prilagođen eksperimentalnim mjerenjima. Dio je proračuna, radi usporedbe, proveden s često korištenim teorijskim modelom, SAPT potencijalom [80]. HFDB se dobro slaže s najnovijim teorijskim modelom SAPTSM [152] koji je analitički puno kompliciraniji od HFDB, dok SAPT predviđa nešto jače vezanje od SAPTSM.

Adijabatske korekcije ovisne o masi [153] ne utječu [35] na energiju tekućeg T↓. Stoga samo u ovom radu T↓-T↓ interakcije modelirali spin-neovisnim centralnim potencijalom tripletnog para H↓-H↓, $V_\mathrm{TT} = V_\mathrm{HH}$. Za opis je korišten JDW model [154, 155] koji je konstruiran iz preciznog proračuna potencijala H↓-H↓ interakcije.

U literaturi postoji nekoliko modela potencijala ^{4}He-T↓, odnosno He-H interakcije, uključujući poluempirijske i one dobivene *ab initio* proračunima. Stoga smo testirali njihov utjecaj na osobine promatranih klastera. Sve smo proračune proveli koristeći potencijale DWW [156] i MFmod [157]. Odabrali smo DWW model koji su preferirali koristiti [158] prije pojave preciznijih eksperimentalnih mjerenja. Najsofisticiraniji *ab initio* proračun He-H potencijala dan je MF modelom [159] koji se je dobro slagao s eksperimentima, osim pri vrlo niskim temperaturama. Malom modifikacijom kratkodosežnog odbojnog dijela, konstruiran je MFmod potencijal koji je dobro procjenjivao veličine i pri niskim temperaturama. Dodatno smo proračunali

osobine odabranih klastera koristeći još neke modele potencijala iz literature. Posebno je ispitana efikasnost TWW [160] potencijala koji je dobiven prilagodbom parametara jednostavnog Lennard-Jonesovog 6-12 oblika na eksperimentalne podatke niskoenergijskog raspršenja. Zbog svoje jednostavnosti korišten je u nedavnim proračunima; npr. Krotscheck i Zillich [161] za tekućinu opisanu TWW potencijalom dobili su energije vezanja različite za manje od 5% u odnosu na one koje daje DWW potencijal. Energije vezanja odabranih klastera još smo, radi usporedbe, procijenili koristeći MF i TY [162] potencijale.

Kako su za opis interakcije atoma u klasteru $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ uglavnom korišteni modeli s različitom interakcijom ^{4}He-T$\downarrow$, odnosno HFDB-V_{HeT}-JDW modeli, radi jednostavnosti su u daljnjem tekstu napisani uglavnom skraćeno navodeći samo model V_{HeT}, dok su puna imena navedena prema potrebi i u slučaju različitih modela od HFDB za opis He-He interakcije.

3.2 Probne valne funkcije

Pošto su u (3.2) zanemarene sve osim dvočestičnih interakcija, varijacijsku probnu valnu funkciju klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ možemo konstruirati kao produkt Jastrowljevih dvočestičnih korelacijskih funkcija po svim parovima

$$\psi(\vec{R}) = \prod_{\substack{i,j=1\\i<j}}^{N_\mathrm{a}} f_{ij}(r_{ij}) = \prod_{\substack{i,j=1\\i<j}}^{N} f_{\mathrm{HeHe}}(r_{ij}) \prod_{\substack{i,j=N+1\\i<j}}^{N+M} f_{\mathrm{TT}}(r_{ij}) \prod_{i=1}^{N} \prod_{j=N+1}^{N+M} f_{\mathrm{HeT}}(r_{ij}) \tag{3.3}$$

gdje f_{HeHe} opisuje dvočestične korelacije parova ^{4}He-^{4}He, f_{TT} parova T$\downarrow$-T$\downarrow$ te f_{HeT} parova ^{4}He-T$\downarrow$. Dvočestične korelacijske funkcije f napisali smo u obliku umnoška kratkodosežnih i dugodosežnih parametarski varijabilnih korelacija. Korišteni su različiti oblici:

$$f_1(r) = \exp\left[-\left(\frac{b}{r}\right)^5 - sr\right] , \tag{3.4}$$

$$f_2(r) = \exp\left[-\left(\frac{\alpha}{r}\right)^\gamma - s_1 r\right]/r , \tag{3.5}$$

$$f_3(r) = \exp\left[-b_1 \exp\left(-b_2 r\right) - s_2 r\right] \tag{3.6}$$

ovisni o udaljenosti r čestica u paru, s varijacijskim parametrima b, s, α, γ, s_1, b_1, b_2 i s_2.

3.2.1 Lokalna energija vezanja

Lokalni kinetički doprinos atoma i odrediv je prema (2.65) iz kvantne sile (2.39), odnosno njene polovice

$$\frac{1}{2}\vec{F}_i = \frac{\nabla_i \psi}{\psi} \overset{(3.3)}{=} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\nabla_i f_{ji}}{f_{ji}} + \sum_{j=i+1}^{N_\mathrm{a}} \frac{\nabla_i f_{ij}}{f_{ij}} . \tag{3.7}$$

Definiramo li udaljenost između atoma i i j sa

$$r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i| = \left[(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2\right]^{\frac{1}{2}} \ , \tag{3.8}$$

tada vrijedi

$$-\frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial x_j} = \frac{x_j - x_i}{r_{ij}} \equiv \frac{\Delta x_{ij}}{r_{ij}} \ , \tag{3.9a}$$

$$-\frac{\partial f_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_j} \tag{3.9b}$$

te analogno za ostale komponente. Prema tome suprotne članove kvantne sile (3.7) možemo zapisati istim izrazom

$$-\frac{\nabla_i f_{ij}(r_{ij})}{f_{ij}(r_{ij})} = \frac{\nabla_j f_{ij}(r_{ij})}{f_{ij}(r_{ij})} = f_{ij}^{\mathrm{dr}}(r_{ij})\vec{r}_{ij} \tag{3.10}$$

u kojem je uvedena funkcija

$$f^{\mathrm{dr}}(r) \equiv \frac{\frac{\mathrm{d}f(r)}{\mathrm{d}r}}{f(r) \cdot r} \tag{3.11}$$

radi jednostavnije prilagodbe izraza različitim oblicima korelacijskih funkcija f. Dakle, kvantna sila na atom $\vec{r}_i$ iznosi

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f_{ij}^{\mathrm{dr}}(r_{ij})\vec{r}_{ij} \ . \tag{3.12}$$

Za lokalni kinetički doprinos (2.65) atoma i potrebna je i divergencija kvantne sile

$$\nabla_i \vec{F}_i(\vec{R}) = 2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f_{ij}^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) \ , \tag{3.13}$$

gdje je radi jednostavnije implementacije u algoritmu uvedena funkcija

$$f^{\mathrm{ddr}}(r) \equiv \frac{\mathrm{d}f^{\mathrm{dr}}(r)}{\mathrm{d}r} \cdot r + 3 \cdot f^{\mathrm{dr}}(r) \ . \tag{3.14}$$

Dakle, lokalnu energiju vezanja (2.62) klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}{\downarrow})_M$ dobivamo sumiranjem lokalne potencijalne energije (3.2) i lokalne kinetičke energije

$$E_{\mathrm{L}}^{\mathrm{k}}(\vec{R}) = -\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} D_i \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f_{ij}^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) + \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f_{ij}^{\mathrm{dr}}(r_{ij})\vec{r}_{ij} \right)^2 \right] \tag{3.15}$$

dobivene sumiranjem doprinosa pojedinih atoma (2.65) definiranih preko kvantne sile (3.12) i njene divergencije (3.13).

3.2.2 Optimizacija parametara

Parametri korelacijskih funkcija optimizirani su, posebno za svaki klaster i svaki model, tako što smo VMC metodom minimizirali energiju. Za manje, slabije vezane klastere, bilo je vrlo teško dobiti kvalitetne VMC rezultate pa su korišteni različiti oblici probnih valnih funkcija kako bi se pokazala neovisnost DMC energije o izboru modela za opis dvočestičnih korelacija.

Za opis ^{4}He-^{4}He korelacija, proveden je niz proračuna za sve promatrane klastere koristeći $f_1(r)$ (3.4). Dobiveni su optimalni parametri $b \approx 2.6$ Å te $s \in [0.08, 0.13]$ Å^{-1}. Za one najmanje korišten je također $f_2(r)$ (3.5) za koji su dobiveni optimalni parametri, ovisno o klasteru, u rasponima: $\alpha \in [2.75, 2.82]$ Å, $\gamma \in [4.1, 4.7]$, $s_1 \in [0.001, 0.015]$ Å^{-1}.

Za opis dvočestičnih korelacija T↓-T↓, korišten je model $f_3(r)$ (3.6) koji se prethodno pokazao dobrim za opis čistih i miješanih klastera T↓ [39]. Dobiveni su optimalni parametri, ovisno o klasteru: $b_1 \in [82, 94]$, $b_2 \in [1.23, 1.24]$ Å^{-1} te $s_2 \in [0.04, 0.06]$ Å^{-1} gdje manje vrijednosti za s_2 odgovaraju većim klasterima. Jedine su iznimke klasteri ^{4}He$_2$(T↓)$_2$ i ^{4}He(T↓)$_{3,4}$ za koje su niže VMC energije dobivene s parametrima: $b_1 = 200$, $b_2 = 1.5$ Å^{-1} i $s_2 = 0.065$ Å^{-1}. Dodatno su za neke slabije vezane klastere provedeni varijacijski proračuni s modelom $f_2(r)$ (3.5). Dobiveni su optimalni parametri: $\alpha \approx 4.2$ Å, $\gamma \in [3.15, 3.82]$ i $s_1 \approx 0.001$ Å^{-1}.

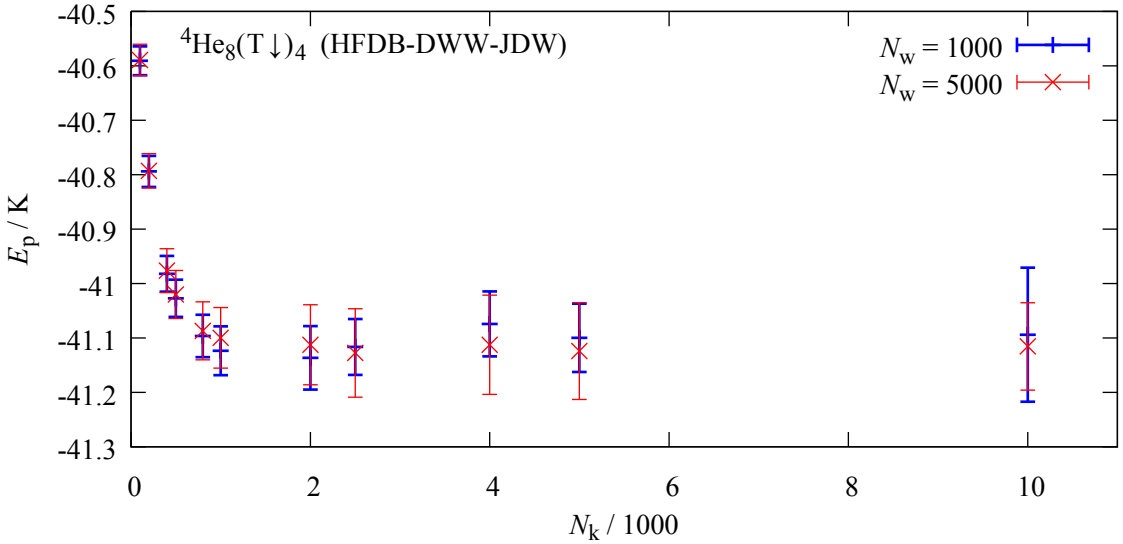
Najzahtjevnija je bila optimizacija ^{4}He-T↓ korelacija. Provedena je za nekoliko modela potencijala V_{HeT} i korelacijskih funkcija f_{HeT}. Prvo je za DWW potencijal korišten model $f_1(r)$ te su dobiveni optimalni parametri $b \approx 3$ Å i $s \in [0.04, 0.06]$ Å^{-1}. Za klastere veće od 5 atoma, model f_1 omogućio je spuštanje VMC energija ispod 80% DMC vrijednosti. Zbog lošijeg slaganja VMC i DMC energija vezanja nekih manjih klastera, za njih su korelacije modelirane i s $f_2(r)$. Dobiveni su optimalni parametri: $\alpha \in [3.59, 3.69]$ Å, $\gamma \in [3.08, 3.20]$ i $s_1 = 0.001$ Å^{-1}. Tako su za sve vezane klastere konačno dobivene VMC energije ispod 40% DMC vrijednosti, osim za najslabije vezani klaster ^{4}He$_2$T↓. Za ^{4}He$_2$T↓ čak nije bilo moguće pronaći parametre koji bi dali negativne energije na VMC nivou za DWW potencijal, a najmanje devijacije energije dao je $f_2(r)$ model s optimalnim parametrima: $\alpha \approx 3.62$ Å, $\gamma = 3.1$ i $s_1 = 0.001$ Å^{-1}. Ipak, DMC je uspio spustiti energije do istih vrijednosti i za drugi izbor parametara. Dodatno su ^{4}He-T↓ korelacije za taj klaster modelirane i funkcijom $f_3(r)$ (3.6) te su na VMC nivou dobiveni optimalni parametri: $b_1 = 300$, $b_2 = 1.93$ Å^{-1} i $s_2 = 0.05$ Å^{-1}. Unatoč značajnoj razlici modela f_2 i f_1 na VMC nivou, ipak je DMC spustio energije na iste vrijednosti što ide u prilog činjenici da je postignuto uzorkovanje osnovnog stanja. Varijacijski parametri ^{4}He-T↓, razlikuju se samo malo, osim za trimere i tetramere gdje su razlike nešto veće.

Provjerili smo da je dovoljno 1000 šetača za uklanjanje efekta konačnosti populacijskog ansambla. Iznimka je opet klaster ^{4}He$_2$T↓ za koji je trebalo barem 2000 šetača za DWW potencijal te 10000 za TWW potencijal.

Kako bi se uklonio efekt vremenskog pomaka, svi su proračuni izvedeni s nekoliko vremenskih pomaka $\Delta\tau \in [0.3, 5]$ kK^{-1} gdje su minimalne i maksimalne vrijednosti iz tog in-

tervala podešene za svaki klaster kako bi proračun bio stabilniji i u skladu s aproksimacijama DMC metode. Energije osnovnog stanja E ekstrapolirane su za $\Delta\tau \to 0$ primjenjujući ovisnost (2.42) koja vrijedi za $E_{\mathrm{DMC}}(\Delta\tau)$ dobivene algoritmom korištenim u ovom radu.

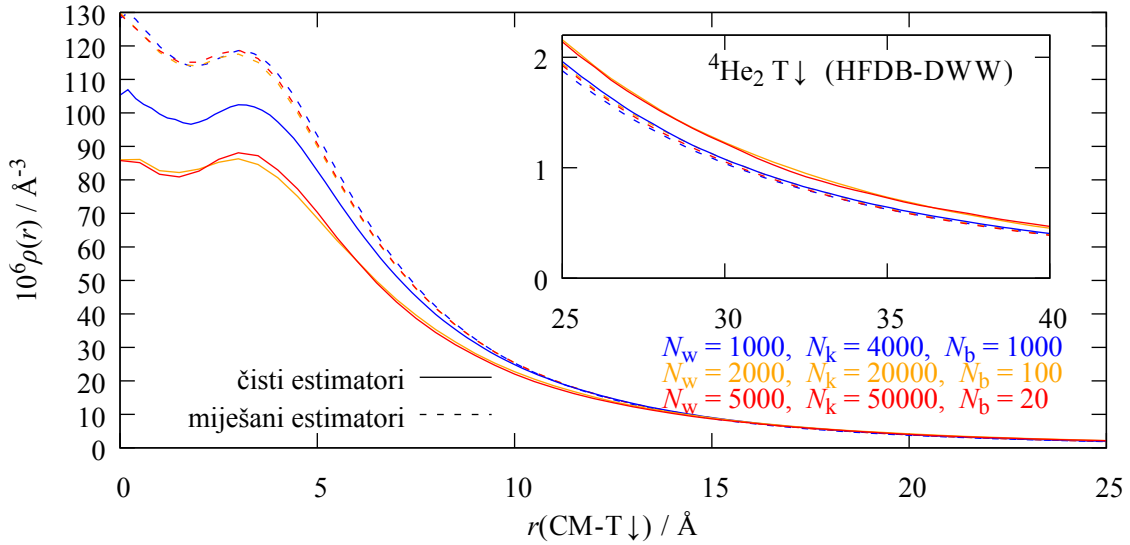
Potencijalne energije E_{p} i distribucijske funkcije određene su korištenjem čistih estimatora. Asimptotska veličina bloka određena je za svaki klaster i za svaki model interakcije ^{4}He-T$\downarrow$ promatrajući ovisnost čistih estimatora o veličini bloka. Za većinu klastera, bilo je dovoljno $N_{\mathrm{k}} = 2500$ koraka po bloku za postizanje asimptotskih vrijednosti beskonačne duljine bloka.



Slika 3.1: Ovisnost srednje potencijalne energije E_{p} klastera ^{4}He$_8$(T$\downarrow$)$_4$ o veličini bloka N_{k} prikazana je s greškama. Interakcije su modelirane potencijalima (dodatak B): HFDB, DWW i JDW. Rezultati su dobiveni čistim estimatorima u DMC simulaciji s parametrima: N_{w} i N_{k} navedenima na slici, $N_{\mathrm{b}} = 4000$ i $\Delta\tau = 0.5$ kK^{-1}.

Primjer procjene vidljiv je na slici 3.1 gdje je prikazana ovisnost potencijalne energije klastera ^{4}He$_8$(T$\downarrow$)$_4$ o referentno broju šetača N_{w} i duljini bloka N_{b}. Vidi se da je dovoljno 1000 šetača jer i 5 puta veći broj ne mijenja rezultate. Duljina bloka od 2500 koraka i više je nego dovoljna jer se i za 1000 koraka po bloku dobivaju do na grešku isti rezultati za ovaj klaster i model potencijala. U slučaju manjih klastera, potrebno je bilo 10000 – 50000 koraka po bloku što je zapravo odraz loše kvalitete valne funkcije.

Primjer procjene asimptotske duljine bloka na temelju ponašanja gustoće atoma T$\downarrow$ u odnosu na centar mase (CM) prikazan je na slici 3.2 za klaster ^{4}He$_2$T$\downarrow$. Radi jasnoće prikaza, izdvojeni su rezultati samo triju simulacija te se vidi da je 2000 šetača i 20000 koraka po bloku dovoljno za dobivanje slike osnovnog stanja opisanog HFDB-DWW modelom potencijala. Naime, povećanje broja šetača i duljine bloka za 2.5 puta daje do na devijaciju iste rezultate. S druge strane, za HFDB-TWW model bilo je potrebno čak 50000 koraka po bloku. Za dovoljne veličine blokova, dobiveni su isti rezultati koristeći različite modele korelacijskih valnih funkcija čime je potvrđena eliminacija ovisnosti DMC rezultata o proizvoljnim parametrima simulacije.



Slika 3.2: Ovisnost gustoće atoma T↓ o udaljenosti r od centra mase za klaster ^{4}He$_2$T↓. Interakcije su modelirane potencijalima (dodatak B): HFDB i DWW. Rezultati su dobiveni čistim (pune linije) i miješanim (isprekidane linije) estimatorima u DMC simulacijama s parametrima: N_w, N_k i N_b navedenima na slici te $\Delta\tau = 1.5\ \mathrm{kK}^{-1}$.

3.3 Energije vezanja

Energije osnovnog stanja, odnosno energije vezanja svih proučavanih klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ dane su u tablici 3.1 za 2 modela ^{4}He-T↓ interakcije: DWW i MFmod. Dodatno su izdvojeni neki klasteri i proučeni s ostalim modelima ^{4}He-T↓ interakcije: TWW, TY i MF; a rezultati su uspoređeni u tablici 3.2. Apsolutne vrijednosti energija za DWW model prikazane su lijevo na slici 3.3 kao funkcija broja atoma ^{4}He i T↓ dok je na desnoj strani prikazana relativna vrijednost razlike $(E_\mathrm{MFmod} - E_\mathrm{DWW})/E_\mathrm{MFmod}$ s obzirom na korišteni V_HeT potencijal.

Potrebna su barem 3 atoma kako bi se formiralo miješano vezano stanje što je vidljivo iz podataka prikazanih u tablici 3.1. Najslabije je vezan trimer ^{4}He$_2$T↓, a procjena jačine vezanja značajno ovisi o modelu interakcije. Za modele s V_HeT potencijalima DWW, MF i MFmod, energija je niža nego za dimer ^{4}He$_2$ koja iznosi -1.66 mK [22]. U slučaju slabijih potencijala, TWW i TY, za trimer je dobivena energija vezanja do na grešku jednaka energiji vezanja dimera. Prema tome je u slučaju zadnja 2 potencijala nejasno je li klaster stabilan obzirom na razdvajanje na dimer ^{4}He$_2$ i slobodni atom T↓. S druge strane, potencijali, koji predviđaju vezanje miješanog trimera, daju energije u rasponu od $-3.0(2)$ mK do $-16.6(8)$ mK. Tako male energije, rezultat su ogromnog poništavanja kinetičke i potencijalne energije. Npr. u slučaju DWW modela interakcije, potencijalna energija klastera ^{4}He$_2$T↓ iznosi $E_\mathrm{p} = -300(20)$ mK što je određeno čistim estimatorima. Kinetička energija, određena kao razlika energije vezanja i potencijalne energije, iznosi $297(20)$ mK. Nedavno je proučavan sličan sustav ^{4}He$_2$H koristeći srednji interakcijski potencijal [163] s vrijednostima između DWW i MFmod te nisu pronađena vezana stanja. [43, 46, 47] To je u skladu s našim istraživanjima pošto 3 puta manja masa vodika u odnosu na tricij značajno povećava kinetičku energiju sustava koja već za tricij

Tablica 3.1: Energije osnovnog stanja ($E/$ mK) vezanih klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$. Rezultati dobiveni HFDB-DWW-JDW modelom interakcije (dodatak B) prikazani su u odgovarajućoj ćeliji iznad rezultata dobivenih HFDB-MFmod-JDW modelom, a navedenih u obojenom dijelu ćelije.

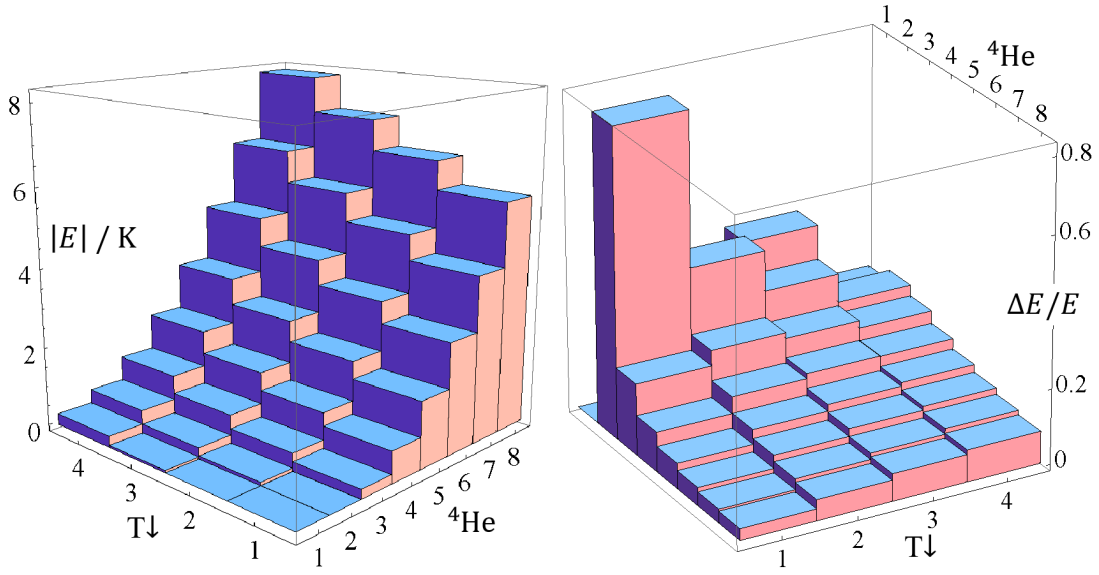
^{4}He \ T↓	1	2	3	4
1			-56(3)	-285(5)
			-92(5)	-355(5)
2	-3.0(2)	-80(6)	-284(6)	-635(6)
	-16.6(8)	-135(9)	-406(8)	-819(9)
3	-235(10)	-444(5)	-790(10)	-1248(10)
	-290(16)	-577(5)	-1007(6)	-1552(6)
4	-790(5)	-1120(6)	-1577(5)	-2145(11)
	-883(4)	-1318(4)	-1885(4)	-2560(6)
5	-1664(5)	-2105(6)	-2640(6)	-3310(14)
	-1784(5)	-2356(8)	-3014(7)	-3825(8)
6	-2785(7)	-3335(9)	-3975(6)	-4715(13)
	-2925(8)	-3636(8)	-4433(10)	-5320(8)
7	-4145(11)	-4785(7)	-5510(7)	-6330(13)
	-4302(6)	-5121(8)	-6008(10)	-7015(8)
8	-5725(8)	-6455(11)	-7250(10)	-8155(6)
	-5908(8)	-6834(12)	-7818(10)	-8916(14)

Tablica 3.2: Energije osnovnog stanja $E\,(^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M)$ / mK za modele HFDB-V_{HeT}-JDW. Interakcije su modelirane s potencijalima (dodatak B): HFDB, TWW, TY, MF i JDW.

$^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$		V_{HeT}		
N	M	TWW	TY	MF
2	1	-1.3(3)	-1.4(4)	-13.9(8)
3	2	-254(12)	-288(15)	-522(4)
3	4	-781(11)	-877(7)	-1434(8)
4	2	-834(6)	-886(6)	-1243(5)
4	4	-1503(10)	-1633(7)	-2402(10)
6	1	-2579(6)	-2605(7)	-2863(9)
6	4	-3826(10)	-3990(10)	-5075(11)

skoro poništava potencijalnu energiju. Proučavane su i druge kombinacije izotopa korištenjem hipersfernih koordinata pri adijabatskoj aproksimaciji. [43] Pronađeno je jedno vezano stanje za sustav $^4\mathrm{He}_2\mathrm{T}\downarrow$ s energijom -6.8 mK. Pošto autori nisu koristili isti oblik ^{4}He-^{4}He potencijala interakcije, nije moguće direktno kvantitativno usporediti ovaj rezultat s našim rezultatima, ali kvalitativno se slažu.

Proveli smo opsežno istraživanje tragajući za vezanim stanjem drugog miješanog trimera ^{4}He(T↓)$_2$, mogućeg Borromeanovog stanja. Međutim, DMC energije, za sve korištene modele potencijala i probnih valnih funkcija, ostale su pozitivne. Štoviše, čestice su se, tijekom simulacije, sve više i više udaljavale jedna od druge što se vidi iz prikazane gustoće atoma T↓ na slici 3.7. Ovaj slučaj možemo usporediti s klasterom ^{4}He^{3}He$_2$ kojeg grade atomi slične mase, međusobno puno jače privlačni na malim udaljenostima, a malo slabije na većim udaljenostima. Klaster ^{4}He^{3}He$_2$ također nije vezan [164].

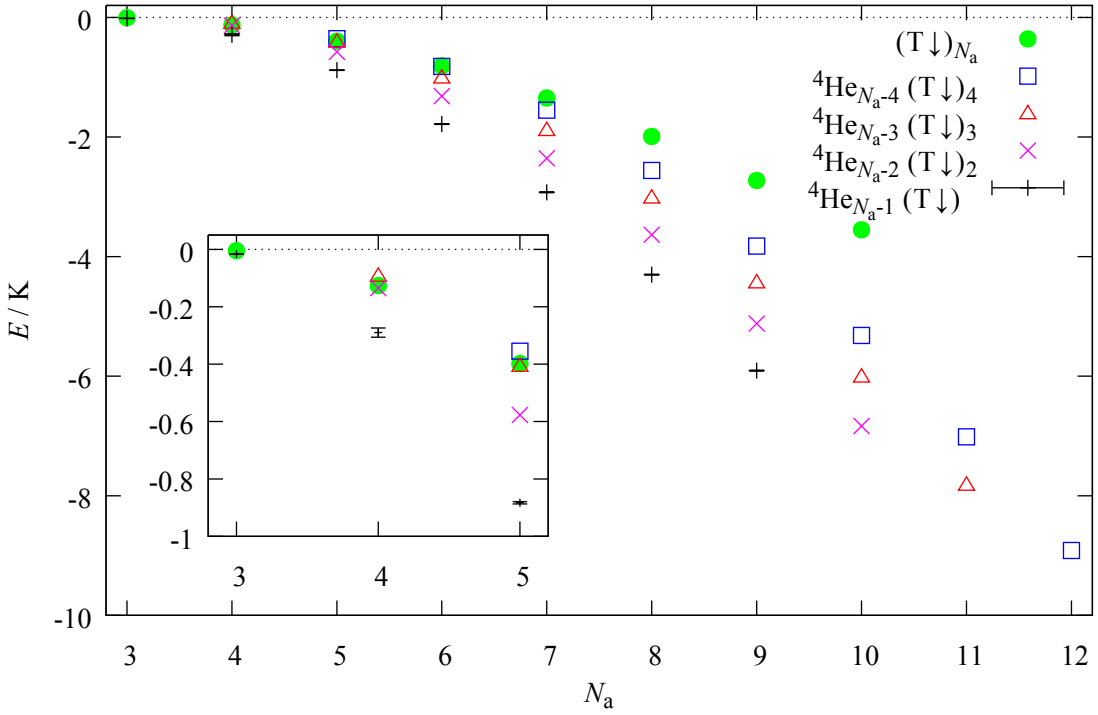


Slika 3.3: Apsolutna vrijednost energije osnovnog stanja $|E_{\mathrm{DWW}}|$ klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ za model potencijala HFDB-DWW-JDW (lijevo) te relativna razlika njene procjene različitim modelima $\Delta E/E = (E_{\mathrm{MFmod}} - E_{\mathrm{DWW}})/E_{\mathrm{MFmod}}$ (desno) prikazani su u ovisnosti o N i M.

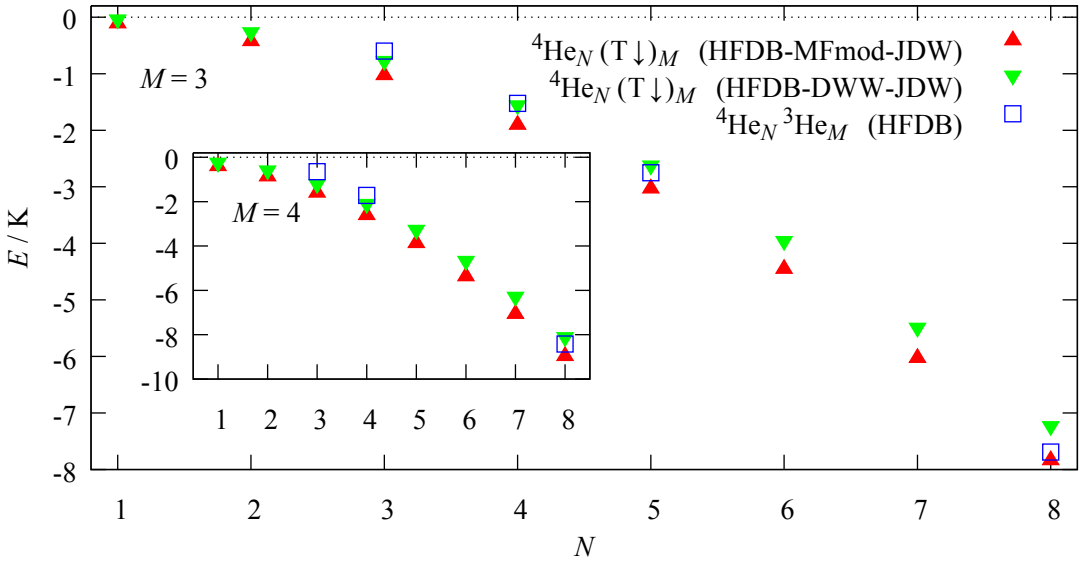
Svi su ostali proučavani miješani klasteri $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ vezani. Po apsolutnoj vrijednosti, energije rastu povećavanjem broja atoma ^{4}He i T↓ što je lako uočljivo iz prikaza njene ovisnosti o broju atoma na slici 3.3 lijevo. Dodavanje jednog atoma ^{4}He rezultira približno istim porastom apsolutne energije kao pri dodavanju dvaju atoma T↓. Značajno poništavanje kinetičke i potencijalne energije prisutno je u gotovo svim klasterima. Ukupna je energija od 1% potencijalne energije za najslabije vezanje do 20% za najveći klaster. Povećanjem klastera (N_{a}) smanjuju se relativne razlike energija vezanja procijenjenih različitim modelima potencijala. Za klastere većeg broja atoma utjecaj modela potencijala postaje izraženiji povećanjem udjela atoma T↓. Ponašanje razlika lako je uočljivo iz prikazane ovisnosti o broju atoma ^{4}He i T↓ na slici 3.3 desno. Prikazana je relativna razlika energija $(E_{\mathrm{MFmod}} - E_{\mathrm{DWW}})/E_{\mathrm{MFmod}}$ u odnosu na energiju osnovnog stanja procijenjenu najnovijim modelom (MFmod). Kvalitativno model ^{4}He-T↓ interakcije ne utječe na stabilnost svih promatranih klastera osim ^{4}He$_2$T↓. Međutim, odnos jačine vezanja između različitih klastera nije uvijek isti za različite potencijale. Npr. u modelu DWW jače je vezan $^4\mathrm{He}_7(\mathrm{T}\downarrow)_2$ nego $^4\mathrm{He}_6(\mathrm{T}\downarrow)_4$, a u modelu MFmod vrijedi obrnuto.

Klasteri $^4\mathrm{He}_{N_{\mathrm{a}}-M}(\mathrm{T}\downarrow)_M$, za ukupni broja atoma $N_{\mathrm{a}} - M \neq 1$ jače su vezani što je udjel atoma ^{4}He veći, a razlike rastu povećanjem N_{a}. Obrat s vrlo malom razlikom dogodi se u slučaju

$N_a - M = 1$, odnosno kada u miješanom klasteru postoji samo jedan atom ^{4}He. Tada klaster $(T\downarrow)_{N_a}$ biva nešto malo jače vezan nego klaster $^4He(T\downarrow)_{N_a-1}$, $E((T\downarrow)_5) < E(^4He(T\downarrow)_4)$, $E((T\downarrow)_4) < E(^4He(T\downarrow)_3)$ te $E((T\downarrow)_3) < 0$. Opisani efekt jasno je vidljiv na slici 3.4



Slika 3.4: Energija osnovnog stanja E klastera $^4He_{N_a-M}(T\downarrow)_M$ za model potencijala HFDB-MFmod-JDW (dodatak B) prikazana je u ovisnosti o ukupnom broju atoma N_a. Energije za $(T\downarrow)_M$ preuzete su iz literature [39].



Slika 3.5: Energija osnovnog stanja E klastera $^4He_N(T\downarrow)_M$, za dva različita u zagradam naznačena modela interakcije (dodatak B), uspoređena je s energijom osnovnog stanja $^4He_N{}^3He_M$ [20, 22] za različite N te za $M = 3$ na velikom prikazu i $M = 4$ na umetnutome. Greške su manje od veličine simbola.

gdje su u ovisnosti o N_a prikazane energije osnovnog stanja miješanih klastera $^4\mathrm{He}_{N_\mathrm{a}-M}(\mathrm{T}\downarrow)_M$, određene u ovom radu, i energije osnovnog stanja čistih klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$, preuzete iz rada [39]. Spomenuti obrat jasnije je vidljiv na izdvojenom uvećanom dijelu, a možemo ga pratiti samo za $N_\mathrm{a} = 3, 4, 5$. Naime, među promatranim miješanim klasterima $^4\mathrm{He}(\mathrm{T}\downarrow)_{N_\mathrm{a}-1}$ najmanji stabilni procijenjen je za $N_\mathrm{a} = 4$, dok je najveći proučavani imao $N_\mathrm{a} = 5$ atoma.

Zanimljiva je i usporedba vezanja klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ sa $^4\mathrm{He}_N{}^3\mathrm{He}_M$ jer imaju približno iste mase, ali se razlikuju u interakcijama i statistici. Interakcija helijevih atoma ista je za sve kombinacije izotopa te se razlikuje od interakcija ^{4}He-T$\downarrow$ i T$\downarrow$-T$\downarrow$ koje imaju puno viši minimum, a nešto malo privlačniji dugodosežni dio što je jasno vidljivo iz usporedbe u dodatku B, odnosno na slici B.2. Prema tome su, kao što je i očekivano, jače vezani klasteri $^4\mathrm{He}_N{}^3\mathrm{He}_{1,2}$ [20]. Međutim, za više od 2 atoma ^{3}He do izražaja dolazi Fermi-Diracova statistika. Tako klasteri $^4\mathrm{He}^3\mathrm{He}_{3,4}$ i $^4\mathrm{He}_2{}^3\mathrm{He}_{3,4}$ nisu vezani [20, 22], a klasteri $^4\mathrm{He}(\mathrm{T}\downarrow)_{3,4}$ i $^4\mathrm{He}_2(\mathrm{T}\downarrow)_{3,4}$ jesu. Međutim, za veće N, unatoč fermionskoj prirodi atoma ^{3}He, klasteri $^4\mathrm{He}_N{}^3\mathrm{He}_M$ pokazuju tenziju jačem vezanju od odgovarajućih klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$. U slučaju DWW procjena, jasno je vidljiv opisani efekt iz usporedbe vezanja na slici 3.5 dok za MFmod još nije jasno obzirom na promatrane N. Precizan N za koji nastupa obrat, ne može se predvidjeti jer u literaturi za $^4\mathrm{He}_N{}^3\mathrm{He}_M$ ne postoje za svaki N i M energije dobivene HFDB modelom.

Dio proračuna proveden je koristeći model SAPT-DWW-JDW. Dobivene su do na greške približno iste energije. Npr. za energiju vezanja klastera $^4\mathrm{He}_2\mathrm{T}\downarrow$, model HFDB-DWW daje $-3.0(2)$ mK, a model SAPT-DWW $-3.3(2)$ mK. Energija osnovnog stanja većeg klastera, npr. $^4\mathrm{He}_8\mathrm{T}\downarrow$, iznosi redom $-5725(8)$ mK i $-5770(10)$ mK za modele HFDB-DWW i SAPT-DWW.

Manji su klasteri posebno zanimljivi. Klasteri $^4\mathrm{He}(\mathrm{T}\downarrow)_{3,4}$ nemaju vezanih dvočestičnih podsustava. Od 6 dvočestičnih podsustava klastera $^4\mathrm{He}_2(\mathrm{T}\downarrow)_2$ samo bi onaj između dvaju atoma ^{4}He dao samostalan vezan sustav. Taj je klaster sličan klasteru $^4\mathrm{He}_2{}^3\mathrm{He}_2$ koji je nazvan [29] pseudo-Borromeanovim stanjem zbog samo jednog vezanog podsustava.

3.4 Strukturne karakteristike

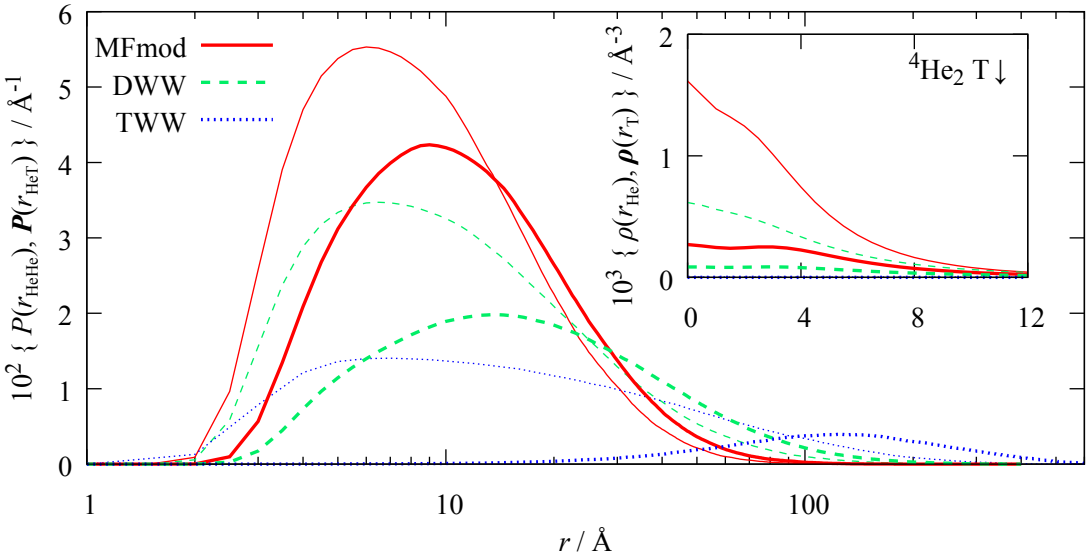
Uz energiju, također je određena struktura. Korištenjem čistih estimatora procijenjene su razdiobe čestica $\rho(r_i)$ prema udaljenostima r_i od CM-a te razdiobe $P(r_{ij})$ međučestičnih udaljenosti r_{ij}. U ovom su poglavlju, ako drugačije nije naznačeno, profili gustoće normirani na broj čestica odgovarajuće vrste dok su razdiobe međučestičnih udaljenosti normirane na 1. Dakle,

$$\int \rho(r_\mathrm{He}) d^3r = N \,, \tag{3.16a}$$

$$\int \rho(r_\mathrm{T}) d^3r = M \,, \tag{3.16b}$$

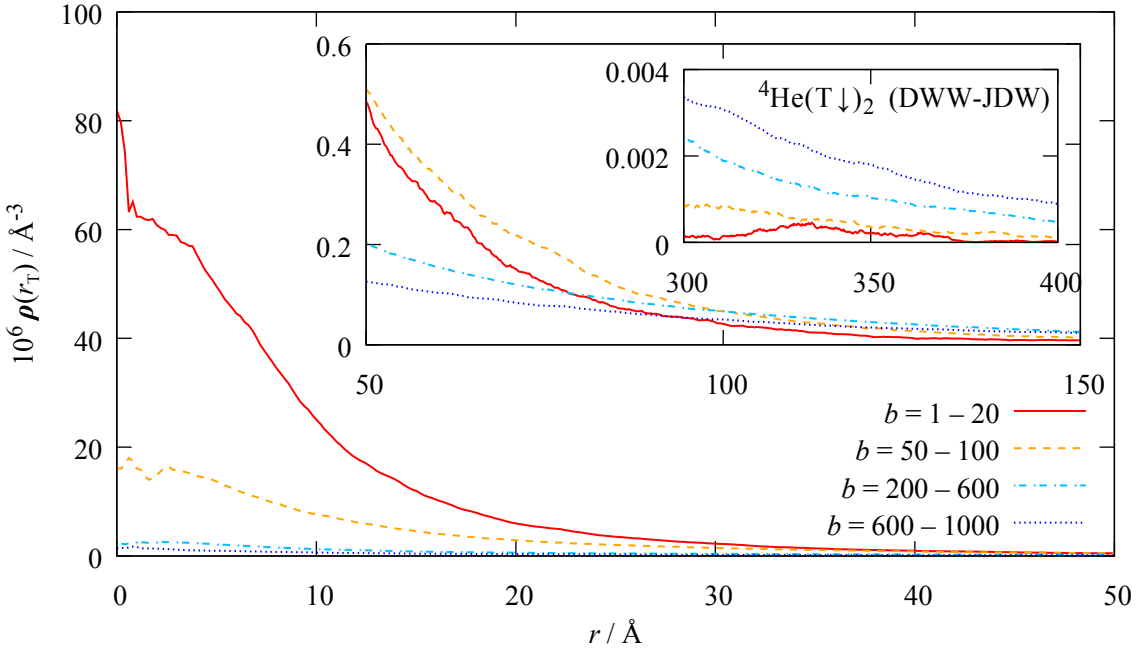
$$\int P(r) dr = 1 \,. \tag{3.16c}$$

Obje su vrste razdioba za najmanji klaster $^4He_2T\downarrow$ prikazane na slici 3.6. Na glavnoj su slici uspoređene razdiobe $P(r_{ij})$ međučestičnih udaljenosti r_{ij} dobivene u različitim modelima potencijala HFDB-V_{HeT} (skraćeno V_{HeT}) koji su razlučeni različitim bojama. Dakle, u svim je slučajevima za He-He interakcije korišten HFDB model. Naime, predviđanja srednje udaljenosti atoma ^{4}He u dimeru $^4He_2$ modeliranom s HFDB potencijalom u skladu su s eksperimentalnim mjerenjima $\langle r_{\mathrm{HeHe}}\rangle = 52(4)$ Å [28] (više o tome u poglavlju 4.1). Kao što je očekivano, za sve promatrane modele interakcija u klasteru $^4He_2T\downarrow$, dva su atoma ^{4}He (tanke linije) u prosjeku bliže nego atomi ^{4}He i T$\downarrow$ (debele linije). Modeli MFmod i DWW za $\langle r_{\mathrm{HeHe}}\rangle$ u $^4He_2T\downarrow$ daju redom $17.0(4)$ Å i $30.4(5)$ Å što potvrđuje stabilnost klastera $^4He_2T\downarrow$. Međutim, procjena srednje udaljenosti ^{4}He – ^{4}He u modelu TWW iznosi $74(9)$ Å. Dakle, veća je od srednje udaljenosti $\langle r_{\mathrm{HeHe}}\rangle$ u $^4He_2$ pa je prema tome u TWW modelu, u skladu s prethodnim usporedbama energije, upitna stabilnost klastera $^4He_2T\downarrow$. Srednja udaljenost ^{4}He – T$\downarrow$, $\langle r_{\mathrm{HeT}}\rangle$, iznosi redom $21.8(5)$ Å, $47(2)$ Å i $206(15)$ Å u modelima potencijala MFmod, DWW i TWW. Kvalitativno isto ponašanje može se primijetiti promatrajući razdiobe udaljenosti atoma od CM-a, odnosno profile gustoće $\rho(r)$ prikazane na umetnutoj slici 3.6, za ^{4}He tankim linijama i za T$\downarrow$ debelim linijama. Gustoće su najveće u blizini CM-a, a za TWW model su tako male da se i ne vide kada se usporede s rezultatima modela DWW i MFmod. Modeli MFmod i DWW daju redom za srednju udaljenost ^{4}He od CM-a $\langle r_{\mathrm{cmHe}}\rangle = 10.2(3)$ Å i $\langle r_{\mathrm{cmHe}}\rangle = 20.1(5)$ Å te za T$\downarrow$ $\langle r_{\mathrm{cmT}}\rangle = 14.3(4)$ Å i $\langle r_{\mathrm{cmT}}\rangle = 32(1)$ Å. U modelu TWW te su udaljenosti puno veće $\langle r_{\mathrm{cmHe}}\rangle = 72(6)$ Å i $\langle r_{\mathrm{cmT}}\rangle = 150(11)$ Å. U skladu s prethodnim analizama TWW rezultata, navedeni podaci ukazuju na moguću nestabilnost klastera opisanog tim modelom. Međutim, tijekom simulacije nije primijećeno povećavanje tih udaljenosti, odnosno raspadanje (disocijacija) klastera na slobodne atome.

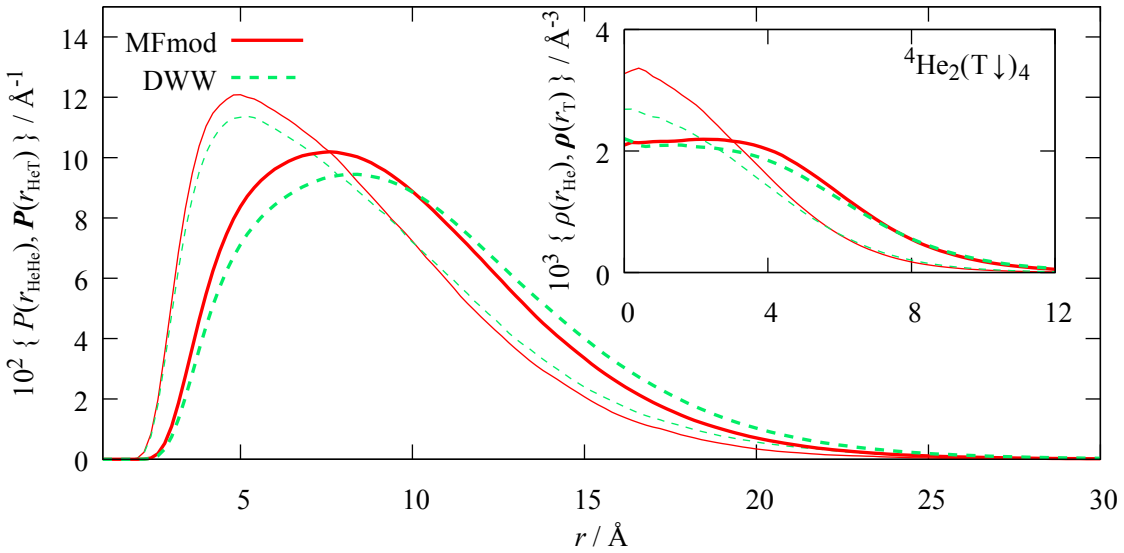


Slika 3.6: Razdiobe udaljenosti u klasteru $^4He_2T\downarrow$ procijenjene su različitim modelima potencijala (dodatak B) MFmod , DWW i TWW kojima odgovaraju redom puna, isprekidana i točkasta linija. Tankim i debelim linijama razlučeni su redom $P(r_{\mathrm{HeHe}})$ i $P(r_{\mathrm{HeT}})$ na glavnoj slici, a na umetnutoj slici redom gustoće $\rho(r_{\mathrm{He}})$ i $\rho(r_{\mathrm{T}})$ atoma ^{4}He i T$\downarrow$ u odnosu na centar mase.

Suprotno tome, uočeno je raspadanje klastera ^{4}He(T↓)$_2$. Disocijacija na slobodne atome demonstrirana je usporedbom profila gustoće $\rho(r)$ dobivenih unutar sukcesivnih grupa blokova. Na slici 3.7 prikazani su samo rezultati za T↓ u ^{4}He(T↓)$_2$ dobiveni koristeći DWW model jer se kvalitativno slažu s rezultatima za ^{4}He i onima dobivenima koristeći MFmod model. Produženjem simulacijskog vremena (kasniji blokovi b) početni profil gustoće $\rho(r)$ teži onoj za slobodnu česticu. Prema objema, energijskoj i strukturnoj analizi, klaster ^{4}He$_2$T↓ jedan je od najslabije vezanih troatomskih klastera i jedini stabilni miješani trimer atoma ^{4}He i T↓.



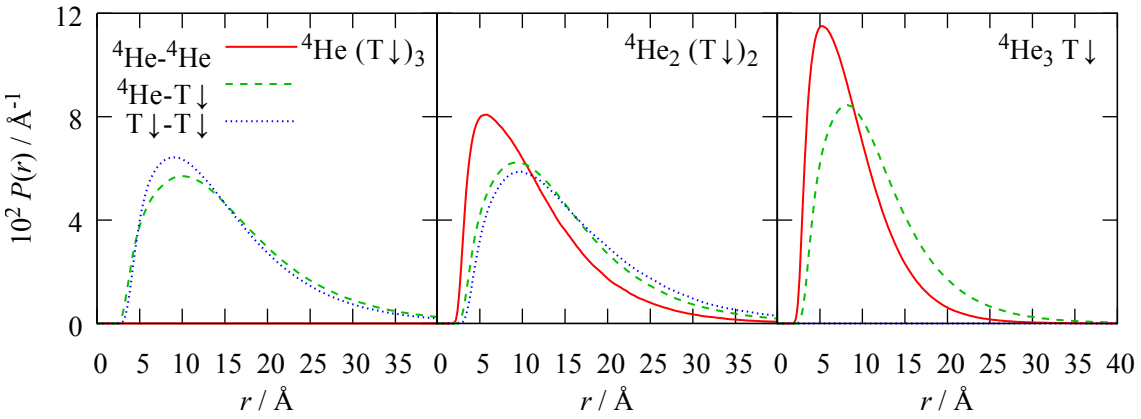
Slika 3.7: Gustoće atoma T↓ obzirom na CM klastera ^{4}He(T↓)$_2$ za različita simulacijske intervale označene blokovima b razlučene su različitim tipovima linija. Atomi se udaljavaju.



Slika 3.8: Iste veličine kao na slici 3.6, ali za klaster ^{4}He$_2$(T↓)$_4$ bez rezultata u modelu TWW. Razdiobe P(T↓-T↓) nisu prikazane zbog sličnosti s P(^{4}He-T↓).

Razlike između funkcija razdiobe dobivenih u modelima potencijala DWW i MFmod smanjuju se povećanjem broja atoma u klasteru, ali su i dalje primjetne u slučajevima gdje je broj atoma T↓ sličan ili veći od broja atoma ^{4}He. Efekt modela prikazan je na slici 3.8 za klaster ^{4}He$_2$(T↓)$_4$. Modeli su razlučeni različitim bojama. Razdiobe $P(r_{ij})$ međučestičnih udaljenosti ^{4}He – ^{4}He i ^{4}He – T↓ razlučene su redom tankim i debelim linijama. Razdiobe gustoće u odnosu na CM prikazane su na umetnutoj slici, tankim linijama za ^{4}He i debelim za T↓. Dakle, manji je utjecaj model nego za ^{4}He$_2$T↓ čiji su rezultati na slici 3.7.

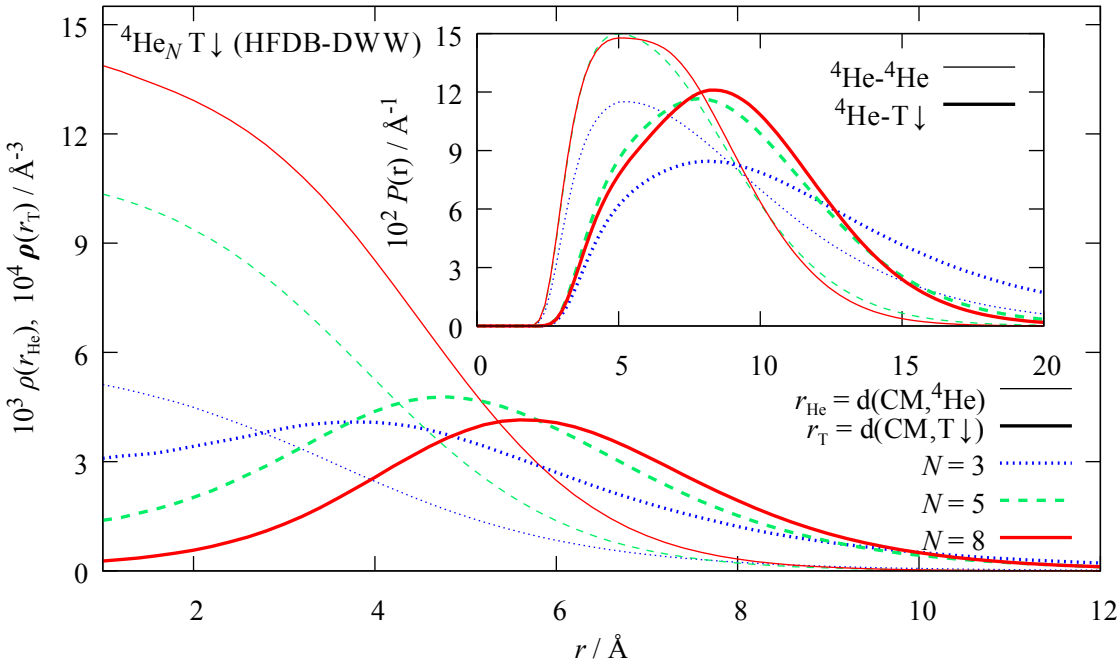
Drugi mali miješani klasteri, od 4 ili 5 atoma, također imaju vrlo razvučene razdiobe udaljenosti, s tipičnim udaljenostima čestica reda veličine 10 Å u modelima DWW i MFmod. Na slici 3.9 uspoređene su razdiobe međučestičnih udaljenosti $P(r_{ij})$ za 3 miješana tetramera. Različiti parovi razlučeni su različitim tipom linija. Kvalitativno isto ponašanje daju modeli DWW i MFmod pa su prikazani rezultati DWW modela gdje su razlike jasnije. Kao što je očekivano, dva atoma ^{4}He u prosjeku su najbliže jedan drugome. Najuže razdiobe odgovaraju najjače vezanom tetrameru, ^{4}He$_3$T↓. Zamjenom jednog atoma ^{4}He sa T↓, klasteri postaju više rašireni. Zanimljivo je primijetiti, u slučaju klastera ^{4}He(T↓)$_3$ i ^{4}He$_2$(T↓)$_2$, obrnuto ponašanje razdioba udaljenosti ^{4}He – T↓ i T↓ – T↓.



Slika 3.9: Razdiobe udaljenosti raznih parova atoma tetramera ^{4}He$_N$(T↓)$_M$ označene su različitim tipom linija. Korišteni su potencijali (dodatak B): HFDB, DWW i JDW.

Zbog manje mase atoma T↓ u usporedbi sa ^{4}He, T↓ ima težnju biti što dalje od CM-a. Efekt „izranjanja" T↓ prema površini klastera vidljiv je iz razdioba gustoće atoma koje su za klastere ^{4}He$_N$(T↓)$_{M=1}$ uspoređene na slici 3.10. Tankim linijama prikazana je razdioba gustoće atoma ^{4}He, a debelim atoma T↓. Klasteri su razlučivi po tipu linija; rezultati za $N = 3, 5, 8$ prikazani su redom točkastim, isprekidanim i punim linijama. Analogno ponašanje pokazuje atom ^{3}He u klasterima ^{4}He$_N{}^3$He za koje su profili gustoće dostupni u literaturi [95]. Razlika je jedino u tome što je T↓ u prosjeku dalje od CM-a, a što je posljedica slabijeg privlačenja (na malim udaljenostima) ^{4}He-T↓ nego ^{4}He-^{3}He. Za $N = 3$ i dalje postoji značajna vjerojatnost nalaženja atoma T↓ u blizini CM-a dok je za $N = 8$ ta vjerojatnost vrlo mala s prosječnom udaljenosti $\langle r_{\mathrm{cmT}} \rangle = 7.33(1)$ Å čiji je drugi korijen varijance $\Delta r_{\mathrm{cmT}} = \sqrt{\langle r^2_{\mathrm{cmT}} \rangle - \langle r_{\mathrm{cmT}} \rangle^2} = 2.2$ Å. Za veće klastere očekivano je potpuno izbacivanje T↓ na površinu, odnosno formiranje

tzv. Andreevljevih stanja [90], kao što se događa [78] s ^{3}He u miješanim klasterima ^{4}He-^{3}He. Iz razdiobe gustoće atoma ^{4}He, kako raste N, vidljivo je povećanje njegove gustoće bliže CM-u, odnosno vidljiv je efekt skupljanja klastera što je u skladu s dobivenim ponašanjem energija vezanja. Na umetnutoj slici u 3.10 prikazane su tankim linijama razdiobe $P(r_{ij})$ međučestičnih udaljenosti atoma ^{4}He – ^{4}He, a debelim ^{4}He – T↓. Klasteri $^4\mathrm{He}_{N=3,5,8}$T↓ razlučeni su istim tipom linija kao na glavnoj slici. Svi $P(r_{ij})$ približno su 0 u područjima gdje je potencijal $V_{ij}(r_{ij})$ odbojan. Povećanjem N dolazi do skupljanja dugodosežnog dijela, a za $N = 8$ nastupa i širenje maksimuma distribucije $P(r_{\mathrm{HeHe}})$ što je posljedica većeg broja čestica i odbojnog dijela potencijala koji im ne dopušta da budu preblizu. Prikazani rezultati dobiveni su u DWW modelu gdje je efekt malo razlučiviji u odnosu na MFmod s kojim se kvalitativno slažu.



Slika 3.10: Razdiobe $P(r)$ i $\rho(r)$ kao na slici 3.6, ali za klastere $^4\mathrm{He}_{N=3,5,8}$T↓ razlučene različitim tipom linija. Korišteni su različiti faktori skaliranja uz različite $\rho(r)$.

3.5 Gruba procjena halo stanja

Određene razdiobe međučestičnih udaljenosti $P(r_{ij})$ i energija osnovnog stanja E omogućuju grubu ocjenu pojave kvantnih halo stanja. Naime, pojava kvantnih halo stanja u tročestičnim sustavima definirana je jednostavnim uvjetom [9]

$$\frac{\langle\rho^2\rangle}{\rho_0^2} \gtrsim 2 \tag{3.17}$$

gdje su srednja radijalna koordinata ρ i parametar skaliranja ρ_0 definirani sa

$$m\rho^2 = \frac{1}{M}\sum_{i<j} m_i m_j (\vec{r_i} - \vec{r_j})^2 \quad \text{i} \quad m\rho_0^2 = \frac{1}{M}\sum_{i<j} m_i m_j R_{ij}^2 \,. \tag{3.18}$$

U prethodnom izrazu m označava proizvoljnu jedinicu mase, m_i masu atoma i, M ukupnu masu, a R_{ij} je širina karakteristična za par interagirajućih čestica i i j. Uzmemo li obzir način normiranja (3.16c) razdiobe $P(r)$ međučestičnih udaljenosti r, možemo odrediti srednji kvadrat međučestičnih udaljenosti

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 P(r) \mathrm{d}r \,. \tag{3.19}$$

Stoga, ako zanemarimo $P(r_{ij})$ na ogromnim udaljenostima gdje nije izračunat, možemo približno procijeniti $\langle r_{ij}^2 \rangle$ iz određenih razdioba $P(r_{ij})$.

Vezanje po paru E_{ij} može se procijeniti iz E. Ako R_{ij} poistovjetimo s vanjskom klasičnom točkom okreta, možemo ga dobiti kao veće rješenje jednadžbe $E_{ij} = V_{ij}(r)$. Za grubu procjenu formiranja halo stanja, možemo iskoristi pretpostavku koja je u literaturi [62] napravljena za čiste klastere. Prema njoj svaki par u prosjeku doprinosi s istim udjelom energiji vezanja,

$$E_{ij} = \frac{2E}{N_\mathrm{a}(N_\mathrm{a} - 1)} \,. \tag{3.20}$$

Ta pretpostavka ovdje nije potpuno točna, ali smo provjerili da konačan rezultat procjene klastera kao kandidata za halo stanje nije osjetljiv na povećavanje odnosno snižavanje doprinosa pojedinih parova. Klasično područje definirano je pozitivnim kinetičkim energijama. Prema tome, grubu procjenu vanjskih klasičnih radijusa okreta možemo dobiti rješavanjem jednadžbi

$$E_{ij} = V_{ij}(r) \quad \Rightarrow \quad r_1 \leq r_2 = R_{ij} \tag{3.21}$$

posebno za svaku vrstu dvočestičnog potencijala $V_{ij}(r)$. Veće rješenje daje procjenu veličine R_{ij}. Koristeći (3.18) sada je lako odrediv parametar skaliranja ρ_0. Za jedini miješani vezani trimer ^{4}He$_2$T$\downarrow$ ispunjen je uvjet (3.17) za kvantno halo stanje neovisno o korištenom modelu interakcije ^{4}He-T$\downarrow$. U modelima DWW i MFmod redom je dobiveno $\langle \rho^2 \rangle / \rho_0^2 \approx 13.6$ i $\langle \rho^2 \rangle / \rho_0^2 \approx 4.6$. U literaturi [62] je korišten isti pristup pri procjeni halo stanja u tetramerima i pentamerima kao za trimere. Dakle, također je analiziran uvjet (3.17). Sličnu smo procjenu napravili za ovdje proučene miješane tetramere $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$. Iz rezultata DWW modela interakcije grubom procjenom dobiveno je za klastere ^{4}He$_2$(T$\downarrow$)$_2$ i ^{4}He(T$\downarrow$)$_3$ redom $\langle \rho^2 \rangle / \rho_0^2 \approx 2.32$ i $\langle \rho^2 \rangle / \rho_0^2 \approx 2.04$. Dakle, DWW model predviđa pojavu halo stanja, dok MFmod model daje rezultate blizu, ali malo ispod granice (3.17).

Iako je opisana procjena samo kvalitativna, potvrđuje ekstremno slabo vezanje ^{4}He-T$\downarrow$ klastera te djeluje motivirajuće na proširenje istraživanja. Stoga su u sljedećoj glavi ovog rada detaljnije ispitane karakteristike slabo vezanih prostorno širokih dimera i trimera.

4

UNIVERZALNOST HALO KLASTERA

U sljedećim su poglavljima prikazane karakteristike osnovnog stanja slabo vezanih dimera i trimera koji se protežu duboko u klasično zabranjeno područje s ciljem ispitivanja predviđenog univerzalnog skaliranje širine i energije u kvantnom halo stanju [67]. Istraživanja smo fokusirali na proučavanje klastera atoma T↓, D↓, ^{3,4,6}He te alkalijskih (^{6,7}Li, ^{23}Na, ^{39,41}K, ^{85}Rb, ^{133}Cs) i zemnoalkalijskih elemenata (^{9}Be, ^{24}Mg, ^{40}Ca, ^{88}Sr) jer su za njih poznatiji potencijali interakcije nego u nuklearnoj fizici gdje postoje tradicionalni primjeri halo stanja. Uz realistične modele potencijala interakcije, konstruirali smo razne druge modele kako bismo analizirali ovisnost niskoenergijskih karakteristika o potencijalima. S ciljem uspoređivanja kvantnih halo stanja u različitim područjima fizike, uvedene su skalirane bezdimenzionalne varijable za širinu i energiju sustava, a definiramo ih u sljedećem poglavlju kroz diskusiju o dimerima.

4.1 Dimeri

Veličinu dimera prikazanog u donjem desnom kutu slike 4.1 obično određujemo kao srednji kvadrat udaljenosti čestica, $\langle r^2 \rangle$, aproksimiranih točkastim masama m_1 i m_2, odnosno kao korijen toga kvadrata. Kako bismo usporedili širine dimera u različitim područjima fizike, obično ih zapisujemo u bezdimenzionalnom obliku

$$y_r \equiv \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2} \tag{4.1}$$

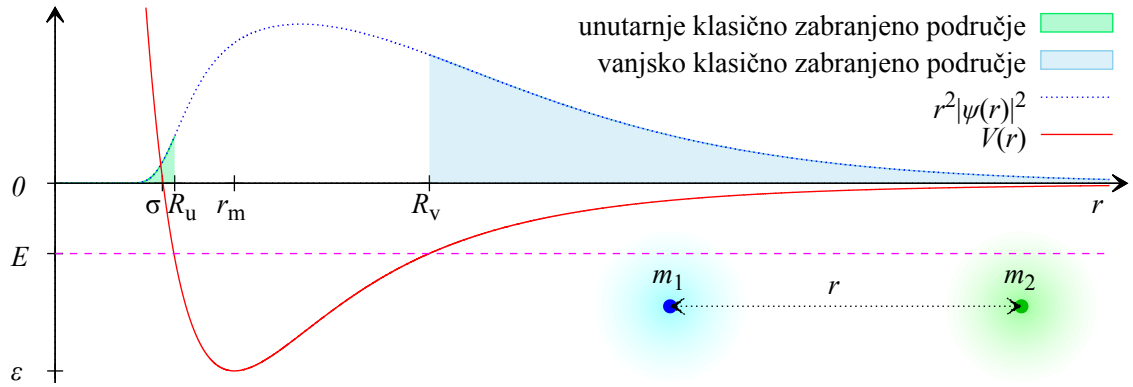
odnosno mjereći udaljenosti karakterističnim duljinama R koje su u literaturi određivane na dva načina [41, 165] opisana u potpoglavljima. Cilj nam je provjeriti univerzalnost odnosa energije i širine. Stoga drugu varijablu od interesa, apsolutnu vrijednost energije osnovnog stanja

$$B = |E| \rightarrow \frac{\mu B R^2}{\hbar^2} \equiv x_E \tag{4.2}$$

prevodimo u bezdimenzionalni oblik x_E koristeći R, reduciranu Planckovu konstantu $\hbar$ i reduciranu masu dimera $\mu = m_1 \cdot m_2/(m_1 + m_2)$, odnosno uspoređujući je s kinetičkom energijom

čestice mase μ u položaju R kojeg definira potencijal interakcije $V(r)$. Kvantno halo stanje možemo definirati kao dvočestični sustav čija je vjerojatnost nalaženja u klasično zabranjenom području, skiciranom na slici 4.1, veća od približno 50% što obično opisujemo uvjetom

$$y_r \gtrsim 2 \,. \tag{4.3}$$



Slika 4.1: Skicirane su veličine karakteristične za dimer prikazan u donjem desnom kutu. Čestice su aproksimirane točkastim masama m_1 i m_2 udaljenim r. Povećavanjem r potencijal interakcije (puna linija) $V(r)$ postaje privlačan nakon udaljenosti σ, pri razmaku r_m doseže minimum ϵ nakon čega privlačenje slabi. Klasične točke okreta, unutarnja R_u i vanjska R_v označavaju udaljenosti u kojima iščezava kinetička energija, $E = V(r)$. Osjenčena je vjerojatnost nalaženja čestice u klasično zabranjenom području $E < V(r)$, definirana preko pripadne radijalne valne funkcije $\psi(r)$.

S ciljem ispitivanja utjecaja modela na odnose y_r i x_E uz uvjet (4.3), prvo smo riješili Schrödingerovu jednadžbu

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + V(r)\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \tag{4.4}$$

za gibanje fiktivne čestice reducirane mase dimera μ u različitim modelima sferno-simetričnog potencijala $V(r)$. Dakle, korišteni su modeli $V(\vec{r}) = V(r)$. Stoga je valna funkcija osnovnog stanja $\Upsilon_0(\vec{r}) = \psi(r)Y_{l=0,m=0}(\vartheta,\varphi)$, do na konstantni faktor kugline funkcije $Y_{0,0} = (4\pi)^{-1/2}$, jednaka radijalnoj valnoj funkciji

$$\psi(r) = \sqrt{4\pi}\Upsilon_0(r) \,. \tag{4.5}$$

Dakle, problem se sveo na rješavanje jednostavnije jednodimenzionalne diferencijalne jednadžbe

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}\left[r\psi(r)\right] + \left[V(r) - E\right]\left[r\psi(r)\right] = 0 \,. \tag{4.6}$$

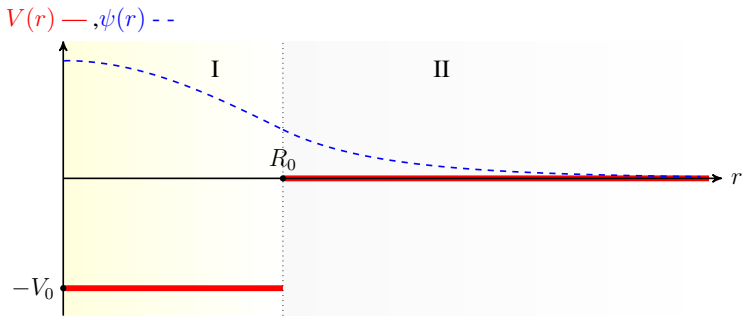
Za realistične modele potencijala interakcije $V(r)$, ta je diferencijala jednadžba lako rješiva numerički [133] dok su analitička rješenja ostvariva samo za neke jednostavne modele interakcije poput pravokutne potencijalne jame.

4.1.1 Modeli interakcije

Za opis interakcije atoma u dimeru $^4He_2$ koristili smo različite realistične potencijale interakcije $V(r)$ detaljnije opisane u dodatku B: HFDB [151], SAPT [80], SAPTSM [152] i TTY [166]. Dodatno smo našli rješenja za $^6He_2$ i za različite kombinacije dimera ^{4,3}HeA gdje A označava neki od alkalijskih ili zemnoalkalijskih elemenata. Interakcije He-A modelirali smo također različitim realističnim potencijalima interakcije koji su također detaljnije opisanim u dodatku B: KTTY [71, 167] i Cvetko [163]. Iz dobivene energije direktno je određen B (4.2) i naveden u tablicama 4.1 i 4.2. Širina dimera određena je Simpsonovom i trapeznom metodom [133] direktnom procjenom integrala

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^4 \psi^2(r) \mathrm{d}r \tag{4.7}$$

za dobiveni $\psi(r)$ osnovnog stanja. Rezultati dobiveni s realističnim potencijalima slažu se s prethodno objavljenim [71, 168, 169, 170] vrijednostima energija za dimere. Međutim, procjene veličine $\langle r^2 \rangle$ obično nisu bile dane pa je bilo nužno provođenje novih proračuna za njih.



Slika 4.2: Pravokutna potencijalna jama RoVo (4.8) (puna linija) širine R_0 i dubine V_0 prikazana je s pripadnom valnom funkcijom osnovnog stanja $\psi(r)$ (4.10) (isprekidana linija) u područjima I i II koje razdvaja granica $r = R_0$.

Osim u realističnim modelima potencijala, fiktivnu česticu reducirane mase dimera μ promatrali smo i u potencijalu sferno-simetrične pravokutne jame (RoVo)

$$V(r) = \begin{cases} 0 & ; \quad r \in \mathrm{II} = \{\, r > R_0 \,\} \\ -V_0 & ; \quad r \in \mathrm{I} = \{\, r \leq R_0 \,\} \end{cases} \tag{4.8}$$

prikazane na slici 4.2. U ovom je slučaju Schrödingerova jednadžba (4.6), zbog jednostavnog razlomljenog potencijala RoVo, odvojeno u područjima I i II, rješiva analitički do na konstante odredive iz rubnih uvjeta. Valna je funkcija konačna za vezano stanje pa na odvojenim rubovima vrijedi

$$\psi_{\mathrm{I}}(r = 0) \neq 0 \,, \tag{4.9a}$$

$$\psi_{\mathrm{II}}(r \to \infty) \to 0 \tag{4.9b}$$

gdje su indeksima označene domene. Stoga rješenja možemo zapisati u obliku

$$\psi_{\mathrm{I}}(r) = \frac{\mathrm{C_I}\sin(k'r)}{r}\,, \tag{4.10a}$$

$$\psi_{\mathrm{II}}(r) = \frac{\mathrm{C_{II}}\exp(-kr)}{r}\,. \tag{4.10b}$$

U zapisu (4.10) korištene su redom pokrate

$$k' \equiv \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(V_0 + E\right)}\,, \tag{4.11a}$$

$$k \equiv \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(-E\right)}\,. \tag{4.11b}$$

Korisno je uvesti pokratu koja ih povezuje

$$k_0^2 \equiv \frac{2\mu}{\hbar^2}V_0 = k'^2 + k^2\,. \tag{4.12}$$

Zahtjev kontinuiranosti rješenja na granici područja I i II i njihovih derivacija daje sustav jednadžbi

$$\begin{cases} \psi_{\mathrm{I}}(R_0) = \psi_{\mathrm{II}}(R_0) \\ \psi'_{\mathrm{I}}(R_0) = \psi'_{\mathrm{II}}(R_0) \end{cases}\,. \tag{4.13}$$

Eliminacijom konstanti $\mathrm{C_I}$ i $\mathrm{C_{II}}$, problem se svodi na numeričko rješavanje jednadžbe

$$\tan(k'R_0) = -\frac{k'}{\sqrt{k_0^2 - k'^2}} \tag{4.14}$$

po k'. Tada prema (4.11a), direktno za najmanji k' slijedi energija osnovnog stanja

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu}k'^2 - V_0\,. \tag{4.15}$$

Iz rubnih uvjeta (4.13) na granici područja, odredive su konstante $\mathrm{C_I}$ i $\mathrm{C_{II}}$, odnosno valna funkcija $\psi(r)$ (4.10). Kada znamo $\psi(r)$, integracijom lako odredimo srednju vrijednost kvadrata udaljenosti atoma u dimeru

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{R_0} r^4\psi_{\mathrm{I}}^2(r)\mathrm{d}r + \int_{R_0}^{\infty} r^4\psi_{\mathrm{II}}^2(r)\mathrm{d}r\,. \tag{4.16}$$

Koristeći Brentovu metodu [133] riješili smo jednadžbu (4.14) za različite reducirane mase realnih dimera μ. Koristili smo razne RoVo potencijale koje smo dobili kombinirajući razne dubine V_0 i širine R_0. Tako smo odredili B i $\langle r^2 \rangle$ za više od sto različitih trojki parametra μ, V_0 i R_0.

4.1.2 Prvi model skaliranja

U prvom modelu, R je poistovjećen [165] s vanjskom klasičnom točkom okreta

$$R = R_{\mathrm{v}} \tag{4.17}$$

čije je pronalaženje skicirano na slici 4.1. Dakle, riješili smo jednadžbu

$$V(r) = E \tag{4.18}$$

za svaki dimer i model potencijala $V(r)$ te za vanjsku točku okreta R_v odabrali veće rješenje u slučaju postojanja dvaju rješenja. Prethodno procijenjeni $\langle r^2 \rangle$ i B skalirani su koristeći odgovarajuće $R = R_v$, a dobivene skalirane veličine (x_E, y_r) prikazane su na slici 4.3 lijevo za realne modele dimera navedene u svim legendama slike, lijevim i desnim.

Karakteristična duljina, u slučaju dimera opisanog modelom interakcije RoVo, uvijek je prema (4.18)

$$R(\mathrm{RoVo}) = R_{\mathrm{v}} = R_0 \tag{4.19}$$

neovisno o $E < 0$ i $V_0 > 0$. Skaliranjem svih energija i širina dimera procijenjenih modelima RoVo, dobivene su točke (x_E, y_r) koje su se posložile u obliku glatke linije. Stoga smo, radi jednostavnijeg prikaza, za $x_E > 10^{-6}$, kroz njih provukli glatku funkciju

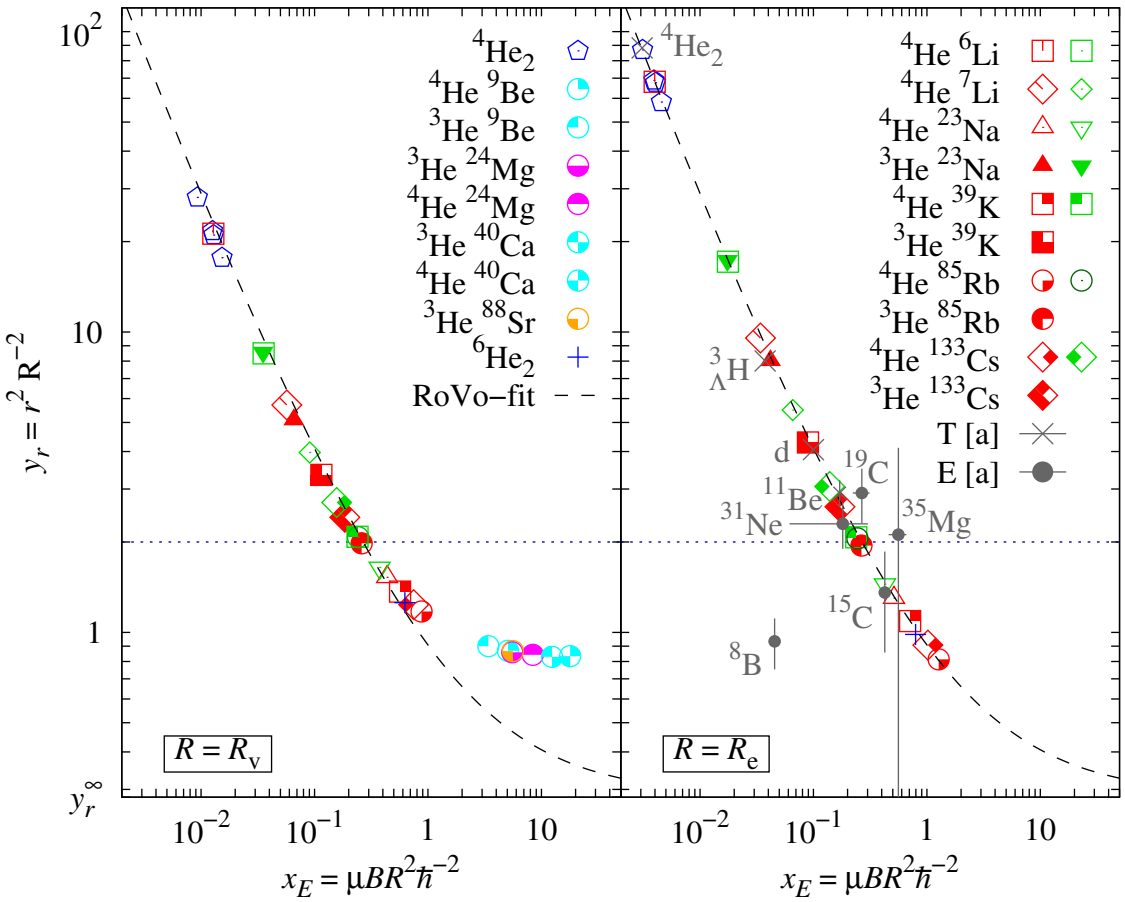
$$y_r^{\mathrm{RoVo}}(x_E) = c_1 \cdot d_1^{\,a_1 \cdot x_E^{b_1} + a_2 \cdot (x_E + s_2)^{b_2}} + y_r^{\infty} \,, \tag{4.20}$$

odnosno fitanjem odredili parametre $a_1 = 5.15487$, $a_2 = 1.15492$, $b_1 = -0.0475739$, $b_2 = -0.0502335$, $c_1 = 1.21749 \cdot 10^{-7}$, $d_1 = 11.576$, $s_2 = 0.000295919$ koji su dani s više nesigurnih znamenaka kako bi se prilikom korištenja izbjegle dodatne numeričke greške. Parametar y_r^{∞} odgovara skaliranoj širini klastera za beskonačno jako vezanje, odnosno rješenju za beskonačno duboku RoVo

$$y_r^{\infty} = \lim_{V_0 \to \infty} \frac{\langle r^2 \rangle}{R_0^2} = \frac{\displaystyle\int_0^{R_0} 2R_0^{-1} r^2 \sin^2\left(\frac{r\pi}{R_0}\right) \mathrm{d}r}{R_0^2} = \frac{1}{6}\left(2 - \frac{3}{\pi^2}\right) \approx 0.282673 \,. \tag{4.21}$$

Dobivena funkcija $y_r^{\mathrm{RoVo}}(x_E)$ prikazana je isprekidanom linijom na lijevom i desnom dijelu slike 4.3 te se slaže s prethodno predviđenom [9] u nuklearnoj fizici. Jačanjem vezanja skalirana širina $y_r^{\mathrm{RoVo}}(x_E)$ monotono ide prema y_r^{∞} koji odgovara donjoj granici y_r-skale na slici 4.3.

Najpoznatiji primjer najslabije vezanog molekularnog halo dimera jest $^4\mathrm{He}_2$ kojem odgovaraju simboli u vrhu lijeve slike 4.3. Različiti modeli interakcije He-He procjenjuju energije vezanja od -1.88 mK u slučaju SAPT potencijala do -1.29 mK u slučaju TTY. Vrijednosti u točkama između dane su detaljnije u tablici 4.1. Slijede nešto jače vezani primjeri halo dimera ^{4,3}HeA među kojima je najširi $^4\mathrm{He}^6\mathrm{Li}$, najgornji na slici. Svi proučavani dimeri slijede istu



Slika 4.3: Skalirana širina y_r prikazana je u ovisnosti o skaliranoj energiji x_E za dimere. Lijevo je korišten model skaliranja $R = R_v$, a desno $R = R_e$. Podaci u legendama odnose se na obje slike. Rezultati za molekularna halo stanja, koji su dobiveni u ovom radu, uspoređeni su s rezultatima iz literature [a]=[11], a koji su dobiveni teorijskim istraživanima (T) i eksperimentalnim mjerenjima u nuklearnoj fizici (E). Horizontalnom točkastom linijom prikazana je kvantna halo granica $y_r \approx 2$, a crtkanom funkcija (4.20) fitana kroz rezultate RoVo modela (4.8). Minimum y_r-skale y_r^∞ (4.21) odgovara skaliranoj širini dimera reducirane mase μ u beskonačno dubokoj kvadratnoj potencijalnoj jami. Za ^{4}He$_2$ simboli od lijeva prema desno odgovaraju potencijalima: TTY, HFDB, SAPTSM i SAPT. Za He-alkalijske dimere lijevi (desni) simbol odgovaraju potencijalima Cvetko (KTTY). Svi su potencijali dani u dodatku B. Veličina simbola, koji predstavlja dimer dvaju atoma, veća je od greške.

liniju, čak i malo ispod kvantne halo granice (4.3) označene horizontalnom točkastom linijom. Daljnjim povećanjem skalirane energije, rezultati dobiveni s realističnim modelima vidljivo se odvajaju od onih koje daje RoVo, odnosno od (4.20). U tom su području pronađeni realistični miješani dimeri helija i zemnoalkalijskih elemenata. U blizini točke odvajanja nalazi se dimer ^{6}He$_2$ za koji HFDB model procjenjuje energiju vezanja $E = -338(2)$ mK i širinu $\langle r^2 \rangle = 40(1)$ Å^2. Dakle, u halo području i malo ispod, dobivena je univerzalna veza y_r o x_E neovisno o modelu interakcije, odnosno opisiva funkcijom (4.20) koja je rezultat RoVo modela interakcije. Desni dio slike objašnjen je u sljedećem poglavlju.

4.1.3 Drugi model skaliranja

Obzirom na realistični potencijal $V(r)$ razlikujemo dva tipa RoVo modela: ReVe i RmVm. S ReVe označavmo RoVo model $(R_0, V_0) = (R_\mathrm{e}, V_\mathrm{e})$ koji je ekvivalentan realističnom modelu $V(r)$ u smislu da ima istu duljinu raspršenja s-vala a_s i efektivni doseg r_e kao $V(r)$. S RmVm označavmo RoVo model $(R_0, V_0) = (R_\mathrm{m}, V_\mathrm{m})$ koji ima promijenjen (modificiran) R_0 i/ili V_0 u odnosu na ReVe. Model skaliranja (4.17) nije direktno proširiv na višečestične sustave. Stoga je predložen drugi model skaliranja [41]

$$R = R_0(\mathrm{ReVe}) \equiv R_\mathrm{e} \, . \tag{4.22}$$

Pošto u literaturi nisu dostupne sve kombinacije nama potrebnih podataka za konstrukciju ReVe modela, proveli smo detaljan proračun za svaki korišteni $V(r)$. Podaci dobiveni u međukoracima konstrukcije slagali su se s onima koji su dostupni u literaturi. Konstrukciju smo proveli prema sljedećim koracima unutar kojih iznosimo i pripadni teorijski pregled:

1. KORAK: Određivanje duljine raspršenja realističnog potencijala.

Pri niskoenergijskim raspršenjima, dominantno je s-valno raspršenje ($l = 0$) pa možemo zanemariti doprinose svih ostalih parcijalnih valova. Za radijalnu valnu funkciju često se uvodi pokrata

$$\chi_k(r) = r\psi(r) \tag{4.23}$$

gdje indeksom k označavamo da se radi o energiji $E = -\hbar^2 k^2/(2\mu)$ koja slijedi iz pokrate (4.11b). Diferencijalna jednadžba (4.6) tada za $k = 0$ i $k \neq 0$ poprima redom oblike

$$\chi_0'' - U(r)\chi_0 = 0 \, , \tag{4.24a}$$

$$\chi_k'' + k^2\chi_k - U(r)\chi_k = 0 \, , \tag{4.24b}$$

a rubni uvjet (4.9a), zbog konačnosti $\psi(r)$, postaje $\chi_0(0) = 0 = \chi_k(0)$. Skalirani potencijal

$$U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) \tag{4.25}$$

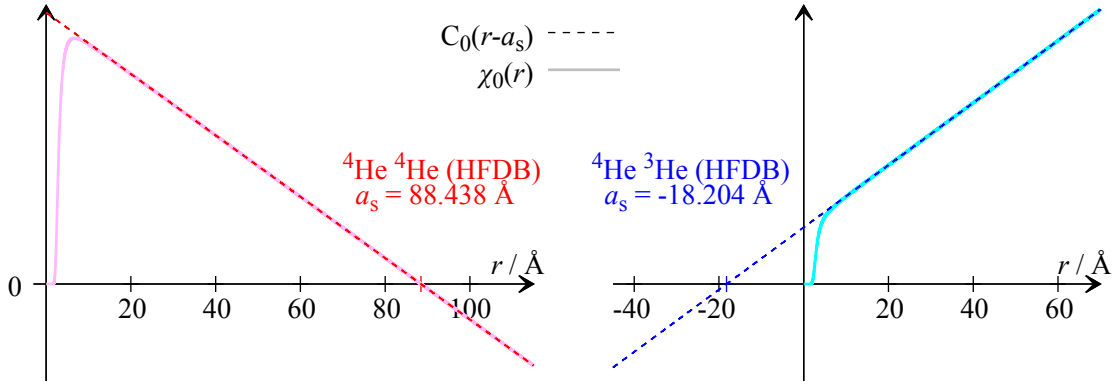
iščezava u području $r > R_\infty$ pa asimptotska rješenja diferencijalnih jednadžbi (4.24) možemo zapisati redom za $k = 0$ i $k \neq 0$ u obliku

$$\chi_0^\infty = \mathrm{C}_0(r - a_\mathrm{s}) \, , \tag{4.26a}$$

$$\chi_k^\infty = \mathrm{C}_k \sin(kr + \delta_0) \tag{4.26b}$$

gdje su $\mathrm{C}_{0,k}$ konstante, a δ_0 fazni pomak s-vala. Koristeći Numerov algoritam [171] riješili smo diferencijalnu jednadžbu (4.24a) za svaki potencijal $V(r)$. Za početne točke rješenja odabrali smo vrlo male vrijednosti u području gdje je potencijal odbojan te na kraju provjerili neovisnost procjene a_s o tom odabiru. Fitanjem asimptotskog rješenja χ_0^∞ na asimptotski dio

numerički određenog rješenja $\chi_0(r)$ koji se ponaša linearno, dobili smo a_s i C_0. Geometrijska interpretacija a_s vidljiva je iz dva primjera za $\chi_0(r)$ prikazana na slici 4.4. Privlačni potencijal za vezani sustav daje pozitivan a_s kao u slučaju $^4He_2$ čiji su rezultati prikazani na lijevom dijelu slike. Za nevezani sustav dobiva se negativan a_s kao u slučaju $^4He^3He$ čiji su rezultati prikazani desno. Dakle, duljina raspršenja a_s odgovara nultočki asimptotskog rješenja χ_0^∞ te se za jače privlačenje nalazi više lijevo na pozitivnom ili negativnom dijelu osi r ovisno o tome je li sustav vezan ili nije.



Slika 4.4: Duljine raspršenja a_s određene su traženjem nultočki asimptotskog linearnog dijela (isprekidana linija) rješenja $\chi_0(r)$ (puna svjetlija linija): lijevo za vezani sustav $^4He^4He$ i desno za nevezani $^4He^3He$. Korišten je HFDB potencijal dan u dodatku B.

2. KORAK: Određivanje efektivnog dosega realističnog potencijala.

Oduzimanjem unakrsno pomnoženih diferencijalnih jednadžbi (4.24) s njihovim asimptotskim rješenjima (4.26), dobivamo izraz $\chi_k\chi_0'' - \chi_0\chi_k'' = k^2\chi_0\chi_k$. Integracijom tog izraza, razvojem dobivenih funkcija u redove po k te ispuštanjem članova s višim eksponentima od 2, dobiva se veza [172]

$$k\cot\delta_0 = -\frac{1}{a_s} + \frac{1}{2}r_e k^2 \tag{4.27}$$

gdje je efektivni doseg definiran preko integrala

$$r_e = \frac{2}{C_0^2 a_s^2}\int_0^\infty \left\{[\chi_0^\infty(r)]^2 - [\chi_0(r)]^2\right\}\mathrm{d}r = \frac{2}{a_s^2}\int_0^\infty \left[(r-a_s)^2 - C_0^{-2}\chi_0^2(r)\right]\mathrm{d}r \tag{4.28}$$

razlike kvadrata asimptotskog ponašanja i cijelog rješenja $\chi_0(r)$. Ta razlika, odnosno podintegralna funkcija iščezava nakon R_∞ pa je integraciju dovoljno provesti do točke R_∞. Duljina raspršenja također je odrediva iz integralne definicije [173]

$$a_s = \frac{2\mu}{\hbar^2}C_0^{-1}\int_0^\infty rV(r)\chi_0(r)\mathrm{d}r \tag{4.29}$$

pa smo ju radi provjere, koristeći prethodno određeni $\chi_0(r)$, odredili i na taj način. Integracija je u oba slučaja provedena trapeznom i Simpsonovom metodom [133] za sve korištene $V(r)$. Dobiveni rezultati za a_s i r_e dani su u tablicama 4.1 i 4.2.

3. KORAK: Duljina raspršenja i efektivni doseg za RoVo model potencijala.

Rješenja diferencijalnih jednadžbi (4.24) za RoVo model, zbog njegove jednostavnosti, možemo prema (4.10) zapisati analitički. U području I, gdje je $V(r \leq R_0) = -V_0$, poprimaju oblik

$$\chi_0^{\mathrm{I}}(r) = \mathrm{A}_0 \sin(k_0 r) \,, \tag{4.30a}$$

$$\chi_k^{\mathrm{I}}(r) = \mathrm{A}_k \sin(k' r) \,, \tag{4.30b}$$

dok u području II, gdje je $V(r > R_0) = 0$, prelaze u asimptotska rješenja (4.26)

$$\chi_0^{\mathrm{II}}(r) = \mathrm{C}_0 (r - a_{\mathrm{s}}) \,, \tag{4.31a}$$

$$\chi_k^{\mathrm{II}}(r) = \mathrm{C}_k \sin(kr + \delta_0) \,. \tag{4.31b}$$

Na granici područja I i II moraju biti zadovoljeni uvjeti jednakosti logaritamskih derivacija od (4.30) i (4.31), analogno uvjetu (4.13). Iz uvjeta za $k \neq 0$ može se izvući eksplicitni izraz za $k \cot \delta_0$ u kojem dobivene trigonometrijske funkcije možemo razviti po malim k i u konačnom izrazu zanemariti sve potencije višeg reda od 2. Primjenjujući korelacije dobivene u uvjetu za $k = 0$, moguće je $k \cot \delta_0$ napisati samo u ovisnost o konstanti difuzije $D = \hbar^2/(2\mu)$ za česticu mase μ i parametrima RoVo modela: R_0 i V_0. Usporedbom dobivenog izraza s (4.27), slijede redom duljina raspršenja i efektivni doseg za RoVo model:

$$a_{\mathrm{s}} = R_0 \left[1 - \frac{\tan(R_0 \sqrt{V_0/D})}{R_0 \sqrt{V_0/D}} \right] \,, \tag{4.32a}$$

$$r_{\mathrm{e}} = R_0 - \frac{D}{V_0} a_{\mathrm{s}}^{-1} - \frac{1}{3} R_0^3 a_{\mathrm{s}}^{-2} \,. \tag{4.32b}$$

Dobiveni izrazi (4.32) omogućuju vrlo jednostavnu samoprovjeru ekvivalentnosti potencijala, odnosno proračun a_{s} i r_{e} iz $R_0 = R_{\mathrm{e}}$ i $V_0 = V_{\mathrm{e}}$ određenih u posljednjem koraku.

4. KORAK: Konstrukcija modela ReVe.

Konstrukcija modela ReVe, koristeći ekvivalentne u prethodnim koracima izračunate a_{s} i r_{e} za realistični model $V(r)$, nije trivijalna. Obrnuti smjer rješavanja sustava jednadžbi (4.32)

$$\begin{cases} \tan(R_0 \sqrt{V_0/D}) + \sqrt{V_0/D}(a_{\mathrm{s}} - R_0) = 0 \\ \left[a_{\mathrm{s}}^2 (r_{\mathrm{e}} - R_0) + a_{\mathrm{s}} D/V_0 \right] R_0^{-3} + 1/3 = 0 \end{cases} \tag{4.33}$$

vrlo je kompliciran. Naime, rješenje $(R_{\mathrm{e}}, V_{\mathrm{e}})$ nalazi se u okolini brzo divergirajućih područja uzrokovanih funkcijom tangens koja se pojavljuje u definiciji za a_{s} preko kojeg je definiran i r_{e}. Ako potraga za rješenjem nije počela u bliskoj okolini rješenja, standardne metode, kao i one dostupne u programskom alatu Mathematica često su bile osuđene na neuspjeh. Okolinu, u kojoj se nalazi rješenje, moguće je procijeniti grafički iz presjeka ploha eksplicitno definiranih izrazima s lijevih strana jednadžbi (4.33) i koordinatne ravnine $z = 0$

u sustavu ortogonalnih koordinata (R_0, V_0, z). Pri direktnom prikazu nekada je razlučivost područja, u kojem se nalazi presjek, slaba. Područje, u kojem su plohe blizu jedna drugoj, prostire se duž duge linije u R_0V_0 ravnini, čija je dužina prevelika s obzirom na blizinu divergentnih dijelova. Stoga smo sustav (4.33) kvadrirali te potom zbrojili dobivene izraze. Time smo problem sveli na određivanje nultočke $(R_\mathrm{e}, V_\mathrm{e})$, koja je ujedno i minimum funkcije

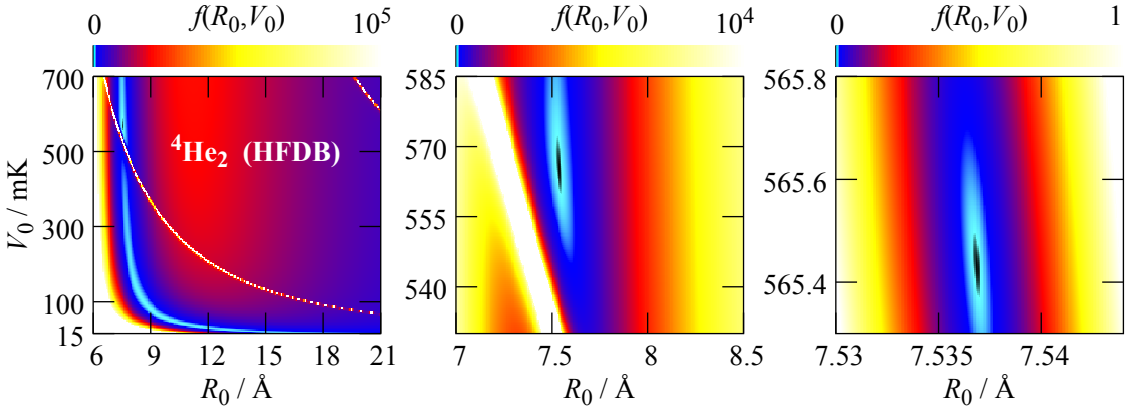
$$f(R_0, V_0) = \left\{\tan\left(R_0\sqrt{V_0/D}\right) + \sqrt{V_0/D}(a_\mathrm{s} - R_0)\right\}^2 + \mathrm{f_r}\left\{\left[a_\mathrm{s}^2(r_\mathrm{e} - R_0) + a_\mathrm{s}D/V_0\right]R_0^{-3} + 1/3\right\}^2 \tag{4.34}$$

u kojoj je prilikom zbrajanja uveden i faktor razlučivosti $\mathrm{f_r}$ koji nema utjecaj na rješenje, ali omogućuje podešavanje različitog rasta zbrojenih dijelova čime se postiže bolja razlučivost okoline rješenja od ostalih lokalnih minimuma. Za $\mathrm{f_r}$ reda veličine 20 postignuta je dobra razlučivost. Postupak traženje minimuma skiciran je na slici 4.5. Prvo je funkcija (4.34) izračunata u svim točkama dovoljno guste kvadratne mreže

$$R_0^i = R_0^\mathrm{min} + i \cdot \Delta R_0\,, \tag{4.35a}$$

$$V_0^j = V_0^\mathrm{min} + j \cdot \Delta V_0 \tag{4.35b}$$

dovoljno širokog područja $\left[R_0^\mathrm{min}, R_0^\mathrm{max}\right] \times \left[V_0^\mathrm{min}, V_0^\mathrm{max}\right]$ prikazanog na prvoj podslici gdje je korišten $\Delta R_0 = 0.05$ Å i $\Delta V_0 = 2$ mK. Procjenom minimalne vrijednosti određena je gruba aproksimacija točke $(R_\mathrm{e}, V_\mathrm{e})$, odnosno njene okoline. Razlučena je od lokalnih minimuma odabirom $\mathrm{f_r} = 20$ za koji obično nisu uzimane prevelike vrijednosti jer takve uz isticanje globalnog minimuma također sužavaju funkciju $f(R_0, V_0)$ u R_0 smjeru, a što za posljedicu može imati mimoilaženje tražene okoline ako početna mreža nije dovoljno gusta. U sljedećem je koraku početno odabrano područje suženo na $R_0^\mathrm{max,min} = R_\mathrm{e} \pm 20\Delta R_0$ i



Slika 4.5: Skicirano je određivanje modela ReVe koji ima ekvivalentne $a_\mathrm{s} = 88.438$ Å i $r_\mathrm{e} = 7.2763$ Å kao HFDB (dodatak B) potencijal za $^4\mathrm{He}_2$. Problem je ekvivalentan pronalaženju minimuma, odnosno nultočke funkcije $f(R_0, V_0)$ (4.34) što je urađeno sužavanjem njegove okoline na slikama lijevo prema desno. Širina okoline (crno) minimuma ($R_\mathrm{e} = 7.5369$ Å, $V_\mathrm{e} = 565.430$ mK) usporediva je s udaljenošću do divergentnog područja (bijelo).

$V_0^{\max,\min} = V_\mathrm{e} \pm 20\Delta V_0$. Ponovno je podijeljeno kvadratno mrežom, ali 10 puta guščom, $\Delta R_0 \to \Delta R_0/10$ i $\Delta V_0 \to \Delta V_0/10$. Tako je na isti način preciznije procijenjen globalni minimum. Postupak je dalje ponavljan na isti način sve dok se nije postigla željena preciznost obzirom na ulazne podatke. Na podslikama su prikazani rezultati u nizu za prvi, treći i četvrti korak. Najteže je naći početnu okolinu ako nemamo osjećaj koliki bi trebali biti R_e i V_e. Međutim, vrlo je zgodno što globalni minimum koji tražimo mora biti ujedno i nultočka pa se na kraju postupka odmah vidi jesmo li zapeli u nekoj okolini lokalnog minimuma. Na ovaj smo način, za sve korištene realistične modele potencijala $V(r)$, pronašli $(R_\mathrm{e}, V_\mathrm{e})$ koji su navedeni u tablicama 4.1 i 4.2.

Tablica 4.1: Za dimere od helija i/ili tricija opisane realističnim potencijalima (dodatak B) dani su energija osnovnog stanja $E = -B$ te parametri potencijala ReVe, $V(r \leq R_\mathrm{e}) = -V_\mathrm{e}$, koji ima ekvivalentnu duljina raspršenja a_s i efektivni doseg r_e. Za najnoviji teorijski potencijal SAPTSM dane su vrijednosti i za potencijal dobiven dodavanjem i oduzimanjem jedne standardne devijacije SAPTSM potencijala (oznake + i - u eksponentima).

Sustav	Potencijal	$\frac{\hbar^2}{2\mu}/[\mathrm{mK\ \AA^2}]$	$a_\mathrm{s}/$ Å	$r_\mathrm{e}/$ Å	$R_\mathrm{e}/$ Å	$V_\mathrm{e}/$ mK	$B/$ mK
^{4}He $-$ ^{4}He	$V^+_\mathrm{HeHe}(r)$ [152]	12119.28157	88.493	7.2782	7.5387	565.144	1.61(2)
^{4}He $-$ ^{4}He	SAPTSM [152]	12119.28157	87.544	7.2738	7.5371	565.829	1.73(2)
^{4}He $-$ ^{4}He	$V^-_\mathrm{HeHe}(r)$ [152]	12119.28157	86.617	7.2694	7.5354	566.528	1.76(2)
^{4}He $-$ ^{4}He	HFDB [151]	12119.28157	88.438	7.2763	7.5369	565.430	1.67(2)
^{4}He $-$ ^{3}He	HFDB [151]	14101.45184	-18.204	9.7511	8.2438	374.076	–
^{3}He $-$ ^{3}He	HFDB [151]	16083.62212	-7.2987	13.517	9.0256	242.353	–
^{6}He $-$ ^{6}He	HFDB [151]	8059.40679	8.3882	4.4008	6.5015	1202.88	338(2)
^{4}He $-$ T$\downarrow$	MFmod [157]	14101.39863	-21.830	11.436	9.6967	271.782	–
^{4}He $-$ T$\downarrow$	DWW [156]	14101.39863	-13.724	12.907	9.9806	219.280	–
T$\downarrow$ $-$ T$\downarrow$	JDW [154]	16083.51568	-44.327	12.201	11.081	268.606	–

Prethodno procijenjene $\langle r^2 \rangle$ i B za realistične modele dimera, skalirali smo prema (4.22) i prikazali na desnom dijelu slike 4.3. Pošto su definicije (4.17) i (4.22) iste za modele RmVm ponovno je ucrtana ista funkcija (4.20) desno kao i lijevo. Modeli klastera RmVm imaju istu masu kao ReVe, ali modificiranu dubinu i širinu u odnosu na ReVe. Skalirana širina kvantnih halo stanja nešto je veća za ovaj model skaliranja. Sve točke (x_E, y_r), dobivene u realističnim modelima dimera atoma, leže na liniji RoVo modela: RmVm i ReVe. Zanimljivo je primijetit da realistični modeli slijede istu RoVo liniju čak i ispod granice $y_r = 2$. Štoviše, ReVe daje do na statističku grešku iste E i $\langle r^2 \rangle$ kao odgovarajući realistični model potencijala, prema tome i iste skalirane veličine x_E i y_r. Za razliku od prethodnog načina sklairanja, ovdje je osim univerzalne veze y_r s x_E u halo području, dobiveno i potpuno isto predviđanje karakteristika dimera poput E i $\langle r^2 \rangle$, neovisno o modelu potencijala s istim a_s i r_e. Čak izvan halo područja, među proučavanim klasterima, nije pronađen kontraprimjer.

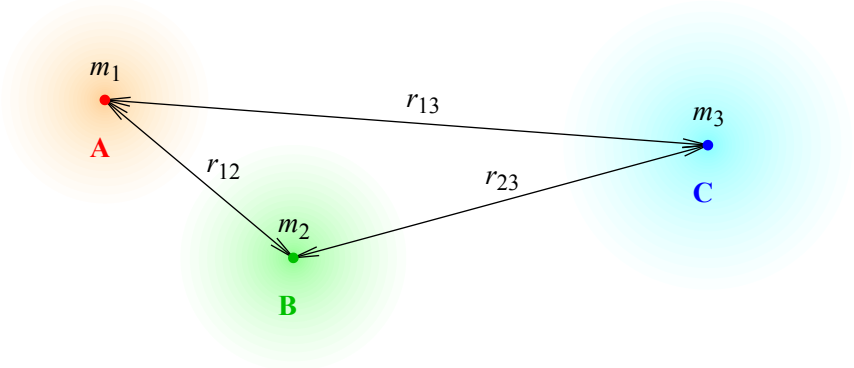
Skalirane veličine (x_E, y_r) nuklearnih sustava [11] uglavnom do na greške slijede univerzalnu liniju (4.20), ali zbog nedovoljno preciznih vrijednosti nije bilo jasno jesu li raspršene točke u blizini halo granice $y_r \approx 2$ posljedica nemogućnosti preciznijeg mjerenja ili napuštanja halo područja. Slabije vezani primjeri su deuteron d = n + p i hipertriton ${}^{3}_{\Lambda}$H = d + hiperon Λ te blizu halo granice jezgre atoma ^{11}Be, ^{15}C, ^{19}C, ^{31}Ne i ^{35}Mg koje možemo promatrati kao dimer jezgre i neutrona, ^{A}X = ${}^{A-1}$X + n. Iznimno je ponašanje jezgre ^{8}B = ^{7}Be + p izvan halo područja. Međutim, zbog raščlambe na p, sustav nije potpuno usporediv s ostalima jer centrifugalna i Coulombova barijera mogu utjecati na smanjenje skalirane širine y_r. [11]

Tablica 4.2: Podaci kao u tablici 4.1, ali za dimere jednog izotopa helija i nekog alkalijskog elementa čije su interakcije opisane s dva modela (dodatak B): KTTY i Cvetko.

Sustav	Potencijal	$\frac{\hbar^2}{2\mu}/[\mathrm{mK\ \AA^2}]$	$a_\mathrm{s}/$ Å	$r_\mathrm{e}/$ Å	$R_\mathrm{e}/$ Å	$V_\mathrm{e}/$ mK	$B/$ mK
^{4}He – ^{6}Li	KTTY [71]	10091.86735	89.422	14.258	15.3250	123.074	1.515
^{4}He – ^{7}Li	KTTY [71]	9516.642241	48.838	13.049	14.9001	140.260	5.622
^{4}He – ^{23}Na	KTTY [71]	7114.646499	23.357	10.771	14.4561	165.601	28.98
^{4}He – ^{39}K	KTTY [71]	6682.126171	33.315	13.362	16.8563	97.556	11.20
^{4}He – ^{41}K	KTTY [71]	6651.761315	32.787	13.288	16.8278	98.384	11.63
^{4}He – ^{85}Rb	KTTY [71]	6345.282368	34.011	13.727	17.3563	87.881	10.272
^{4}He – ^{133}Cs	KTTY [71]	6242.133961	45.313	15.565	18.7254	65.766	4.954
^{3}He – ^{7}Li	KTTY [71]	11498.81251	-71.417	18.021	16.4828	87.937	–
^{3}He – ^{23}Na	KTTY [71]	9096.816771	93.705	14.869	15.9756	102.005	1.242
^{3}He – ^{39}K	KTTY [71]	8664.296442	-186.28	19.894	19.1010	54.094	–
^{3}He – ^{41}K	KTTY [71]	8633.931587	-210.39	19.761	19.0614	54.617	–
^{3}He – ^{85}Rb	KTTY [71]	8327.452640	-142.29	20.922	19.8060	47.061	–
^{3}He – ^{133}Cs	KTTY [71]	8224.304233	-55.809	25.141	21.7252	32.652	–
^{4}He – ^{6}Li	Cvetko [163]	10091.86735	183.21	15.113	15.6562	109.138	0.328
^{4}He – ^{7}Li	Cvetko [163]	9516.642241	66.036	13.782	15.2055	124.756	2.807
^{4}He – ^{23}Na	Cvetko [163]	7114.646499	21.680	10.394	14.2744	180.546	35.82
^{4}He – ^{39}K	Cvetko [163]	6682.126171	21.600	10.989	15.7649	156.500	38.24
^{4}He – ^{41}K	Cvetko [163]	6651.761315	21.423	10.942	15.7512	157.530	39.68
^{4}He – ^{85}Rb	Cvetko [163]	6345.282368	18.377	10.120	16.0041	187.887	62.76
^{4}He – ^{133}Cs	Cvetko [163]	6242.133961	20.655	11.078	16.7952	149.884	45.11
^{3}He – ^{6}Li	Cvetko [163]	12074.03762	-30.298	21.424	17.3947	67.0840	–
^{3}He – ^{7}Li	Cvetko [163]	11498.81251	-47.860	19.269	16.8676	77.5010	–
^{3}He – ^{23}Na	Cvetko [163]	9096.816771	61.934	14.044	15.6541	115.069	3.103
^{3}He – ^{39}K	Cvetko [163]	8664.296442	49.392	14.736	17.1695	100.709	5.253
^{3}He – ^{41}K	Cvetko [163]	8633.931587	48.376	14.666	17.1435	101.420	5.507
^{3}He – ^{85}Rb	Cvetko [163]	8327.452640	32.027	13.193	16.8120	125.344	15.622
^{3}He – ^{133}Cs	Cvetko [163]	8224.304233	40.367	14.732	18.0217	97.3760	8.702

4.2 Trimeri

Istraživanje jasno vidljivog univerzalnog ponašanja dimera, neovisnog o obliku potencijala interakcije, proširili smo na trimere, sustave od tri čestice prikazane na slici 4.6. Kako su nam od interesa prvenstveno oni koji se nalaze u halo stanju, gdje je očekivano univerzalno ponašanje, odabrane su one kombinacije atoma T↓, D↓, ^{3,4}He i alkalijskih elemenata za koje se formiraju slabo vezani klasteri. Dio tih klastera već je istraživan prije, ali za svaki je nedostajala barem jedna od veličina potrebnih za ispitivanje univerzalnosti ili je bila dana s prevelikom neodređenošću. Stoga je za sve atomske klastere bilo potrebno provesti istraživanje od početka jer su za ispitivanje univerzalnosti kvantnih halo stanja u trimerima potrebne vrlo precizne procjene energije i širine klastera. Iako je ovo veoma zahtjevno za slabo vezane trimere, izvedivo je kombinacijom VMC i DMC metoda opisanih u glavi 2 ovog rada, odnosno korištenjeem miješanih estimatora za procjenu energije i čistih estimatorima za procjenu širine.



Slika 4.6: Trimer ABC aproksimiran točkastim masama $m_{1,2,3}$ možemo promatrati kao skup koreliranih dvočestičnih podsustava materijalnih točaka m_i i m_j udaljenih r_{ij}.

Atome, koji tvore trimere u slobodnom 3D prostoru, možemo, slično onima istraženima u glavi 3 ovog rada, aproksimirati materijalnim točkama kao što je skicirano na slici 4.6. Njihovo ponašanje opisano je Hamiltonijanom (3.1) pa lokalnu potencijalnu energiju računamo sumiranjem dvočestičnih interakcija po svim parovima. Realistični modeli dvočestičnih interakcija detaljno su opisani u dodatku B. Kako bismo ispitali neovisnost rezultata o modelu interakcije, dodatno smo koristili najjednostavnije modele, odnosno razne RoVo modele (ReVe i RmVm) za opis interakcije pojedinog para atoma.

Lokalna kinetička energija opisana je ponovno relacijom (3.15) za $N_\mathrm{a} = 3$

$$E_\mathrm{L}^\mathrm{k}(\vec{R}) = -D_1\left[f_{12}^{\mathrm{ddr}} + f_{13}^{\mathrm{ddr}} + \left(f_{12}^{\mathrm{dr}}\vec{r}_{12} + f_{13}^{\mathrm{dr}}\vec{r}_{13}\right)^2\right] - D_2\left[f_{21}^{\mathrm{ddr}} + f_{23}^{\mathrm{ddr}} + \left(f_{21}^{\mathrm{dr}}\vec{r}_{21} + f_{23}^{\mathrm{dr}}\vec{r}_{23}\right)^2\right] - D_3\left[f_{31}^{\mathrm{ddr}} + f_{32}^{\mathrm{ddr}} + \left(f_{31}^{\mathrm{dr}}\vec{r}_{31} + f_{32}^{\mathrm{dr}}\vec{r}_{32}\right)^2\right] . \tag{4.36}$$

odnsono sumiranjem doprinosa pojedinih atoma (2.65) definiranih preko kvantne sile (3.12) i njene divergencije (3.14), a koji se računaju iz faktora $f_{ij}(r_{ij})$ probne valne funkcije $\psi(\vec{R})$. Stoga je prvo, prije iznošenja rezultata, objašnjena konstrukcija probnih valnih funkcija $\psi(\vec{R})$.

4.2.1 Probne valne funkcije

Pošto su zanemarene sve osim dvočestičnih interakcija, varijacijsku probnu valnu funkciju konstruiramo, analogno kao u poglavlju 3.2, kao produkt

$$\psi(\vec{R}) = \prod_{i<j=1}^{3} f_{ij}(r_{ij}) = f_{12}(r_{12}) f_{13}(r_{13}) f_{23}(r_{23}) \tag{4.37}$$

Jastrowljevih dvočestičnih korelacijskih funkcija $f_{ij}(r_{ij})$ po svim parovima. U modelima s realističnim potencijalima interakcije, odabrali smo oblik (3.5)

$$f_{ij}(r) = \exp\left[-\left(\alpha_{ij} r^{-1}\right)^{\gamma_{ij}} - s_{ij} r\right] r^{-1} \tag{4.38}$$

s varijacijskim parametrima α_{ij}, γ_{ij} i s_{ij}. Naime, pri proučavanju klastera $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}\downarrow)_M$ u prethodnoj glavi, taj se oblik pokazao boljim za opis onih koji su imali najmanje brojeve atoma N_a, odnosno za opis trimera i tetramera.

Međutim taj oblik nije dobar za RoVo modele interakcije u kojima ne postoji odbojni dio. Stoga smo u tom slučaju dvočestične korelacije opisali korelacijskom funkcijom

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} \frac{\sin(k_{ij} r)}{r} & ; \quad r \leq R_{ij} \\ \frac{\sin(k_{ij} R_{ij})}{r} \exp\left[\frac{k_{ij}(r - R_{ij})}{\tan(k_{ij} R_{ij})}\right] & ; \quad r > R_{ij} \end{cases} \tag{4.39}$$

koja oblikom nalikuje na radijalnu valnu funkciju (4.8) za česticu u RoVo potencijalu, skiciranu na slici 4.2. Oblik (4.39) razlikuje se od (4.8) po tome što smo konstante k' i R_0 zamijenili vrijacijskim parametrima k_{ij} i R_{ij} koji redom omogućavaju promjenu njenog nagiba i položaja točke infleksije. Dakle, lokalna kinetička energija u RoVo modelima opisana je prema (4.36) izrazima

$$f_{ij}^{\mathrm{dr}}(r) \overset{(3.11)}{=} \begin{cases} \left[k_{ij} r \tan^{-1}(k_{ij} r) - 1\right] r^{-2} & ; \quad r \leq R_{ij} \\ \left[k_{ij} r \tan^{-1}(k_{ij} R_{ij}) - 1\right] r^{-2} & ; \quad r > R_{ij} \end{cases}, \tag{4.40a}$$

$$f_{ij}^{\mathrm{ddr}}(r) \overset{(3.14)}{=} \begin{cases} \left\{k_{ij} r \left[2 \tan^{-1}(k_{ij} r) - k_{ij} r \sin^{-2}(k_{ij} r)\right] - 1\right\} r^{-2} & ; \quad r \leq R_{ij} \\ \left[2 k_{ij} r \tan^{-1}(k_{ij} R_{ij}) - 1\right] r^{-2} & ; \quad r > R_{ij} \end{cases}. \tag{4.40b}$$

Varijacijski parametri obiju korelacijskih funkcija, (4.38) i (4.39), optimizirani su za svaki trimer i za svaki model interakcije koristeći VMC metodu. U realističnim modelima potencijala, za kratkodosežne korelacije izotopa He, dobiveni su optimalni parametri $\alpha \in [2.70, 2.97]$ Å i $\gamma \in [3.1, 4.6]$ dok raspon parametara s_{ij} za dugodosežne korelacije ovisi o vrsti izotopa. Za korelacije ^{4,3}He-^{3}He dobiven je $s \in [10^{-4}, 10^{-3}]$ Å^{-1}. Za korelacije ^{4}He-^{4}He u jače vezanim klasterima optimalan je s reda veličine $s \sim 10^{-2}$ Å^{-1}, dok je u onima slabije veznima istog reda veličine kao za $\{^4\mathrm{He},\mathrm{T}\downarrow\}$-T$\downarrow$ korelacije, $s \sim 10^{-3}$ Å^{-1}. Optimalni parametar α za ko-

relacije ^{4}He-T$\downarrow$ i T$\downarrow$-T$\downarrow$ veći je od njegove prethodno navedene gornje granice redom za 0.65 Å i 0.93 Å. Za korelacije izotopa He i alkalijskog elementa dobiveni su optimalni parametri $\alpha \in [5.80, 7.20]$ Å, $\gamma \in [3.8, 4.5]$ te $s \in [0.001, 0.040]$ Å^{-1}. Za A-B korelacije u RoVo modelima dobiveni su optimalni parametri $R_{\mathrm{AB}} \in [R_{\mathrm{e}}(\mathrm{AB}), 1.15R_{\mathrm{e}}(\mathrm{AB})]$ i $k_{\mathrm{AB}} \in [0.85, 1.15]\, k'(\mathrm{AB})$ s to manjim R_{AB} i s to većim k_{AB} što je vezanje jače.

Za RoVo modele, u nekim je slučajevima na VMC nivou energija spuštena čak do 99% kasnije dobivene DMC energije. Za realistične sustave varijacijom je postignuto nešto nešto lošije spuštanje na VMC nivou, u najboljem slučaju do 70%. Zbog toga su napravljene dodatne provjere s drugim vrijednostima varijacijskih parametara koje su dobivene fitanjem kratkodosežnih korelacija na rješenja diferencijalne jednadžbe (4.24a) za odgovarajući par. Tako je potvrđena neovisnost DMC rezultata o izboru probne valne funkcije jer različiti parametri daju različit oblik funkcije. Neovisnost DMC rezultata o srednjem broju šetača N_{w} postignuta je za minimalno $N_{\mathrm{w}} \in [10^3, 10^4]$ gdje veće vrijednosti odgovaraju slabije vezanim klasterima.

4.2.2 Model skaliranja

Drugi način skaliranja, odnosno definicija (4.22) proširena je na trimere [9]. U ovom je modelu širina sustava mjerena korijenom srednjeg kvadrata hiperradijusa $\sqrt{\langle\rho^2\rangle}$ za ρ definiran sa

$$m\rho^2 = \frac{1}{M}\sum_{i<k} m_i m_k (\vec{r}_i - \vec{r}_k)^2 \tag{4.41}$$

gdje je m proizvoljna jedinica mase, m_i masa čestice i, a M ukupna masa sustava. Parametar skaliranja ρ_0 definiran je [9] poopćavanjem hiperradijusa (4.41)

$$m\rho_0^2 = \frac{1}{M}\sum_{i<k} m_i m_k R_{ik}^2 \tag{4.42}$$

gdje R_{ik} karakteristična duljina dimera i-k koju prema (4.22) definiramo kao širinu potencijala ReVe za odgovarajući dimer, a iste su dane u tablicama 4.1 i 4.2. Definicija (4.42) omogućila je usporedbu s halo dimerima te analogan način definiranja kvantnog halo stanja

$$Y_\rho \equiv \frac{\langle\rho^2\rangle}{\rho_0^2} \gtrsim 2 \tag{4.43}$$

čija je približna granica $Y_\rho \approx 2$ prikazana horizontalnom linijom na slici 4.7. Analogno (4.2), ali slično definiciji skalirane širine Y_E, definiramo skaliranu energiju

$$X_E \equiv \frac{mB\rho_0^2}{\hbar^2} \tag{4.44}$$

za trimer čija je apsolutna vrijednost energije osnovnog stanja $B = |E|$. Veličine $\langle r_{ij}^2\rangle$ potrebne za skaliranje širine (4.41) određene su korištenjem čistih DMC estimatora.

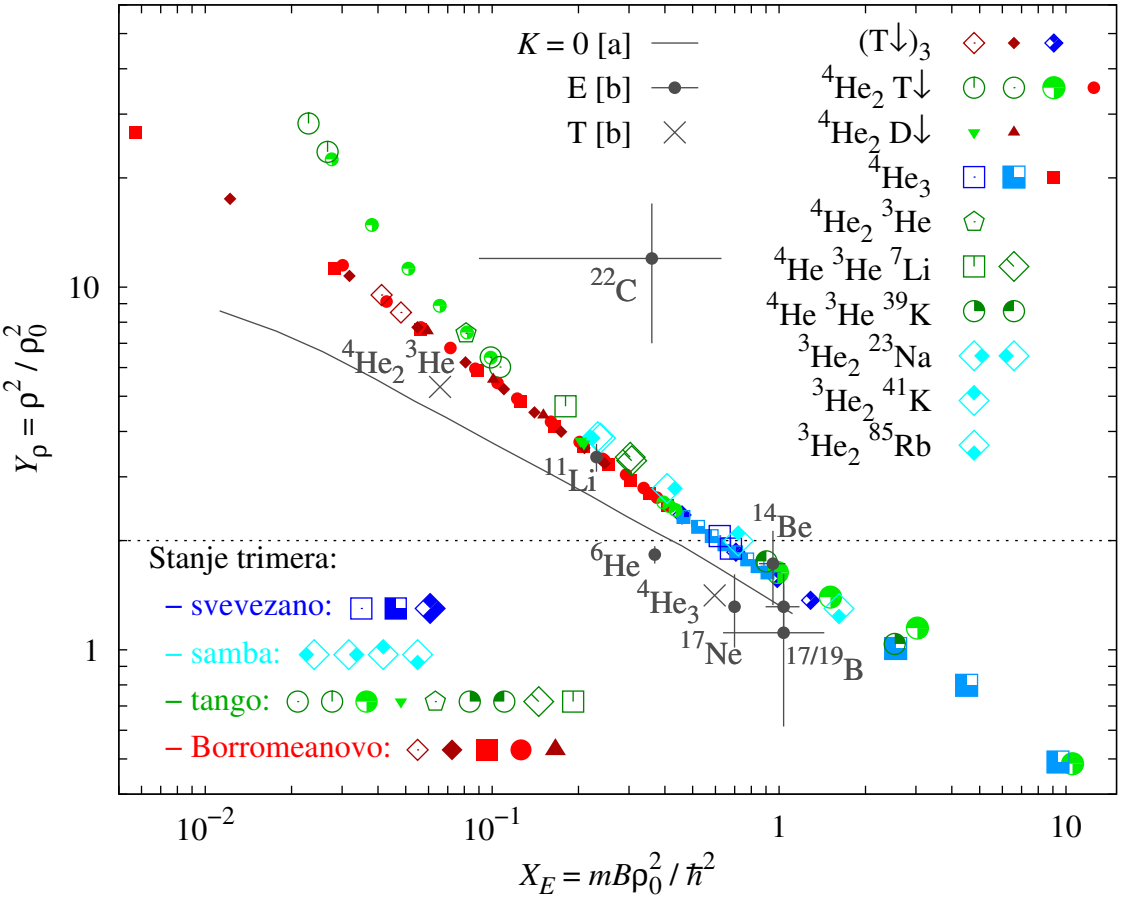
Neovisnost rezultata čistih estimatora o veličini bloka, odnosno broju koraka N_{k} unutar bloka postignuta je za 10^3 – $5{\cdot}10^5$ koraka po bloku. Veće vrijednosti odgovaraju slabije vezanim (širim) klasterima i probnim valnim funkcijama lošije kvalitete koja se vidi iz usporedbe VMC i DMC energija. Također su napravljene procjene $\langle r^2 \rangle$ za beskonačno duge blokove $(1/N_{\mathrm{k}} \to 0)$; fitana je funkcija (2.91) na rezultate dobivene za različite N_{k} što je dalo r_∞^2. Primjer procjene duljine bloka N_{k} potrebnog za dobivanje srednjeg kvadrata udaljenosti $\langle r_{\mathrm{HeT}}^2 \rangle$ atoma ^{4}He – T$\downarrow$ u klasteru ^{4}He$_2$T$\downarrow$ u slobodnom 3D prostoru prikazan je na slici 2.8. Procijenjena je neovisnost rezultata nakon duljine $N_{\mathrm{k}} = 2 \cdot 10^5$ kada se dobivaju rezultati do na devijaciju isti onima koji su fitanjem procijenjeni za $N_{\mathrm{k}} = \infty$.

4.2.3 Univerzalno ponašanje

Reprezentativan uzorak rezultata dobivenih za razne tipove trimera dan je u tablicama 4.3 i 4.4, dok su svi rezultati prikazani u skaliranom obliku (X_E, Y_ρ) na slici 4.7. Prazni ili $3/4$ prazni simboli označavaju realistične sustave, a puni ili $3/4$ puni RmVm modele interakcije. Ako u prikazu realističnog molekularnog sustava postoje 2 ista simbola, lijevi je procijenjen korištenjem realističnih dvočestičnih potencijala interakcije, a desni odgovarajućih ReVe potencijala. Ta dva simbola leže vrlo blizu na istoj liniji te su negdje do na grešku isti. Zapravo, univerzalnost u ovom kontekstu znači da halo klasteri mogu biti opisani s bilo kojim oblikom potencijala kojima su zajednički duljina raspršenja i efektivni doseg.

Rezultati energija vezanja trimera, koji sadrže samo izotope He i/ili H, dobro se slažu sa zadnjim objavljenim rezultatima drugih autora [20, 37, 38, 170, 174]. Međutim, izgleda da prethodna procjena [9], također prikazana na slici 4.7, podcjenjuje širine klastera ^{4}He$_3$ i ^{4}He$_2{}^3$He jer ih smješta ispod univerzalne linije. Za HeHeA trimere, koliko smo uspjeli istražiti, ne postoje rezultati drugih autora s He-A potencijalom Cvetko; autori, koji su koristili KTTY potencijal [71] ili njegovu stariju varijantu [175], opisivali su He-He interakciju najčešće slabijim modelima od HFDB potencijala, korištenog u ovom radu. Prema tome, mi predviđamo nešto jače vezanje za klastere ^{4}He^{3}He^{7}Li i ^{3}He$_2{}^{23}$Na nego Yuan i Lin [72], redom $-16.3(3)$ mK < -2.2 mK i $-9.1(4)$ mK < -5.7 mK. Za ^{4}He^{3}He^{39}K dobili smo DMC energiju $E = -22.9(2)$ mK između predviđene donje i gornje granice, dane u literaturi [48] s ogromnom neodređenošću, -42.2 mK $< E < -11.0$ mK. Za ^{3}He$_2{}^{85}$Rb pronašli smo vezano stanje koristeći potencijal Cvetko, a s KTTY nismo dobili vezan sustav što je u suprotnosti s prethodno predviđenom [70] energijom. Međutim, potonja je ipak dobivena s nešto jačom He-He interakcijom od HFDB.

Prema klasifikaciji danoj u tablici 1.1, postoje različiti tipovi stanja trimera obzirom na broj parova, koji samostalni tvore vezani dimer. Ako ih je ukupno 0, 1, 2 ili 3 zovemo ih redom Borromeanovo [9] stanje, tango [13], samba [14] ili svevezano stanje. Različiti tipovi trimera razlučeni su vrstom i bojom simbola na slici 4.7. Među proučenim klasterima atoma, jedino je trimer (T$\downarrow$)$_3$ (prazni dijamant) primjer realističnog molekularnog **Borromeanovog**



Slika 4.7: Skalirana širina Y_ρ (4.43) prikazana je u ovisnosti o skaliranoj energiji X_E (4.44) za osnovno stanje trimera. Prazni ili $3/4$ prazni simboli označavaju realistične sustave; ako postoje dva ista simbola, desni je rezultat aproksimacije ReVe modelom, a lijevi ili jedini rezultat dobiven realističnim potencijalom $V(r)$. Puni ili $3/4$ puni simboli označavaju rezultate RmVm modela, a različitim bojama su razlučeni različiti tipovi trimera (tablica 1.1). Veličina simbola veća je od greške. ReVe i RmVm modeli objašnjeni su u prvom odlomku potpoglavlja 4.1.3. Modeli $V(r)$ dani su u dodatku B. Za ^{4}He$_2$T↓, lijevi (desni) prazni simbol odgovara He-T interakciji DWW (MFmod). Za HeHeA trimere (A = alkalijski metal), lijevi (desni) simbol odgovara He-A interakciji Cvetko (KTTY). Horizontalna linija predstavlja halo granicu $Y_\rho \approx 2$. Radi usporedbe, dodali smo: iz literature [a]=[9] liniju za hipermoment $K = 0$; iz [b]=[11] rezultate grubih teorijskih (T) procjena bez procijenjene greške za atomske klastere te rezultate eksperimentalnih (E) mjerenja s pripadnim greškama za atomske jezgre.

stanja. Energija je dobivena u skladu s prethodnim predviđanjima [37, 38, 39, 174]. Druge Borromeanove klastere kreirali smo primjenjujući RmVm modele na mase ^{4}He$_3$, ^{4}He$_2$D↓, ^{4}He$_2$T↓ tako što smo slabili He-He interakcije i jačali He-H interakcije. Skalirane točke (X_E, Y_ρ) svih tako formiranih Borromeanovih stanja posložile su se po istoj liniji u halo području jer je za sve dobiveno $Y_\rho > 2$, neovisno o masi i modelu interakcije. Jačanjem interakcija parova atoma, Borromeanova linija glatko prelazi u liniju koja opisuje odnose skalirane širine i energije **svevezanih** klastera. Među proučenim klasterima jedini je realistični primjer takvog sustava trimer ^{4}He$_3$ (prazni kvadrat), koji se nalazi točno na granici kvantnog halo stanja. Ostale točke za svevezane klastera dobivene su modeliranjem interakcija masa ^{4}He$_3$ i (T↓)$_3$ s takvim RmVm

potencijalima u kojima su ^{4}He$_2$ i (T$\downarrow$)$_2$ vezani. Među proučenim klasterima našlo se više primjera realističnih **tango** klastera: ^{4}He$_2{}^3$He, ^{4}He$_2$T$\downarrow$, ^{4}He^{3}He^{7}Li, ^{4}He^{3}He^{39}K i ^{4}He^{3}He^{41}K. Njihove su se skalirane točke (X_E, Y_ρ) također posložile približno duž iste linije. Međutim, nisu sva tango stanja ujedno i halo stanja. Među realističnim primjerima, uvjet $Y_\rho \gtrsim 2$ zadovoljavaju ^{4}He$_2{}^3$He, ^{4}He$_2$T$\downarrow$ i ^{4}He^{3}He^{7}Li. Ostala tango stanja formirana su ponovno korištenjem RmVm modela. Slabljenjem vezanja, tango linija odvaja se od Borromeanove linije što je u skladu s ponašanjem koje su previdjeli Frederico *et al.* [66] koristeći renormalizirane dvočestične interakcije nultog dosega. Predvidjeli su [66] da se za danu energiju povećava širina sustava kako idemo od Borromeanovog stanja, kroz tango, zatim samba prema svevezanom stanju. Među proučenim klasterima nismo pronašli realnih primjera tako slabo vezanih klastera koji bi potvrdili odvajanje samba ili svevezane linije od združene Borromeanove i tango linije. Međutim, teorijski nije isključena pojava takvog odvajanja za značajno različite masene kombinacije. **Samba** klastere ^{3}He$_2{}^{23}$Na i ^{3}He$_2{}^{41}$K može se smatrati kvantnim halo trimerima.

Radi usporedbe, na istoj su slici 4.7 prikazani rezultati eksperimentalnih mjerenja iz nuklearne fizike, a koji su dani u skaliranom obliku u literaturi [11]. Od prikazanih nuklearnih sustava, najveću neodređenost ima jezgra ^{22}C koja je promatrana kao tročestični halo $^{20}\mathrm{C} + \mathrm{n} + \mathrm{n}$. Razmatra se kao primjer samba stanja jer je $^{20}\mathrm{C} + \mathrm{n}$ vezan. Zbog velike neodređenosti skaliranih veličina za ^{22}C, teško je procijeniti gdje bi mogla proći samba linija u slučaju odvajanja od univerzalne tango linije. Suprotno tome, dobili smo izvrsno slaganje s jezgrom $^{11}\mathrm{Li} = {}^{9}\mathrm{Li} + \mathrm{n} + \mathrm{n}$ koja je primjer Borromeanovog stanja. Ostale jezgre upadaju ispod halo granice $Y_\rho \approx 2$. Međutim, nuklearni sustavi, koji su slični promatranima u ovom radu, $^{14}\mathrm{Be} = {}^{12}\mathrm{Be} + \mathrm{n} + \mathrm{n}$ i $^{17}\mathrm{B} = {}^{15}\mathrm{B} + \mathrm{n} + \mathrm{n}$, poklopili su se do na grešku s linijom molekularnih stanja, odnosno atomskih klastera. Dakle, slijede istu liniju i malo ispod granice halo područja $Y_\rho \gtrsim 2$.

Jezgre koje nisu potpuno slične proučenim atomskim klasterima pokazuju različito ponašanje. Jezgra $^{19}\mathrm{Be} = {}^{17}\mathrm{Be} + \mathrm{n} + \mathrm{n}$ procijenjena je užom od ^{17}Be, ali upitno zbog ogromnih greški procjene. U literaturi [11] je prikazana kao tročestični sustav uz napomenu kako takav rastav možda nije najprikladniji izbor jer se od ostatka jezgre izdvajaju četiri neutrona. Jezgre $^{6}\mathrm{He} = {}^{4}\mathrm{He} + \mathrm{n} + \mathrm{n}$ (2 neutrona u p-orbitali) i $^{17}\mathrm{Ne} = {}^{15}\mathrm{O} + \mathrm{p} + \mathrm{p}$ imaju reducirane širine u odnosu na univerzalnu liniju. Takvo je ponašanje zapravo očekivano. Naime, ovdje je dano univerzalno ponašanje u slučaju dominantne s-valne interakcije pojedinog para i bez čistih Coulombovih sila između točkastih naboja.

Na slici 4.7 jasno je primjetna pojava molekularnih halo stanja iznad linije $K = 0$ [68, 11] za hipermoment K. Međutim, ovo je u skladu s analizom [68] uvjeta $K = 0$ za koji je procijenjeno da može smanjiti širinu klastera za $2 - 3$ puta te je naglašena važnost egzaktnog rješavanja Schrödingerove jednadžbe.

Zanimljivo je primijetiti kako izbor parametra skaliranja ρ_0 nije jedinstven. Jensen *et al.* [68] predložili su također drugu definiciju, temeljenu na analizi RoVo modela. U toj predloženoj definiciji masa m iz definicije (4.42) zamijenjena je s njenim korijenom $\sqrt{m}$. Stoga

smo testirali i taj oblik skaliranja. Međutim, dobili smo manje univerzalno ponašanje. Klasteri različitih masa nisu slijedili istu liniju, već su upadali na različite malo translatirane linije.

Tablica 4.3: Za odabrani trimer X_2Y, modeliran potencijalima interakcije $V_{ij}(r_{ij})$ koji su dani u dodatku B, navedeni su čistim DMC estimatorima procijenjeni $\langle r_{ij}^2 \rangle = \langle (\vec{r}_j - \vec{r}_i)^2 \rangle$, DMC energija osnovnog stanja $E = -B$, skalirana širina Y_ρ i skalirana energija X_E.

X	Y	$V_{\mathrm{XX}}(r_{\mathrm{XX}})$	$V_{\mathrm{XY}}(r_{\mathrm{XY}})$	$\langle r_{\mathrm{XX}}^2 \rangle / \text{ Å}^2$	$\langle r_{\mathrm{XY}}^2 \rangle / \text{ Å}^2$	B/mK	X_E	Y_ρ
^{4}He	^{4}He	HFDB [151]	HFDB [151]	117(2)	117(2)	132.5(7)	0.621(3)	2.06(4)
^{4}He	^{3}He	HFDB [151]	HFDB [151]	333(11)	545(13)	16.9(2)	0.081(1)	7.25(14)
^{4}He	T↓	HFDB [151]	MFmod [157]	360(12)	604(15)	16.6(3)	0.099(2)	6.40(13)
T↓	T↓	JDW [154]	JDW [154]	1167(19)	1167(19)	5.4(3)	0.041(2)	9.51(15)

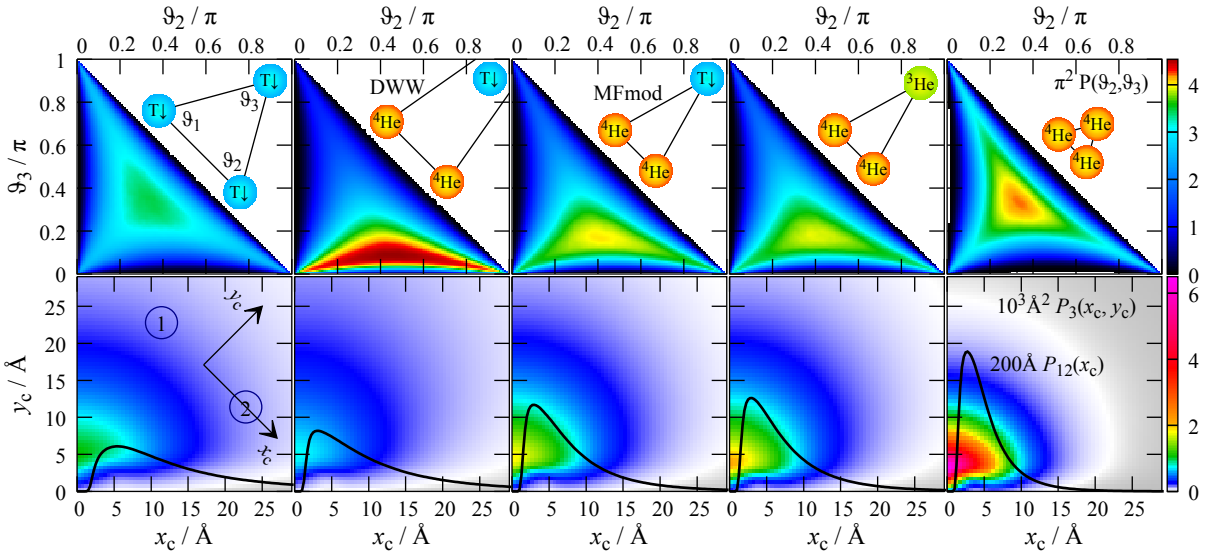
Tablica 4.4: Dan je reprezentativan uzorak linija univerzalnosti, prikazanih na slici 4.7. Podaci su isti kao u tablici 4.3, ali dobiveni u RmVm modelima interakcije para i-j (pravokutnoj potencijalnoj jami dubine V_{ij} i širine R_{ij} nevezane s realističnim interakcijama para i-j). Formirani su različiti tipovi stanja označeni velikim početnim slovima: Borromeanovo; Tango; Svevezano.

X	Y	$\frac{R_{\mathrm{XX}}}{\text{Å}}$	$\frac{R_{\mathrm{XY}}}{\text{Å}}$	$\frac{V_{\mathrm{XX}}}{\mathrm{mK}}$	$\frac{V_{\mathrm{XY}}}{\mathrm{mK}}$	$\frac{\langle r_{\mathrm{XX}}^2 \rangle}{\text{Å}^2}$	$\frac{\langle r_{\mathrm{XY}}^2 \rangle}{\text{Å}^2}$	$\frac{B}{\mathrm{mK}}$	X_E	Y_ρ	tip
^{4}He	^{4}He	7.537	7.537	420	420	1510(50)	1510(50)	1.22(6)	0.0057(3)	26.6(9)	B
^{4}He	^{4}He	7.537	7.537	440	440	435(4)	435(4)	12.01(5)	0.0563(2)	7.66(7)	B
^{4}He	^{4}He	7.537	7.537	510	510	153(1)	153(1)	75.63(6)	0.3545(3)	2.69(2)	B
^{4}He	^{4}He	7.537	7.537	580	580	100.9(4)	100.9(4)	165.22(6)	0.7744(3)	1.78(1)	S
^{4}He	D↓	7.537	10.000	540	380	228(3)	353(4)	40.24(8)	0.209(4)	3.70(3)	T
^{4}He	T↓	7.537	9.980	565	220	890(20)	2560(90)	4.45(5)	0.0276(3)	22.9(7)	T
^{4}He	T↓	7.537	9.860	565	240	550(9)	1150(20)	8.38(6)	0.0511(4)	11.2(2)	T
^{4}He	T↓	7.537	9.980	550	340	177(1)	216(1)	70.29(7)	0.4358(4)	2.43(1)	T
^{4}He	T↓	7.537	9.980	475	285	500(8)	601(8)	11.54(6)	0.0716(4)	6.79(4)	B
T↓	T↓	11.078	11.078	260	260	2150(80)	2150(80)	1.60(8)	0.0122(6)	17.5(7)	B
T↓	T↓	11.078	11.078	265	265	1320(50)	1320(50)	4.17(6)	0.0318(5)	10.8(4)	B
T↓	T↓	11.078	11.078	280	280	642(9)	642(9)	14.4(1)	0.110(1)	5.23(7)	B
T↓	T↓	11.078	11.078	300	300	401(8)	401(8)	32.3(1)	0.247(1)	3.27(7)	B
T↓	T↓	11.078	11.078	325	325	289(5)	289(5)	60.1(2)	0.459(2)	2.35(4)	S
T↓	T↓	11.078	11.078	400	400	168(2)	168(2)	168.7(3)	1.287(2)	1.37(2)	S

4.2.4 Strukturne karakteristike

Čistim DMC estimatorima proučili smo i druge strukturne karakteristike klastera, uključujući njegov oblik i širinu. Na slici 4.8, u gornjem su retku prikazane kutne razdiobe $P(\vartheta_2, \vartheta_3)$, a u

donjem prostorne razdiobe: $P_{12}(x_c) \equiv P(r_{12}/2)$ udaljenosti čestica prvog para i $P_3(x_c, y_c) \equiv P(\vec{r}_3)$ položaja trećeg atoma u sustavu u ravnini trimera skiciranom na prvoj slici tog retka. Na vrhu stupca, skiciran je odgovarajući trimer. Prikazan je u obliku trokuta čiji kutovi odgovaraju najvjerojatnijoj kutnoj konfiguraciji sa skaliranom osnovicom duljine $\langle r_{12}\rangle/60\pi^{-1}$ Å.



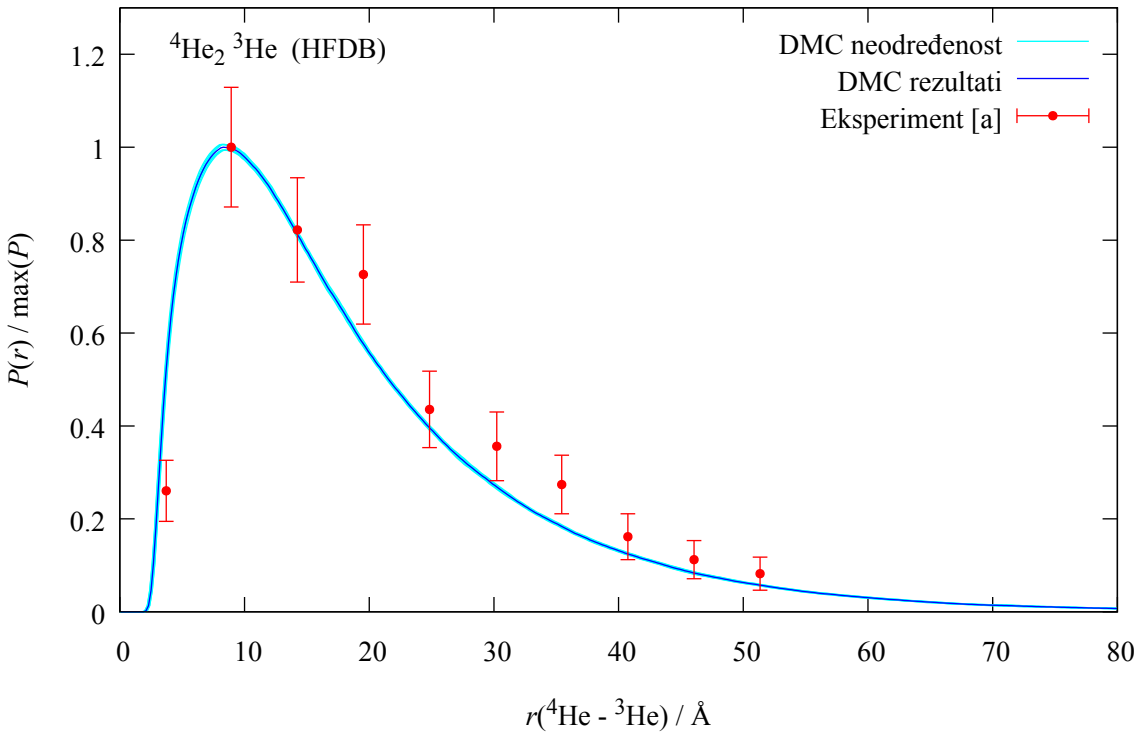
Slika 4.8: Rezultati u stupcima dobiveni su za trokutima prikazane trimere modelirane potencijalima JDW [154], HFDB [151], DWW [156] i MFmod [157]. Kutovi trokuta odgovaraju najvjerojatnijoj konfiguraciji dok je duljina osnovice skalirana na $\langle r_{12}\rangle/60\pi^{-1}$ Å. U gornjem su redu prikazane kutne gustoće vjerojatnosti $P(\vartheta_2, \vartheta_3)$ za kutove definirane na prvoj slici. U donjem su redu prostorne razdiobe polovičnih udaljenosti sastavnih atoma 1 i 2, $P_{12}(x_c) \equiv P(r_{12}/2)$ te razdiobe položaja 3. atoma u ravnini trimera $P_3(x_c, y_c)$ u sustavu prikazanom na prvoj slici. Koordinata y_c okomitom je na koordinatu x_c usmjerenu iz centra $(\vec{r}_2 + \vec{r}_1)/2$ u smjeru $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$.

Klaster u Borromeanovom stanju $(\mathrm{T}\downarrow)_3$ prikazan je skroz lijevo, a svevezani klaster $^4\mathrm{He}_3$ skroz desno. Dakle, u rubnim stupcima slike 4.8, prikazani su klasteri od istovrsnih atoma. Kao što je očekivano, imaju sličnu simetriju, slične kutne razdiobe. Ipak postoj i razlike. Slabije vezani, $(\mathrm{T}\downarrow)_3$, veći je i više raširen kroz raznovrsne oblike, odnosno ima veći broj slično preferiranih konfiguracija. Kutne razdiobe za tri tango stanja prikazane su na srednjim slikama. Razlikuju se od razdioba za Borromeanovo i svevezano stanje. Slične su razdiobe kutova u $^4\mathrm{He}_2{}^3\mathrm{He}$ i $^4\mathrm{He}_2\mathrm{T}\downarrow$ u kojem su He-T interakcije opisane s MFmod potencijalom. Spomenuti klasteri također su vrlo blizu na univerzalnoj liniji. Štoviše, dobiveni su slični udjeli različitih konfiguracija poput linearnih sustava te jednakostraničnih, jednakokračnih i raznostraničnih trokuta. DWW model He-T interakcije predviđa puno slabije vezanje klastera $^4\mathrm{He}_2\mathrm{T}\downarrow$ u odnosu na MFmod (glava 3). Sukladno tome $^4\mathrm{He}_2\mathrm{T}\downarrow$ prostorno je širi za DWW model pa se u tom slučaju T↓ nalazi u prosjeku dalje od $^4\mathrm{He}_2$ nego što procjenjuje MFmod potencijal. Opisani efekt vidljiv je iz obiju razdioba, $P(\theta_2, \theta_3)$ i $P(x_c, y_c)$.

Posebno su zanimljive razdiobe $P(r_{ij})$ i $P(\vartheta_i)$ jer su u zadnje vrijeme zaokupile pažnju eksperimentalaca koji su ih određivali Coulombovim eksplozijama klastera prethodno razdvojenih transmisijskom difrakcijskom rešetkom [30]. Zadnji eksperimentalni podaci objavljeni

su [30] prije nekoliko mjeseci. Ako uzmemo u obzir neodređenost podataka, možemo reći da se dobro slažu ovdje dobivene kutne razdiobe i razdiobe međučestičnih udaljenosti s rezultatima eksperimentalnih mjerenja, pogotovo u djelu gdje su eksperimentalni podaci „nestepeničasti", odnosno gdje nemaju veće skokove od njihovih greški.

Primjer usporedbe prikazan je na slici 4.9. Za klaster $^4He_2{}^3He$ razdiobe $P(^4\mathrm{He} - {}^3\mathrm{He})$ određene DMC metodom za HFDB potencijal interakcije uspoređene su sa spomenutim eksperimentalnim mjerenjima [30]. Greške eksperimentalnih mjerenja, daleko su veće od statističkih grešaka DMC metode. Za eksperimentalne podatke greške su dane za $P(r)$ dok nije spomenuta neodređenost mjerenja položaja. Međutim iz r-razmaka podataka može se dobiti uvid o širini područja unutar kojeg su skupljani. U DMC simulaciji brojani su atomi ^{3}He koji su se tijekom simulacije našli unutar područja između dviju koncentričnih sfera radijusa $r \pm \Delta r$ sa središtem u položaju atoma ^{4}He. Brojanje je obavljeno korištenjem čistih estimatorima (poglavlje 2.4.2). Odabran je $\Delta r = 0.1$ Å, a normiranjem uzorka i dijeljenjem sa Δr dobiven je $P(r)$. Greška DMC rezultata, $\sigma_P(r)$, procijenjena je blokiranjem dobivenih podataka (poglavlje 2.4.3), dakle, pod pretpostavkom da je HFDB potencijal točan. Neodređenost DMC rezultata u P i r-smjeru prikazali smo dodavanjem uz $P(r)$ još šest svjetlijih linija koje se stapaju u jednu široku, odnosno prikazom $P \pm \sigma_P$ za r i $r \pm \Delta r$.



Slika 4.9: Razdioba međučestičnih udaljenosti $P(^4\mathrm{He} - {}^3\mathrm{He})$ u klasteru $^4He_2{}^3He$ dobivena DMC metodom podijeljena je s maksimalnom vrijednošću u skladu s prikazanim eksperimentalnim podacima [a]=[30]. U teorijskom modelu korišten je HFDB potencijal (dodatak B).

5

KLASTERI HELIJA ADSORBIRANI NA POVRŠINAMA

U sljedećim poglavljima prezentirani su rezultati istraživanja utjecaja prostornih ograničenja na energije samovezanja i strukturna svojstva osnovnog stanja klastera $^4\mathrm{He}_n$ za odabrane $n \leq 40$; u slučaju adsorpcije na slabo privlačnom ceziju (Cs) [130] te jako privlačnom grafenu (G) [129]. Na Cs su dodatno adsorbirani i miješani klasteri izotopa helija $^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}$. Naime, očekivano je slabije spljoštavanje u odnosu na G. Stoga nije bilo moguće *a priori* predvidjeti kada će ^{3}He, pošto je lakši, „izroniti" na rub.

Energije vezanja i strukturna svojstva određeni su kombinacijom VMC i DMC metoda objašnjenih u glavi 2. Atomi su slično kao u glavi 3, gdje su istraživani klasteri $^4\mathrm{He}_N(\mathrm{T}{\downarrow})_M$, aproksimirani interagirajućim materijalnim točkama. Zbog prisutnosti vanjskog potencijala, odnosno površine, njihovo je ponašanje opisano Hamiltonijanom (2.1). Pri teorijskom istraživanju vrlo je važan model koji opisuje interakcije kako između adsorbiranih atoma i supstrata $V_{\mathrm{p}}(\vec{r}_i)$, tako i adsorbiranih atoma međusobno $V_{ij}(\vec{r}_{ij})$ pošto može utjecati čak na procjenu stabilne faze. Uvijek je cilj konstruirati model interakcija koji je dovoljno jednostavan da značajno ne produžuje ionako računalno zahtjevne simulacije, a opet dovoljno složen da ne mijenja realnu sliku ponašanja. Stoga je za razne modele interakcije ispitan i njihov utjecaj na svojstva osnovnog stanja. Prije iznošenja rezultata u odgovarajućim potpoglavljima objasnit ćemo konstrukciju modela interakcije i probnih valnih funkcija potrebnih u spomenutim metodama.

5.1 Adsorpcija na grafenu

Grafen, alotropska modifikacija ugljika (C) debljine svega jednog atoma, primjer je 2D supstrata. Čine ga atomi C posloženi u pravilnoj strukturi pčelinjeg saća. Dakle, svaki atom C vezan je s tri druga C vezama duljine $c = 1.42$ Å koje zatvaraju kutove od 120^{o} [176]. Stoga ih ovdje aproksimiramo materijalnim točkama posloženim u xy ravnini u čvorištima pravilne strukture dobivene takvim slaganjem pravilnih šesterokuta da susjedni imaju zajedničku stran-

icu. Dio takve strukture prikazan je na slici 5.1. Za period ravnine grafena možemo proizvoljno odabrati položaj pravokutnika $a_\mathrm{G} \times b_\mathrm{G}$ čije duljine stranica odgovaraju udaljenosti paralelnih osnovica šesterokuta $a_\mathrm{G} = \sqrt{3}c$ i trostrukoj duljini osnovice $b_\mathrm{G} = 3c$. Primjeri proizvoljnog izbora prikazani su na lijevoj i desnoj podslici. Odabrani koordinatni sustav prikazan je na desnoj podslici 5.1 gdje osjenčan odabrani period

$$P_\mathrm{G}(0,0) = a_\mathrm{G} \times b_\mathrm{G} = \{\, (x,y) \mid 0 \leq x < a_\mathrm{G}, 0 \leq y < b_\mathrm{G} \,\} \tag{5.1}$$

Translacijom područja $P_\mathrm{G}(0,0) = a_\mathrm{G} \times b_\mathrm{G}$ u x-smjeru za $i_x a_\mathrm{G}$ ili u y-smjeru za $i_y b_\mathrm{G}$, gdje su $i_x, i_y \in \mathbb{Z}$, možemo dobiti bilo koji dio grafena koji označavamo $P_\mathrm{G}(i_x, i_y)$. Dakle, možemo konstruirati cijelu rešetku grafena. Atomi C unutar bilo kojeg $P_\mathrm{G}(i_x, i_y)$ nalaze se na položajima:

$$\mathrm{C}_1 \left(i_x a_\mathrm{G} + \frac{a_\mathrm{G}}{2}, i_y b_\mathrm{G} + \frac{5c}{2} \right) , \tag{5.2a}$$

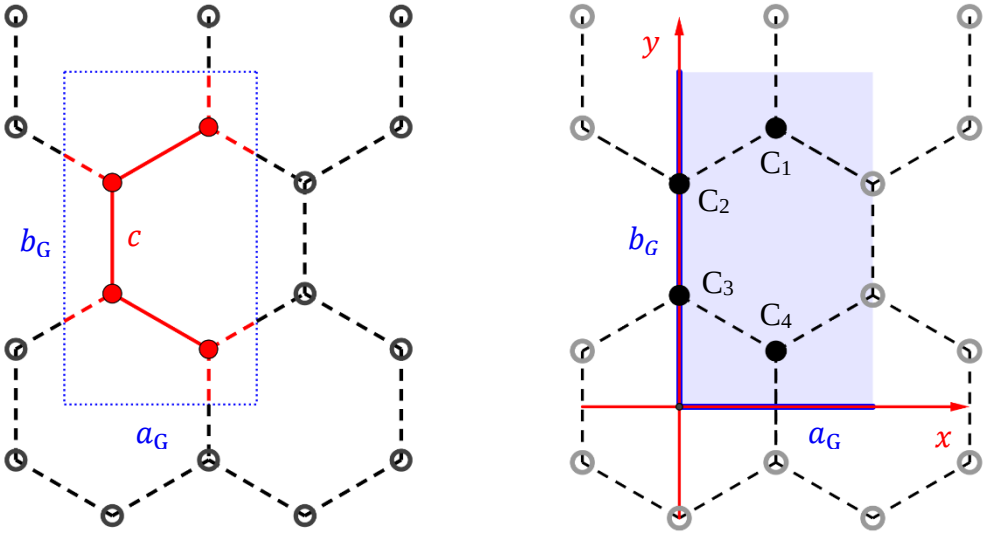
$$\mathrm{C}_2 \left(i_x a_\mathrm{G}, i_y b_\mathrm{G} + 2c \right) , \tag{5.2b}$$

$$\mathrm{C}_3 \left(i_x a_\mathrm{G}, i_y b_\mathrm{G} + c \right) , \tag{5.2c}$$

$$\mathrm{C}_4 \left(i_x a_\mathrm{G} + \frac{a_\mathrm{G}}{2}, i_y b_\mathrm{G} + \frac{c}{2} \right) . \tag{5.2d}$$

gdje su istim indeksima označene točke ekvivalentne onima na desnoj slici. Površinsku gustoću ugljikovih atoma jednostavnije je odrediti iz prikaza lijevo (broj atoma C unutar pravokutnika / površina pravokutnika)

$$n_\mathrm{2D} = \frac{4}{a_\mathrm{G} b_\mathrm{G}} = \frac{4}{3\sqrt{3}c^2} = 0.38177 \text{ Å}^{-2} . \tag{5.3}$$



Slika 5.1: Period ravnine grafena $a_\mathrm{G} \times b_\mathrm{G}$ možemo odabrati proizvoljno, a lijevo i desno su pokazani primjeri izbora. Desno je prikazan odabir koordinatnog sustava u ovom radu gdje je ucrtan odabrani period $P_\mathrm{G}(0,0)$ definiran sa (5.1).

5.1.1 Modeli interakcije

Pošto je privlačenje helija na površinu G veoma jako, za adsorbirani He očekivana je ovisnost o modelu potencijala, odnosno aproksimacijama. Stoga smo taj utjecaj ispitali konstrukcijom triju modela He-G interakcije $V_{\mathrm{p}}(\vec{r}_i) = V_{\mathrm{HeG}}(\vec{r}_i)$. Interakcija atoma He i C u slobodnom 3D prostoru ovisi samo o njihovoj međusobnoj udaljenosti r_{HeC} pa se u tom slučaju radi o tzv. izotropnoj interakciji $V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeC}}(r_{\mathrm{HeC}})$. Možemo je opisati jednostavnim Lennard-Jonesovim oblikom 6-12 (B.20) čiji su parametri dani u dodatku B.4.1. Međutim, interakcija He i C atoma, koji je sastavni dio grafenove mreže, nije u potpunosti ista kao interakcija sa slobodnim C. Naime, zbog jakog vezanja ugljikovih atoma u ravnini grafena, koje je puno jače od vezanja s adsorbiranim atomom He, polarizabilnost ugljika je anizotropna; ugljik se teže polarizira okomito na ravninu grafena [113]. Posljedica toga je anizotropnost He-C interakcije $V^{\mathrm{AnIzo}}_{\mathrm{HeC}}(\vec{r}_{\mathrm{HeC}})$, čiji su detalji dani u dodatku B.4.2.

U najjednostavnijem modelu, interkaciju He-G možemo definirati u ovisnosti samo o udaljenosti atoma He od ravnine grafena, odnosno o z pa ćemo ga zato zvati **glatki**. Pretpostavimo li da su atomi C razmazani po površini grafena, ukupna je interakcija jednog adsorbiranog atoma He i površine grafena

$$\begin{aligned} V^{\mathrm{glatki}}_{\mathrm{HeG}}(z) &= n_{2\mathrm{D}} \int_{\mathrm{G}} V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeC}}(r)\mathrm{d}G = n_{2\mathrm{D}} \int_0^\infty V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeC}}(\sqrt{\rho^2+z^2})\rho\mathrm{d}\rho \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \\ &= 8\pi\epsilon n_{2\mathrm{D}} \left(\frac{\sigma^{12}}{10z^{10}} - \frac{\sigma^6}{4z^4} \right) . \end{aligned} \tag{5.4}$$

U prethodnom je izrazu element površine grafena radi jednostavnosti zapisan u polarnim koordinatama, $\mathrm{d}G = \rho\mathrm{d}\rho\mathrm{d}\varphi$, a površina grafena promatrana je kao beskonačan krug. Prema (5.4) u slučaju beskonačnog 2D supstrata dobivamo opadanje asimptotske privlačne van der Waalsove interakcije $\propto z^{-4}$ koja je slučaju interakcije dvaju slobodnih atoma $\propto r^{-6}$.

Model **Izo**, detaljniji od prethodno definiranoga, dobivamo konstrukcijom korugiranog potencijala, odnosno potencijala koji ovisi o z i $\vec{\rho}$ koji redom označavaju udaljenost atoma ^{4}He od ravnine G i položaj njegove ortogonalne projekcije na ravninu G. U ovom modelu uzimamo u obzir prostorni raspored atoma C u ravnini G pa potencijal dobivamo sumiranjem po svim parovima interakcija $V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeC}}(r_{\mathrm{HeC}})$. Praktično, konstrukciju u okviru simulacijskog programa olakšavaju sljedeće činjenice:

- Svaka točka ravnine grafena (x, y) ima ekvivalentnu točku u području $P_{\mathrm{G}}(0, 0)$ (5.1) prikazanom osjenčanim pravokutnikom na slici 5.1 desno.
- Jako odbojni dio doprinosa svih parova He-C potencijala ne dozvoljava atomu He da priđe bliže od približno 1.5 Å, a jako privlačni dio im ne dozvoljava udaljavanje dalje od približno 6.0 Å. U simulacijama na $\sim 10^{10}$ uzorkovanja bude ~ 1 izlazak izvan još užeg područja, 1.75 Å $\leq z \leq 5.25$ Å.
- Zbog jako brzog trnjenja interakcije He-C, više je nego dovoljno promatrati doprinose ugljika iz približno kvadratnog područja $38a_{\mathrm{G}} \times 22b_{\mathrm{G}}$ približno iznad čijeg je središta He.

Prema navedenim činjenicama, za svaki položaj $\vec{r}$ adsorbiranog atoma He postoji točka

$$\vec{r}_0 \in P_{\mathrm{G}}^z(0,0) \overset{(5.1)}{\equiv} P_{\mathrm{G}}(0,0) \times [1.5, 6.0]\ \text{Å} \tag{5.5}$$

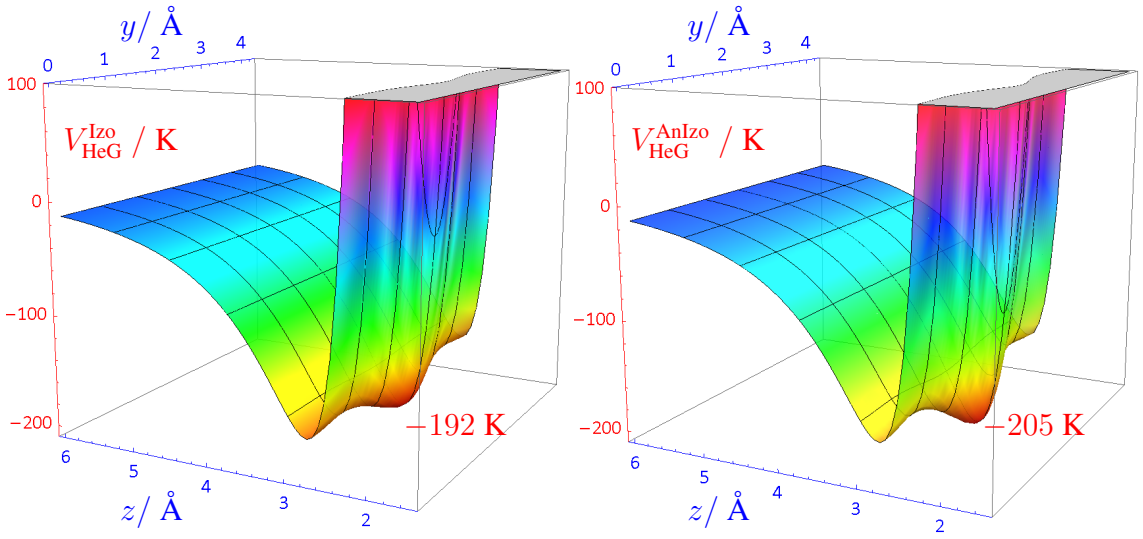
takva da vrijedi

$$V_{\mathrm{HeG}}^{\mathrm{Izo}}(\vec{r}) = V_{\mathrm{HeG}}^{\mathrm{Izo}}(\vec{r}_0) \equiv \sum_{i_x=-19}^{18} \sum_{i_y=-11}^{10} \sum_{j=1}^{4} V_{\mathrm{HeC}}^{\mathrm{Izo}}(r_{\mathrm{HeC}_j}) \tag{5.6}$$

gdje je $r_{\mathrm{HeC}_j} = |\vec{r}_{\mathrm{C}_j} - \vec{r}_{\mathrm{He}}|$ udaljenost atoma He i ugljika C_j čije su koordinate unutar područja $P_{\mathrm{G}}(i_x, i_y)$ dane relacijama (5.2). Detalji traženja ekvivalentnog položaja (5.5) i računanja te interakcije dani su u dodatku C.

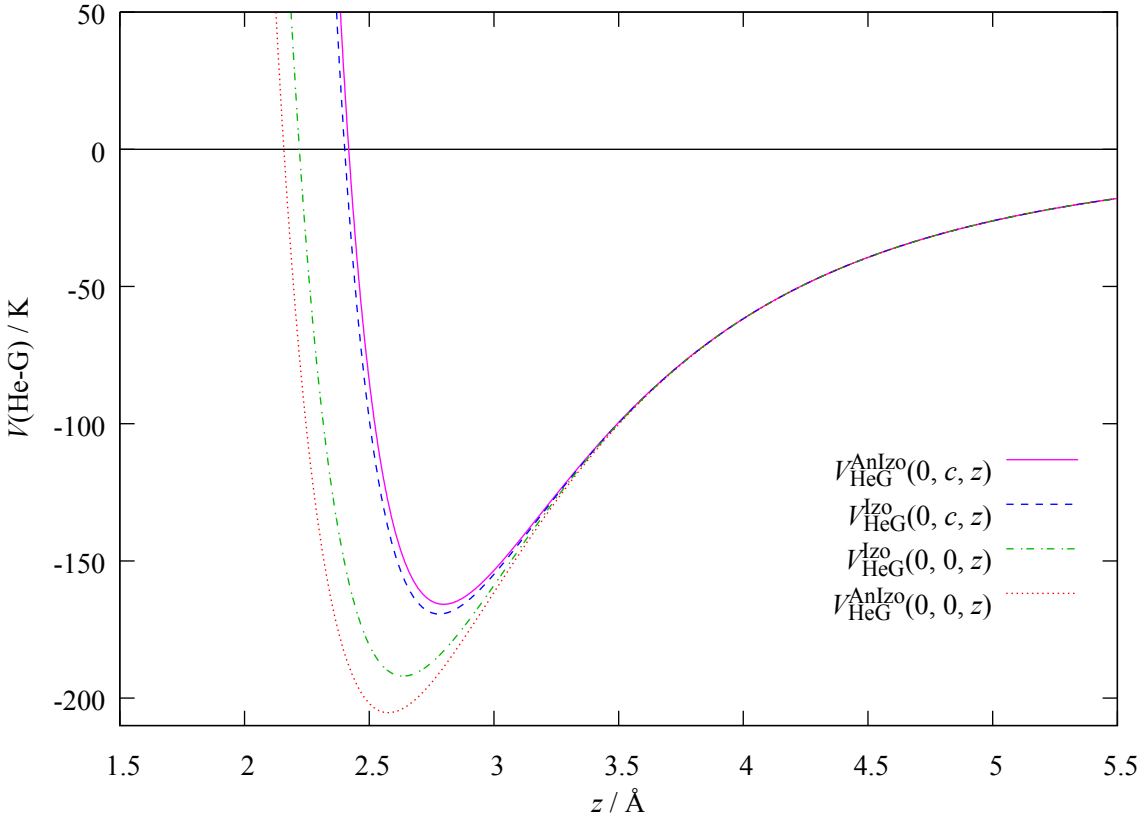
Model **AnIzo**, također korugirani, ali detaljniji od prethodno definiranih, konstruiramo na isti način kao model Izo (5.6) s tim da je u svim relacijama potencijal interakcije He i C u slobodnom 3D prostoru zamijenjen s potencijalom interakcije He i grafenovog C,

$$V_{\mathrm{HeC}}^{\mathrm{Izo}}(r_{\mathrm{HeC}}) \to V_{\mathrm{HeC}}^{\mathrm{AnIzo}}(\vec{r}_{\mathrm{HeC}}) \tag{5.7}$$



Slika 5.2: Potencijali interakcije He-G, lijevo $V_{\mathrm{HeG}}^{\mathrm{Izo}}$, desno $V_{\mathrm{HeG}}^{\mathrm{AnIzo}}$, prikazani su u ovisnosti o udaljenosti od ravnine grafena z i položaju u ravnini grafena duž dijela pravca $\mathrm{C_4C_1}$ unutar $P_{\mathrm{G}}(0,0)$ osjenčanog na slici 5.1. Navedeni su minimumi, a odrezani jako odbojni dijelovi.

Na slici 5.2, lijevo je prikazano ponašanje Izo modela He-G interakcije, a desno AnIzo modela u području $\left\{ (x,y,z) \;\middle|\; x = \frac{a_{\mathrm{G}}}{2}, y \in [0, b_{\mathrm{G}}], z \in [1.5, 6.0]\ \text{Å} \right\}$, odnosno na različitim udaljenostima od ravnine grafena, a točno iznad dijela pravca $\mathrm{C_4C_1}$ koji je unutar područja $P_{\mathrm{G}}(0,0)$ (slika 5.1 desno). Potencijali su najprivlačniji na udaljenosti $z \approx 2.6$ Å od ravnine grafena gdje su najizražajnije njihove promjene obzirom na položaj projekcije u ravnini grafena, odnosno y koordinate u prikazanom slučaju. Možemo primijeti sedlaste točke jame korugiranih potencijala He-G točno iznad C atoma, označenih sa $\mathrm{C_1}$ i $\mathrm{C_4}$ na slici 5.1. Minimum potencijala nalazi se iznad središta šesterokuta, odnosno iznad polovišta dužine $\overline{\mathrm{C_1C_4}}$. Minimumi Izo i



Slika 5.3: Potencijali interakcije He-G, lijevo $V_{\mathrm{HeG}}^{\mathrm{Izo}}$, desno $V_{\mathrm{HeG}}^{\mathrm{AnIzo}}$, prikazani su u ovisnosti o udaljenosti od ravnine grafena z za različite položaje u odnosu na atome C (slika 5.1 desno): iznad atoma C $(0, c)$ i iznad središta grafenovog šesterokuta $(0, 0)$.

AnIzo modela iznose redom približno -192 K i -205 K. Razlike vrijednosti u sedlastoj točki i globalnom minimumu jasnije su vidljive sa slike 5.3 gdje je uspoređeno ponašanje modela Izo i AnIzo točno iznad C atoma $\mathrm{C}_1(0, c, 0)$ te u središtu šesterokuta $(0, 0, 0)$ u čijim su vrhovima C atomi. Vidljivo je kako dolazi do obrata točno iznad središta šesterokuta gdje Izo model predviđa nešto jače privlačenje nego AnIzo što je u skladu s anizotropnošću interakcije He i grafenovog C.

Međutim, pri adsorpciji helijevih atoma na G, direktna He-He interakcija također biva promijenjena. Dakle, u obzir se uzimaju tročestične interakcije He-G-He gdje supstrat igra ulogu razvučenog trećeg tijela. McLachlan je, za slučaj adsorpcije dvaju atoma na 3D supstrat, pokazao [110] da se privlačenje može promatrati kao interakcija fluktuirajućih atomskih dipola s njihovim električnim zrcalnim slikama. Tada se, zbog zasjenjenog elektrodinamičkog odziva supstrata na adsorbirane fluktuirajuće električne dipole adsorbiranih atoma, osim sume potencijalne energije dvaju atoma u slobodnom prostoru i adsorbiranog atoma s površinom, dobiva i dodatni član, odnosno McLachlanova supstratom posredovana disperzijska energija (ML). Nedavno su je Bruch et al. [112] prilagodili za slučaj atomskog para asorbiranog na ravnoj površini 2D supstrata. Ovdje je prepisujemo u ispravljenom obliku, bez tipografskih grešaka, s veličinama skiciranim na slici 5.4. Naime, za atome adsorbirane na 2D supstratu na položajima

$\mathrm{A}(x_\mathrm{A}, y_\mathrm{A}, z_\mathrm{A})$ i $\mathrm{B}(x_\mathrm{B}, y_\mathrm{B}, z_\mathrm{B})$, **ML** interakcija dana je izrazom

$$V_\mathrm{ML} = \begin{cases} 2C_{\mathrm{p1}+}\frac{z_+}{r^3 R_\mathrm{I}^5}\left[6 - 5\frac{z_+^2}{R_\mathrm{I}^2} - 3\frac{(z_\mathrm{A}-z_\mathrm{B})^2}{r^2}\right] - 12\frac{C_{\mathrm{p2}+}}{R_\mathrm{I}^8}\left[1 + 2\frac{z_+^2}{R_\mathrm{I}^2}\right] & ; \quad z_\mathrm{A} \geq z_\mathrm{B} > z_\mathrm{G} \\ -6\frac{C_{\mathrm{p1}-}}{r^8}(z_\mathrm{A} - z_\mathrm{B}) - 3\frac{C_{\mathrm{p2}-}}{r^{10}}\left[r^2 + 2(z_\mathrm{A} - z_\mathrm{B})^2\right] & ; \quad z_\mathrm{A} > z_\mathrm{G} > z_\mathrm{B} \end{cases} \tag{5.8}$$

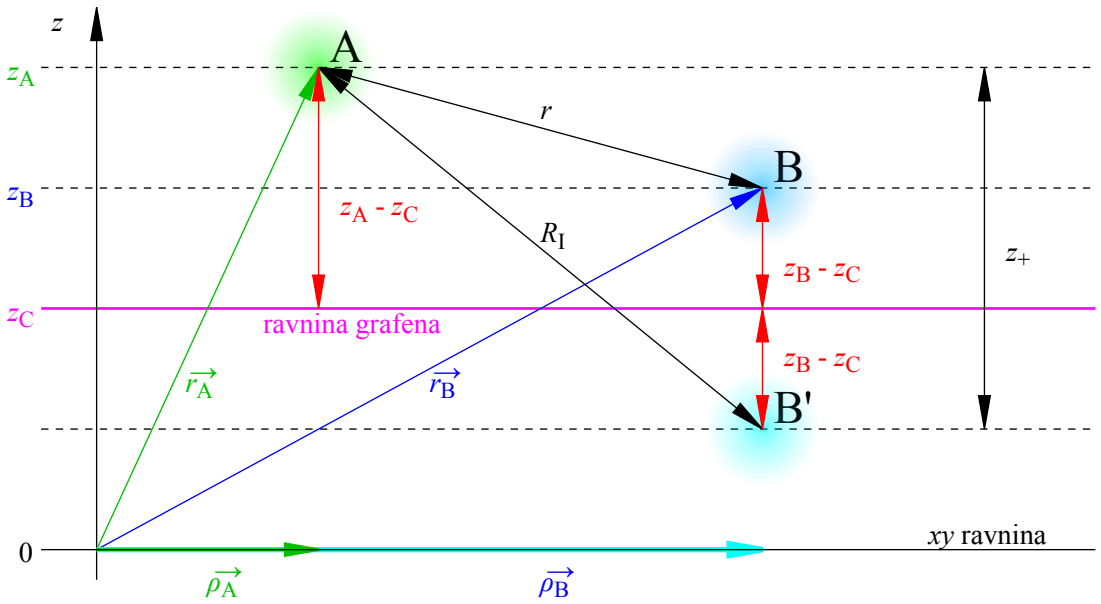
gdje je r udaljenost atoma A i B, z_G položaj ravnine grafena koja je u ovom radu poistovijećena s xy ravninom $z_\mathrm{G} = 0$, $z_+ \equiv z_\mathrm{A} + z_\mathrm{B} - 2z_\mathrm{G}$, $R_\mathrm{I}^2 = [(x_\mathrm{A} - x_\mathrm{B})^2 + (y_\mathrm{A} - y_\mathrm{B})^2 + z_+^2]$. Koeficijenti za He na G iznose [112]:

$$C_{\mathrm{p1}+} = 1.16851 \text{ eV Å}^7 = 13554.7 \text{ K Å}^7 , \tag{5.9a}$$

$$C_{\mathrm{p2}+} = 1.96667 \text{ eV Å}^7 = 22813.4 \text{ K Å}^7 , \tag{5.9b}$$

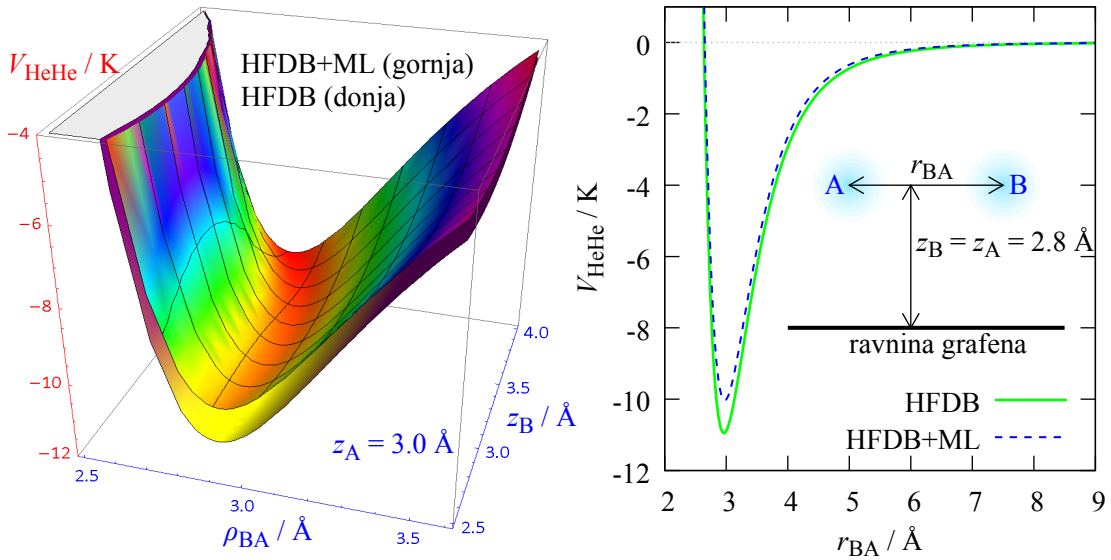
$$-C_{\mathrm{p1}-} = 1.29834 \text{ eV Å}^7 = 15060.7 \text{ K Å}^7 , \tag{5.9c}$$

$$C_{\mathrm{p2}-} = 2.42799 \text{ eV Å}^7 = 28164.7 \text{ K Å}^7 . \tag{5.9d}$$



Slika 5.4: Skica udaljenosti relevantnih za McLachlanovu 2D supstratom $z = z_\mathrm{C} = z_\mathrm{G}$ posredovanu disperzijsku energiju (5.8) interakcije adsorbiranih atoma A i B.

Pri izvodima ML interakcije (5.8) korišteno je nekoliko aproksimacija [112] pa je ona određena manje precizno nego potencijal HFDB [151] koji opisuje interakciju He-He para u slobodnom 3D prostoru. Na slici 5.5, desno je prikazan potencijal interakcije dvaju He atoma označenih A i B udaljenih oko $z_\mathrm{A} = z_\mathrm{B} = 2.8$ Å od G što odgovara približno maksimumu jednočestične valne funkcije za He na grafenu. Minimum potencijala podiže se dodavanjem ML interakcije za oko 1 K, odnosno za približno 10%. Dakle, čista He-He interakcija po iznosu je puno jača nego ML popravka. Tako mala popravka efektivnog interakcijskog potencijala ne bi kvalitativno mijenjala svojstva većine sustava kondenzirane materije. Međutim, za helij



Slika 5.5: Potencijali interakcije HFDB [151] i HFDB+ML [112] za atome He (A i B). Lijevo su za $z_{\mathrm{A}} = 3.0$ Å prikazani u ovisnosti o udaljenosti njihovih projekcija u ravnini G i o udaljenosti z_{B} atoma B od grafena, a desno za $z_{\mathrm{A}} = z_{\mathrm{B}} = 2.8$ Å samo u ovisnosti o njihovoj udaljenosti r.

možemo očekivati značajne promjene pri smanjenju za oko 10%. Naime, zbog velikog poništavanja potencijalne i kinetičke energije, promjena ukupne energije vezanja može biti puno veća od 10%. Nadalje, u slobodnom 3D prostoru He-He interakcija rezonira blizu nule. Dimer $^4\mathrm{He}_2$, koji je detaljnije predstavljen u prethodnoj glavi, vrlo je slabo vezan u 3D. Također je vrlo slabo vezan i u 2D. Stoga bi ML interakcija trebala imati primjetan učinak na svojstva malih klastera. Detaljnija usporedba interakcija prikazana je na podslici lijevo u ovisnosti o udaljenosti njihovih projekcija u ravnini G te udaljenosti z_{B} atoma B od G dok je atom A postavljen na udaljenosti $z_{\mathrm{A}} = 3.0$ Å. ML interakcija vidljivo je pozitivna u cijelom području, a najveća je po iznosu u području minimuma HFDB potencijala.

Kombiniranjem triju različitih He-G modela interakcije s opcijama izostavljanja (**/0**) i dodavanja (**/ML**) ML interakcije (5.8), koristili smo 6 različitih modela za opis interakcija u klasterima $^4\mathrm{He}_n$, adsorbiranim na G: glatki/0, glatki/ML, Izo/0, Izo/ML, AnIzo/0 i AnIzo/ML.

5.1.2 Probne valne funkcije

U poglavlju 3.2, za opis korelacija unutar klastera u slobodnom 3D prostoru konstruirali smo varijacijsku probnu valnu funkciju kao produkt (po svim parovima) Jastrowljevih dvočestičnih korelacijskih funkcija $f_{ij} \equiv f(r_{ij})$. Za opis korelacija u klasterima $^4\mathrm{He}_n$, adsorbiranim na G, zbog prisutnosti površine, dodatno valnu funkciju množimo s umnoškom (po svim česticama) jednočestičnih funkcija $\Phi(\vec{r}_i)$ koje opisuju korelacije pojedinog atoma He i G,

$$\psi(\vec{R}) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N_{\mathrm{a}}} f(r_{ij}) \cdot \prod_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} \Phi(\vec{r}_i) \,. \tag{5.10}$$

Kako se radi o čistim klasterima ^{4}He, ukupan je broj atoma jednak broju atoma ^{4}He, $N_\mathrm{a} = n$. Dvočestične ^{4}He-^{4}He korelacijske funkcije napisali smo slično (3.4) kao umnožak

$$f(r) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{b}{r}\right)^5\right] \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}sr\right] \tag{5.11}$$

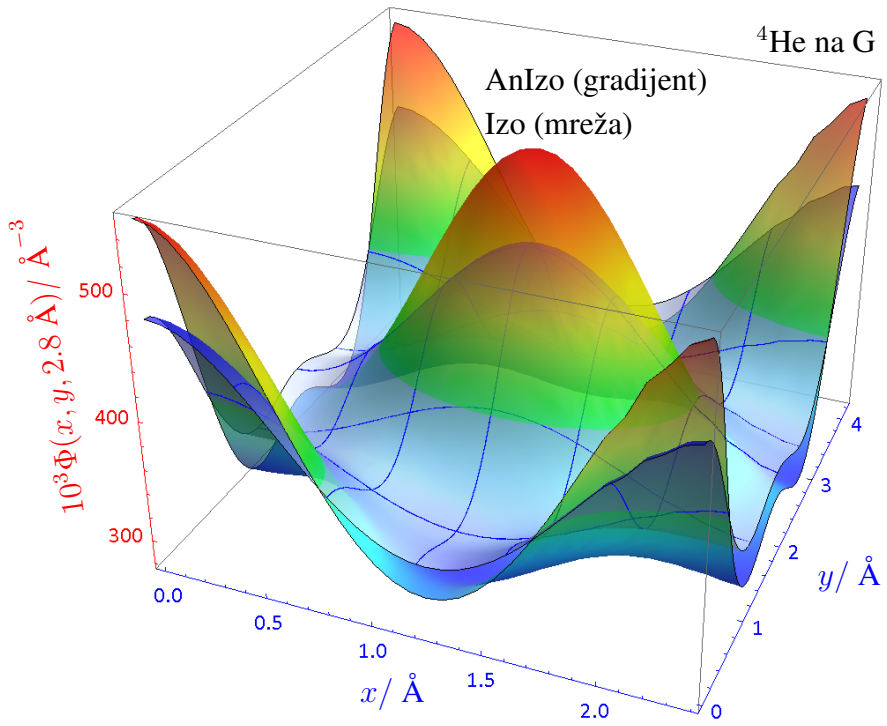
kratkodosežnih i dugodosežnih parametarski varijabilnih (b, s) korelacija ovisnih o udaljenosti r atoma ^{4}He. Jednočestična korelacijska funkcija $\Phi(\vec{r})$ dobivena je u numeričkom obliku rješavanjem Schrödingerove jednadžbe za atom ^{4}He u vanjskom potencijalu He-G interakcije.

Za *glatki* potencijal (5.4), koji ovisi samo o udaljenosti od G, Schrödingerova jednadžba je jednodimenzionalna; prema tome i rješenje $\Phi(\vec{r}) = \Phi(z)$. Radi jednostavnosti na dobivene podatke fitana je analitička funkcija s parametrima a_i

$$\Phi(z) = \exp\left[-\left(\frac{a_2}{z}\right)^{a_3} - a_4 z^{a_5}\right] \tag{5.12}$$

te su dobiveni $a_2 = 3.88495$ Å, $a_3 = 3.74664$, $a_4 = 2.90203$ Å$^{-a_5}$ i $a_5 = 1.17070$.

Za *korugirane* potencijale Izo i AnIzo, osnovno je stanje $\Phi(x, y, z)$ dobiveno propagacijom trodimenzionalne valne funkcije u imaginarnom vremenu. Valna funkcija $\Phi(x, y, z)$ diskretizirana je slično potencijalu Izo čiji je postupak određivanja opisan detaljno u dodatku C. Stoga su rješenja određena u diskretnim točkama područja $P^z_\mathrm{G}(0, 0)$ (5.5). Usporedba valne funkcije Izo i AnIzo modela prikazana je za jedan izdvojeni dio na slici 5.6, odnosno u $P_\mathrm{G}(0, 0)$



Slika 5.6: Valna funkcija osnovnog stanja ^{4}He, adsorbiranog na grafenu, $\Phi(x, y, z)$, prikazana je na udaljenosti $z = 2.8$ Å iznad periodičnog dijela grafena osjenčanog na slici 5.1. Rezultati modela Izo (ploha s mrežom) uspoređeni su s rezultatima modela AnIzo (gradijentna ploha).

na visini $z = 2.8$ Å. Rješenje u slučaju anizotropne korugacije, odnosno za AnIzo model ima niže minimume koji se nalaze točno iznad 6 ugljikovih atoma poslaganih u obliku šesterokuta. Također ima izražajniji i drugi ekstrem, odnosno viši maksimum i to u središtu šesterokuta. To je u skladu s modelima interakcije Izo i AnIzo čije je ponašanje prethodno uspoređeno na slikama 5.3 i 5.2. Periodično ponašanje u skladu je s periodičnim ponašanjem strukture grafena. Valna funkcija ne iščezava ni u jednom slučaju unutar prikazanog područja, ali zato iščezava u oba slučaja izvan područja

$$1.5 \text{ Å} \leq z \leq 6.0 \text{ Å} \, . \tag{5.13}$$

Tijekom simulacije najjednostavnije je interpolirati dobivene podatke primjenjujući postupak koji je u dodatku C opisan za Izo potencijal. Na isti su način određeni $\nabla\Phi/\Phi$ i $\nabla^2\Phi/\Phi$ jer su također potrebni u sljedećim koracima proračuna, odnosno VMC i DMC simulacijama.

Koristeći probnu valnu funkciju (5.10) moguće je promatrati klastere koji imaju „tekuću" strukturu, odnosno čiji atomi nisu lokalizirani oko uređenih točaka u prostoru kao u slučaju „krute" strukture. Stoga smo, zbog jakog utjecaja grafena, dodatno za ispitivanje „krute" strukture konstruirali Nosanow-Jastrow probnu valnu funkciju

$$\psi_{\mathrm{S}}(\vec{R}) = \psi(\vec{R}) \prod_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} h(\rho_{\mathrm{G}_i i}) \, , \tag{5.14}$$

odnosno prethodno konstruiranu (5.10) pomnožili s nenormiranim oblikom Gaussove razdiobe

$$h(\rho_{\mathrm{G}_i i}) = \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\rho_{\mathrm{G}_i i}^2\right) \, . \tag{5.15}$$

s parametrom α i udaljenošću $\rho_{\mathrm{G}_i i}$ projekcije atoma $\vec{\rho}_i$ od parametra $\vec{\rho}_{\mathrm{G}_i}$. Time smo položaj atoma $\vec{r}_i = \vec{\rho}_i + z_i\hat{k}$ ograničili na područje iznad njemu pridruženog fiksnog položaja u rešetci, odnosno čvorišta

$$\vec{\rho}_{\mathrm{G}_i} = x_{\mathrm{G}_i}\hat{i} + y_{\mathrm{G}_i}\hat{j} \, . \tag{5.16}$$

Dakle,

$$\vec{\rho}_{\mathrm{G}_i i} = \vec{\rho}_i - \vec{\rho}_{\mathrm{G}_i} \Rightarrow \rho_{\mathrm{G}_i i} = |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_{\mathrm{G}_i}| \, . \tag{5.17}$$

Radi jednostavnosti u izrazima koristimo i skraćeni zapis $h(\rho_{\mathrm{G}_i i}) \to h_i$. Čvorišta $\vec{\rho}_{\mathrm{G}_i}$ također smo ispitali varijacijski. Primjeri strukture čvorišta prikazani su shematski za klastere $^4\mathrm{He}_{30}$ i $^4\mathrm{He}_{37}$ na slici 5.7. Manjim krugovima su označeni grafenovi C atomi, a većim simbolima različiti položaji $\vec{\rho}_{\mathrm{G}_i}$ koji se nalaze u središtima ugljikovih šesterokuta. Optimalnijim se pokazalo preskočiti prve susjedne šesterokute inače se atomi He nađu nepovoljno preblizu. Parametar α odgovara inverzu varijance Gaussove razdiobe koja se dobije ako h podijelimo s njegovom normom. Zgodno je primijetiti

$$\psi_{\mathrm{S}}(\alpha = 0) = \psi \, . \tag{5.18}$$

5.1.3 Lokalna energija samovezanja

Cilj nam je dobiti energije samovezanja (2.76) za klastere $^4\mathrm{He}_n$ koji su adsorbirani na G. Radi jasnoće su veličine, koje sadrže adsorpcijske doprinose, označene eksponentom a. Kako bismo procijenili energije samovezanja, oduzimali smo doprinose adsorpcijskih energija E_1^{a} odmah tijekom simulacije što značajno skraćuje potrebno računalno vrijeme. Naime, energije E_1^{a} dobivamo usrednjavanjem lokalnih adsorpcijskih energija

$$E_{\mathrm{L}1}^{\mathrm{a}}(i) = -D_i \frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} + V_{\mathrm{HeG}}(\vec{r}_i) \tag{5.19}$$

izračunatih iz uzorkovanih položaja. Ako oduzmemo te doprinose, odmah je jasno da nije potrebno računati lokalnu potencijalnu energiju $V_{\mathrm{HeG}}(\vec{r}_i)$ i već time problem postaje jednostavniji. Lokalni kinetički doprinos atoma i odrediv je prema (2.65) iz kvantne sile $\vec{F}_i$ (2.39),

$$\frac{1}{2}\vec{F}_i^{\mathrm{a}} = \frac{\nabla_i \psi_{\mathrm{S}}}{\psi_{\mathrm{S}}} \overset{(5.14)}{=} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\nabla_i f_{ji}}{f_{ji}} + \sum_{j=i+1}^{N_{\mathrm{a}}} \frac{\nabla_i f_{ij}}{f_{ij}} + \frac{\nabla_i \Phi}{\Phi} + \frac{\nabla_i h_i}{h_i} \tag{5.20}$$

gdje su članovi s dvočestičnim korelacijama f_{ij} definirani izrazom (3.10). Treći je član za glatki potencijal određen koristeći (5.12)

$$\frac{\nabla_i \Phi(z)}{\Phi(z)} = \left(a_3 a_2^{a_3} z^{-a_3-1} - a_4 a_5 z^{a_5-1}\right) \hat{k}\,, \tag{5.21}$$

a za korugirane potencijale, Izo i AnIzo, trilinearnom interpolacijom koja je na primjeru objašnjena u dodatku C. Drugi je član prema (5.15)

$$\frac{\nabla_i h(\rho_{\mathrm{G}_i i})}{h(\rho_{\mathrm{G}_i i})} = -\alpha \vec{\rho}_{\mathrm{G}_i i} \tag{5.22}$$

Primjenom (3.10), polovicu kvantne sile (5.20) na atom $\vec{r}_i$ možemo zapisati jednostavnije

$$\frac{1}{2}\vec{F}_i^{\mathrm{a}}(\vec{R}) = -\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f^{\mathrm{dr}}(r_{ij})\vec{r}_{ij} + \frac{\nabla_i \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)} - \alpha \vec{\rho}_{\mathrm{G}_i i} \tag{5.23}$$

gdje je f^{dr} prema (3.11) za (5.11)

$$f^{\mathrm{dr}}(r) = \frac{5}{2} b^5 r^{-7} - \frac{1}{2} s r^{-1}\,. \tag{5.24}$$

Za lokalni kinetički doprinos (2.65) atoma i potrebna je i polovica divergencije kvantne sile

$$\frac{1}{2}\nabla_i \vec{F}_i^{\mathrm{a}}(\vec{R}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) + \frac{\nabla_i^2 \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)} - \left(\frac{\nabla_i \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)}\right)^2 - 2\alpha \tag{5.25}$$

gdje je radi jednostavnijeg zapisa korištena funkcija f^{ddr} (3.14) koja je za korelacije (5.11)

$$f^{\mathrm{ddr}}(r) = -10b^5 r^{-7} - sr^{-1} \,. \tag{5.26}$$

Zapisi $f^{\mathrm{ddr}}(r)$ i $f^{\mathrm{dr}}(r)$, osim što čine konačne zapise jednostavnijima, omogućuju i smanjivanje broja operacija pri kodiranju jer za (5.11) prema (5.26) i (5.24) vrijedi

$$f^{\mathrm{ddr}}(r) = f^{\mathrm{dr}}(r) - 3sr^{-1} \,. \tag{5.27}$$

Lokalnu energiju vezanja (2.62) klastera $^4\mathrm{He}_n$, adsorbiranog na G, dobivamo sumiranjem lokalnih kinetičkih doprinosa (2.65) pojedinih helijevih atoma i, definiranih preko kvantne sile (5.23) i njene divergencije (5.25); lokalne potencijalne energije svih parova i-j; te lokalne potencijalne energije i-G svakog adsorbiranog atoma i. Dakle,

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{L}}^{\mathrm{a}}(\vec{R}) = -\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} D_i \Bigg[& \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) + \frac{\nabla_i^2 \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)} - \left(\frac{\nabla_i \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)} \right)^2 - 2\alpha \\ & + \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f^{\mathrm{dr}}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} - \frac{\nabla_i \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)} + \alpha \vec{r}_{\mathrm{G}_i i} \right)^2 \Bigg] \\ & + \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\mathrm{a}}} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} V_{\mathrm{HeG}}(r_i) \,. \end{aligned} \tag{5.28}$$

Oduzimanjem jednočestičnih doprinosa vezanja (5.19), koji su efekt prisutnosti površine dobivaju se jednostavniji izrazi za modeliranje klastera $^4\mathrm{He}_n$ u ograničenju definiranom s V_{HeG}. Kvantna sila (5.23) ostaje ista

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = \vec{F}_i^{\mathrm{a}}(\vec{R}) \tag{5.29}$$

Divergencija kvantne sile (5.25)

$$\frac{1}{2} \nabla_i \vec{F}_i(\vec{R}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) - \left(\frac{\nabla_i \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)} \right)^2 - 2\alpha \tag{5.30}$$

ostaje bez člana lokalne adsorpcijske kinetičke energije iz (5.19) podijeljene s D_i. Prema tome, lokalna energija samovezanja, (5.28) - (5.19), iznosi

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{L}}(\vec{R}) = -\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}} D_i \Bigg[& \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) - \left(\frac{\nabla_i \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)} \right)^2 - 2\alpha \\ & + \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_{\mathrm{a}}} f^{\mathrm{dr}}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} - \frac{\nabla_i \Phi(\vec{r}_i)}{\Phi(\vec{r}_i)} + \alpha \vec{r}_{\mathrm{G}_i i} \right)^2 \Bigg] + \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{a}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\mathrm{a}}} V_{ij}(r_{ij}) \,. \end{aligned} \tag{5.31}$$

5.1.4 Optimizacija parametara

Parametre korelacijskih funkcija za klastere $^4\mathrm{He}_n$, adsorbirane na G, optimizirali smo minimiziranjem energije VMC metodom te po potrebi ispravljali DMC metodom. Minimizacija je provedena posebno za svaki $n = 2, 3, 4, \cdots, 10, 15, 20, 30, 37, 40$.

Jastrowljeva valna funkcija $\psi(\vec{R})$ (5.10) koja opisuje klastere tekuće strukture, optimizirana je koristeći VMC metodu u slučaju glatkog potencijala He-G, danog izrazom (5.4). Isti su parametri korišteni u proračunima s korugiranim potencijalima Izo i AnIzo. Na VMC nivou energija je spuštena na 70% – 80% iznosa DMC energije u modelima bez ML interakcije te za oko 5% manje u modelima s ML interakcijom. Razlika između VMC i DMC rezultata povećava se s brojem atoma u klasteru, osim za dimer $^4\mathrm{He}_2$ s uključenom ML interakcijom. U tom slučaju, zbog vrlo male energije vezanja i prostorno široke valne funkcije, VMC energija iznosi oko 50% DMC energije. U modelima bez ML interakcije, dobili smo optimalne vrijednosti za parametar $b \approx 3.05$ Å, a za parametar s u rasponu od 0.2 Å^{-1} (za $n = 2$) do 0.009 Å^{-1} (za $n = 40$). U modelima s ML interakcijom, ukupni potencijal He-He interakcije postaje slabiji što utječe uglavnom na parametar s. U tom su slučaju optimalne vrijednosti parametra s u rasponu od 0.11 Å^{-1} (za $n = 2$) do 0.0064 Å^{-1} (za $n = 40$).

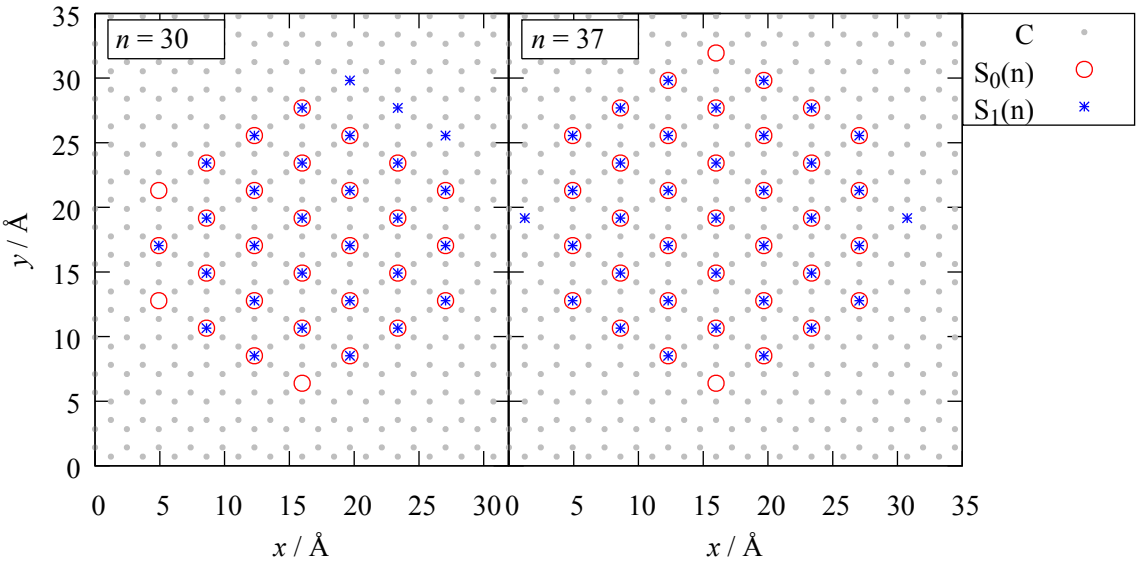
Nosanow-Jastrowljeva probna valna funkcija $\psi_{\mathrm{S}}(\vec{R})$ (5.14), koja opisuje klastere krute strukture, samo je u slučaju AnIzo modela i to samo za veće klastere spustila konačne DMC energije niže od onih koje daje probna valna funkcija $\psi(\vec{R}) = \lim_{\alpha\to 0}\psi_{\mathrm{S}}(\vec{R})$ koja odgovara tekućoj strukturi. Na VMC nivou smo dobili optimalne vrijednosti parametara $b = 2.8$ Å, $s = 0.016$ Å^{-1} i $\alpha = 0.7$ Å^{-2}. U ovom je slučaju dobiveno puno lošije spuštanje VMC energije, tek na 20% do 35% DMC energije. Stoga su provedene dodatne varijacije parametra α i na DMC nivou s različitim početnim konfiguracijama kako bismo bili sigurni u ispunjenost uvjeta (U0) i (U1) navedenih u opisu metode u poglavlju 2.3.4. Za AnIzo/0 model interakcije i $n = 30, 37, 40$ dobivene su nešto niže DMC energije, do 3%, s parametrima $\alpha \in [0.2, 0.5]$ Å^{-2} u odnosu na na DMC energije procijenjene s parametrom $\alpha = 0.7$ Å^{-2}. Ovakvo je ponašanje posljedica veće delokalizacije atoma na rubu u odnosu na atome u unutrašnjosti klastera. Dakle, rubnim atomima ne odgovara, kao onim unutrašnjim, preveliko ograničavanje nametnuto parametrom $\alpha = 0.7$ Å^{-2}. Time probna valna funkcija postaje približno 0 preblizu ruba strukture, odnosno tamo gdje bi trebala biti konačna. Takvo ograničavanje približno narušava uvjete potrebne za efikasno funkcioniranje DMC algoritma. Naime, koristimo konačan broj šetača pa DMC nije u stanju potpuno ispraviti takve dijelove valne funkcije gdje je ona približno 0. Najefikasnijim se pokazao parametar $\alpha = 0.25$ Å^{-2} koji ne daje najniže energije na VMC nivou jer „kvari" valnu funkciju za unutrašnje atome. Ali zato osigurava preduvjete za ispravno funkcioniranje DMC algoritma koji je tada u stanju ispraviti i njene unutrašnje i rubne dijelove. I s nešto manjim parametrima od $\alpha = 0.25$ Å^{-2} također je moguće dobiti energiju osnovnog stanja, ali za puno veći broj šetača jer se smanjivanjem parametra α pomalo gube karakteristike krute strukture. Kada je energijski preferirana tekuća struktura, kao npr. za $n = 20$, DMC energija, za isti

srednji broj šetača, konstantno se spušta kako smanjujemo α i daje najnižu vrijednost za $\alpha \approx 0$, odnosno istu kao valna funkcija ψ koja opisuje korelacije klastera tekuće strukture.

Ostali parametri produkta $\prod_i^n h_i$ korelacija (5.15) jesu čvorišne točke $\vec{\rho}_{\mathrm{G}_i} = x_{\mathrm{G}_i}\hat{i} + y_{\mathrm{G}_i}\vec{j}$, $1 \leq (i \in \mathbb{N}) \leq n$ probne strukture

$$\mathrm{S}'(n) = (\vec{\rho}_{\mathrm{G}_1}, \vec{\rho}_{\mathrm{G}_2}, \cdots \vec{\rho}_{\mathrm{G}_n}) \tag{5.32}$$

za klaster $^4\mathrm{He}_n$, adsorbiran na G. Ortogonalna projekcija $\vec{\rho}_i$ atoma $\vec{r}_i = \vec{\rho}_i + z_i\hat{k}$ vezana je uz i-tom atomu pripadno čvorište $\vec{\rho}_{\mathrm{G}_i}$, to više što je α veći. Konstruirane su razne strukture $\mathrm{S}'_j(n)$, a konačnu potvrdu optimalnog oblika dali su ponovno rezultati DMC energija. Između raznih oblika $\mathrm{S}'_j(n)$, poput pravokutnih rasporeda i $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sumjerljivih krutina, najniže energije dobivene su s pravilnim $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ mrežama čvorišta $\mathrm{S}_k(n)$ u kojima su najbliži susjedi udaljeni točno $3c$, a smješteni točno u centru nekog najmanjeg šesterokuta kojeg tvore grafenovi C. Kako bi ih razlikovali od svih ostalih struktura, ispustili smo $'$ u njihovim oznakama. Dakle, $\{\, \mathrm{S}_k(n) \,\} \subseteq \{\, \mathrm{S}'_j(n) \,\}$. Među njima kao optimalna struktura, koju označavamo sa $\mathrm{S}_0(n)$, dobivena je ona čije rubne točke tvore šesterokut, odnosno ona koja je oblikom najbliže krugu. Na slici 5.7 prikazani su primjeri optimalne $\mathrm{S}_0(n)$ i jedne neoptimalne strukture $\mathrm{S}_1(n)$, lijevo za $n = 30$ i desno za $n = 37$. Preferiranost struktura $\{\, \mathrm{S}_k(n) \,\}$ procijenjena je DMC energi-



Slika 5.7: Prikazane su strukture čvorišta S smještenih između 6 atoma C grafenovog pravilnog šesterokuta osnovice c. Optimalna struktura S_0 u kojoj su rubna čvorišta posložea po stranicama šesterokuta i neoptimalna S_1 prikazane su za $n = 30$ lijevo i $n = 37$ desno.

jama. Međutim, pokazalo se da se kvalitativno ista procjena može dobiti i vrlo jednostavnim metodama. Npr. računanjem lokalne potencijalne energije He atoma postavljenih u položaje $\vec{r}_i = \vec{\rho}_{\mathrm{G}_i}$,

$$E^{\mathrm{p}}_{\mathrm{HeHe}}(\mathrm{S}) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} V_{\mathrm{HeHe}}(|\vec{\rho}_{\mathrm{G}_j} - \vec{\rho}_{\mathrm{G}_i}|) \,, \tag{5.33}$$

moguće je *a priori* procijeniti $\mathrm{S}_0(n) \in \{\, \mathrm{S}_k(n) \,\}$ za koji je $E^{\mathrm{p}}_{\mathrm{HeHe}}(\mathrm{S})$ minimalan.

Koristili smo DMC metodu čiji međurezultati energija samovezanja ovise o vremenskom koraku $\Delta\tau$ i srednjem broju šetača N_{w}. Stoga je detaljno proučena ta ovisnost te su ekstrapolirani konačni rezultati koji odgovaraju onima za $\Delta\tau \to 0$ i $N_{\mathrm{w}} \to \infty$ što je objašnjeno u poglavlju 2.4.1. Energije su određene za različite vremenske korake $\Delta\tau$ od $2 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{K}^{-1}$ do $14 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{K}^{-1}$. Za veće je klastere gornja granica bila malo manja. Tako je za različite brojeve šetača N_{w}, ekstrapolacijom prema izrazu (2.42), procijenjena energija $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}}, \Delta\tau = 0)$. U slučaju konvergencije, prilikom povećanja N_{w}, dobivena granica poistovjećena je s energijom samovezanja osnovnog stanja klastera $^4\mathrm{He}_n$, koju označavamo E_n. Za većinu klastera opisanih valnom funkcijom ψ te za glatki model interakcije bez ML, konvergencija je postignuta za $N_{\mathrm{w}} \gtrsim 2000$ šetača, dok smo za klastere s 40 atoma i uključenom ML interakcijom trebali povećati minimalan broj šetača za postizanje energije osnovnog stanja na $N_{\mathrm{w}} = 12000$. Potrebno povećanje broja šetača N_{w} korelirano je s lošijom kvalitetom optimizirane probne valne funkcije korištene za značajni odabir, a čija se kvaliteta vidi iz usporedbe VMC i DMC rezultata. Za korugirane modele obično je bilo potrebno 1000 – 3000 šetača više nego za glatki model He-G interakcije. Konvergencija energije bila je sporija u slučaju promatranja klastera krute strukture, odnosno pri korištenju valne funkcije ψ_{S}. U takvim je slučajevima procjena samovezanja napravljena ekstrapolacijom $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}} \to \infty, \Delta\tau \to 0) \to E_n$. Primjer ekstrapolacije energije samovezanja za $^4\mathrm{He}_{30}$, adsorbiran na G te opisan modelom AnIzo/0 i probnom valnom funkcijom ψ_{S}, prikazana je na slici 2.7. Funkcija (2.74) fitana je na energije $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}})$, koje su za različite srednje brojeve šetača N_{w} dobivene koristeći (2.42) za ekstrapolaciju energija $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}}, \Delta\tau)$ u $E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}}, 0) \equiv E_{\mathrm{DMC}}(N_{\mathrm{w}})$.

Profili gustoće i distribucije parova određeni su korištenjem čistih DMC estimatora opisanih u poglavlju 2.4.2, a radi usporedbe popravki korišteni su i miješani estimatori. Za svaki klaster i model posebno je utvrđena veličina bloka potrebnog za uklanjanje utjecaja optimizirane probne valne funkcije, odnosno značajnog odabira na rezultate operatora koji ne komutiraju s Hamiltonijanom. Uglavnom su bili dovoljni blokovi duljine 10000 – 20000 koraka. Primjer procjene razdiobe $P(\rho(^4\mathrm{He} - {}^4\mathrm{He}))$ za klaster $^4\mathrm{He}_{20}$, adsorbiran na G, prikazan je na slici 2.9. Korelacije atoma opisane su valnom funkcijom ψ (5.10) te je korišten AnIzo/0 model interakcija. Prikazani su rezultati miješanih estimatora (i=m) te konvergencija rezultata čistih estimatora (i=p) obzirom na broj šetača N_{w} i duljinu bloka N_{k}. Prikazani rezultati detaljnije su opisani u tekstu koji se poziva na sliku u potpoglavlju 2.4.2.

5.1.5 Adsorpcija jednog ^{4}He

QMC simulacije klastera $^4\mathrm{He}_n$ na G, odnosno n adsorbiranih atoma ^{4}He daju ukupnu energiju osnovnog stanja $E = E^{\mathrm{a}}$ koja uključuje i potencijalnu energiju He-G. Dakle, ukupna energija klastera sadrži n adsorpcijskih energija E^{a}_1 jednog adsorbata ^{4}He. One čine dominantan udjel u E, a koji je od manje važnosti za svojstva koja proučavamo. Stoga ih oduzimamo od E

kako bismo u prvi plan stavili više zanimljive mnogočestične doprinose energiji E. Tako smo energiju klastera E_n definirali energijom samovezanja (2.76), odnosno promatrajući vezanje samih atoma ^{4}He. Dakle, E_n je formirajuća energija zbog klasteriranja n atoma ^{4}He koji su već adsorbirani. Ako je $E_n < 0$, postoji vezano osnovno stanje klastera; dok za $E_n = 0$, klaster nije samovezan te atomi ^{4}He formiraju plinoviti adsorbat.

Jednočestična energija E_1^{a} i odgovarajuća joj valna funkcija $\Phi(\vec{r})$ za ^{4}He, adsorbiran na G, određene su kao što je opisano u poglavlju 5.1.2. Korišteni su 3 različiti modeli potencijala He-G: glatki, Izo i AnIzo. Valna funkcija za glatki model dana je relacijom (5.12), a valne funkcije za korugirane modele Izo i AnIzo uspoređene su na slici 5.6. Vrijednosti E_1^{a} dane su u tablici 5.1. Vrijednost, koju procjenjuje Izo model, slaže se s onom koju su dobili Gordillo i Boronat [108], -128.26 ± 0.04 K.

Tablica 5.1: Energija jednog atoma ^{4}He, adsorbiranog na G, E_1^{a} procijenjena je u Kelvinima s 3 različita modela He-G interakcije: glatki, Izo, AnIzo.

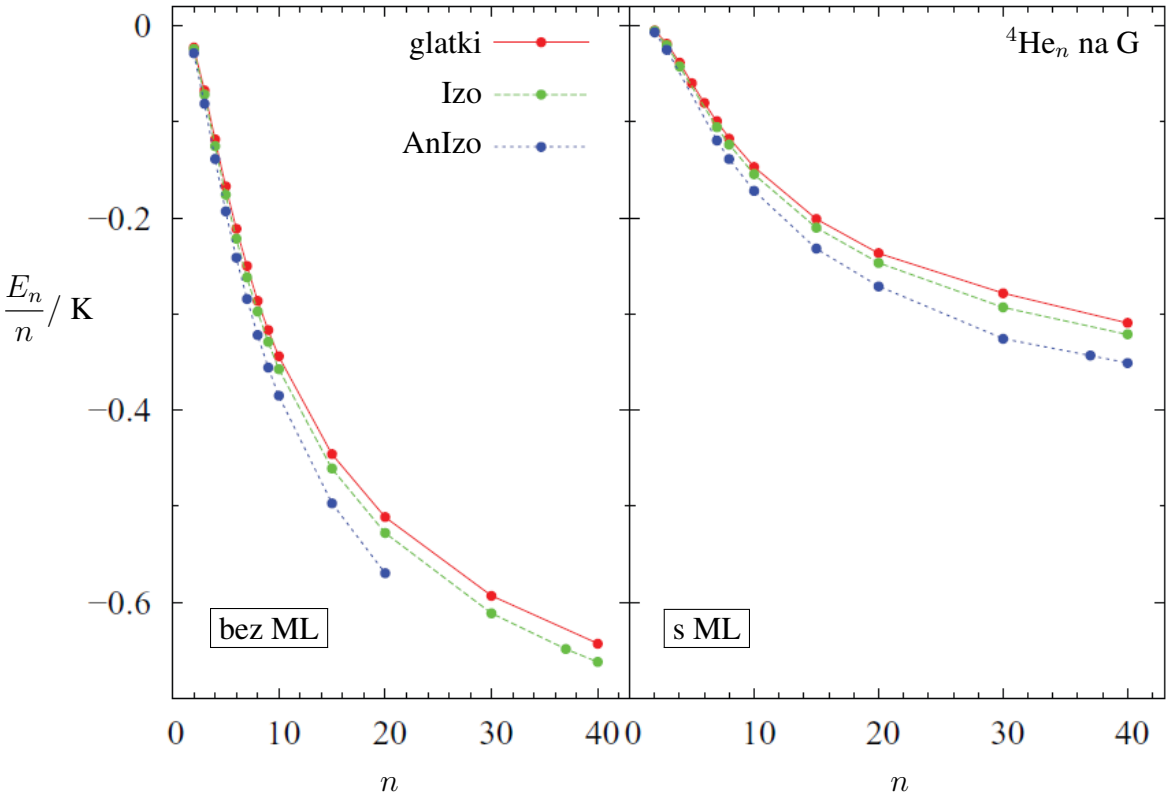
V_{HeG}	glatki	Izo	AnIzo
$E_1^{\mathrm{a}}(^4\mathrm{He})$/ K	-127.318	-128.371	-129.864

5.1.6 Energija samovezanja i strukturna svojstva „tekućih" klastera

Prvo donosimo rezultate dobivene za klastere $^4\mathrm{He}_n$ opisane probnom valnom funkcijom (5.10) za opis korelacija u klasterima tekuće strukture. Naglašavamo kako su ovi klasteri efektivno dvodimenzionalni što je posljedica vrlo jakog privlačenja grafena. Energija vezanje ^{4}He-G, kao što vidimo iz podataka u tablici 5.1, puno je niža (veća po apsolutnoj vrijednosti) nego energija vezanja ^{4}He-^{4}He koja prema podacima u tablici 4.1 za HFDB potencijal interakcije iznosi $-1.67 \cdot 10^{-3}$ K. Stoga je, tijekom povećavanja klastera, odnosno dodavanja atoma, bilo očekivano samo bočno širenje.

Na slici 5.8 prikazana je ovisnost **energije samovezanja** po čestici, E_n/n, dobivena DMC metodom za 3 različita He-G potencijala (glatki, Izo, AnIzo), bez ML interakcije na lijevom prikazu te s ML interakcijom na desnom prikazu. Usporedba rezultata, dobivenih sa 6 različitih modela interakcije, pokazuje kako ispuštanje ili dodavanje ML interakcije ima puno veći utjecaj na energiju samovezanja klastera nego model korugacije. Uključivanjem ML interakcije apsolutna vrijednost energije $|E_n|/n$ postaje približno dvostruko manja. Izbor He-G potencijala ima puno manji utjecaj na E_n/n; glatki i Izo model predviđaju skoro pa iste energije, a AnIzo predviđa nešto jače vezanje. Napominjemo da su energije samovezanja E_n oko dva reda veličine po apsolutnoj vrijednosti manje nego ukupna energija osnovnog stanja E koja uključuje adsorpcijsku energiju.

Energija osnovnog stanja E_n procijenjena s modelom glatki/0 usporediva je s rezultatima za klastere u 2D [93, 122, 123, 177], a također i s rezultatima za klastere promatrane u glatkom potencijalu He-grafit [94]. Dobili smo nešto jače vezanje nego u 2D i skoro isto



Slika 5.8: Energija samovezanja po čestici E_n/n, za osnovno stanje klastera ^{4}He$_n$ tekuće strukture, adsorbiranog na grafenu (G), prikazana je u ovisnosti o n za svih 6 modela interakcije (potpoglavlje 5.1.1). Lijevo (desno) su rezultati modela bez (sa) ML. Na lijevom i desnom prikazu za isti n od gore prema dolje redom su se posložili rezultati za modele He-G interakcije: glatki, Izo i AnIzo.

kao za adsorbirane klastere na grafitu. Npr. za ^{4}He$_4$, u 2D je $E_4 = -435(1)$ mK [93], na grafitu $E_4 = -477(5)$ mK [94], a na G je ovdje dobivena $E_4 = -473(4)$ mK. Energije, u 2D i na grafitu, dobivene su koristeći nešto privlačniji He-He potencijal interakcije, odnosno SAPT model [80] koji je u dodatku B uspoređen s HFDB potencijalom korištenim za klastere adsorbirane na G. Usporedba jačine spomenutih He-He potencijala vidljiva je i iz podataka za ^{4}He$_2$ danih u tablici 4.1 za različite modele He-He interakcije. Znači, samovezanje na G nešto je jače nego na grafitu. Takav je odnos očekivan jer je G monosloj grafita pa je adsorpcijski potencijal He-G slabiji od He-grafit. Posljedica toga je nešto manja širina klastera okomito na površinu grafita, odnosno slabije vezanje zbog većeg bočnog širenja. Dimer ^{4}He$_2$ bio je promatran u vanjskom harmonijskom potencijalu te je bilo dobiveno [79] pojačano samovezanje u odnosu na 2D koje je postajalo jače širenjem ograničavajućeg potencijala. Podrazumijeva se konačno, ne preveliko širenje ograničenja, karakteristično za ovdje promatrane adsorpcijekse potencijale. Za preveliko širenje ograničenja dolazi do obrata i konvergencije prema 3D rezultatima. Proučavanje [94] klastera ^{4}He$_{2,3,4}$, adsorbiranih na grafitu i Cs, potvrdilo je predviđanja harmonijskog modela.

Kako bismo dobili uvid u **strukturne osobine** klastera, procijenili smo profile gustoće $\sigma(\rho)$ koje smo definirali kao gustoću vjerojatnosti atoma ^{4}He s obzirom na njegovu bočnu uda-

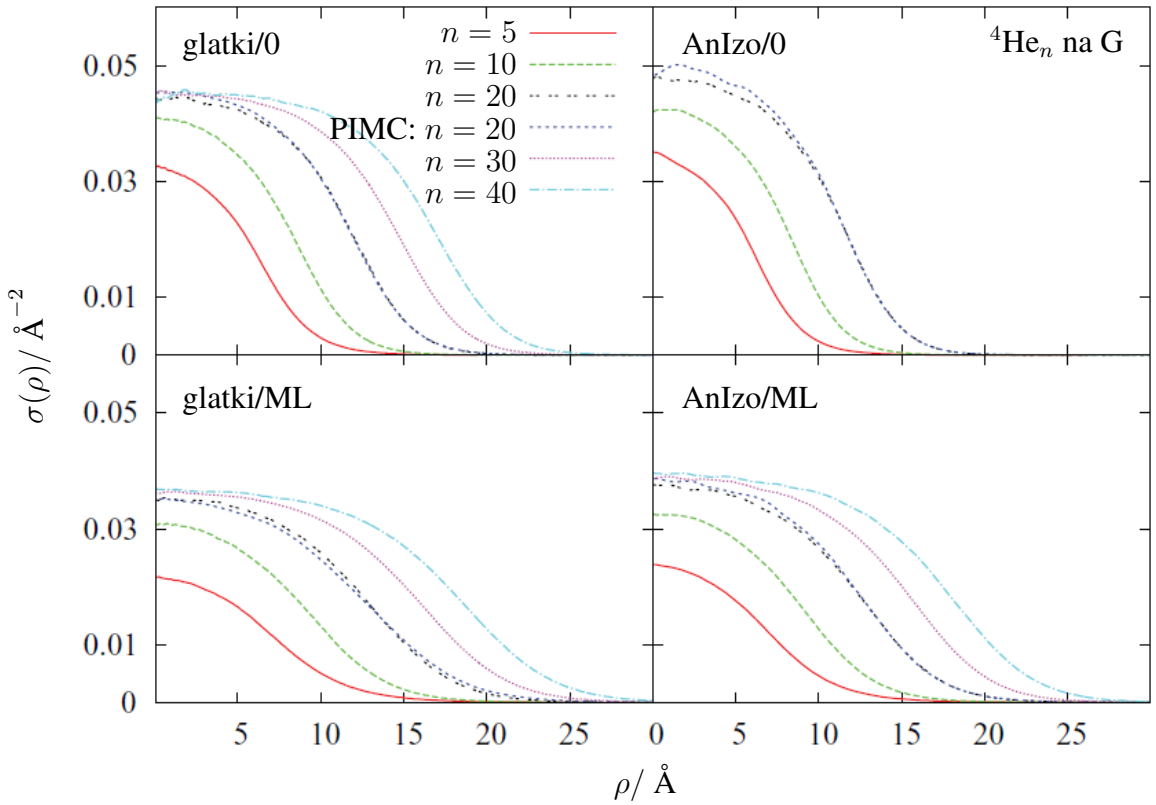
ljenost od centra mase (CM) klastera, odnosno s obzirom na udaljenost $\rho = |\vec{\rho}_{\mathrm{cm}i}| = |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_{\mathrm{cm}}|$ njegovih ortogonalnih projekcija $\vec{\rho}_i$ na G od projekcije CM-a $\vec{\rho}_{\mathrm{cm}}$. Dakle,

$$\sigma(\vec{\rho}) = \sum_i \delta\left(\vec{\rho} - (\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_{\mathrm{cm}})\right) \tag{5.34}$$

Za glatki model, $\sigma(\vec{\rho})$ ne ovisi o smjeru vektora $\vec{\rho}$. Za korugirane modele postoji ovisnost o smjeru vektora $\vec{\rho}$ jer C_6 simetrija supstrata narušava cilindričnu simetriju. Međutim, korugacija je za laku česticu poput ^{4}He efektivno mala; efektivna masa jedne adsorbirane čestice ^{4}He povećava se u odnosu na glatki model redom za oko 3% i 6% pri korištenju Izo i AnIzo modela. Prema tome je za korugirane modele ovisnost o smjeru mala. Stoga smo računali rotacijski prosjek

$$\sigma(\rho) = \langle \sigma(\vec{\rho}) \rangle \tag{5.35}$$

Rezultati dobiveni čistim DMC estimatorima prikazani su na slici 5.9 za nekoliko veličina klastera $n \leq 40$. Različiti paneli prikazuju rezultate dobivene s različitim modelima inter-



Slika 5.9: Profili gustoće $\sigma(\rho)$ za osnovno stanje klastera ^{4}He$_n$ tekuće strukture, adsorbiranog na grafenu (G), prikazani su za 4 modela interakcije (potpoglavlje 5.1.1): lijevo glatki model, desno AnIzo; gore bez, dolje sa ML. Rezultati su dobiveni čistim DMC estimatorima. Za $n = 20$ dodani su i PIMC rezultati [129] radi usporedbe.

akcije koji su naznačeni u lijevim gornjim kutovima: glatki/0, glatki/ML, AnIzo/0, AnIzo/ML. Izo modeli daju rezultate slične glatkom modelu pa su stoga izostavljeni na prikazu. Zbog jasnoće prikaza nisu prikazane greške pojedinih linija. Ipak, mogu se procijeniti iz fluktuacija

gustoće $\sigma(\rho)$ koje su posebno vidljive za za mali ρ. Povećavanjem veličine klastera, odnosno broja n atoma ^{4}He, male vrijednosti $\sigma(\rho)$ konvergiraju ravnotežnim 2D gustoćama, ravnotežnoj pokrivenosti. Kao što je očekivano, $\sigma(\rho)$ više je raširen prema vani kada je He-He interakcija oslabljena dodavanjem ML interakcije što rezultira smanjenjem centralne gustoće u $\rho = 0$. Efekt modela He-G interakcije puno je manji, ali ipak primjetan: jača korugacija dovodi do povećane lokalizacije te u limesu $n \to \infty$ do veće ravnotežne pokrivenosti.

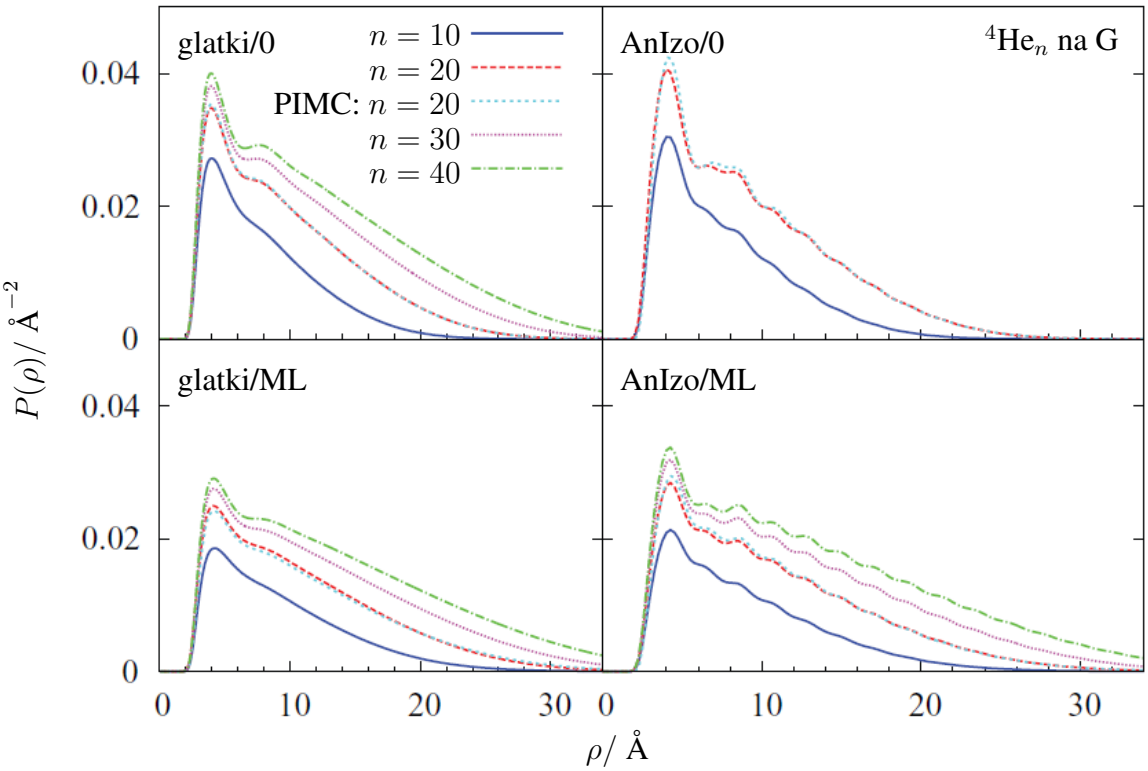
Na slici 5.9 također su prikazani rezultati koje je za $^4\mathrm{He}_{20}$ dobio naš suradnik Robert E. Zillich s Johannes Kepler Universitäta u Linzu koristeći PIMC metodu [178]. Rezultati dobiveni s PIMC metodom pri temperaturi $T = 78$ mK dobro se slažu s rezultatima koje smo dobili s DMC metodom pri $T = 0$ mK što pokazuje kako je termalno širenje zanemarivo. Razlike su najveće za AnIzo/0 model koji se pokazao vrlo zahtjevnim za PIMC. Prema PIMC rezultatima za model AnIzo/0, $^4\mathrm{He}_{20}$ blizu je prelaska iz tekuće u krutu strukturu pa PIMC predviđa čak nešto manji klaster $^4\mathrm{He}_{20}$. PIMC simulacije ne koriste probnu valnu funkciju kojom je moguće razlučiti ta dva ponašanja, slična tekućini ili krutini. Stoga PIMC simulacije moraju same pronaći ravnotežnu konfiguraciju. One, koje u početku kreću od konfiguracija $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sumjerljive krute strukture, dugo nalikuju krutoj strukturi dok se konačno ne rastale. Energijska razlika između konfiguracija tekućeg i krutog karaktera klastera $^4\mathrm{He}_{20}$ vrlo je mala. Kako bi se smanjila pristranost i potvrdilo taljenje krute konfiguracije korišteni su daleko manji vremenski koraci $\Delta\tau = 1/160$ K nego u slučaju drugih proučavanih veličina klastera ili drugih modela interakcije.

Na dobivene profile, moguće je fitati poopćeni oblik Fermijevog profila [123]

$$\sigma_{\mathrm{F}}(\rho) = \sigma(0)\left[1 + \exp\left(\frac{\rho - \rho_0}{\beta}\right)\right]^{-\nu} \tag{5.36}$$

gdje kao rezultat fitanja dobivamo parametre ρ_0, β, ν i centralnu gustoću $\sigma(0)$. Fitanjem (5.36) na DMC razdiobe $\sigma(\rho)$ najvećeg promatranog klastera dobivene su redom centralne gustoće $0.0452(2)$ Å^{-2}, $0.0458(5)$ Å^{-2}, $0.0369(2)$ Å^{-2}, $0.0396(2)$ Å^{-2} za različite modele interakcije glatki/0, Izo/0, glatki/ML, AnIzo/ML. Dobiveni rezultati za centralne gustoće mogu se usporediti s ravnotežnim gustoćama tekućeg ^{4}He na grafenu koje su odredili Gordillo i Boronat [108] koristeći izotropni potencijal. Dobili su 0.044 Å^{-2} što se dobro slaže s vrijednostima naših centralnih gustoća, uzimajući u obzir da najveći proučavani klaster ima smo $n = 40$ atoma.

Također smo proračunali radijalne razdiobe $P(\rho)$ međučestičnih udaljenosti $\rho = |\vec{\rho}_{ij}| = |\vec{\rho}_j - \vec{\rho}_i|$, odnosno udaljenosti ortogonalnih projekcija čestica u ravnini G. Normirali smo ih na n. Na slici 5.10 prikazane su za klastere $^4\mathrm{He}_n$, adsorbirane na G, a za prikaz su odabrani $n = 10, 20, 30, 40$. Različiti paneli prikazuju rezultate dobivene s različitim modelima interakcije koji su naznačeni u lijevim gornjim kutovima: glatki/0, glatki/ML, AnIzo/0, AnIzo/ML. Za male ρ, $P(\rho)$ iščezava zbog odbojnog karaktera kratkodosežnih He-He interakcija (korelacijska rupa). Kako se ρ povećava, pojavljuje se veliki šiljak koji se kao korelacijski šiljak javlja uvijek u međučestičnim korelacijskim funkcijama tekućina, klasičnih i kvantnih. U slučaju

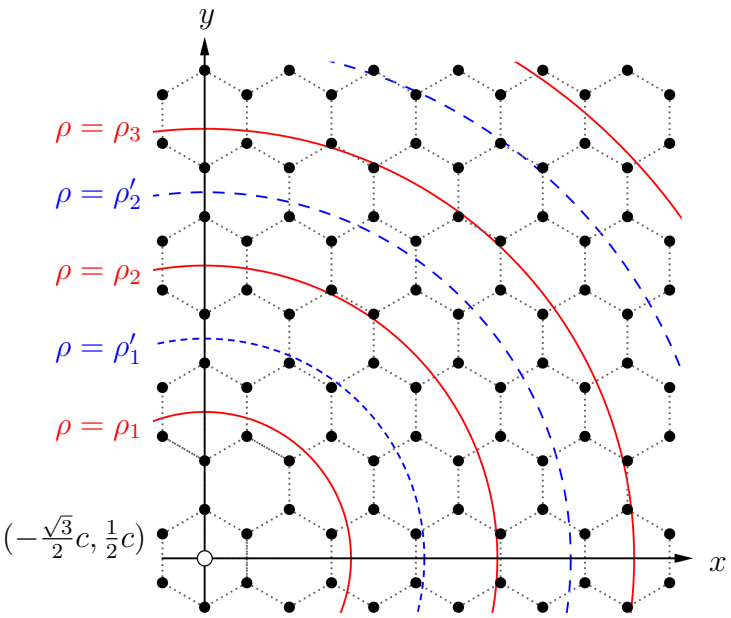


Slika 5.10: Razdiobe međučestičnih udaljenosti $P(\rho)$ za osnovno stanje klastera $^4\mathrm{He}_n$ tekuće strukture, adsorbiranog na grafenu (G), prikazani su za 4 modela interakcije (potpoglavlje 5.1.1): lijevo glatki, desno AnIzo; gore bez ML, dolje sa ML. Rezultati su dobiveni čistim DMC estimatorima i za $n = 20$ uspoređeni s PIMC rezultatima [129].

AnIzo modela iza korelacijskog šiljka slijedi pojava manjih modulacija $P(\rho)$. One su zapravo posljedica korugiranosti He-G potencijala. Ako bi svaki minimum He-G potencijala dovodio do povećanja gustoće vjerojatnosti za ^{4}He, $P(\rho)$ bi imao lokalne maksimume za svaki ρ koji odgovara udaljenosti između V_{HeG} minimuma. Kao što smo vidjeli u poglavlju 5.1.1, minimumi korugiranih He-G potencijala nalaze se u središtima ugljikovih šesterokuta. Međutim, odbojno djelovanje He-He HFDB potencijala, koje je vidljivo na slici 5.5, ne dozvoljava atomima ^{4}He da istodobno zauzmu najbliže susjedne minimume. Kako bismo detaljnije objasnili pojavu lokalnih maksimuma u $P(\rho)$, udaljenosti mjerimo od nekog referentnog ^{4}He koji je prikazan na slici 5.11 šupljom točkom u ishodištu. Uočavamo da se korelacijski šiljak pojavljuje u $\rho_1 = 3c$ koji odgovara udaljenosti drugih susjeda među V_{HeG} minimumima. Da podsjetimo, c je udaljenost dvaju vezanih grafenovih C atoma koji su prikazani punim točkama na slici 5.11 dok su njihove veze prikazane točkastim linijama. Nadalje položaji lokalnih maksimuma u $P(\rho)$ odgovaraju udaljenostima ρ u blizini kojih se nalazi najviše V_{HeG} minimuma. Postoje 2 grupe tih udaljenosti. Prvu grupu udaljenosti čine višekratnici položaja korelacijskog šiljka

$$\rho_m = m\rho_1 = 3mc\,, \quad m \in \mathbb{N} \tag{5.37}$$

koje su na slici 5.11 označene punim kružnicama. Takve su udaljenosti karakteristične za mrežu



Slika 5.11: Grafen (G) prikazan je kao mreža pravilnih šesterokuta u čijim se vrhovima nalaze atomi ugljika (pune točke) udaljeni $c = 1.42$ Å. U centru šesterokuta (ishodištu) postavljen je atom ^{4}He (šuplja točka). Kružnice su provučene kroz udaljenosti na kojima ili vrlo blizu kojih se nalazi najviše minimuma He-G potencijala (središta šesterokuta).

čvorišta međusobno udaljenih $3c$ u $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ sumjerljivoj krutini. Naime, oko središnjeg čvorišta posložena su ostala čvorišta, slično kao u $S_0(37)$ na slici 5.7 desno, redom u obliku pravilnih šesterokuta čiji su vrhovi od središnjeg udaljeni za ρ_m dan relacijom (5.37). Međutim, za sve klastere, koji su prikazani na slici 5.10, gustoća vjerojatnosti nije znatno manja u područjima između lokalnih maksimuma u $P(\rho)$ jer su zadržali tekuću strukturu. Zbog tekućeg karaktera atomi ne popunjavaju istodobno sve minimume koji su vrlo blizu ili na kružnicama $\rho = \rho_m$; neki čak mogu ostati prazni. Stoga se atomi ^{4}He „šetaju" i između spomenutih kružnica. Tijekom hoda više se zadržavaju u V_{HeG} minimumima čiji su prvi susjedi prazni. Takvih minimuma najviše ima približno između kružnica prve grupe. Dakle, drugu grupu čine udaljenosti

$$\rho'_m \overset{(5.37)}{=} \rho_m + \frac{3}{2}c\,, \tag{5.38}$$

koje su na slici prikazane isprekidanim kružnicama. Izuzev udaljenosti korelacijskog šiljka, po jedinici duljine kružnice, najviše je V_{HeG} minimuma približno na udaljenosti $\rho \approx \rho_2 = 8.52$ Å. To je u skladu s najjače izraženom modulacijom $P(\rho \approx \rho_2)$ koja je najočitija za najveći tekući klaster, odnosno za $^4\mathrm{He}_{40}$ opisan AnIzo/ML modelom (slika 5.10). Na većim udaljenostima puno je manji broj atoma ^{4}He pa $P(\rho)$ trne. Dakle, manje je i onih ^{4}He koji bi ograničavali zadržavanje u minimumima između spomenutih kružnica pa modulacije u $P(\rho)$ blijede što se jasno vidi na slikama 5.10 desno za korugirane modele. Razdioba $P(\rho)$ dobivena modelima bez ML interakcije više je raširena prema vani nego u modelima sa ML interakcijom gdje je oslabljeno He-He privlačenje. Spomenute modulacije gustoće vjerojatnosti nisu primijećene u slučaju glatkog modela He-G interakcije; $P(\rho)$ je gotovo bezličan iza korelacijskog šiljka.

5.1.7 Energija samovezanja i strukturna svojstva „krutih" klastera

U ovom potpoglavlju prezentiramo rezultate dobivene za osnovno stanje odabranih klastera $^4\mathrm{He}_n$, adsorbiranih na G, a koji u osnovnom stanju imaju krutu strukturu. Uz raspravu prezentiramo rezultate koji su dobiveni korištenjem probne valne funkcije $\psi_{\mathrm{S}}(\vec{R})$ (5.14), kojom opisujemo korelacije klastera krute strukture. Također ih uspoređujemo ih s onima koji su dobiveni probnom valnom funkcijom $\psi(\vec{R})$ (5.10) koja služi za opis korelacija u klasteru tekuće strukture. Za klastere konačne veličine moguće je promatrati prijelaz iz tekuće u krutu strukturu primjenjujući pristup „odozdo prema gore": dok vrlo mali klasteri imaju tekuću strukturu u svim proučavanim modelima interakcije, povećanjem veličine klastera u AnIzo/0 modelu pojavljuju se klasteri krute strukture, a koji su manji od najvećeg proučavanog klastera $^4\mathrm{He}_{40}$. Imajući na umu da su sva prethodna istraživanja ^{4}He, adsorbiranog na grafitu i G, bila posvećena bulk fazama, koje su primjer termodinamičke granice, proučavanje skrućivanja kao funkcije veličine klastera od fundamentalnog je interesa.

Prednost DMC simulacija je što, uz prikladan izbor probne valne funkcije, omogućavaju odvojeno proučavanje klastera tekuće i krute strukture. Usporedbom procijenjenih energija osnovnog stanja u granici $T = 0$ K, zaključujemo koja je struktura preferirana, odnosno za koju je niža energija. Dakle, dobivamo odgovor na pitanje koji je tip strukture preferiran, tekući ili kruti, odnosno kakva je struktura pravog osnovnog stanja. Radi jasnoće, prilikom usporedbe rezultata u ovom potpoglavlju, veličine dobivene koristeći ψ pisat ćemo s eksponentom 't' jer predstavljaju model klastera tekuće strukture, a one dobivene koristeći ψ_{S} s eksponentom 's' navodeći strukturu kao argument (S_i) promatrane veličine. Konačnu energiju samovezanja osnovnog stanja klastera $^4\mathrm{He}_n$ označavamo i dalje E_n. Kao što smo vidjeli u potpoglavlju 5.1.6, AnIzo/0 model predviđa najjače samovezanje za klastere tekuće strukture pa ima najviše izgleda da među razmatranim veličinama $n \leq 40$ predvidi postojanje klastera krute strukture. Stoga raspravu započinjemo s rezultatima modela AnIzo/0.

U slučaju $n = 20$, dobili smo optimalan raspored čvorišta $\mathrm{S}_0(20)$ koji odgovaraju očekivanoj $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ mreži. Struktura $\mathrm{S}_0(20)$ sastoji se od 19 unutarnjih čvorišta strukture $\mathrm{S}_0(37)$ prikazane na slici 5.7 s jednim dodatnim čvorištem s rubnih stranica strukture $\mathrm{S}_0(37)$ koje je najbliže središtu neke rubne stranice strukture $\mathrm{S}_0(19)$. Dvanaest ekvivalentnih kandidata za dodatno čvorište daje iste energije. Za $^4\mathrm{He}_{20}$ opisan adsorpcijskim modelom AnIzo/0, dobili smo raspon energija, monotono ovisnih o jakosti lokalizacije atoma ^{4}He za čvorišne točke strukture $\mathrm{S}_0(20)$. Energija $E^{\mathrm{s}}_{20}(\mathrm{S}_0)$ iznosi $-8.23(6)\mathrm{K}$ za izrazitu lokalizaciju ($\alpha = 0.66\ \text{Å}^{-2}$) te se spušta do $-10.5(5)\mathrm{K}$ za slučaja kada se skoro gubi vezanost atoma uz čvorišta strukture ($\alpha = 0.05\ \text{Å}^{-2}$), kada blijedi kruti karakter. Dobivene energije veće su od energije samovezanja osnovnog stanja, odnosno energije dobivene za tekuću strukturu klastera $E^{\mathrm{t}}_{20} = -11.40(13)\mathrm{K}$. Dakle, energijski je preferirana tekuća struktura u AnIzo/0 modelu za klaster $^4\mathrm{He}_{20}$, adsorbiran na G,

$$E_{20} = E^{\mathrm{t}}_{20} = -11.40(13)\ \mathrm{K} < E^{\mathrm{s}}_{20}(\mathrm{S}_0)\ . \tag{5.39}$$

Međutim za $n = 37$, preferirana je kruta struktura $\mathrm{S}_0(37)$, s $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ mrežom i optimalnim oblikom šesterokuta, prikazana na slici 5.7 desno. Iz energija se vidi jasna razlika

$$E_{37} = E_{37}^{\mathrm{s}}(\mathrm{S}_0) = -31.27(10)\ \mathrm{K} < E_{37}^{\mathrm{t}} = -26.3(2)\ \mathrm{K}\,. \tag{5.40}$$

Točan odabir čvorišta ρ_{G_i} za probnu valnu funkciju ψ_{S} veoma je bitan. Za $\mathrm{S}_0(40)$ dobivena je $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ mreža čvorišta $\mathrm{S}_0(37)$, prikazana na slici 5.7 desno, ali s tri dodatna čvorišta dodana na nekoj istoj rubnoj stranici od $\mathrm{S}_0(37)$, slično trima susjednim rubnim čvorištima strukture $\mathrm{S}_1(30)$ koji se na istoj slici lijevo izdvajaju iz strukture $\mathrm{S}_0(30)$. DMC procjenjuje nižu energiju samovezanja za $\mathrm{S}_0(40)$ nego kada promatramo isti klaster tekuće strukture što je u skladu s rezultatima za $n = 37 < 40$. Međutim, ako koristimo $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ mrežu čvorišta bilo kojeg pravokutnog oblika, koji naravno više odstupa od kruga nego prethodno promatrana struktura, dogodi se obrat, energija tekuće strukture postaje niža. Dakle, dobije se poredak energija

$$E_{40} = E_{40}^{\mathrm{s}}(\mathrm{S}_0) < E_{40}^{\mathrm{t}} < E_{40}^{\mathrm{s}}(\mathrm{pravokutna})\,. \tag{5.41}$$

Time je demonstrirana važnost efekta konačne veličine. Znači, oblik klastera jednako je važan kao i odabir probne valne funkcije koja opisuje korelacije tekuće ili krute strukture klastera. Za klaster $^4\mathrm{He}_{30}$, koji se veličinom nalazi između spomenutih, pronađena je optimalna struktura $\mathrm{S}_0(30)$ bliska krugu, u obliku šesterokuta koja se dobije uklanjanjem susjednih kosih strana pravilnog šesterokuta $\mathrm{S}_0(37)$ što je skicirano na slici 5.7. Ekstrapolacija energije samovezanja za klaster $^4\mathrm{He}_{30}$ prikazana je na slici 2.7. Najniža energija dobivena je za parametre bliske $\alpha = 0.25\ \mathrm{\AA}^{-2}$. Radi usporedbe prikazana je i energija za granične vrijednosti ispitivanih parametara α. Za prejako ograničenje rubnih atoma klastera ($\alpha = 0.70\ \mathrm{\AA}^{-2}$), koje narušava uvjete ispravnog funkcioniranja DMC algoritma, dobivena je nešto viša energija, dok je najviša ipak ostala energija za $\alpha = 0\ \mathrm{\AA}^{-2}$ s kojim simuliramo tekuću strukturu klastera. Iz

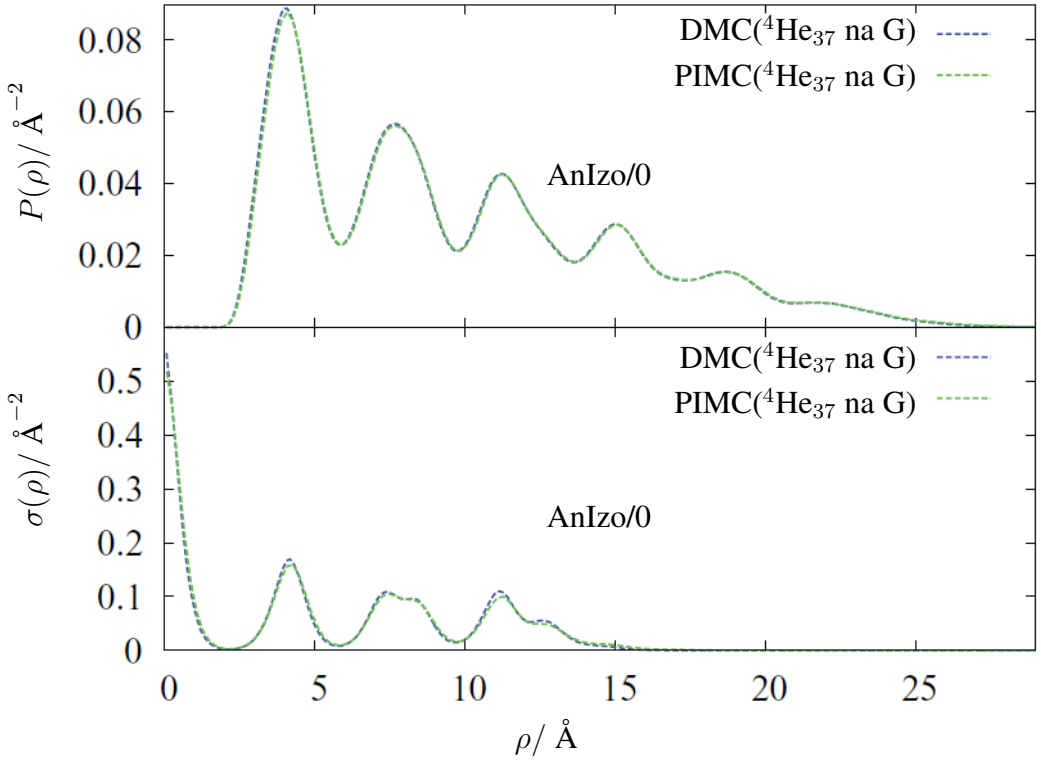
$$E_{30} = E_{30}^{\mathrm{s}}(\mathrm{S}_0) = -21.77(2)\ \mathrm{K} < E_{30}^{\mathrm{t}} = -20.04(6)\ \mathrm{K} \tag{5.42}$$

jasno se vidi da osnovno stanje klastera ^{30}He, adsorbiranog na G, ima krutu strukturu.

AnIzo/ML model predvidio je tekuću strukturu osnovnog stanja za sve promatrane klastere ukupnog broja atoma $n \leq 40$. Dakle, energije dobivene valnom funkcijom ψ_{S} za opis krute strukture uvijek su iznad energija dobivenih s probnom valnom funkcijom za opis tekuće strukture $\psi = \psi_{\mathrm{S}}(\alpha = 0)$. Slabljenjem ograničenja uz čvorišta strukture, odnosno smanjivanjem parametra α energije se monotono približavaju onima za tekuću strukturu, $E_n^{\mathrm{s}}(\alpha \to 0) \to E_n^{\mathrm{t}}$. Modeli adsorpcije Izo/0 i glatki/0 predvidjeli su tekuću strukturu za sve veličine klastera $n \leq 40$ pa su iste procjene i oslabljenih modela Izo/ML i glatki/ML. Prema tome je preferirana tekuća struktura u svim modelima s uključenom ML interakcijom.

Rezultati za $^4\mathrm{He}_{37}$ na G, koje smo dobili DMC metodom pri temperaturi $T = 0$ mK, slažu se s rezultatima koje je dobio naš suradnik Robert E. Zillich s Johannes Kepler Uni-

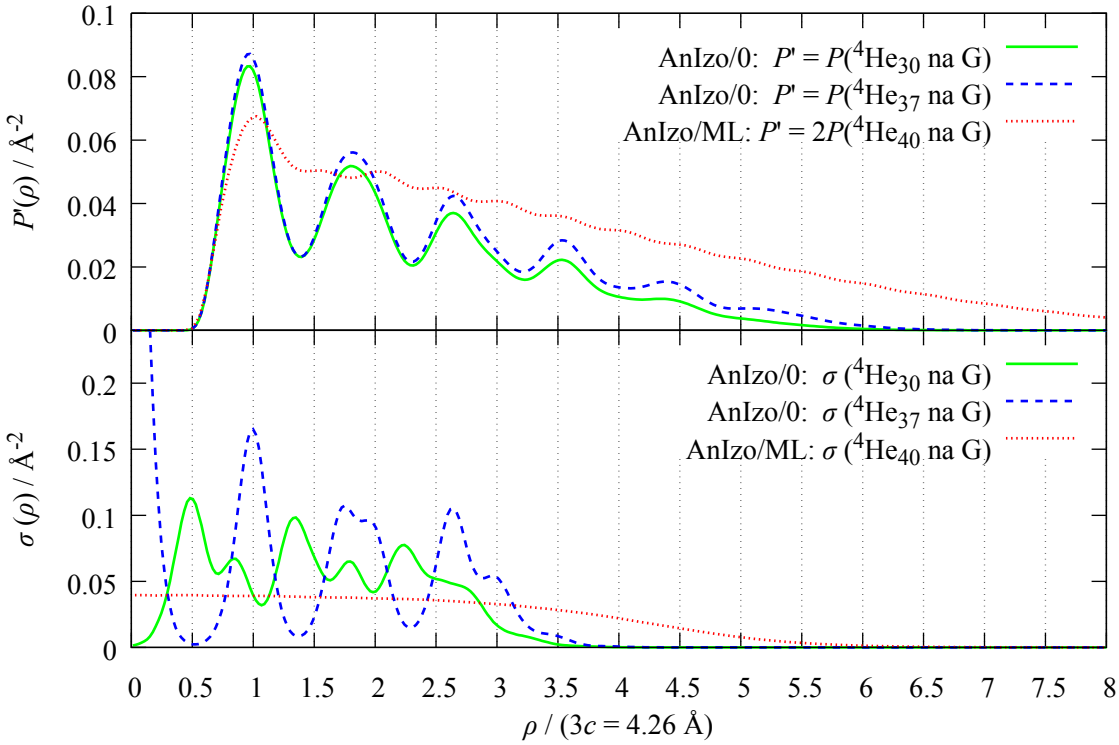
versitäta u Linzu koristeći PIMC metodu [178] pri $T = 156$ mK. PIMC metoda ne zahtjeva probnu valnu funkciju, već pretpostavljajući ergodičnost pronalazi ravnotežno stanje bez vodstva. S druge strane, nedostatak probne valne funkcije pri tako niskim T može učiniti PIMC simulacije nedovoljno učinkovitima te se ergodičnost ne smije uzeti kao zagarantirana, posebno kada promatramo velike klastere i kada je energijska razlika tekuće i krute strukture vrlo mala. PIMC simulacije je proveo za odabrane klastere opisane AnIzo/0 i Izo/0 modelima interakcije. Na slici 5.12 uspoređeni su naši DMC rezultati s PIMC rezultatima za razdiobu međučestičnih udaljenosti $P(\rho)$ i profil gustoće $\sigma(\rho)$. Obje metode, PIMC i DMC usklađeno predviđaju krutu strukturu osnovnog stanja $^4He_{37}$.



Slika 5.12: Uspoređene su DMC i PIMC razdiobe međučestičnih udaljenosti $P(\rho)$ (gore) i profili gustoće $\sigma(\rho)$ (dolje) za klaster $^4He_{37}$ u AnIzo/0 modelu adsorpcije za grafen (G).

Na slici 5.13 prikazane su gore i dolje redom iste razdiobe, $P(\rho)$ i $\sigma(\rho)$, opet za AnIzo/0 model, ali uspoređene za adsorbirane klastere $^4He_{30}$ (puna linija) i $^4He_{37}$ (isprekidana linija). Dodane su i razdiobe sa slika 5.9 i 5.10 za najveći istraženi klaster tekuće strukture, $^4He_{40}$ u AnIzo/ML modelu jer su njegove modulacije, pošto je najveći, najprimjetnije. Razlučene su točkastim linijama od ostalih. Da podsjetimo, sve su razdiobe normirane na broj atoma ^{4}He, odnosno na n, a samo je $P(\rho)$ za $^4He_{40}$ pomnožen s 2 kako bi modulacije bile još primjetnije. Prikazana je ρ-mreža kako bi lakše bilo pratiti promjene u razdiobama. Iz razdioba $P(\rho)$ vidimo da atomi, neovisno o strukturi, dolaze najbliže na udaljenost prvih minimuma He-G potencijala gdje se ne mogu zadržati zbog sumiranog djelovanja He-G i He-He potencijala (potpoglavlje 5.1.1). Korelacijski šiljak u $P(\rho)$ za klastere različite strukture (tekuće ili krute) pomaknut je u različitu stranu u odnosu na $\rho = 3c$. Za klastere tekuće strukture pomaknut je blago desno

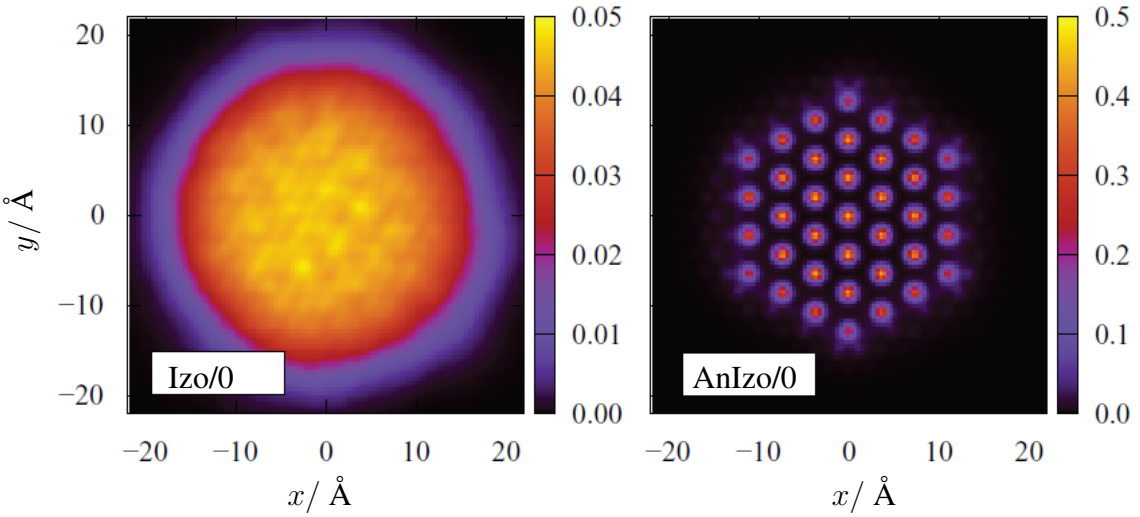
jer se blizu, ali malo dalje od $\rho = \rho_1 = 3c$ (slika 5.11) nalazi 6 minimuma He-G potencijala pa se atom ^{4}He može zadržavati u nekom od njih dok god nema ^{4}He atoma u njihovim prvim susjednim minimumima na $\rho = \rho_1$. Isto vrijedi za modulacije nakon korelacijskog šiljka jer je većina minimuma He-G potencijala ili točno na kružnicama ρ_m i ρ'_m ili malo dalje (slika 5.11). Kod klastera krute strukture atomi ^{4}He vezani su uz čvorišta rešetke (slika 5.7), dakle popunjavaju minimume na kružnici $\rho = \rho_1$, pa se ostali ne mogu zadržavati u minimumima koji su im blizu, a kako je minimum He-He potencijala (slika 5.5) ipak malo bliže, dolazi do blagog pomaka korelacijskog šiljka ulijevo u odnosu na $\rho = \rho_1$. Ostala čvorišta nisu posložena po rubu kružnica već po pravilnim šesterokutima, pa položaji modulacija u $P(\rho)$ bivaju pomaknuti malo bliže jer je u prosjeku više onih parova koji odgovaraju položajima čvorišta po sredini stranice šesterokuta nego u vrhovima. CM za $^4\mathrm{He}_{37}$ nalazi se točno u središnjem čvorištu strukture $\mathrm{S}_0(37)$ (slika 5.7), pa položaji lokalnih maksimuma u $\sigma(\rho)$, sukladno opisanome, odgovaraju udaljenostima čvorišta od središnjega. Pojava dodatnih šiljaka malo prije $\rho = \rho_{1,2}$ (5.37) u skladu je s položajima čvorišta po sredini stranice šesterokutaste strukture. Spomenuti položaji maksimuma ne odgovaraju onima u $^4\mathrm{He}_{30}$ jer je njegov CM u skladu sa $\mathrm{S}_0(30)$ između čvorišta. Razdioba gustoće $\sigma(\rho)$ većeg, ali tekućeg klastera glatka je s puno manjim maksimumom u usporedbi s lokalnim maksimumima klastera krute strukture.



Slika 5.13: DMC razdiobe $P(\rho)$ i $\sigma(\rho)$ kao na sl. 5.12 za navedene klastere i modele adsorpcije.

Na slici 5.14 prikazana je usporedba dvodimenzionalne gustoće $\sigma(x_i - x_{\mathrm{cm}}, y_i - y_{\mathrm{cm}})$ za spomenuta 2 modela, a nisu uspoređivani rezultati od obiju simulacija, DMC i PIMC, pošto su potpuno isti što smo prethodno vidjeli iz usporedbi na slici 5.12. 2D profil gustoće prikazan je u ovisnosti o koordinatnim udaljenostima ortogonalnih projekcija $\vec{\rho}_i = x_i\hat{i} + y_i\hat{j}$ atoma ^{4}He

od ortogonalne projekcije CM-a $\vec{\rho}_{\rm cm} = x_{\rm cm}\hat{i} + y_{\rm cm}\hat{j}$ klastera ^{4}He$_{37}$, adsorbiranog na G. Lijevi panel slike 5.14 prikazuje rezultate za Izo/0, a desni za AnIzo/0 model. U modelu AnIzo/0 jasno je uočljiva $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ strukturna rešetka s istom konstantom rešetke kao za sumjerljivu krutinu, iako visina šiljaka gustoće vjerojatnosti opada lagano kako idemo od CM-a prema rubu. Znači, atomi su u CM-u jače vezani nego oni na rubu klastera što je u skladu s većim brojem bližih susjeda. Štoviše, oblik pravilnog šesterokuta jasno je definiran, premda postoji mala gustoća vjerojatnosti i izvan njegova ruba. Širenje preko ruba također nije izotropno, a ponašanje postaje jasnije ako paralelno gledamo strukturu $\mathrm{S}_0(37)$ na slici 5.7 gdje je prikazana i struktura grafena. Svaki rubni šiljak ima vrlo male repove usmjerene prema središtu najbližih vanjskih susjednih šesterokuta grafenove rešetke, odnosno prema najbližim vanjskim minimumima He-G potencijala. Među tim repovima izraženiji su oni koji su usmjereni prema nezajedničkim susjedima što je u skladu s odbojnim djelovanjem He-He potencijala na vrlo malim udaljenostima. Jedva su primjetni i lokalni maksimumi, koji su čak niži od spomenutih repova, i to u središtima drugih najbližih susjednih grafenovih šesterokuta. Potpuno različitu strukturu, odnosno ponašanje dvodimenzionalne gustoće σ prikazane na lijevom panelu slike 5.14, daje Izo/0 model. Gustoća uglavnom opada od središta prema rubu uz pojavu blagih modulacija koje su posljedica korugiranosti He-G interakcije.



Slika 5.14: Dvodimenzionalna gustoća $\sigma(x_i - x_{\rm cm}, y_i - y_{\rm cm})$ prikazana je relativno u odnosu na projekciju centra mase $(x_{\rm cm}, y_{\rm cm})$ klastera ^{4}He$_{37}$, adsorbiranog na grafenu. Lijevo su rezultati dobiveni za Izo/0, a desno za AnIzo/0 model interakcije.

Naši su rezultati konzistentni s nedavno objavljenim [115] rezultatima istraživanja helija manje gustoće od monoslojne pri adsorpciji na G. U slučaju anizotropnog potencijala, dobili su nepomične šupljine i nisu primijetili suprafluidni udio. Šiljci statičnog strukturnog faktora ukazivali su na održanje $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sumjerljive faze koja je konzistentna s formiranjem klastera krute strukture odijeljenih šupljinama. S druge strane, u slučaju manje korugiranog, odnosno izotropnog potencijala, prilikom smanjene pokrivenosti rezultati su upućivali na pojavu faznog prijelaza iz sumjerljive krutine u tekući helij.

5.2 Adsorpcija na ceziju

Helij na površini Cs formira kvazi-2D sustav. Među svim alkalijskim metalima, Cs najslabije veže helij [78], pa tako omogućava promatranje sljedećeg tipa ograničenja na prijelazu iz 2D u 3D, dakle ograničenja koje je daleko blaže nego ograničenje uzrokovano grafenom, koje je proučeno u prethodnom poglavlju. Da podsjetimo, prethodno su na ceziju već proučeni mali klasteri $^4\mathrm{He}_{2,3,4}$ [94] te ogromni klasteri izotopa He [91] među kojima je najmanji klaster imao 20 atoma ^{4}He, a sljedeći veći 100.

Stoga u ovom poglavlju prezentiramo rezultate istraživanja kojima smo upotpunili sliku prijelaznih oblika materije, adsorbiranih na Cs, od atoma He prema *bulku* helija. Odabrani su i klasteri koje možemo usporediti s onima proučenima u prethodnom poglavlju radi davanje ocjene utjecaja fizisorpcijskog potencijala na energije samovezanja i strukturna svojstva osnovnog stanja. Dakle, u sljedećim potpoglavljima donosimo rezultate istraživanja osnovnog stanja klastera $^4\mathrm{He}_n$ i $^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}$, adsorbiranih na površini Cs za odabrane $n \leq 40$,

$$n \in \{\, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15, 16, 18, 20, 22, 25, 30, 40 \,\} \ . \tag{5.43}$$

5.2.1 Modeli interakcije

Potencijal interakcije He-He ne ovisi o vrsti izotopa, isti je za ^{4}He-^{4}He i ^{4}He-^{3}He pa smo interakcije izotopa He opisali kao i u prethodnim glavama ovog rada HFDB [151] potencijalom V_{HeHe} koji je detaljnije opisan u dodatku B.

Za opis adsorpcije na ceziju koristili smo 2 modela fizisorpcijskog potencijala He-Cs interakcije gdje pod Cs podrazumijevamo supstrat cezija, a ne samo jedan atom Cs. Oba modela He-Cs, za razliku od puno jačih modela za He-G, ne uključuju korugaciju jer su prema eksperimentalnim podacima [179] vrlo dobra aproksimacija adsorpcije He na Cs. Ovdje pretpostavljamo ravnu površinu cezija smještenu u xy ravnini dok je ostali dio metala u području $z < 0$. Stoga oba modela možemo zapisati samo u ovisnosti o udaljenosti z atoma He od površine cezija. Prvi je model potencijala $V_{\mathrm{p}}(\vec{r})$ dan jednostavnim usrednjenim Lennard-Jonesovim 3-9 oblikom (**LJ**) [101]

$$V_{\mathrm{p}}(\vec{r}) = V^{\mathrm{LJ}}_{\mathrm{HeCs}}(z) = \frac{4C_3^3}{27D^2z^9} - \frac{C_3}{z^3} \tag{5.44}$$

s Hamekerovom konstantom $C_3 = 673\,\mathrm{K\,\mathring{A}}^3$ i dubinom potencijala $D = 4.4\,\mathrm{K}$. Drugi, složeniji model, kombiniran je sumiranjem Hartree-Fockovog odbojnog člana i privlačnog van der Waalsovog izraza [180]

$$V_{\mathrm{p}}(\vec{r}) = V^{\mathrm{CCZ}}_{\mathrm{HeCs}}(z) = V_0 \cdot (1+\alpha z) \cdot \mathrm{e}^{-\alpha z} - f_2\Big(b(z)\cdot(z - Z_{\mathrm{vdW}})\Big) \cdot \frac{C_{\mathrm{vdW}}}{(z-Z_{\mathrm{vdW}})^3}, \tag{5.45a}$$

$$b(z) = \frac{\alpha^2 z}{1+\alpha z}\,, \quad f_2(x) = 1 - \left(1 + x + \frac{1}{2}x^2\right)\cdot \mathrm{e}^{-x} \tag{5.45b}$$

Parametre za taj model[1] [181]

$$V_0 = 0.141 \text{ eV} = 1630.435 \text{ K} \tag{5.46a}$$

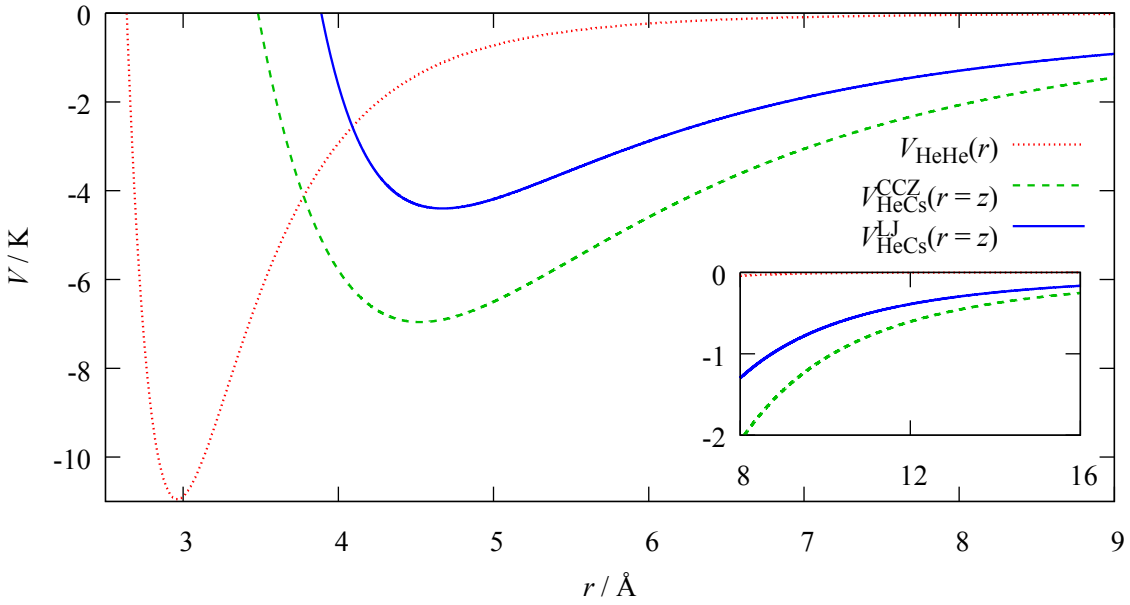
$$\alpha = 0.937\ a_0^{-1} = 1.771267 \text{ Å}^{-1} \tag{5.46b}$$

$$C_{\text{vdW}} = 0.141 \text{ eV} a_0^3 = 995.1709 \text{ K Å}^3 \tag{5.46c}$$

$$Z_{\text{vdW}} = 0.362\ a_0 = 0.191657 \text{ Å} \tag{5.46d}$$

izračunali su Chizmeshya, Cole i Zaremba pa je nazvan prema njihovim inicijalima **CCZ**.

Na slici 5.15 prikazana je usporedba privlačnih dijelova He-He i He-Cs potencijala. He-He potencijal HFDB ima puno dublji minimum nego He-Cs potencijali, ali He-Cs potencijali imaju privlačniji dugodosežni dio, a među njima CCZ ima jači privlačni dio dok mu i odbojni dio počinje bliže površini supstrata. Iz usporedbe ponašanja na slikama 5.15 i 5.3 odmah je uočljivo koliko je He-G potencijal (slika 5.3) puno jači od He-Cs, za 2 reda veličine.



Slika 5.15: Usporedba He-He potencijala HFDB s He-Cs potencijalima LJ i CCZ definiranih redom izrazima (B.4), (5.44) i (5.45). Umetnuta sličica prikazuje ponašanje za velike r.

5.2.2 Probne valne funkcije

Za opis korelacija u klasterima $^4\text{He}_n$ i $^4\text{He}_n{}^3\text{He}$, adsorbiranim na Cs, konstruirali smo varijacijsku probnu valnu funkciju sličnu onoj korištenoj za opis klastera adsorbiranih na G. Zbog pojave još jednog izotopa He, njene smo faktore razlučili pišući indekse koji označavaju parove, odnosno atome. Pojednostavljene su jednočestične korelacijske funkcije, $\Phi_i(\vec{r}_i) = \Phi_i(z_i)$, jer He-Cs potencijali (5.44) i (5.45) ovise samo o udaljenosti i-te čestice klastera od Cs. Dakle, za sve ovdje promatrane klastere, varijacijsku probnu valnu funkciju možemo zapisati u općem

[1] 2011 CODATA: Bohrov radijus $a_0 = 0.52917721092(17)$ Å $= 0.52917721092(17) \cdot 10^{-10}$ m.

obliku

$$\psi(\vec{R}) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N_\mathrm{a}} f_{ij}(r_{ij}) \cdot \prod_{i=1}^{N_\mathrm{a}} \Phi_i(z_i) \; . \tag{5.47}$$

Kako bismo ih posebno zapisali u jednostavnijem obliku, uvodimo pokrate za ekvivalentne članove pišući u indeksima masene brojeve atomskog para ili atoma na koji se ti faktori odnose. Ako je i-ti atom ^{4}He (^{3}He), umjesto indeksa i pišemo njegov maseni broj 4 (3). Analogno za parove navodimo masene brojeve jedan do drugoga. Dakle:

$$\Phi_i(^{4,3}\mathrm{He}) \equiv \Phi_{4,3}(z_i) \; , \tag{5.48a}$$

$$f_{ij}(^4\mathrm{He}\text{-}^4\mathrm{He}) \equiv \psi_{44}(r_{ij}) \; , \tag{5.48b}$$

$$f_{ij}(^4\mathrm{He}\text{-}^3\mathrm{He}) \equiv \psi_{43}(r_{ij}) \; . \tag{5.48c}$$

Valna funkcija (5.47) izgleda jednostavnije kada je uz pokrate (5.48) raspišemo za klaster $^4\mathrm{He}_n$ s ukupnim brojem atoma $N_\mathrm{a} = n$

$$\psi(^4\mathrm{He}_n) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{n} f_{44}(r_{ij}) \cdot \prod_{i=1}^{n} \Phi_4(z_i) \tag{5.49}$$

odnosno za klaster $^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}$ s ukupnim brojem atoma $N_\mathrm{a} = n + 1$

$$\psi(^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{n} f_{44}(r_{ij}) \cdot \prod_{i=1}^{n} \Phi_4(z_i) \cdot \prod_{i=1}^{n} f_{43}(r_{iN_\mathrm{a}}) \cdot \Phi_3(z_{N_\mathrm{a}}) \; . \tag{5.50}$$

Dvočestične korelacijske funkcije f_{44} i f_{43}, koje opisuju redom korelacije atoma ^{4}He-^{4}He i ^{4}He-^{3}He međusobno udaljenih r, napisali smo slično (3.4) i (5.11) kao umnožak

$$f_{44,43}(r) = \exp\left[-\left(\frac{b_{44,43}}{r} \right)^5 - s_{44,43} r \right] \tag{5.51}$$

parametarski varijabilnih odgovarajućih kratkodosežnih $(b_{44,43})$ i dugodosežnih $(s_{44,43})$ korelacija. Jednočestične korelacijske funkcije $\Phi_i(z_i)$ dobivene su numerički rješavanjem Schrödingerovih jednadžbi i za ^{4}He i za ^{3}He u vanjskim potencijalima interakcije adsorbiranog atoma i supstrata $V^{\mathrm{LJ}}_{\mathrm{HeCs}}(z)$ i $V^{\mathrm{CCZ}}_{\mathrm{HeCs}}(z)$, definiranih redom sa (5.44) i (5.45). Dobivene jednočestične adsorpcijske energije E^a_1, navedene u tablici 5.2, dobro se slažu s onima u literaturi [92]. Na numerička rješenja za valne funkcije, radi jednostavnosti, fitana je analitička funkcija (5.12) s parametrima a_i, kao u slučaju glatkog modela He-G adsorpcije. Dobiveni parametri, za sve kombinacije He atoma i He-Cs modela, dani su u tablici 5.2. Kako bismo ih usporedili grafički, odredili smo normu a_1 funkcije Φ,

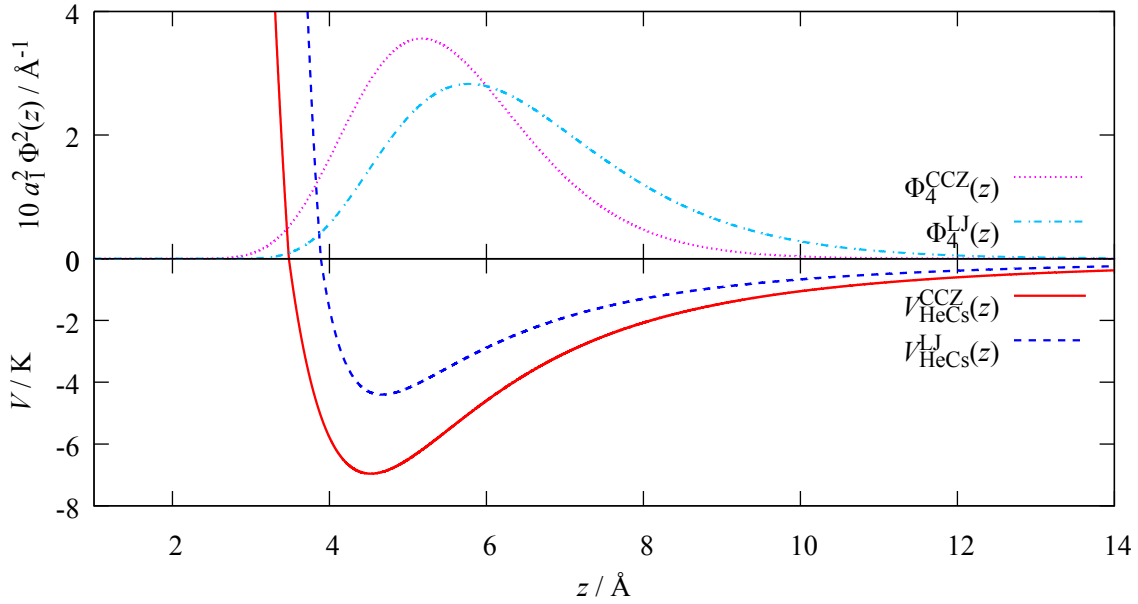
$$a_1^{-2} = \int_0^\infty \Phi^2(z) dz \; , \tag{5.52}$$

a rezultati su također dani u tablici 5.2. Tako je normirani oblik od (5.12),

$$\Phi^1(z) = a_1 \Phi(z) \,, \tag{5.53}$$

korišten za usporedbu na slici 5.16. Iz ponašanja gustoće vjerojatnosti, vidljivi su učinci snažnijeg CCZ potencijala u odnosu na LJ: He biva privučen bliže površini Cs u slučaju CCZ potencijala jer njegov odbojni dio počinje bliže površini Cs te gustoća vjerojatnosti ima veći maksimum također bliže površini Cs zbog jačeg privlačenja CCZ potencijala u odnosu na LJ potencijal. Također CCZ predviđa i užu lokalizaciju, veće ograničenje. Naravno, u QMC simulacijama je korišten jednostavniji nenormirani oblik.

Obzirom na rezultate prethodnih istraživanja navedenih u uvodu ovoga rada i rezultate dobivene u poglavlju 5.1 pri adsorpciji na daleko jačem supstratu korugirane interakcije, u ovom slučaju nisu očekivani klasteri krute strukture. Stoga probne valne funkcije oblika (5.14) nisu korištene, odnosno $\alpha = 0$.



Slika 5.16: Gustoće vjerojatnosti normiranih jednočestičnih korelacijskih valnih funkcija (5.53) za ^{4}He, adsorbiran na površini Cs, prikazane su za 2 različita modela LJ i CCZ definirana redom izrazima (5.44) i (5.45).

Tablica 5.2: Energija E_1^{a} i parametri valne funkcije (5.53) izotopa He, adsorbiranog na Cs, dani su za 2 He-Cs potencijala: LJ i CCZ definirana redom izrazima (5.44) i (5.45).

Atom	Potencijal	E_1^{a}/ K	a_1^{-2}/ Å	a_2/ Å	a_3	a_4/ Å^{-1}	a_5
^{3}He	LJ	1.1878	-1.210	5.3018	2.7135	0.2481	1.1878
^{4}He	LJ	1.2020	-1.484	5.412	2.798	0.3002	1.2020
^{3}He	CCZ	0.7333	-3.1499	15.66	1.244	2.4393	0.7333
^{4}He	CCZ	0.8540	-3.5469	13.53	1.366	1.5588	0.8540

5.2.3 Lokalna energija samovezanja

Slično kao u poglavlju 5.1.3, cilj nam je dobiti energije samovezanja (2.76), ali ovdje za klastere $^4\mathrm{He}_n$ i $^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}$, adsorbirane na Cs. Provedbom istog postupka kao u poglavlju 5.1.3, ali za probnu valnu funkciju (5.47) s pokratama (5.48) dobivamo analogne izraze, odnosno možemo koristiti iste uz zamjene:

$$\alpha \to 0 \tag{5.54a}$$
$$b^5/2 \to b_{ij}^5 \tag{5.54b}$$
$$s/2 \to s_{ij} \tag{5.54c}$$
$$\Phi(\vec{r}_i) \to \Phi_i(z_i) \tag{5.54d}$$
$$V_{\mathrm{HeG}}(\vec{r}_i) \to V_{\mathrm{HeCs}}(z_i) \tag{5.54e}$$
$$f^{\mathrm{dr}}(r_{ij}) \to f_{ij}^{\mathrm{dr}}(r_{ij}) = 5b_{ij}^5 r_{ij}^{-7} - s_{ij} r_{ij}^{-1} \tag{5.54f}$$
$$f^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) \to f_{ij}^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) = -20b_{ij}^5 r_{ij}^{-7} - 2s_{ij} r_{ij}^{-1}\ . \tag{5.54g}$$

Dakle, prema (5.31) lokalna energija samovezanja klastera $^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}$, adsorbiranog na Cs, s ukupnim brojem atoma $N_\mathrm{a} = n + 1$, iznosi

$$\begin{aligned} E_\mathrm{L}(^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}) = &- D_4 \sum_{i=1}^{n} \Bigg[\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} f_{44}^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) + f_{43}^{\mathrm{ddr}}(r_{iN_\mathrm{a}}) - \left(\frac{\nabla_i \Phi_4(z_i)}{\Phi_4(z_i)} \right)^2 \\ &\qquad + \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} f_{44}^{\mathrm{dr}}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} + f_{43}^{\mathrm{dr}}(r_{iN_\mathrm{a}}) \vec{r}_{iN_\mathrm{a}} - \frac{\nabla_i \Phi_4(z_i)}{\Phi_4(z_i)} \right)^2 \Bigg] \\ &- D_3 \Bigg[\sum_{j=1}^{n} f_{43}^{\mathrm{ddr}}(r_{N_\mathrm{a}j}) - \left(\frac{\nabla_{N_\mathrm{a}} \Phi_3(z_{N_\mathrm{a}})}{\Phi_3(z_{N_\mathrm{a}})} \right)^2 \\ &\qquad + \left(\sum_{j=1}^{n} f_{43}^{\mathrm{dr}}(r_{N_\mathrm{a}j}) \vec{r}_{N_\mathrm{a}j} - \frac{\nabla_{N_\mathrm{a}} \Phi_3(z_{N_\mathrm{a}})}{\Phi_3(z_{N_\mathrm{a}})} \right)^2 \Bigg] \\ &+ \sum_{i=1}^{N_\mathrm{a}-1} \sum_{j=i+1}^{N_\mathrm{a}} V_{\mathrm{HeHe}}(r_{ij})\ . \end{aligned} \tag{5.55}$$

Za čisti klaster $^4\mathrm{He}_n$, adsorbiran na Cs, s ukupnim brojem atoma $N_\mathrm{a} = n$, lokalna energija samovezanja poprima jednostavniji izraz

$$\begin{aligned} E_\mathrm{L}(^4\mathrm{He}_n) = - \sum_{i=1}^{n} D_i \Bigg[&\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} f_{44}^{\mathrm{ddr}}(r_{ij}) - \left(\frac{\nabla_i \Phi_4(z_i)}{\Phi_4(z_i)} \right)^2 \\ &+ \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} f_{44}^{\mathrm{dr}}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} - \frac{\nabla_i \Phi_4(z_i)}{\Phi_4(z_i)} \right)^2 \Bigg] + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} V_{\mathrm{HeHe}}(r_{ij})\ . \end{aligned} \tag{5.56}$$

5.2.4 Optimizacija parametara

Parametri korelacijskih funkcija optimizirani su zasebno minimiziranjem VMC energije osnovnog stanja svih klastera $^4\text{He}_n$ i $^4\text{He}_n{}^3\text{He}$, adsorbiranih na Cs, raznih veličina (5.43). VMC energije spuštene su u rasponu od 83% do 65% vrijednosti odgovarajućih DMC energija, a manji postoci odgovaraju većim klasterima. Optimalni varijacijski parametri kratkodosežnih korelacija dobiveni su u intervalima $b_{44} \in [2.61, 2.65]$ Å i $b_{43} \in [2.57, 2.68]$ Å te ne ovise monotono o veličini klastera, odnosno o broju n. Kratkodosežni optimalni parametri, $s_{44} \in [0.009, 0.13]$ Å^{-1} i $s_{43} \in [0.008, 0.07]$ Å^{-1}, opadaju s povećanjem veličine klastera.

Kako bismo ispitali sposobnost DMC algoritma da odredi energiju osnovnog stanja, proveli smo testne proračune za klaster $^4\text{He}_{20}$ koristeći drugi tip korelacijske valne funkcije; za f_{44} uzeli smo oblik (3.5) s varijacijskim parametrima α, γ i s_1. Do na statističku grešku dobivene su iste energije za osnovno stanje koristeći različite oblike dvočestičnih korelacijskih funkcija, (3.5) i (5.51) iako je s oblikom (5.51) VMC energija spuštena samo na 35% DMC rezultata. Prema tome, dobiveni rezultat potvrđuje efikasnost DMC algoritma.

Koristili smo DMC metodu opisanu u poglavlju 2.3.4, pa međurezultati energija samovezanja ovise o vremenskom pomaku $\Delta\tau$ i srednjem broju šetača N_w. Stoga je detaljno proučena ta ovisnost te su ekstrapolirani konačni rezultati koji odgovaraju onima za $\Delta\tau \to 0$ i $N_\text{w} \to \infty$ na način detaljnije objašnjen u poglavlju 2.4.1. Energije su određene za različite vremenske korake $\Delta\tau$ od $3 \cdot 10^{-4}$ K^{-1} do $16 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}. Za veće je klastere gornju granicu bilo potrebno malo smanjiti. Tako su za različite brojeve šetača N_w, ekstrapolacijom prema izrazu (2.42), dobivene procjene energija $E_\text{DMC}(N_\text{w}, \Delta\tau = 0)$. U slučaju očite brze konvergencije, prilikom povećanja N_w, nije potrebna ekstrapolacija prema izrazu (2.42). Naime, nekada, kao u svim slučajevima ovdje, rezultate razumno velikog broja šetača (obzirom na računalno vrijeme i memorijske resurse) možemo poistovjetiti s energijom samovezanja osnovnog stanja klastera $^4\text{He}_n(^3\text{He})$, $E_{n(,1)}$. Za one najmanje klastere, konvergencija je postignuta već za srednji broj šetača $N_\text{w} = 10^3$. Za $10 \leq n \leq 25$ bilo je potrebno $N_\text{w} = 10^4$ šetača dok je za $n = 30, 40$ bilo potrebno dvostruko više, $N_\text{w} = 2 \cdot 10^4$ šetača. Potrebno povećanje broja šetača N_w korelirano je s lošijom kvalitetom optimizirane probne valne funkcije korištene za značajni odabir, a čija se kvaliteta vidi iz usporedbe VMC i DMC rezultata. Primjer ekstrapolacije energije $E_\text{DMC}(N_\text{w}, \Delta\tau = 0)$ i procjene $E_\text{DMC}(N_\text{w} \to \infty, \Delta\tau \to 0)$ za klaster $^4\text{He}_{20}$, čija je adsorpcija opisna modelom (LJ), prikazan je na slici 2.6. Povećavanjem referentnog broja šetača N_w dolazi do konvergencije energije te nakon dovoljno velikog broja šetača energija prestaje ovisiti o njima. Na prikazanom primjeru, nakon $N_\text{w} = 10^4$ šetača $E_\text{DMC}(N_\text{w}, \Delta\tau)$ i ekstrapolirane $E_\text{DMC}(N_\text{w}, \Delta\tau = 0)$ postaju potpuno neovisne o N_w dok su i za dvostruko manji broj šetača sve spomenute energije iste do na 2 greške. Prikazane greške određene su metodom blokiranja, a primjer njene procjene za $\Delta\tau = 4 \cdot 10^{-4}$ K^{-1} i $N_\text{w} = 2 \cdot 10^4$ prikazan je na slici 2.10.

Napravljen je i dodatni test neovisnosti rezultata o nizu slučajnih brojeva mijenjanjem postavki generatora što je bilo opisano u poglavlju 2.1 uz sliku 2.1 gdje je pokazana neo-

visnost rezultata o *seedu*. Za različite parametre *seed* procijenjene su energije samovezanja klastera $^4He_3$ za koji je adsorpcija na Cs opisana CCZ modelom. Dobivene su unutar greške iste vrijednosti energija $E(\Delta\tau)$ za svaki vremenski korak, kao i ekstrapolirane $E(0)$.

5.2.5 Energije samovezanja

QMC simulacije klastera ^4He_n i $^4He_n{}^3He$, adsorbiranih na Cs, daju ukupnu energiju osnovnog stanja $E = E^{\mathrm{a}}$ koja uključuje i potencijalnu energiju He-Cs. Dakle, ukupna energija klastera sadrži n adsorpcijskih energija E_1^{a} jednog atoma ^{4}He i $N_{\mathrm{a}} - n$ doprinosa jednog atoma ^{3}He. Energiji E, slično kao u potpoglavlju 5.1.5, oduzimamo jednočestične doprinose kako bismo u prvi plan stavili više zanimljive mnogočestične doprinose energiji E. Dakle, energiju klastera $^4He_n(^3He)$ određujemo računanjem energije samovezanja $E_{n(,1)}$ prema (2.76). Tako dobivamo formirajuću energiju zbog klasteriranja n atoma ^{4}He i $N_{\mathrm{a}} - n$ atoma ^{3}He koji su već adsorbirani. Ako je $E_n < 0$, postoji vezano osnovnono stanje klastera; dok za $E_n = 0$, klaster nije samovezan te adsorbirani atomi formiraju plinoviti adsorbat.

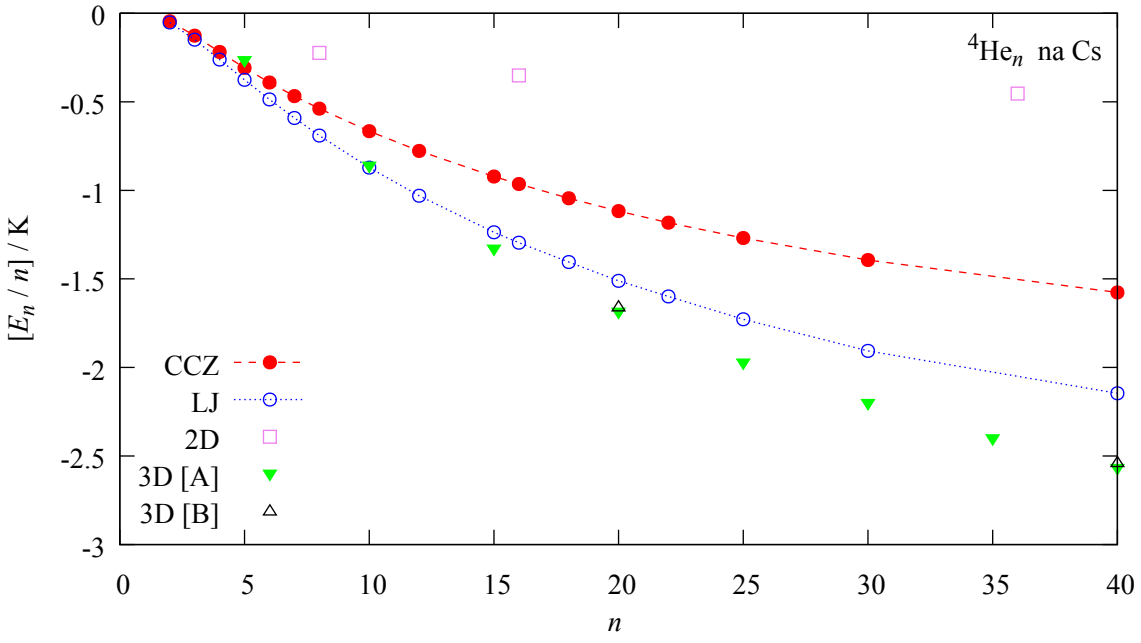
Tablica 5.3: Energija samovezanja $E_{n(,1)}$ osnovnog stanja klastera $^4He_n(^3He)$, adsorbiranog na Cs, procijenjena je za 2 He-Cs potencijala: LJ i CCZ definirana redom izrazima (5.44) i (5.45).

n	$E_n(^4He_n)$		$E_{n,1}(^4He_n{}^3He)$	
	LJ	CCZ	LJ	CCZ
2	-0.104(2)	-0.090(1)	-0.263(2)	-0.213(1)
3	-0.447(2)	-0.380(2)	-0.751(2)	-0.605(2)
4	-1.046(2)	-0.873(1)	-1.489(4)	-1.195(2)
5	-1.879(4)	-1.539(2)	-2.458(4)	-1.949(2)
6	-2.918(4)	-2.346(3)	-3.600(10)	-2.812(4)
7	-4.138(4)	-3.274(4)	-4.916(6)	-3.803(4)
8	-5.523(8)	-4.310(3)	-6.395(10)	-4.890(4)
10	-8.718(8)	-6.657(4)	-9.732(10)	-7.323(4)
12	-12.369(14)	-9.328(6)	-13.50(3)	-10.066(10)
15	-18.55(3)	-13.828(12)	-19.807(18)	-14.660(12)
16	-20.73(4)	-15.42(2)	-22.02(4)	-16.305(16)
18	-25.28(4)	-18.80(3)	-26.73(4)	-19.72(3)
20	-30.22(3)	-22.34(2)	-31.71(3)	-23.31(2)
22	-35.17(8)	-26.02(4)	-36.75(8)	-27.02(4)
25	-43.19(6)	-31.74(6)	-44.83(6)	-32.75(6)
30	-57.20(8)	-41.80(10)	-58.91(6)	-42.92(10)
40	-85.83(18)	-63.1(2)	-87.62(18)	-64.16(10)

Rezultati samovezanja osnovnog stanja klastera ^4He_n i $^4He_n{}^3He$ procijenjeni s 2 modela He-Cs interakcije, LJ i CCZ, dani su u tablici 5.3. Primijetno je jače samovezanje u slučaju

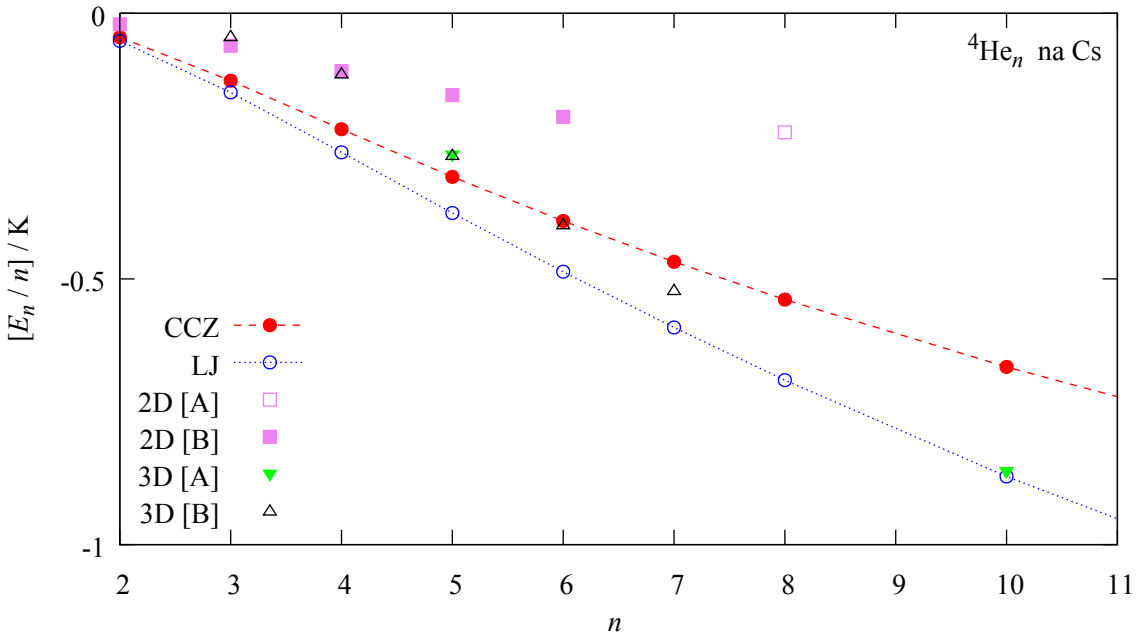
slabijeg He-Cs potencijala, odnosno modela LJ. Slično je ponašanje već bilo primijećeno u ranijim istraživanjima He dimera, trimera i tetramera u modelu harmonijskog potencijala [93, 79] te za $^4He_{2,3,4}$ na Cs [94]. Za ^4He dimer, trimer i tetramer u literaturi [94] su dane redom energije $-0.101(4)$ K, $-0.452(5)$ K i $-1.040(10)$ K. Međutim procijenjene su korištenjem SAPT potencijala He-He interakcije koji je jači (dodatak B) od HFDB potencijala korištenog u ovom radu. U tom smislu se dobro slažu s rezultatima ovog rada.

Energije samovezanja po čestici E_n/n za klaster ^4He_n, adsorbiran na Cs, uspoređene su s odgovarajućim energijama u slobodnom prostoru, 2D [123] i 3D [182, 183]. Usporedba je prikazana na slici 5.17. Sukladno očekivanome, za veće n, energije samovezanja klastera ^4He_n na Cs nalaze se između onih u slobodnom 2D i 3D prostoru. Za najmanje je klastere samovezanje na Cs čak jače nego u 2D ili 3D. Taj je efekt uočljiviji iz prikaza 5.18 gdje su u usporedbu uključene i dodatne u literaturi dostupne procjene vezanja u slobodnom 2D [177] i 3D [19] prostoru. Vezanje klastera ^4He_n jače je u slobodnom 3D prostoru redom za $n > 6$ i $n > 10$ nego u slučaju CCZ i LJ modela adsorpcije na Cs. Dakle, za male klastere, adsorbirane na Cs, 3D model je bolja aproksimacija vezanja nego 2D model.



Slika 5.17: Energije E_n/n samovezanja po čestici za ^4He_n na Cs uspoređene su za 2 različita He-Cs potencijala, LJ (5.44) (kružnice) i CCZ (5.45) (krugovi), te s onima u 2D (kvadrati [123]) i 3D (trokuti [A]=[182] i [B]=[183]). Greške su manje od simbola.

Potencijalna energija također je određena za sve klastere korištenjem čistih estimatora opisanih u poglavlju 2.4.2, a kinetička je energija izračunata kao razlika energije osnovnog stanja i potencijalne energije. Za najmanje klastere dolazi do ogromnog poništavanja potencijalne i kinetičke energije što rezultira tako malim energijama samovezanja. Npr. za klaster $^4He_2{}^3He$, potencijalna energija procijenjena čistim DMC estimatorima u slučaju CCZ potencijala iznosi $E_\mathrm{p} = -1.763(6)$ K, a kinetička $E_\mathrm{k} = 1.550(7)$ K. Poništavanje je ipak nešto manje za veće klastere; npr. za klaster $^4He_{40}{}^3He$ $E_\mathrm{p} = -312.4(9)$ K i $E_\mathrm{k} = 248.2(1.0)$ K.



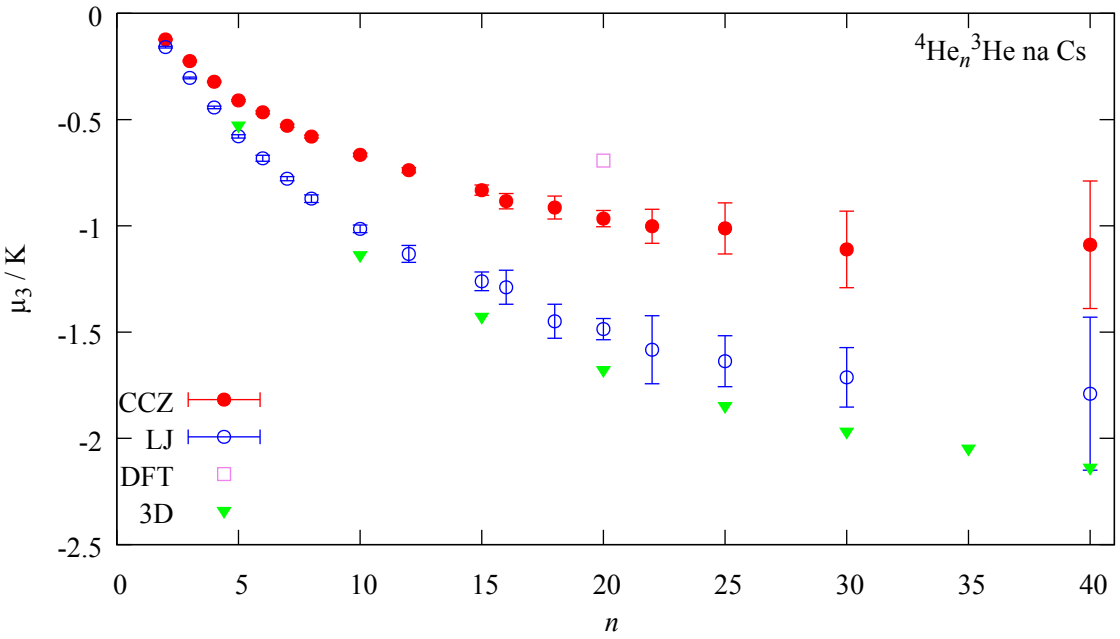
Slika 5.18: Energije E_n/n kao na slici 5.17, ali uspoređene s onima u 2D (kvadrati [A]=[123] i [B]=[177]) i 3D (trokuti [A]=[182] i [B]=[19]). Oduzete su jednočestične energije atoma He, adsorbiranih na površini cezija (Cs). Linije su prikazane kako bi se lakše pratio slijed.

Iz procijenjenih energija samovezanja moguće je izvući dodatne informacije, izračunati i druge veličine. Npr. moguće je odrediti kemijski potencijal za ^{3}He, a definiramo ga

$$\mu_3(n) = E_{n,1}(^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}) - E_n(^4\mathrm{He}_n) \tag{5.57}$$

kao razliku samovezanja koja nastaje oduzimanjem jednog atoma ^{3}He klasteru ^{4}He$_n{}^3$He. Dakle, za „odvezati " atom ^{3}He od klastera ^{4}He$_n$ potrebna je energija $|\mu_3|$. Prema tome, energija disocijacije atoma ^{3}He od oboje, supstrata Cs i klastera ^{4}He$_n$, iznosi $|\mu_3 + E_1^{\mathrm{a}}(^3\mathrm{He})|$. Definicija kemijskog potencijala 5.57 omogućuje jednostavnu usporedbu s 3D rezultatima. Izračunati kemijski potencijal prikazan je u ovisnosti o n na slici 5.19 gdje je uspoređen s podacima dostupnim u literaturi, DFT proračunima [91] za adsorbirane klastere i DMC procjenama [182] za slobodni 3D prostor.

DFT vrijednosti [91], prikazane na slici 5.19, odgovaraju 1s stanju atoma ^{3}He u klasteru ^{4}He$_{20}{}^3$He na Cs s oduzetom energijom vezanja za supstrat. Autori su koristili CCZ model adsorpcije. Jasno se vidi da su dobili energiju koja je iznad naših DMC procjena dobivenih s istim modelom He-Cs interakcije, a takva se razlika može samo djelomično objasniti različitim potencijalima He-He interakcije. Energije dobivene DFT proračunima ovise o kvaliteti funkcionala gustoće. Slično su tako pri korištenju najjednostavnijeg funkcionala nultog dosega za klastere u 2D s $N_{\mathrm{a}} < 121$ dobivene DFT energije [124] koje su bile iznad DMC energija [123]. U drugu je ruku za 3D postignuto izvrsno slaganje između energija dobivenih konačno-dosežnim funkcionalom gustoće (FRDF, eng. *finite-range density functional*) [184] za klaster ^{4}He$_n$ i energija koje su drugi autori procijenili DMC metodom [183] u kojoj su koristili He-He po-



Slika 5.19: Kemijski potencijal μ_3 za atom ^{3}He u klasteru ^{4}He$_n$^{3}He, adsorbiranom na površini Cs, uspoređen je za 2 različita He-Cs potencijala, LJ (5.44) (kružnice) i CCZ (5.45) (krugovi), te s DFT rezultatima [91] (kvadrati) i 3D rezultatima [182] (trokuti).

tencijal koji predviđa nešto slabije vezanje po čestici nego HFDB. Međutim, spomenute DFT vrijednosti [91] kemijskog potencijala He na Cs procijenjene su pojednostavljenom verzijom FRDF metode korištene u radu [184] jer su izostavljeni gradijent-gradijent članovi. Iako ta aproksimacija najvjerojatnije, kao što su autori [185] komentirali, ne utječe na bitne osobine velikih klastera ^{4}He-^{3}He u 3D, ipak bi mogla utjecati na male klastere. Naši DMC rezultati nisu dostatni za procjenu kemijskog potencijala velikih klastera jer imamo $n \leq 40$. Međutim, čak jednostavan fit oblika

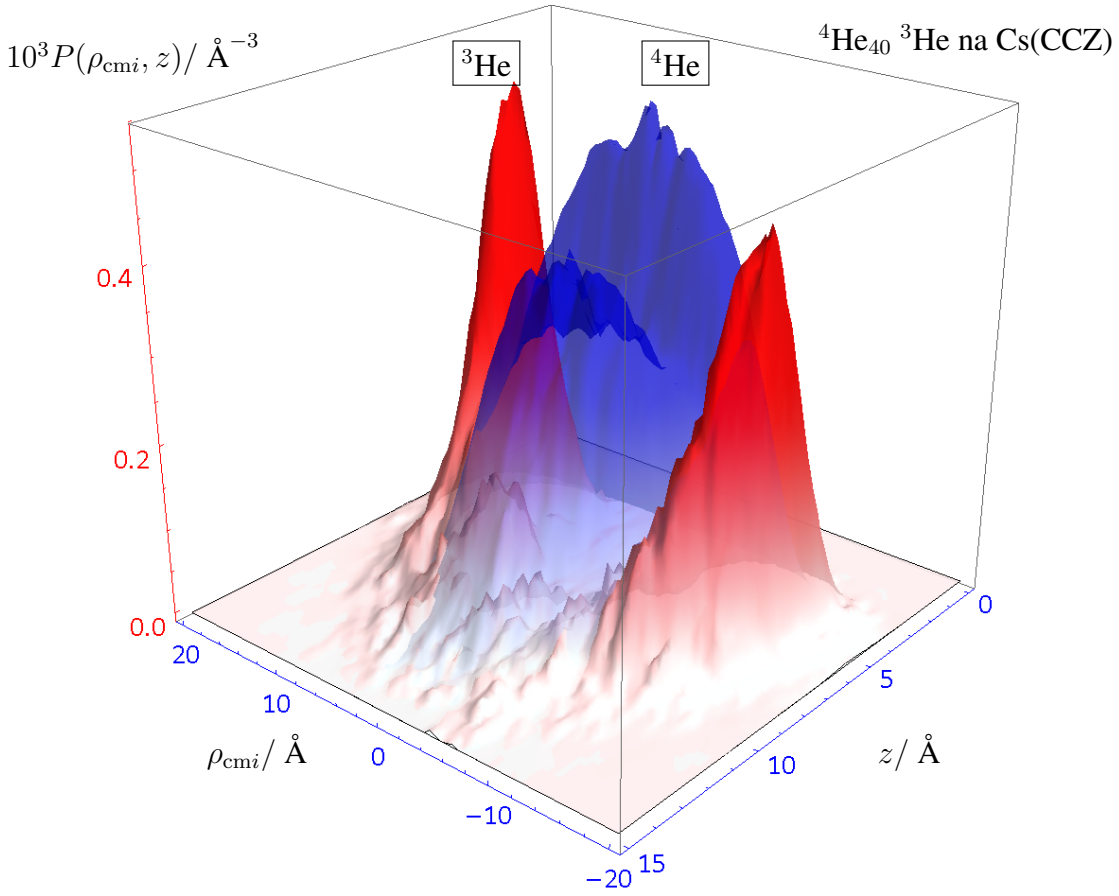
$$\mu_3(n) + E_1^{\mathrm{a}}(^3\mathrm{He}) = a_\mu + b_\mu \cdot n^{1/3} \tag{5.58}$$

s paramterima a_μ i b_μ na podatke $\mu_3(10 \leq n \leq 40)$ daje $a_\mu = -5.2(1)$ K što je blizu energije površinskog Andreevljevog stanja, kao i DFT [91] rezultati za velike klastere, npr. za $n = 3000$ dana je [91] vrijednost -5.17 K.

5.2.6 Strukturne karakteristike

Strukturu klastera predočili smo crtanjem raznih funkcija razdiobe određene čistim DMC estimatorima koji su objašnjeni u metodi u potpoglavlju 2.4.2. Konvergencija, odnosno uklanjanje ovisnosti čistih estimatora o probnoj valnoj funkciji, postignuta je za blokove od $N_{\mathrm{k}} = 5000$ koraka.

Kako bismo vidjeli pojavu rubnih stanja, odredili smo razdiobe $P(\rho_{\mathrm{cm}i}, z)$ atoma ^{4}He i ^{3}He kao funkciju udaljenosti z atoma od površine supstrata te udaljenosti $\rho_{\mathrm{cm}i} = |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_{\mathrm{cm}}|$ njihovih ortogonalnih projekcija $\vec{\rho}_i$ od ortogonalne projekcije CM-a $\vec{\rho}_{\mathrm{cm}}$ na površinu supstrata. Takve nam razdiobe omogućavaju bolji uvid u strukturu klastera. Nadalje smo pomnožili uda-

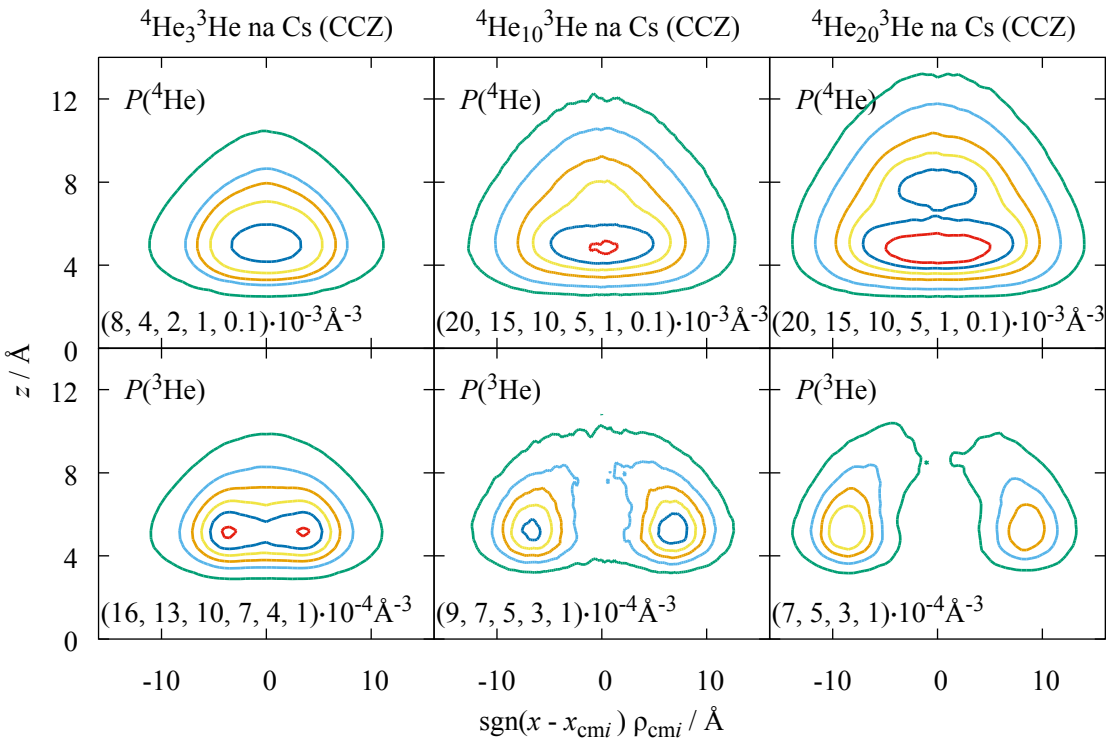


Slika 5.20: Razdioba $P(\rho_{\mathrm{cm}i}, z)$ atoma ^{4}He (sredina) i ^{3}He (rub) u klasteru ^{4}He$_{40}$^{3}He na Cs prikazana je kao funkcija udaljenosti od centra mase u ravnini površine $\rho_{\mathrm{cm}i} = |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_{\mathrm{cm}}|$ i udaljenosti od površine z. Rezultati su procijenjeni adsorpcijskim modelom CCZ (5.45) i normirani na broj atoma odgovarajuće vrste.

ljenost projekcija $\rho_{\mathrm{cm}i}$ s predznakom $\mathrm{sgn}(x_i - x_{\mathrm{cm}})$ kako bismo dobili simetričan pregled distribucije atoma ^{3}He u odnosu na klaster ^{4}He. Ovo nam također olakšava usporedbu rezultata s onima dostupnima u literaturi [92] gdje je procijenjen $P(x, z)$ metodom funkcionala gustoće. Na slici 5.20 prikazana je razdioba $P(\rho_{\mathrm{cm}i}, z)$ za klaster ^{4}He$_{40}$^{3}He. Primijetno je kako ^{3}He preferira boraviti duž kontaktne linije klastera ^{4}He sa supstratom gdje formira prostorni prsten kao što je predviđeno u literaturi [92] metodom funkcionala gustoće.

Jedan je od glavnih ciljeva ovog istraživanja bio je otkrivanje početka formacija takvih rubnih stanja u malim klasterima. Na slici 5.21 izolinijama su prikazane distribucije $P(\rho_{\mathrm{cm}i}, z)$ za klastere ^{4}He$_{3,10,20}$^{3}He čija je adsorpcija opisana CCZ modelom. U najmanjem od prikazanih klastera atom ^{3}He ima relativno veliku vjerojatnost nalaska blizu središta mase. Iako je u prosjeku ^{3}He više odmaknut od CM-a i ima veću vjerojatnost nalaska na rubu klastera nego ^{4}He, teško je govoriti o pojavi rubnih stanja. Svakako, za ^{4}He$_{20}$^{3}He dobivamo isto ponašanje kao što je predviđeno u literaturi [92]. Možemo reći da postoje samo kvanititativne razlike između razdioba dobivenih DFT i DMC metodom.

Kako bismo ispitali osjetljivost dobivenih podataka o modelu He-Cs interakcije, odredili smo distribucijske funkcije koristeći oba potencijala, LJ i CCZ. Kao što je već spomenuto, LJ

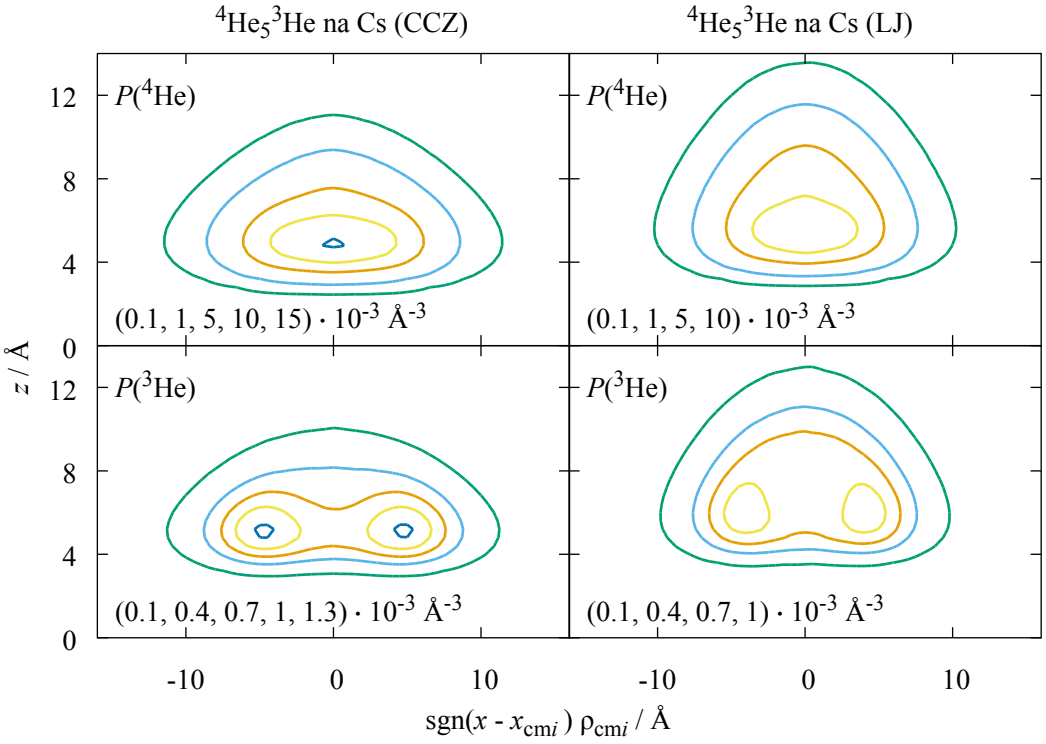


Slika 5.21: Razdiobe $P(\rho_{\mathrm{cm}i}, z)$ atoma ^{4}He (gore) i ^{3}He (dolje) u klasterima ^{4}He$_{3,10,20}$ ^{3}He modeliranim CCZ (5.45) potencijalom. Brojevi u zagradama na dnu odgovarajućeg panela označavaju redom vrijednosti gustoće na izolinijama počevši od unutarnje. Rezultati su normirani na broj atoma odgovarajuće vrste.

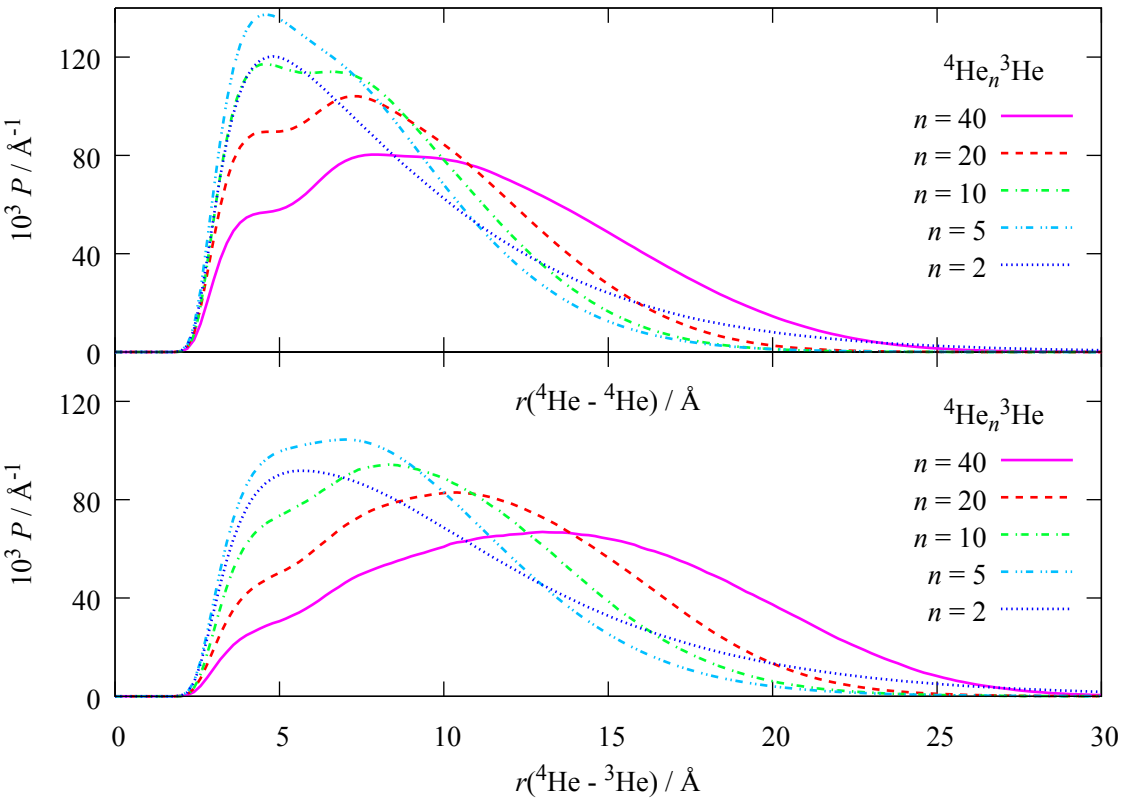
potencijal ima pliću potencijalnu jamu, pa prema tome ima manje ograničavajuće djelovanje na He česticu. To dovodi do širenja funkcije razdiobe u smjeru okomitom na površinu. Efekt je vidljiv na slici 5.22 gdje su uspoređene izolinije razdioba $P(\rho_{\mathrm{cm}i}, z)$ za klaster ^{4}He$_5$^{3}He čija je adsorpcija opisana modelima LJ i CCZ. Vidljivo je kako slabiji model, odnosno LJ potencijal predviđa obzirom na n sporiju pojavu rubnih stanja.

Dodatno su određene i razdiobe $P(r)$ međučestičnih udaljenosti r koje smo normirali na 1, $\int P(r)dr = 1$. Na gornjem panelu slike 5.23 prikazani su $P(^4$He-^{4}He), a na donjem $P(^4$He-^{3}He) za klastere ^{4}He$_{2,5,10,20,40}$^{3}He. Svi su prikazani klasteri „spljošteni". Atomi ^{4}He-^{3}He u prosjeku su udaljeniji od atoma ^{4}He-^{4}He. Među prikazanima najkompaktniji je ^{4}He$_5$^{3}He u kojem su ^{4}He atomi u prosjeku razmaknuti $\langle r(^4\mathrm{He}\text{-}^4\mathrm{He})\rangle = 7.45(6)$ Å, a ^{4}He i ^{3}He $\langle r(^4\mathrm{He}\text{-}^3\mathrm{He})\rangle = 8.75(10)$ Å.

Površinom uzrokovani efekt spljoštenosti daleko je više izražen u slučaju adsorpcije na G, koja je proučena u poglavlju 5.1. Naime, G puno jače privlači atome He nego Cs. Tako je širina klastera u smjeru okomitom na površinu nekoliko puta veća pri adsorpciji na Cs nego na G. Npr. za klaster ^{4}He$_{20}$, adsorbiran na G i opisan modelom interakcije AnIzo/0 (poglavlje 5.1.1), $\Delta z = \sqrt{\langle z^2\rangle - \langle z\rangle^2} = 0.3$ Å, a za isti klaster na Cs čija je adsorpcija opisana CCZ modelom $\Delta z = 1.7$ Å.



Slika 5.22: Razdiobe $P(\rho_{\mathrm{cm}i}, z)$ atoma ^{4}He (gore) i ^{3}He (dolje) u klasteru $^4\mathrm{He}_5$ ^{3}He prikazane su za 2 modela adsorpcije, CCZ (5.45) (lijevo) i LJ (5.45) (desno). Brojevi u zagradama na dnu odgovarajućeg panela označavaju redom vrijednosti gustoće na izolinijama počevši od vanjske. Rezultati su normirani na broj atoma odgovarajuće vrste.



Slika 5.23: Razdiobe međučestičnih udaljenosti $P(r)$ u klasterima $^4\mathrm{He}_n$ ^{3}He prikazane su za CCZ (5.45) model adsorpcije. Gornja (donja) slika odnosi se na udaljenosti ^{4}He-^{4}He (^{4}He-^{3}He).

6
ZAKLJUČAK

U ovom su radu istraženi energija i strukturne osobine osnovnog stanja odabranih malih kvantnih sustava. Poseban je naglasak stavljen na prostorno široke slabo vezane čiste i miješane klastere u kojima je prisutan atom helija. U tu su svrhu korištene kvantne Monte Carlo metode: varijacijski i difuzijski Monte Carlo. Egzaktne vrijednosti veličina od interese procijenjene su čistim i miješanim estimatorima te je potvrđena neovisnost rezultata o postavkama simulacije.

Po prvi put određene su energije vezanja i strukturne osobine malih miješanih klastera ^{4}**He**$_N$**(T**$\downarrow$**)**$_M$ **u slobodnom 3D prostoru** za sve $N \leq 8$ i $M \leq 4$. Dobivene su značajne razlike u energijama vezanja obzirom na korišteni model ^{4}He-T$\downarrow$ interakcije. Te su razlike posebno izražene za manje klastere. Ipak, zaključci vezani uz granice stabilnost nisu osjetljivi na spomenute razlike, osim u slučaju trimera. Miješani dimer ne postoji, a jedini vezani miješani trimer je ^{4}He$_2$T$\downarrow$ čije smo postojanje predvidjeli korištenjem nekoliko modela ^{4}He-T$\downarrow$ interakcije. Međutim, s najslabijim korištenim modelom ^{4}He-T$\downarrow$ interakcije (TWW), dobiven je klaster ^{4}He$_2$T$\downarrow$ koji je na pragu disocijacije u dimer ^{4}He$_2$ i slobodnu česticu T$\downarrow$, te njegova stabilnost ne može biti potvrđena sa sigurnošću. Najveći među proučenim klasterima ^{4}He$_N$(T$\downarrow$)$_M$ također su vrlo razvučeni i slabo vezani. Trend određenih razdioba udaljenosti čestica od centra mase pokazuje kako je za još veće klastere od promatranih očekivano potpuno izbacivanje T$\downarrow$ na površinu, odnosno formiranje tzv. Andreevljevih stanja [90].

Zbog slabog vezanja, klasteri ^{4}He$_N$(T$\downarrow$)$_M$ čine dobar uzorak kvantnih sustava za pronalazak kandidata prikladnih za ispitivanje **univerzalnosti kvantnih halo stanja**. Na aproksimativan način pokazano je kako je, zbog ogromne prostorne širine, veća vjerojatnost pronalaska klastera ^{4}He$_2$T$\downarrow$ u klasično zabranjenom području što ga klasificira kao kvantno tango halo stanje. U početku predviđeni trimer ^{4}He(T$\downarrow$)$_2$, kandidat za kvantno Borromeanovo stanje, nažalost nije ispao vezan. Nadalje, aproksimativne procjene predviđaju da bi tetrameri ^{4}He$_2$(T$\downarrow$)$_2$ i ^{4}He(T$\downarrow$)$_3$ također mogli biti u halo stanjima.

Dodatne halo kandidate pronašli smo među već istraživani klasterima, dimerima i trimerima atoma T$\downarrow$, D$\downarrow$, ^{3,4,6}He te alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata. Međutim, za njih su također provedeni potpuni proračuni jer u literaturi obično nisu bile dane sve veličine potrebne

za procjenu univerzalnog odnosa skalirane širine i skalirane energije ili su dane s prevelikom neodređenošću. Tako su za različite modele potencijala interakcije, kako bismo potvrdili neovisnost univerzalnog ponašanja o tom modelu, procijenjeni srednji kvadrati međučestičnih udaljenosti $\langle r_{ij}^2 \rangle$ i energije vezanja E dimera i trimera. Među realističnim dimerima, analizirane su sve vezane kombinacije izotopa He i nekog od prethodno navedenih elemenata. Među realističnim kandidatima za halo trimere, analizirani su $^4\mathrm{He}_3$, $^4\mathrm{He}_2{}^3\mathrm{He}$, $^4\mathrm{He}^3\mathrm{He}^{39,41}\mathrm{K}$, $^4\mathrm{He}^3\mathrm{He}^7\mathrm{Li}$, $^3\mathrm{He}_2{}^{23}\mathrm{Na}$, $^3\mathrm{He}_2{}^{41}\mathrm{K}$, $^3\mathrm{He}_2{}^{85}\mathrm{Rb}$, $(\mathrm{T}{\downarrow})_3$ i već spomenuti $^4\mathrm{He}_2\mathrm{T}{\downarrow}$.

Iz istog smo razloga, odnosno zbog nedostupnosti svih potrebnih podataka u literaturi, za sve korištene dvočestične potencijale interakcije odredili duljinu raspršenja i efektivni doseg kao i odgovarajući im ekvivalentni model pravokutne potencijalne jame koja ima isti efektivni doseg i duljinu raspršenja pri dominantnom s-valnom raspršenju kao i realistični potencijal. Dobiveni podaci slagali su se s onima koji su dostupni u literaturi.

Tako smo, rješavajući Schrödingerovu jednadžbu na egzaktan način i za dimere i za trimere, proučili poprilično potpun skup atomskih klastera koji tvore molekularna halo stanja. Za dimere i trimere u literaturi su bila postojala dva načina skaliranja energije i širine kvantnih halo sustava u osnovnom stanju. Nije se moglo razlučiti koji je od tih načina skaliranja bolji jer energije i širine nisu bile dovoljno precizno određene za dovoljan broj primjera takvih sustava. Stoga smo proveli precizan proračun tih veličina za realne slabo vezane klastere atoma čije su interakcije poznatije nego u nuklearnim sustavima gdje postoje tradicionalni primjeri halo stanja. Dodatno su, radi utvrđivanja univerzalnosti, konstruirani i najjednostavniji modeli interakcije tih sustava opisani kvadratnim potencijalnim jamama. Tako je utvrđeno koji je **način skaliranja** bolji u smislu univerzalnog odnosa skaliranih širina i energija. Za halo dimere dobivena je **univerzalna linija** odnosa skaliranih veličina, neovisna o modelu interakcije, dakle primjenjiva, ne samo u atomskoj i molekularnoj, već na halo stanja u svim područjima fizike. Dobivenim podacima prilagođena je analitička funkcija. Kao za dimere, za trimere je također pokazano koji je način skaliranja bolji i utvrđene su univerzalne linije skaliranih širina i energija. Štoviše, analiza je još bogatija za trimere zbog postojanja različitih tipova trimera obzirom na broj samostalno vezanih podsustava dimera koje možemo dobiti uklanjanjem jednog atoma trimera. Dobiveno univerzalno ponašanje postalo je primijetno uslijed korištenja dobro poznatih međuatomskih interakcija u metodama koje omogućavaju vrlo precizan proračun energije i strukturnih karakteristika. Prethodni pokušaji praćenja univerzalne linije u nuklearnim sustavima nisu završili potpuno uspješno zbog približne valjanosti pristupa tim sustavima kao sustavima od nekoliko čestica i kompleksnosti nukleon-nukleon potencijala. Zapanjujuće je zanimljivo, čak neočekivano, protezanje linije univerzalnog ponašanja čak ispod područja halo dimera i halo trimera. Skalirane vrijednosti za nuklearne sustave [11] u većini slučajeva slijede istu univerzalnu liniju. Na koncu smo pronašli i odvajanje tango halo univerzalne linije od Borromeanove halo univerzalne linije u skladu s različitim ponašanjem različitih tipova trimera koje su predvidjeli Frederico *et al.* [66]. Poznavanje linija univerzalnog odnosa može doprinijeti i razvoju teorijskih modela u područjima fizike gdje postoje nejasnoće što zbog složenih

interakcija, što zbog nejedinstvene aproksimacije sustava malim brojem čestica. Primjerice, u nuklearnoj fizici gdje se pojavljuju dvojbe promatranja sustava kao dvočestičnog ili tročestičnog ili možda četveročestičnog.

Neovisnost o detaljima potencijala interakcije izražena je do te mjere da razne osobine slabo vezanih dimera i trimera, čak i nešto ispod halo područja, možemo procijeniti koristeći najjednostavniji model interakcije poput pravokutne potencijalne jame, ekvivalentne u smislu da daje istu duljinu raspršenja i efektivni doseg kao realistični potencijal kojim je opisana interakcija čestica tog sustava. Spomenuta dva ekvivalentna modela interakcije za dimere daju potpuno iste procjene veličina E i $\langle r_{ij}^2 \rangle$ dok za trimere daju do na nekoliko devijacija iste. Jedan od mogućih pravaca budućih istraživanja jest ispitivanje halo stanja u tetramerima koja su predviđena grubom procjenom za ^{4}He$_2$(T$\downarrow$)$_2$ i ^{4}He(T$\downarrow$)$_3$, a ovisno o rezultatima možda i u pentamerima. Osim toga, nameće se pitanje, koliko se dobro mogu procijeniti razne osobine slabo vezanih klastera većih od trimera ako interakcije umjesto realističnim potencijalima opišemo odgovarajućim ekvivalentnim potencijalnim jamama. Dobri kandidati za testiranje prethodnog jesu slabo vezani, ovdje proučeni, mali miješani klasteri ^{4}He$_N$(T$\downarrow$)$_M$.

Među proučenim klasterima trimera nismo pronašli realnih primjera, tako slabo vezanih klastera, koji bi potvrdili odvajanje samba linije ili linije svih vezanih podsustava od združene Borromeanove i tango linije. Tako je jedan od mogućih pravaca budućih istraživanja detaljnija analiza tog područja koja se može ispitati čak korištenjem potencijalnih jama za imaginarne sustave jer smo ovdje pokazali kako u tom području, za odgovarajući tip trimera, skaliranje ne ovisi o masi čestica i detaljima potencijala interakcije.

Prostorne osobine raznih tipova trimera vizualizirane su određivanjem razdioba međučestičnih udaljenosti i kutova koji su u posljednje vrijeme zaokupili i interes eksperimentalaca [30] s čijim se mjerenjima dobro slažu.

Osim klastera u slobodnom 3D prostoru, proučili smo **utjecaj fizisorpcijskog potencijala** na samovezanje i strukturu osnovnog stanja He klastera promatranjem adsorpcije na jako privlačnom grafenu i slabo privlačnom ceziju. **Na grafenu** smo odredili energije samovezanja i strukturu klastera ^{4}He$_n$ za $n = 2, 3, 4, \cdots, 10, 15, 20, 30, 37, 40$ koristeći 6 modela interakcije. Tri modela adsorpcije, glatki ovisan ovisan samo o udaljenosti He od grafena i dva više realistična korugirana modela dobivena sumiranjem individualnih He-C interakcija, izotropnih (Izo) i anizotropnih (AnIzo), kombinirani su s dodavanjem (/ML) i izostavljanjem (/0) supstratom posredovane McLachlanove (ML) interakcije koja slabi He-He vezanje. Tako je proučen utjecaj različitih aproksimacija modela na svojstva osnovnog stanja. ML interakcija ima veći utjecaj na vrijednosti energija samovezanja nego korugacija. Izostavljanjem ML interakcije samovezanje po čestici postaje približno dvostruko jače. Iako model adsorpcije ima puno manji utjecaj na jakost samovezanja klastera, nužno je uvođenje korugacije kako bi se za danu veličinu klastera procijenila energijski preferirana struktura, tekuća ili kruta. Tako smo za $n = 37$ dobili pravilnu strukturu u obliku šesterokuta samo u modelu AnIzo/0 u kojem je korugacija potencijala najizraženija pri čemu He-He interakcija nije oslabljena ML interakcijom. U istom su modelu

među proučenim preferirani klasteri s krutom strukturom za najveći $n = 40$ i $n = 30$, dok je za klaster $n = 20$ procijenjena tekuća struktura. Prema tome, u AnIzo/0 modelu skrutnjivanje bi se trebalo desiti negdje između $n = 20$ i $n = 30$ pa je u tom smjeru krenuo i nastavak naših istraživanja nakon ovog rada. Suprotno tome, za sve proučene klastere do $n \leq 40$, energijski je ispala preferirana tekuća struktura osnovnog stanja u svim ostalim modelima interakcije, AnIzo/ML, Izo/0, Izo/ML, glatki/0 i glatki/ML. Stoga se javljaju pitanja koja nude buduće pravce istraživanja, koje su granice stabilnosti tekuće strukture naspram krute, postaje li za neki veći n preferirana kruta struktura u našem najdetaljnijem modelu, AnIzo/ML.

Određivanjem različitih razdioba atoma u adsorbiranim klasterima, stvorili smo predodžbu o tome koliko su pojedini atomi čvrsto vezani uz čvorišta krute strukture klastera. Kako se radi o sustavima konačnog broja čestica, velik je udio rubnih atoma koji imaju manji broj najbližih susjeda. Sukladno tome, rubni atomi klastera krute strukture više su difuzni nego unutrašnji. Dobiveno ponašanje također opet otvara neka zanimljiva pitanja za buduća istraživanja. Osim kvalitativne slike, mogao bi se procijeniti Lindemannov kriterij razlikovanja krute i tekuće strukture klastera pri temperaturi $T = 0$ K [186] koji omogućava kvantifikaciju tog efekta. Posebno bi bila zanimljiva procjena suprafluidnog udjela rubnih atoma helija.

Strukturne osobine klastera također su podložne izboru modela interakcije. Centralne gustoće klastera tekuće strukture, za najveći n, dosežu granicu ravnotežnih gustoća *bulk* sustava, a ovisno o modelu rastu od $0.0369(2)$ Å^{-2} za najslabije vezanje (glatki/ML) do $0.0458(5)$ Å^{-2} za najjače vezujući model među onima koji procjenjuju tekuću strukturu za sve promatrane klastere (Izo/0). Korugirani modeli dodatno predviđaju male modulacije dvočestičnih korelacijskih funkcija. Dakle, pojavljuju se lokalni maksimumi iza glavnog korealcijskog šiljka čije su udaljenosti usporedive s udaljenostima minimuma potencijala helij- grafen.

Pošto je grafen 2D supstrat, na njegovoj se površini mogu proučavati i klasteri adsorbirani s različitih strana i korelacije među njima. Tako se i u tom pogledu otvaraju budući pravci istraživanja granice stabilnosti tekuće strukture naspram krute, odnosno njene ovisnosti o veličini klastera n. Zbog jako privlačne anizotropne korugirane interakcije supstrata, također bi zanimljivo bilo promotriti ponašanje čistih fermionskih klastera ^{3}He$_n$ koji u 3D formiraju vezane sustave tek za $n \geq 30$, za razliku od bozonskih sustava ^{4}He$_n$ koji su vezani za $n \geq 2$.

Nadalje, u korištenim modelima interakcije pretpostavljena je idealno ravna površina supstrata, a u korugiranim modelima i potpuno mirni atomi ugljika. Dakle, mogli bi se konstruirati i detaljniji modeli interakcije. Kao primjer možemo navesti postojanje i drugog oblik supstratom posredovane interakcije, Kohn-Lau energije [187] koja potječe od elastičnih distorzija supstrata, uzrokovanih adsorbatom. Proučavanja helija na grafitu pokazala su da taj tip interakcije ima puno manji efekt nego ML interakcija [107]. Međutim, nedavno je pretpostavljno kako bi mogla biti puno značajnija na grafenu nego na grafitu zbog fleksibilnosti supstrata [121]. Kako model ove interakcije nije dostupan za grafen, nismo ispitali njegov efekt na osnovno stanje. Dakle, ostaje za buduća istraživanja, prvo formulacija takve interakcije, a zatim i ispitivanje njenih učinaka.

Na ceziju smo odredili energije samovezanja i strukturne osobine osnovnog stanja klastera $^4\text{He}_n$, $n \in \{ 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15, 16, 18, 20, 22, 25, 30, 40 \}$, a dodatno su proučeni i miješani klasteri $^4\text{He}_n{}^3\text{He}$ kako bismo utvrdili koliko je atoma ^{4}He potrebno za formiranje rubnih stanja ^{3}He. Pošto je eksperimentalno pokazano da se korugacija može zanemariti, korišteni su različiti modeli adsorpcije ovisni samo o udaljenosti atoma od površine Cs, LJ i CCZ. Samovezanje je jače za slabiji adsorpcijski model (LJ). Kemijski potencijal, dobiven u ovom radu za atom ^{3}He u klasteru $^4\text{He}_n{}^3\text{He}$, adsorbiranom na površini Cs, po apsolutnoj je vrijednosti veći od vrijednosti koju su DFT metodom procijenili Mayol *et al.* [91]. Ipak, naši rezultati, vezani uz strukturne osobine, slažu se s DFT predviđanjima rubnih stanja ^{3}He lokaliziranih duž kontaktne linije ^{4}He i površine cezija. Za CCZ model adsorpcije ta se stanja naziru već za $n = 3$, dok se sličan efekt za LJ model nazire kasnije s obzirom na broj atoma ^{4}He, $n = 5$. Mogući je smjer daljnjih istraživanja procjena fizisorpcijskih utjecaja na osobine malih miješanih klastera adsorbiranih na drugim alkalijskim supstratima.

Energije samovezanja većih klastera $^4\text{He}_n$, adsorbiranih na Cs, nalaze se između onih u slobodnom 2D i 3D prostoru. Suprotno tome, za najmanje proučavane klastere samovezanje je čak jače na Cs nego u 2D ili 3D. Vezanje klastera $^4\text{He}_n$ jače je u slobodnom 3D prostoru redom za $n > 6$ i $n > 10$ nego u slučaju CCZ i LJ modela adsorpcije. Prema tome, za male klastere, adsorbirane ns Cs, 3D model bolja je aproksimacija vezanja nego 2D model. Za $^4\text{He}_n$ klastere LJ model u odnosu na CCZ predviđa proporcionalno broju čestica za $15 - 30\%$ jače samovezanje. Daleko je veća ta razlika pri usporedbi sa samovezanjem na grafenu. CCZ model adsorpcije na Cs predviđa jače samovezanje nego glatki/0 model adsorpcije na grafenu i to proporcionalno n u rasponu 2 – 2.5 puta, a u usporedbi s Izo/0 modelom u rasponu 1.8 – 2.4 puta, dakle približno dvostruko jače. Samovezanje na grafenu vrlo je blisko onome u 2D, malo je jače u odnosu na 2D ako je izostavljena ML interakcija, a što je zanimljivo čak postaje malo slabije uključivanjem ML interakcije.

Literatura

[1] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis, London, 2002.

[2] G. W. F. Drake (urednik), *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, Springer, Würzburg, 2006.

[3] J. W. Lee i G. D. Stein, J. Phys. Chem. **91**, 2450 (1987).

[4] H-G. Fritsche, Phys. Status Solidi B **143**, K11 (1987).

[5] B. L. Hammond, W. A. Lester i P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, Singapore, World Scientific, 1994.

[6] L. Pollet, Rep. Prog. Phys. **75**, 094501 (2012).

[7] M. Boyukata i Z. B. Guvenc, Braz. J. Phys. **36**, 720 (2006).

[8] V. Efimov, Phys. Lett. **33B**, 563 (1970).

[9] A. S. Jensen, K. Riisager, D. V. Fedorov i E. Garrido, Rev. Mod. Phys. **76**, 215 (2004).

[10] I. Tanihata, H. Hamagaki, O. Hashimoto, Y. Shida, N. Yoshikawa, K. Sugimoto, O. Yamakawa, T. Kobayashi i N. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **55**, 2676 (1985).

[11] K. Riisager, Phys. Scr. 2013, **T152**, 014001 (2013).

[12] T. Frederico, A. Delfino, L. Tomio i M. T. Yamashita, Progress in Particle and Nuclear Physics **67**, 939 (2012).

[13] F. Robicheaux, Phys. Rev. A **60**, 1706 (1999).

[14] M. T. Yamashita, L. Tomio i T. Frederico, Nuclear Phys. A **735**, 40 (2004).

[15] F. London, Nature **141**, 643 (1938); Phys. Rev. **54**, 947 (1938).

[16] S. O. Diallo, R. T. Azuah, D. L. Abernathy, R. Rota, J. Boronat i H. R. Glyde, Phys. Rev. B **85**, 140505 (2012).

[17] J. P. Toennies, A. F. Vilesov i K. B. Whaley, Physics Today **54**, 31 (2001).

[18] E. Sola, J. Casulleras i J. Boronat, Phys. Rev. B **73**, 092515 (2006).

[19] K. B. Whaley, Int. Rev. Phys. Chem. **13**, 41 (1994).

[20] R. Guardiola, J. Navarro, Phys. Rev. A, **68**, 055201 (2003).

[21] D. Bressanini i G. Morosi, Few-Body Systems **34**, 131 (2004).

[22] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i S. Kilić, J. Low Temp. Phys. **143**, 257 (2006).

[23] D. Bressanini i G. Morosi, Phys. Rev. Lett. **90**, 133401 (2003).

[24] W. Schöllkopf i J. P. Toennies, Science **266**, 1345 (1994).

[25] W. Schöllkopf i J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **104**, 1155 (1996).

[26] F. Luo, G. McBane, G. Kim i C. F. Giese, J. Chem. Phys. **98**, 3564 (1993).

[27] F. Luo, C. F. Giese i W. R. Gentry, J. Chem. Phys. **104**, 1151 (1996).

[28] R. E. Grisenti, W. Schöllkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler i M. Stoll, Phys. Rev. Lett. **85**, 2284 (2000).

[29] A. Kalinin, O. Kornilov, W. Schöllkopf i J. P. Toennies, Phys. Rev. Lett. **95**, 113402 (2005).

[30] J. Voigtsberger, S. Zeller, J. Becht, N. Neumann, F. Sturm, H-K. Kim, M. Waitz, F. Trinter, M. Kunitski, A. Kalinin, J. Wu, W. Schöllkopf, D. Bressanini, A. Czasch, J. B. Williams, K. Ullmann-Pfleger, L. Ph H. Schmidt, M. S. Schöffler, R. E. Grisenti, T. Jahnke i R. Dörner, Nature Communications **5**, 5765 (2014).

[31] J. H. Freed, J. Chem. Phys. **72**, 1414 (1980).

[32] D. G. Fried, T. C. Killian, L. Wilmann, D. Landhis, S. C. Moss, P. Kleppmer i T. J. Greytak, Phys. Rev. Lett. **81**, 3811 (1998)

[33] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i J. Boronat, Low Temp. Phys. **39**, 857 (2013).

[34] W. C. Stwaley i L. H. Nosanow, Phys. Rev. Lett. **36**, 910 (1976).

[35] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i J. Boronat, Phys. Rev. B **80**, 134506 (2009).

[36] M. D. Miller, Phys. Rev. B **18**, 4730 (1978).

[37] D. Blume, B. D. Esry, C. H. Greene, N. N. Klausen i G. J. Hanna, Phys. Rev. Lett. **89**, 163402 (2002).

[38] M. Salci, S. B. Levin i N. Elander, Phys. Rev. A **69**, 044501 (2004).

[39] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i J. Boronat, J. Chem. Phys. **128**, 064302 (2008).

[40] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i J. Boronat, J. Chem. phys. **131**, 244506 (2009).

[41] D. V. Fedorov, A. S. Jensen i K. Riisager, Phys. Rev. C **49**, 201 (1994); **50**, 2372 (1994).

[42] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i J. Boronat, Journal of Physics: Conference Series, **150**, 032010 (2009).

[43] Y. Li i C. D. Lin, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 4877 (1999).

[44] M. Casalegno, M. Mella, G. Morosi i D. Bressanini, J. Chem. Phys. **112**, 69 (2000).

[45] F. A. Gianturco, F. Paesani, I. Baccarelli, G. Delgado-Barrio, T. Gonzáles-Lezana, S. Miret-Artés, P. Villarreal, G. B. Bendazzoli i S. Evangelisti, J. Chem. Phys. **114**, 5520 (2001).

[46] Y. D. Liu i P-N. Roy, J. Chem. Phys. **121**, 6282 (2004).

[47] H. Suno, J. Chem. Phys **132**, 224311 (2010).

[48] Y. Li, Q. Gou i T. Shi, Phys. Rev. A **74**, 032502 (2006).

[49] T. Kraemer, M. Mark, P. Waldburger, J. G. Danzl, C. Chin, B. Engeser, A. D. Lange, K. Pilch, A. Jaakkola, H-C. Nägerl i R. Grimm, Nature (London) **440**, 315 (2006).

[50] T. B. Ottenstein, T. Lompe, M. Kohnen, A. N. Wenz i S. Jochim, Phys. Rev. Lett. **101**, 203202 (2008).

[51] J. H. Huckans, J. R. Williams, E. L. Hazlett, R. W. Stites i K. M. O'Hara, Phys. Rev. Lett. **102**, 165302 (2009).

[52] N. Gross, Z. Shotan, S. Kokkelmans i L. Khaykovich, Phys. Rev. Lett. **103**, 163202 (2009).

[53] G. Barontini, C. Weber, F. Rabatti, J. Catani, G. Thalhammer, M. Inguscio i F. Minardi, Phys. Rev. Lett. **103**, 043201 (2009).

[54] M. Zaccanti, B. Deissler, C. D'Errico, M. Fattori, M. Jona-Lasinio, S. Müller, G. Roati, M. Inguscio i G. Modugno, Nature Phys. **5**, 586 (2009).

[55] J. von Stecher, J. P. D'Incao i C. H. Greene, Nature Phys. **5**, 417-421 (2009).

[56] F. Ferlaino, S. Knoop, M. Berninger, W. Harm, J. P. D'Incao, H. C. Nagerl i R. Grimm, Phys. Rev. Lett. **102**, 140401 (2009).

[57] J. von Stecher, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 1 (2010).

[58] R. Brühl, A. Kalinin, O. Kornilov, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt i M. Stoll, Phys. Rev. Lett. **95**, 063002 (2005).

[59] T. K. Lim, S. K. Duffy i W. C. Damer, Phys. Rev. Lett. **38**, 341 (1977).

[60] E. Braaten i H-W. Hammer, Ann. Phys. **322**, 120 (2007).

[61] G. J. Hanna i D. Blume, Phys. Rev. A **74**, 063604 (2006).

[62] M. T. Yamashita, D. V. Fedorov i A. S. Jensen, Phys. Rev. A **81**, 063607 (2010).

[63] I. Tanihata, H. Hamagaki, O. Hashimoto, S. Nagamiya, Y. Shida, N. Yoshikawa, O. Yamakawa, K. Sugimoto, T. Kobayashi, D. E. Greiner, N. Takahashi i Y. Nojiri, Phys. Lett. B **160**, 380 (1985).

[64] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne i E. Tiesinga, Rev. Mod. Phys. **82**, 1225 (2010).

[65] E. Braaten i H. Hammer, Phys. Rep. **428**, 259 (2006).

[66] T. Frederico, L. Tomio, A. Delfino, M. R. Hadizadeh i M. T. Yamashita, Few Body Systems **51**, 87 (2011).

[67] K. Riisager, D. V. Fedorov i A. S. Jensen, Europhys. Lett. **49**, 547 (2000).

[68] A. S. Jensen, K. Riisager, D. V. Fedorov i E. Garrido, Europhys. Lett. **61**, 320 (2003).

[69] E. Nielsen, D. V. Fedorov i A. S. Jensen, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 4085 (1998).

[70] Y. Li, W. Zhang, Q. Gou, H. Song i T. Shi, Phys. Rev. A **82**, 022515 (2010).

[71] U. Kleinekathofer, M. Lewerenz i M. Mladenovic, Phys. Rev. Lett. **83**, 4717 (1999).

[72] J. Yuan i C. D. Lin, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, L637 (1998).

[73] H. Suno i B. D. Esry, Phys. Rev. A **80**, 062702 (2009).

[74] I. Baccarelli, G. Delgado-Barrio, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, S. Miret-Artes i P. Villarreal, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 4067 (2000).

[75] H. Suno, E. Hiyama i M. Kamimura, Few Body Systems **54**, 1557 (2013).

[76] W. Schöllkopf i J. P. Toennies, Science **266**, 1345 (1994).

[77] N. Tariq, N. A. Taisan, V. Singh i J. D. Weinstein, Phys. Rev. Lett. **110**, 153201 (2013).

[78] M. Barranco, R. Guardiola, S. Hernández, R. Mayol, J. Navarro i M. Pi, J. Low Temp. Phys. **142**, 1 (2006) te pripadne reference.

[79] S. Kilić, E. Krotscheck, L. Vranješ, J. Low Temp. Phys. **119**, 715 (2000).

[80] T. Korona, H. L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski i K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **106**, 5109 (1997).

[81] S. Kilić, E. Krotscheck i R. Zillich, J. Low Temp. Phys. **116**, 245 (1999).

[82] E. Cheng, M. W. Cole, J. Dupont-Roc, W. F. Saam i J. Treiner, Rev. Mod. Phys. **65**, 557 (1993).

[83] S. M. Gatica i M. W. Cole, J. Low Temp. Phys. **157**, 111 (2009).

[84] W. F. Saam, J. Low Temp. Phys. **157**, 77 (2009).

[85] P. Taborek, J. Low Temp. Phys. **157**, 101 (2009).

[86] D. Ross, J. E. Rutledge i P. Taborek, Science **278**, 664 (1997).

[87] L. Pricaupenko i J. Treiner, Phys. Rev. Lett. **72**, 2215 (1994).

[88] D. Ross, J. A. Phillips, J. E. Rutledge i P. Taborek, J. Low Temp. Phys. **106**, 81 (1997).

[89] R. B. Hallock, J. Low. Temp. Phys. **121**, 441 (2000); P-C. Ho i R. B. Hallock, J. Low. Temp. Phys. **121**, 501 (2000).

[90] A. F. Andreev, Sov. Phys. JETP **23**, 939 (1966).

[91] R. Mayol, M. Barranco, E. S. Hernandez, M. Pi i M. Guilleumas, Phys. Rev. Lett. **90**, 185301 (2003).

[92] M. Barranco, M. Guilleumas, E. S. Hernandez, R. Mayol, M. Pi i L. Szybisz, J. Low. Temp. Phys **136**, 139 (2004).

[93] L. Vranješ i S. Kilić, Phys. Rev. A **65**, 042506 (2002).

[94] S. Kilić i L. Vranješ, Physica B **329-333**, 270 (2003).

[95] D. Bressanini, M. Zavaglia, M. Mella i G. Morosi, J. Chem. Phys. **112**, 717 (2000).

[96] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva i A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).

[97] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, E. H. Hill, P. Blake i K. S. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 652 (2007).

[98] A. M. DaSilva i M. W. Cole, J. Low Temp. Phys. **163**, 122 (2011).

[99] Z. Wang, J. Wei, P. Morse, J. G. Dash, O. E. Vilches i D. H. Cobden, Science **327**, 552 (2010).

[100] S. Shivaraman, R. A. Barton, X. Yu, J. Alden, L. Herman, MVS Chandrashekhar, J. Park, P. L. McEuen, J. M. Parpia, H. G. Craighead i M. G. Spencer, Nano Lett. **9**, 3100 (2009).

[101] L. W. Bruch, M. W. Cole i E. Zaremba, *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*, Dover Publications, New York - Mineola, 2007.

[102] M. E. Pierce i E. Manousakis, Phys. Rev. Lett. **83**, 5314 (1999).

[103] D. S. Greywall i P. A. Busch, Phys. Rev. Lett. **67**, 3535 (1991).

[104] P. A. Whitlock, G. V. Chester i B. Krishnamachari, Phys. Rev. B **58**, 8704 (1998).

[105] P. A. Whitlock, G. V. Chester i M. H. Kalos, Phys. Rev. B **38**, 2418 (1988).

[106] B. Krishnamachari i G. V. Chester, Phys. Rev. B **61**, 9677 (2000).

[107] J. M. Gottlieb i L. W. Bruch, Phys. Rev. B **48**, 3943 (1993).

[108] M. C. Gordillo i J. Boronat, Phys. Rev. Lett. **102** , 085303 (2009).

[109] M. C. Gordillo, C. Cazorla i J. Boronat, Phys. Rev. B **83**, 121406(R) (2011).

[110] A. D. McLachlan, Mol. Phys. **7**, 381 (1964).

[111] M. E. Pierce i E. Manousakis, Phys. Rev. B **62**, 5228 (2000).

[112] L. W. Bruch, M. W. Cole i H-Y. Kim, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 304001 (2010).

[113] W. E. Carlos i M. W. Cole, Surf. Sci. **91**, 339 (1980).

[114] M. W. Cole, D. R. Frankl i D. L. Goodstein, Rev. Mod. Phys. **53**, 199 (1981).

[115] Y. Kwon i D.M. Ceperley, Phys. Rev. B **85**, 224501 (2012).

[116] M. C. Gordillo i J. Boronat, Phys. Rev. B **85**, 195457 (2012).

[117] M. C. Gordillo i J. Boronat, J. Low. Temp. Phys. **171**, 606 (2013).

[118] M. Nava, C. Billman, D. E. Galli, M. W. Cole i L. Reatto, J. Phys. Conf. Series **400**, 012010 (2012).

[119] M. Nava, D. Galli, M. W. Cole i L. Reatto, Phys. Rev. B **86**, 174509 (2012).

[120] M. Nava, D. Galli, M. W. Cole i L. Reatto, Phys. Rev. B **171**, 699 (2013).

[121] L. Reatto, D. E. Galli, M. Nava i M. W. Cole, J. Phys.: Condens. Matter, **25**, 443001, (2013).

[122] B. Krishnamachari i G. V. Chester, Phys. Rev. B **59**, 8852 (1999).

[123] A. Sarsa, J. Mur-Petit, A. Polls i J. Navarro, Phys. Rev. B **68**, 224514 (2003).

[124] J. Mur-Petit, A. Sarsa, J. Navarro i A. Polls, Phys. Rev. B **72** 104513 (2005).

[125] Y. Kwon i H. Shin, Phys. Rev. B **82**, 172506 (2010).

[126] H. Shin i Y. Kwon, J. Chem. Phys. **136**, 064514 (2012).

[127] P. Stipanović, L. Vranješ Markić, J. Boronat i B. Kežić, J. Chem. Phys. **134**, 054509 (2011).

[128] P. Stipanović, L. Vranješ Markić, I. Bešlić i J. Boronat, Phys. Rev. Lett. **113**, 253401 (2014).

[129] L. Vranješ Markić, P. Stipanović, I. Bešlić i R. E. Zillich, Phys. Rev. B **88**, 125416 (2013).

[130] P. Stipanović, L. Vranješ Markić, I. Bešlić i T. Martinić, J. Low Temp. Phys. **166**, 68 (2012).

[131] P. J. Mohr, B. N. Taylor i D. B. Newell (2011), "*The 2010 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*" (web verzija 6.0). Autori baze: J. Baker, M. Douma i S. Kotochigova, URL: `http://physics.nist.gov/constants`, [petak, 22.07.2011. 10:04:27 EDT]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899.

[132] Radiochemistry Society 2005, "*Periodic Table of the Elements*", URL: `http://www.radiochemistry.org/periodictable/`, izvor baze: ENSDF March 2005.

[133] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling i B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

[134] G. E. P. Box i M. E. Müller, Ann. Math. Statist. **29**, 610 (1958).

[135] N. Metropolis, A. W. Rosembluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller i E. W. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).

[136] I. Khan i B. Gao, *Variance minimization variational Monte Carlo method*, ArXiv Physics e-prints, physics/0701223 (2007).

[137] J. Boronat, "*Monte Carlo simulations at zero temperature: Helium in one, two and three dimensions*", 2. poglavlje knjige *Advances in Quantum Many-Body Theory-Vol. 4: Microscopic approaches to quantum liquids in confined geometries*, 21-34. str., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.

[138] S. A. Chin, Phys. Rev. A **42**, 6991 (1990).

[139] H. F. Trotter, Proc. Am. Math. Soc. **10**, 545 (1959).

[140] R. M. Wilcox, J. Math. Phys. **8**, 962 (1967).

[141] V. Apaja, *Monte Carlo Methods*, predavanja na Johannes Kepler Universität, Linz, Austria (2005); prošireno na University of Jyvskyl, Finland, (2008./2009.)

[142] J. Boronat i J. Casulleras, Phys. Rev. B **49**, 8920 (1994).

[143] M. Suzuki, J. Math. Phys. **32**, 400 (1991).

[144] J. Auer, E. Krotscheck i S. A. Chin, J. Chem. Phys. **115**, 6841, (2001).

[145] S. M. Rothstein, J. Vrbik i N. Patil, J. Comput. Chem. **8**, 412 (1987).

[146] J. Casulleras i J. Boronat, Phys. Rev. B **52**, 3654 (1995).

[147] K. S. Liu, M. H. Kalos i G. V. Chester, Phys. Rev. A **10**, 303 (1974).

[148] J. Wilks i D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, Clarendon Press, Oxford, 1987.

[149] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, 11. poglavlje, Plenum Publishers, New York, 2000.

[150] L. Vranješ Markić, J. Boronat i J. Casulleras, Phys. Rev. B **75**, 064506 (2007).

[151] R. A. Aziz, F. R. W. McCourt i C. C. K. Wong, Mol. Phys. **61**, 1487 (1987).

[152] M. Jeziorska, W. Cencek, B. Patkowski, B. Jeziorski i K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **127**, 124303 (2007).

[153] W. Kolos i J. Rychlewski, J. Mol. Spectrosc. **143**, 237 (1990).

[154] M. J. Jamieson, A. Dalgarno i L. Wolniewicz, Phys. Rev. A **61**, 042705 (2000).

[155] Zong-Chao Yan, James F. Babb, A. Dalgarno i G. W. F. Drake, Phys. Rev A **54**, 2824 (1996).

[156] G. Das, A. F. Wagner i A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **68**, 4917 (1978).

[157] H-K. Chung i A. Dalgarno, Phys. Rev. A **66**, 012712 (2002).

[158] R. Jochemsen, A. J. Berlinsky i W. N. Hardy, Can. J. Phys. **62**, 751759 (1984).

[159] W. Meyer i L. Frommhold, Theor. Chim. Acta **88**, 201 (1994).

[160] J. P. Toennies, W. Welz i G. Wolf, Chem. Phys. Lett. **44**, 5 (1976).

[161] E. Krotscheck i R. E. Zillich, Phys. Rev. B **77**, 094507 (2008).

[162] K. T. Tang i X. D. Yang, Phys. Rev. A **42**, 311 (1990).

[163] D. Cvetko, A. Lausi, A. Morgante, F. Tommasini, P. Cortona i M. G. Dondi, J. Chem. Phys. **100**, 2052 (1994).

[164] B. D. Esry, C. D. Lin i C. H. Greene, Phys. Rev A **54**, 394 (1996).

[165] K. Riisager, Rev. Mod. Phys. **66**, 1105 (1994).

[166] K. T. Tang, J. P. Toennies i C. L. Yiu, Phys. Rev. Lett. **74**, 1546 (1995).

[167] U. Kleinekathofer, Chem. Phys. Lett. **324**, 403 (2000).

[168] Y. Li, H. Song, Q. Gou, H. Han i T. Shi, Phys. Rev. A **79**, 024501 (2009).

[169] Y. Li, D. Huang, Q. Gou, H. Han i T. Shi, Phys. Rev. A **84**, 014501 (2011).

[170] V. Roudnev i M. Cavagnero, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **45**, 025101, (2012).

[171] E. Hairer, S. P. Nørsett i G. Wanner, *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*, 2. izdanje, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.

[172] S. Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.

[173] G. Gutiérrez, M. de Llano i W. C. Stwalley, Phys. Rev. B **29**, 5211 (1984).

[174] H. Suno, Few Body Systems **55** 229, (2014).

[175] U. Kleinekathöfer, K. T. Tang, J. P. Toennies i C. L. Yiu, Chem. Phys. Lett. **249**, 257 (1996).

[176] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov i A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).

[177] S. Kilić i L. Vranješ, J. Low Temp. Phys. **134**, 713 (2004).

[178] D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. **67**, 279 (1995).

[179] J. D. White, J. Cui, M. Strauss, R. D. Diehl, F. Ancilotto i F. Toigo, Surf. Sci. **307**, 1134 (1994).

[180] F. Ancilotto, A. M. Sartori i F. Toigo, Phys. Rev. B **58**, 5085 (1998).

[181] A. Chizmeshya, M. W. Cole i E. Zaremba, J. Low Temp. Phys. **110**, 677 (1998).

[182] S. Fantoni, R. Guardiola i J. Navarro, Phys. Rev. A **70**, 023206 (2004).

[183] S. A. Chin i E. Krotscheck, Phys. Rev. B **45**, 852 (1992).

[184] F. Dalfovo, A. Lastri, L. Prichaupenko, S. Stringari i J. Treiner, Phys. Rev. B **52**, 1193 (1995).

[185] R. Mayol, M. Pi, M. Barranco i F. Dalfovo, Phys. Rev. Lett. **87**, 145301 (2001).

[186] R. Guardiola i J. Navarro, J. Phys. Chem. A **115**, 6843 (2011).

[187] K. H. Lau i W. Kohn, Surf. Sci.**65**, 607 (1977); K. H. Lau, Solid State Commun. **28**, 575 (1978).

[188] J. M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

[189] J. Hepburn, G. Scoles i R. Penco, Chem. Phys. Lett. **36**, 451, (1975).

[190] G. Scoles, Annual Review of Physical Chemistry **31**, 81, (1980).

[191] R. A. Aziz i M. J. Slaman, Molecular Physics **58**, 679, (1986).

[192] A. Thakkar, J. Chem. Phys. **75**, 4496 (1981). A. Koide, W. J. Meath i A. R. Allnatt, J. phys. Chem. **86**, 1222 (1982).

[193] K. T. Tang i P. Toennies, J. Chem. Phys. **80**, 3726 (1984).

[194] D. M. Bishop i J. Pipin, Int. J. Quantum Chem. **45**, 349 (1993).

[195] A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. **89**, 2092 (1988).

[196] R. A. Aziz, A. R. Janzen i M. R. Moldover, Phys. Rev. Lett. **74**, 1586 (1995).

[197] D. M. Ceperley i H. Partridge, J. Chem. Phys. **84**, 820 (1986).

[198] W. Kolos i L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **43**, 2429 (1965); Chem. Phys. Lett. **24**, 457 (1974).

[199] J. E. Jones, Proc. R. Soc. Lond. A **106**, 463 (1924).

[200] G. Stan i M. W. Cole, Surf. Sci. **395**, 280 (1998).

A

SLUČAJNI HOD

Monte Carlo metode, koje su ime dobile po gradu u državici Monaco slavnom po kockarnicama, odnose se na široki spektar matematičkih modela i algoritama čija je glavna karakteristika upotreba slučajnih brojeva u rješavanju različitih problema. Najčešće je riječ o matematičkim problemima čija se rješenja ne mogu odrediti analitički ili za to ne postoje efikasni numerički algoritmi. Zbog velikog broja matematičkih operacija i ponavljanja, Monte Carlo metode ulaze u široku upotrebu tek s naglim razvojem računala u posljednjim desetljećima dvadesetog stoljeća.

Monte Carlo proračuni baziraju se na generaciji niza proizvoljno odabranih točaka neke razdiobe vjerojatnosti. Izbor razdiobe može utjecati na efikasnost metode. Korištenje uniformne razdiobe često ne daje rezultate poželjne točnosti, npr. nije koristan način za aproksimaciju višedimenzionalnih integrala gdje je točke puno efikasnije birati prema razdiobi koja ih koncentrira u područjima integracije gdje integrand poprima velike vrijednosti. Uzimanje uzoraka po danoj funkciji vjerojatnosti postalo je jednostavno nakon što su Metropolis *et. al* [135] uveli pojam slučajnog hoda matematičkog objekta kojeg su nazvali šetač. Slučajni hod kroz prostor mogućih stanja, odnosno gibanje šetača, kombinacijom slučajnih i determinističkih pomaka, u potpunosti određuje svojstva sustava, bilo fizikalnog, matematičkog, ekonomskog... Slijed pomaka šetača nazivamo lancem.

Tako Metropolisova metoda napušta ideju konstruiranja statistički neovisnih konfiguracija, a konfiguracije konstruira kao tzv. Markovljev lanac u kojem je svaka nova konfiguracija generirana prema gustoći vjerojatnosti koja ovisi o prijašnjoj konfiguraciji. Ova metoda opisuje nasumičnu šetnju kroz konfiguracijski prostor stanja nekog sustava. Točke po kojima se šetamo raspodijeljene su po nekoj gustoći vjerojatnosti. U svakoj točki nasumično biramo novu točku prema kojoj idemo. Pomak prema novoj točki je prihvaćen ili odbijen po pravilu vjerojatnosti. Ako je pomak prihvaćen, šetač se miče u novi položaj u konfiguracijskom prostoru, inače ostaje na mjestu gdje je. Zatim biramo novi korak ili iz novog prihvaćenog položaja ili iz starog položaja ako je pomak odbijen. Ponavljajući ovaj postupak mnogo puta, šetač će istražiti cijeli konfiguracijski prostor te će šetnja postići ravnotežu kada prosjek nasumičnih koraka bude slijedio danu gustoću vjerojatnosti. Metropolis algoritam određuje pravila po kojima pomaci u konfiguracijskom prostoru bivaju prihvaćeni ili zabranjeni. [188]

A.1 Markovljev lanac

Prije promatranja Markovljeva lanca, zamislit ćemo primjer istinski nasumičnog, odnosno nekoreliranog lanca pomaka. U nekoreliranom lancu statistički je nezavisna vjerojatnost pojavljivanja N elemenata, tj.

$$P_N(X_1, X_2, \cdots, X_N) = P_1(X_1)P_1(X_2)\cdots P_1(X_N) \tag{A.1}$$

gdje je $P_1(X)$ vjerojatnost pojavljivanja objekta X. Potpuno nasumično generirani niz brojeva primjer je nepovezanog lanca.

Markovljev je lanac različit od nekoreliranog lanca. Čini ga niz nasumičnih varijabli, odnosno stanja sustava $X_1, X_2, \cdots$ koja zadovoljavaju Markovljevo svojstvo, tj. ako je zadano sadašnje stanje, ono sadrži sve informacije koje mogu utjecati na buduća stanja pa je buduće stanje ovisno samo o trenutnom stanju sustava. Dakle, buduća i prošla stanja su neovisna. Sustav u buduće stanje dolazi kroz stohastički proces pa buduće stanje nije deterministički određeno. U svakom koraku sustav može promijeniti svoje stanje ili ostati u istom prema određenoj gustoći vjerojatnosti. Promjene stanja zovemo prijelazi, a vjerojatnosti povezane s promjenom stanja vjerojatnost prijelaza $T(X \to X')$ iz stanja X u stanje X'. Prema tome, vjerojatnost pojave niza objekata X_i postaje [188]:

$$P_N(X_1, X_2, \cdots, X_N) = P_1(X_1)T(X_1 \to X_2)T(X_2 \to X_3)\cdots T(X_{N-1} \to X_N) \tag{A.2}$$

gdje su vjerojatnosti prijelaza $T(X \to X')$ normirane

$$\sum_{X'} T(X \to X') = 1\,. \tag{A.3}$$

Za Markovljev lanac kažemo da je ergodski ako zadovoljava sljedeće kriterije [188]:

1. svaka konfiguracija koju želimo uključiti u ansambl treba biti dostižna iz bilo koje druge konfiguracije u konačno koraka;
2. ne smije biti periodičnosti, što znači da nakon posjećivanja partikularne konfiguracije, ne bi se smjeli vratiti u istu konfiguraciju nakon $t = nk$ koraka, $n = 1, 2, 3, \cdots$, gdje je k fiksan.

A.2 Značajnost uzorkovanja kroz Markovljev lanac

Uvodimo funkciju $\rho(X, t)$ koja nam daje vjerojatnost nastajanja konfiguracije X u Markovljevom koraku t. Promjena u ovoj funkciji iz jednog koraka u drugi odvija se kroz dva procesa:

1. prijelaz iz konfiguracije X, koju imamo u vremenu t, u konfiguraciju X', koju imamo u koraku $t + 1$, smanjuje $\rho(X)$;

2. prijelaz iz konfiguracije X', koju imamo u vremenu t, u X, koju imamo u koraku $t+1$, povećava $\rho(X)$.

Ovaj mehanizam možemo sažeti glavnom jednadžbom (*master equation*) [188]

$$\rho(X, t+1) - \rho(X, t) = -\sum_{X'} T(X \to X')\rho(X, t) + \sum_{X'} T(X' \to X)\rho(X', t) \,. \tag{A.4}$$

Naš je cilj pronaći stacionarnu razdiobu do koje dolazimo zahtijevajući $\rho(X, t+1) = \rho(X, t)$ pa (A.4) postaje

$$\sum_{X'} T(X \to X')\rho(X, t) = \sum_{X'} T(X' \to X)\rho(X', t) \,. \tag{A.5}$$

Nadalje ispuštamo ovisnost o parametru t. Teško je pronaći opće rješenje, ali možemo lako uočiti partikularno rješenje

$$T(X \to X')\rho(X) = T(X' \to X)\rho(X') \,. \tag{A.6}$$

Ovo rješenje, koje vrijedi za svaki par konfiguracija X i X', zovemo detaljna ravnoteža. Značenje detaljne ravnoteže možemo ilustrirati jednostavnim primjerom. Zamislimo konfiguracije kao posude, koja sadrže $\rho(X)$ vode, povezane pumpama. Vodu pumpamo iz posude X u posudu X' tako da protok iznosi $T(X \to X')\rho(X)$. Detaljna ravnoteža osigurava jednak protok vode između bilo koja dva para posuda. Tok iz X u X' jednak je toku iz X' u X pa se količine $\rho(X)$ i $\rho(X')$ ne mijenjaju. Dok ovo vrijedi za svaki par posuda, količina vode u svim posudama ostaje stacionarna. [188]

A.3 Metropolis algoritam

Detaljnu ravnotežu možemo preformulirati u prikladniji oblik za primjenu u praksi. Vjerojatnost prijelaza možemo zapisati u matričnom obliku te je razbiti na dva dijela vjerojatnosti [188]

$$T(X \to X') = \omega_{XX'} A_{XX'} \tag{A.7}$$

s tim da je matrica ω simetrična, $\omega_{XX'} = \omega_{X'X}$ te za njene elemente vrijedi

$$0 \leq \omega_{XX'} \leq 1 \,, \tag{A.8}$$

$$\sum_{X'} \omega_{XX'} = 1 \,. \tag{A.9}$$

Također matrični element $A_{XX'}$ mora ležati između 0 i 1 za svaki par XX'. Supstitucijom ovih izraza za T, dobivamo formulu detaljne ravnoteže za **A**

$$\frac{A_{XX'}}{A_{X'X}} = \frac{\rho(X')}{\rho(X)} \,. \tag{A.10}$$

Kako bi konstruirali algoritam, koristit ćemo $\omega_{XX'}$ kao vjerojatnost pokusnog koraka (*trial step probability*), a $A_{XX'}$ kao vjerojatnost prihvaćanja (*acceptance probability*). Algoritam se odvija u 2 koraka. U prvom se koraku sustav nalazi u stanju X. Predlažemo novo stanje X' čija je vjerojatnost dana sa $\omega_{XX'}$. U drugom koraku uspoređujemo statističke težine starog i novog stanja, odnosno $\rho(X)$ i $\rho(X')$. Ako je $\rho(X') > \rho(X)$, izjednačavamo $A_{XX'}$ sa 1; a ako je $\rho(X') < \rho(X)$, izjednačavamo $A_{XX'}$ sa $\rho(X')/\rho(X)$. Ovako odabrani $A_{XX'}$ zadovoljava detaljnu ravnotežu. Novo stanje X' prihvaćamo s vjerojatnošću $A_{XX'}$, a odbacujemo s vjerojatnošću $1 - A_{XX'}$. Ako je stanje X' prihvaćeno, ono zamjenjuje X; ako nije prihvaćeno, sustav ostaje u stanju X. Znači, ako je $\rho(X') > \rho(X)$, stanje X' uvijek je prihvaćeno. Nameće se pitanje kako prihvatiti stanje s vjerojatnošću $A_{XX'} \leq 1$, a odbaciti ga sa vjerojatnošću $1 - A_{XX'}$? Ovo činimo generirajući nasumični broj r uniformne razdiobe između 0 i 1. Ako je $r < A_{XX'}$, prihvaćamo stanje, a u suprotnom odbacujemo. Kako se ovaj postupak ponavlja mnogo puta, stanje će biti prihvaćeno s udjelom $A_{XX'}$ u ukupnom broju pokušaja.

Stanja generiramo u Markovljevom lancu što nam nakon dugog niza osigurava postizanje ravnotežne distribucije ρ. Nakon generiranja niza konfiguracija X statistički raspoređenih po ρ, prosječna vrijednost veličine A dana je „vremenskim" usrednjavanjem [188]

$$\bar{A} = \frac{1}{n - n_0} \sum_{\nu > n_0}^{n} A_\nu \tag{A.11}$$

gdje je n_0 broj koraka do uspostavljanja ravnoteže.

Metropolisov algoritam možemo poopćiti za sustav u kojem za neke parove konfiguracija (X, X'), vjerojatnost $\omega_{XX'}$ nije jednaka $\omega_{X'X}$. U ovom slučaju, vjerojatnost prihvaćanja prijelaza $X \to X'$ moramo zamijeniti sa

$$A_{XX'} = \min\{1, q_{XX'}\} \tag{A.12}$$

gdje je

$$q_{XX'} = \frac{\omega_{X'X}\ \rho(X')}{\omega_{XX'}\ \rho(X)} \,. \tag{A.13}$$

B

POTENCIJALI INTERAKCIJE

Suma interakcija po parovima atoma u mnogim je slučajevima, kao za klastere promatrane u ovom radu, dobra aproksimacija interakcije među atomima [101]. Stoga ovdje donosimo pregled korištenih potencijala interakcije jednog para neutralnih atoma A i B atomskih brojeva Z_{A} i Z_{B}, čije su jezgre aproksimirane točkastim nabojima na položajima $\vec{r}_{\mathrm{A}}$ i $\vec{r}_{\mathrm{B}}$. Ukupni je elektronski Hamiltonijan takvog sustava

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}} \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{e}}} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{e}}} \left[\frac{e^2 Z_{\mathrm{A}}}{|\vec{r}_{\mathrm{e}i} - \vec{r}_{\mathrm{A}}|} + \frac{e^2 Z_{\mathrm{B}}}{|\vec{r}_{\mathrm{e}i} - \vec{r}_{\mathrm{B}}|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_{\mathrm{e}}} \frac{e^2}{|\vec{r}_{\mathrm{e}i} - \vec{r}_{\mathrm{e}j}|} + \frac{e^2 Z_{\mathrm{A}} Z_{\mathrm{B}}}{|\vec{r}_{\mathrm{A}} - \vec{r}_{\mathrm{B}}|} \quad \text{(B.1)}$$

gdje indeksi i, j idu po svim elektronima mase m_{e} i naboja e. Sustav je neutralan pa je ukupno $N_{\mathrm{e}} = Z_{\mathrm{A}} + Z_{\mathrm{B}}$ elektrona. Ukupna energija osnovnog stanja sustava dana je očekivanom vrijednošću Hamiltonijana

$$E_{\mathrm{e}}(r) = \langle \Psi_{\mathrm{e}} \,|\, \mathcal{H} \,|\, \Psi_{\mathrm{e}} \rangle \quad \text{(B.2)}$$

za N_{e}-elektronsku valnu funkciju osnovnog stanja $|\Psi_{\mathrm{e}}\rangle$ koja mora biti antisimetrična pri permutacijama čestica. Dakle, $E_{\mathrm{e}}(r)$ je funkcija nuklearnih udaljenosti $r \equiv r_{\mathrm{AB}} = |\vec{r}_{\mathrm{B}} - \vec{r}_{\mathrm{A}}|$. Ako sustav atoma A i B u osnovnim atomskim stanjima pri velikim udaljenostima ($r \to \infty$) ima ukupnu energiju $E_0^{\mathrm{A}} + E_0^{\mathrm{B}}$, potencijal interakcije atoma A-B definiran je sa

$$V_{\mathrm{AB}}(r) = E_{\mathrm{e}}(r) - E_0^{\mathrm{A}} - E_0^{\mathrm{B}} \quad \text{(B.3)}$$

pa u općem obliku $V(r \to \infty) \to 0$. Smanjivanjem r postaje privlačan za međuatomske udaljenosti do nekoliko Å i pri $r = r_{\mathrm{m}}$ postiže minimum. Daljnjim smanjivanjem udaljenosti r, slabi privlačenje atoma i nakon $r = \sigma$ potencijal postaje eksponencijalno-rastuće odbojan. Dubina i položaj minimuma potencijalne jame ovisi o vrsti atoma i prirodi veze koja se formira. Određivanje elektronske energije $E_{\mathrm{e}}(r)$ vrlo je kompliciranо. Čak i u granicama razdvojenih atoma analitička rješenja nisu ostvariva. Znači, potrebne su aproksimacije, a najpodesnija ovisi o situaciji.

U sljedećim potpoglavljima dani su analitički izrazi korištenih potencijala odnosno opisana je njihova konstrukcija.

B.1 He-He potencijali interakcije

B.1.1 HFDB

Pojava pouzdanijih eksperimentalnih podataka potaknula je 1987. Aziza *et al.* [151] na konstrukciju poboljšane verzije He-He potencijala. Prethodno se Hartree-Fock model s prigušenom disperzijom (HFD) [189, 190] pokazao [191] pogodnim za prilagodbu eksperimentalnim mjerenjima. Čini ga kombinacija numeričkih proračuna i eksperimentalno dobivenih veličina. Odbojni dio potencijala dobiven je *ab initio* proračunom za sustave s popunjenim ljuskama, odnosno metodom samousklađenog polja (SCF, engl. *self consistent field*) koju su prvi primijenili Hartree i Fock (HF). Za početne disperzijske koeficijente C_6, C_8 i C_{10} uzete su tada poznate *ab initio* vrijednosti [192] za koje je kasnije napravljena finija prilagodba podešavanjem unutar eksperimentalne greške. Parametarski zadan analitički izraz

$$V_{\mathrm{HeHe}}(r) = \epsilon \left(V_{\mathrm{A,B,C}}(x) - F(x) \sum_{j=0}^{2} c_{2j+6}/x^{2j+6} \right) \tag{B.4}$$

prilagođavan je dobivenim podacima za različite udaljenosti $x = r/r_m$. Indeksi A, B, C označavaju tip HFD modela. Prethodno se HFDB model pokazao „realističnijim" od HFDC jer, između ostalog, bolje predviđa razmake spektroskopskih linija, ne postaje ponovno privlačan na vrlo malim udaljenostima te bolje opisuje oblik potencijalne jame. Stoga su odabrali tip B

$$V_{\mathrm{B}}^{*}(x) = \mathrm{A}^{*} \exp\left(-\alpha^{*} x + \beta^{*} x^{2}\right) \ . \tag{B.5}$$

Za udaljenosti manje od D uvedeno je gušenje

$$F(x) = \begin{cases} \exp\left(-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^{2}\right) & ; x < D \\ 1 & ; x \geq D \end{cases} \tag{B.6}$$

čime je postignuto trnjenje asimptotskog dugodosežnog privlačenja koje prestaje biti valjano na malim udaljenostima. Fitanjem na *ab initio* vrijednosti, određene su konačne vrijednosti svih parametara koje nismo definirali u tekstu, osim β^{*}, D, ϵ i r_m. Potonji su korišteni za prilagodbu modela eksperimentalnim podacima. Tako dobiveni HFDB potencijal, (B.4) za (B.5) i (B.6) s parametrima danim u tablici B.1, bio je u skladu s kratkodosežnim i dugodosežnim *ab initio* proračunima kao i s tada dostupnim eksperimentalnim podacima.

Tablica B.1: Parametri HFDB potencijala [151]. Nisu sve znamenke značajne već su dane kako bi se izbjegle greške zaokruživanja.

$\mathrm{A}^{*} = 184431.01$	$\alpha^{*} = 10.43329537$	$c_6 = 1.36745214$	$C_6 = 1.461$ au	$D = 1.4826$
$\epsilon = 10.948$ K	$\beta^{*} = -2.27965105$	$c_8 = 0.42123807$	$C_8 = 14.11$ au	$\frac{\sigma}{\text{Å}} = 2.6369$
$r_m = 2.963$ Å	$\beta = -0.259660$	$c_{10} = 0.17473318$	$C_{10} = 183.5$ au	

B.1.2 SAPT

Korona *et al.* [80] konstruirali su 1997. He-He potencijal koristeći simetrijski prilagođenu teoriju smetnje (SAPT, eng. *Symmetry-Adapted Perturbation Theory*) po kojoj ga nazivamo SAPT u ovome radu. Kako bi dobili glatku krivulju potencijala, fitali su metodom najmanjih kvadrata, na izračunate energije, analitički izraz

$$V_{\mathrm{HeHe}}(r) = A\exp\left(-\alpha r + \beta r^2\right) + \sum_{n=3}^{8} f_{2n}(r,b)C_{2n}/r^{2n} \tag{B.7}$$

gdje su A, α, β i b parametri prilagođeni tijekom fitanja, a C_{2n} konstantni asimptotski koeficijenti te f_{2n} funkcije prigušenja koje su predložili Tang i Toennies [193]

$$f_{2n}(r,b) = 1 - \exp\left(-br\right)\sum_{k=0}^{2n}\frac{(br)^k}{k!}\ . \tag{B.8}$$

Za $n \leq 5$ preuzete su precizne vrijednosti van der Waalsovih koeficijenata C_{2n} [194], a za $n > 5$ korištene su formule za ekstrapolaciju [195]. Početno su pokušali fit s modelom od Aziz *et al.* [196] što je dovelo do većih devijacija jer su im Tang-Toennies faktori davali manje devijacije od eksponencijalnog prigušenja kojeg su koristili Aziz *et al.*. Također je dodavanje članova C_{2n}/r^{2n} za $n > 5$ značajno poboljšalo kvalitetu fita. Kako bi fit bio realističan i u području vrlo malih r, proširili su svoje numerički dobivene podatke s nekoliko točaka u području $1.0 - 2.5\ a_0$ dobivenih QMC metodom [197]. Parametri dobiveni fitanjem prikazani su u tablici B.2.

Tablica B.2: Parametri SAPT potencijala [80].

$A = 2074364.26$ K	$C_6 = 1.4609778$ au
$\alpha = 1.88648251\ a_0^{-1}$	$C_8 = 14.117855$ au
$\beta = -0.062001349\ a_0^{-1}$	$C_{10} = 183.69125$ au
$b = 1.94861295\ a_0^{-1}$	$C_{12} = 3265$ au
$C_{16} = 2275000$ au	$C_{14} = 76440$ au

B.1.3 SAPTSM

Unutar Born-Oppenheimer aproksimacije, najpreciznji teorijski proračun potencijala interakcije napravili su 2007. Jeziorska *et al.* [152]. Primijenili su SAPT metodu na dimer helija za $3\ a_0 \leq r \leq 12\ a_0$. Međutim, za $r \leq 6.5\ a_0$ supermolekularne (SM) interakcijske energije, koje su izračunali ranije, pokazale su se nešto preciznijima. Stoga su kombinirali SM rezultate za $r \leq 6.5\ a_0$ sa SAPT rezultatima $7\ a_0 \leq r \leq 12\ a_0$ te na njih fitali analitičke zapise funkcije za potencijal i devijacije. Pri tom su korišteni u to vrijeme najpreciznije van der Waalsove

konstante C_6 do C_{16}, uključujući C_{11}, C_{13} i C_{15}. Za fitanje potencijala odabrali su izraz

$$V_{\mathrm{HeHe}}(r) = \left(A + Br + Cr^2 + C'R^{-1}\right)\exp\left(-\alpha r\right) + \left(A' + B'r + Dr^2\right)\exp\left(-\beta r\right) - \sum_{n=6,8,10-16} f_{n+1}(br)C_n r^{-n} \tag{B.9}$$

s parametrima A, B, C, D, α, β i b čije su fitanjem dobivene vrijednosti navedene u tablici B.3 zajedno s ostalima parametrima funkcijski ovisnim o njima. Slično kao za SAPT potencijal, korištene su Tang-Toennies funkcije gušenja

$$f_n(br) = 1 - \exp\left(-br\right)\sum_{m=0}^{n}\frac{(br)^m}{m!}\ . \tag{B.10}$$

Tablica B.3: Parametri SAPTSM potencijala [152].

$A = -1349832.70006$ K	$C_6 = 1.460977837725$ au	$A_\sigma = 42.88$ K
$B = -10213793.3548$ Ka_0^{-1}	$C_8 = 14.11785737$ au	$B_\sigma = 2.178\ a_0^{-1}$
$C = -11866035.0059$ Ka_0^{-2}	$C_{10} = 183.691075$ au	$C_\sigma = 0.323$ K
$D = 2183527.27389$ Ka_0^{-2}	$C_{11} = -76.70$ au	$D_\sigma = 0.8074\ a_0^{-1}$
$\alpha = 5.72036885319\ a_0^{-1}$	$C_{12} = 3372$ au	$A' = 5777488.65278$ K
$\beta = 2.80857770752\ a_0^{-1}$	$C_{13} = -3806$ au	$B' = -1947169.38329$ Ka_0^{-1}
$b = 2.41324077320\ a_0^{-1}$	$C_{14} = 85340$ au	$C' = 4$ Ka_0
$C_{16} = 2860000$ au	$C_{15} = -171000$ au	

Za procjenu greške bilo koje veličine, izračunate korištenjem ovog potencijala, dali su gornju $V^{+}_{\mathrm{HeHe}}(r) = V_{\mathrm{HeHe}}(r) + \sigma(r)$ i donju granicu $V^{-}_{\mathrm{HeHe}}(r) = V_{\mathrm{HeHe}}(r) - \sigma(r)$ fitavši, na dobivene devijacije, analitički oblik

$$\sigma(r) = A_\sigma \exp\left(-B_\sigma r\right) + C_\sigma \exp\left(-D_\sigma r\right) \tag{B.11}$$

s parametrima A_σ, B_σ, C_σ i D_σ čije su vrijednosti dane u tablici B.3.

Dobiveni fitovi dali su minimum potencijalne jame $\epsilon = (11.006 \pm 0.004)$ K na ravnotežnoj udaljenosti $r_{\mathrm{m}} = (5.608 \pm 0.012)\ a_0$. Dobiveno je jedno vezano stanje $^4\mathrm{He}_2$ s energijom disocijacije $E_0 = (1.73 \pm 0.04)$ mK i srednjom udaljenosti atoma $\langle r \rangle = (45.6 \pm 0.5)$ Å.

HFDB se dobro slaže s najnovijim teorijskim modelom SAPTSM koji je analitički puno kompliciraniji od HFDB, dakle, simulacijski zahtjevniji. Najveće su im razlike u točki r_m. HFDB daje energiju vezanja dimera koja je unutar greške SAPTSM potencijala, a također i parametre raspršenja poput duljine raspršenja a_{s} i efektivnog dosega r_{e} koji su isti do na devijaciju onima za SAPTSM potencijal. Navedeno je vidljivo iz numeričkih podataka danih u tablici 4.1. SAPT predviđa nešto jače vezanje od SAPTSM. Oblici potencijala uspoređeni su na slici B.2.

B.2 H↓-H↓ potencijali interakcije

B.2.1 JDW

Interakciju H↓ atoma odredili su na egzaktan način Kolos i Wolniewicz [198] još 1964. Dali su vrijednosti spin-neovisnog centralnog potencijala tripletnog para $b^3\Sigma_u^+$ za odabrane međuatomske udaljenosti $a_0 \leq r \leq 10a_0$, a 1974. poboljšali su njegov oblik u području $6a_0 \leq r \leq 12a_0$. Proširenje na područje $a_0 \leq r \leq 20a_0$ i precizniji proračun tog potencijala u svim točkama tog područja, razmaknutim $0.5a_0$, dali su tek 2000. Jamieson, Dalgarno i Wolniewicz (JDW) [154]. Razlika između KW i JDW potencijala mala je u području gdje se mogu usporediti, a među raznim fitovima kubična *spline* interpolacija pokazala se idealnom [35]. Tako je konačni oblik JDW potencijala konstruiran kubičnom *spline* interpolacijom JDW rezultata prikazanih u tablici B.4 koji su glatko spojeni s dugodosežnim van der Waalsovim asimptotskim oblikom

$$V_{\mathrm{HH}}(r \gg) = -C_6 r^{-6} \tag{B.12}$$

gdje je $C_6 \approx 45064\mathrm{K}\ \text{Å}^{-6}$ [155].

Tablica B.4: Vrijednosti JDW potencijala [154] s oduzetim vrijednostima za $r = +\infty$.

r/a_0	V_{JDW}/ hartree	r/a_0	V_{JDW}/ hartree
1.0	0.377735694	11.0	-0.000004323
1.5	0.190333563	11.5	-0.000003281
2.0	0.102923717	12.0	-0.000002515
2.5	0.054546281	12.5	-0.000001948
3.0	0.027984965	13.0	-0.000001524
3.5	0.013869115	13.5	-0.000001204
4.0	0.006619941	14.0	-0.000000960
4.5	0.003027120	14.5	-0.000000772
5.0	0.001312747	15.0	-0.000000625
5.5	0.000528252	15.5	-0.000000510
6.0	0.000186553	16.0	-0.000000420
6.5	0.000047167	16.5	-0.000000347
7.0	-0.000003987	17.0	-0.000000289
7.5	-0.000018912	17.5	-0.000000242
8.0	-0.000020214	18.0	-0.000000203
8.5	-0.000017232	18.5	-0.000000172
9.0	-0.000013517	19.0	-0.000000146
9.5	-0.000010246	19.5	-0.000000125
10.0	-0.000007674	20.0	-0.000000107
10.5	-0.000005744	$+\infty$	0

Adijabatske korekcije, ovisne o masi [153], ne utječu [35] na energiju tekućeg T↓ pa se isti potencijal može koristi za interkaciju bilo kojeg para spin-polariziranog izotopa vodika.

B.3 He-H potencijali interakcije

U literaturi postoji nekoliko modela He-H potencijala interakcije, uključujući poluempirijske i one dobivene ab initio proračunima.

B.3.1 DWW

Das, Wagner i Wahl (DWW) [156] objavili 1978., između ostalih, He-H potencijal

$$V_{\mathrm{HeH}}(r) = \begin{cases} (a + br + cr^2)\exp(-\alpha r) + V_{\mathrm{nonSCF}}(r) & ; r \geq R_1 \\ h\exp(-\gamma r) - \epsilon & ; r \leq R_1 \end{cases} \tag{B.13}$$

$$V_{\mathrm{nonSCF}}(r) = \begin{cases} -dr^{-6} - fr^{-8} & ; r \geq R_2 \\ \mathrm{SPLINE}(r) & ; R_2 \geq r \geq R_1 \end{cases} \tag{B.14}$$

kojeg su preferirali [158] koristiti prije pojave preciznijih eksperimentalnih mjerenja i sofisticiranijih potencijala. Parametri su dani u tablici B.5. Funkcija $\mathrm{SPLINE}(r)$ koristi vrijednosti dane u tablici B.6, a radi izbjegavanja skokova, rubne je točke bolje računati prema prethodnim relacijama koristeći za SPLINE predložene [156] rubne uvjete

$$\frac{\partial^2 \mathrm{SPLINE}}{\partial r^2}(R_1) = 0 \quad \text{i} \quad \frac{\partial \mathrm{SPLINE}}{\partial r}(R_2) = 6dR_2^{-7} + 8fR_2^{-9}\,. \tag{B.15}$$

Tablica B.5: Parametri DWW potencijala [156] pretvoreni [131] u jedinice K i Å.

$R_1 = 4.0\ a_0 = 2.116708844$ Å	$c = -2.094592521 \cdot 10^5$ K Å^{-2}	$\alpha = 3.7417$ Å^{-1}
$R_2 = 9.0\ a_0 = 4.762594898$ Å	$d = 1.537830895 \cdot 10^4$ K Å^{6}	$\gamma = 3.60705$ Å^{-1}
$a = -1.022898919 \cdot 10^6$ K	$f = 2.195691093 \cdot 10^5$ K Å^{8}	$\epsilon = 6.525337238$ K
$b = 2.112533108 \cdot 10^6$ K Å^{-1}	$h = 1.596665808 \cdot 10^6$ K	

Tablica B.6: Numeričke vrijednosti [156] za $V_{\mathrm{nonSCF}}(r)$ u lijevom dijelu te u desnom dijelu pretvoreni iznosi s više nesigurnih znamenkama radi izbjegavanja dodatnih numeričkih grešaka.

r/a_0	V_{nonSCF}/ hartree	r/ Å	V_{nonSCF}/ K
5.0	-0.000194	2.645886055	-61.26035776
6.0	-0.000078	3.175063266	-24.63045312
6.5	-0.000050	3.439651871	-15.69401949
7.0	-0.000032	3.704240476	-10.13637878
7.5	-0.000021	3.968829082	-6.757585856
8.0	-0.000015	4.233417687	-4.799780608

B.3.2 MF

Najsofisticiraniji *ab initio* proračun He-H potencijala napravili su 1994. Meyer i Frommhold (MF) [159] koji se je dobro slagao s eksperimentima, osim na vrlo niskim temperaturama. Promatrali su sustav atoma He-H u osnovnom stanju tretirajući ga kao molekulu u modelu samousklađenog polja (SCF) i modelu multireferentne konfiguracijske interakcije (MR-CI) kako bi odredili energiju međudjelovanja, dipolni moment i spinsku gustoću kao funkciju udaljenosti atoma He i H. U tablici B.7 dane su dobivene numeričke vrijednosti potencijala. Za konstrukciju glatkog potencijala može se koristiti *spline* interpolacija u području $2a_0 \leq r \leq 15a_0$ na

Tablica B.7: Vrijednosti MF potencijala u lijevom dijelu [159] te u desnom dijelu pretvoreni iznosi s više nesigurnih znamenkama radi izbjegavanja dodatnih numeričkih grešaka.

r/a_0	$V_{\mathrm{MF}}/$ μhartree	$r/$ Å	$V_{\mathrm{MF}}/$ K
2.00	62801.09	1.058354422	19831.01671
2.25	42965.38	1.190648725	13567.39459
2.50	29102.24	1.322943027	9189.761000
2.75	19490.41	1.455237330	6154.584997
3.00	12894.78	1.587531633	4071.849670
3.50	5423.55	1.852120238	1712.621718
4.00	2145.88	2.116708844	677.6153428
4.50	782.29	2.381297449	247.0276560
5.00	247.78	2.645886055	78.24273941
5.50	53.92	2.910474660	17.02659016
6.00	-7.83	3.175063266	-2.472518563
6.50	-22.02	3.439651871	-6.953366381
6.75	-22.44	3.571946174	-7.085991898
7.00	-21.08	3.704240476	-6.656537843
7.50	-16.57	3.968829082	-5.232392413
8.00	-12.17	4.233417687	-3.842982237
9.00	-6.24	4.762594898	-1.970436250
10.00	-3.27	5.291772109	-1.032584381
11.00	-1.8	5.820949320	-0.568395072
12.00	-1.05	6.350126531	-0.331563792
13.00	-0.64	6.879303742	-0.202096026
14.00	-0.41	7.408480953	-0.129467766
15.00	-0.26	7.937658164	-0.082101510

koju se glatko nastavlja dugodosežna aproksimacija

$$V_{\mathrm{HeH}}(r \geq 15a_0) \approx -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} \tag{B.16}$$

za koju su korištenjem jako koreliranih valnih funkcija značajno poboljšani disperzijskih koeficijenti [155]:

$$C_6 = 2.82134391528 \text{ au} = 19563.2329142 \text{ K Å}^6 , \tag{B.17}$$

$$C_8 = 41.836376162 \text{ au} = 81234.576708 \text{ K Å}^8 , \tag{B.18}$$

$$C_{10} = 871.540471 \text{ au} = 473889.065 \text{ K Å}^{10} . \tag{B.19}$$

B.3.3 MFmod

Chung i Dalgarno [157] dodali su 2002. manje, empirijski određene, modifikacije za kratkodosežni odbojni dio MF potencijala (MFmod) što je rezultiralo boljim slaganjem s difuzijskim mjerenjima pri niskim temperaturama dok je i pri visokim zadržano slaganje s eksperimentima. Modifikacije prikazane u tablici B.8, koje možemo jasno vidjeti na logaritamskoj skali slike B.2, nisu utjecale na dugodosežni dio pa su oba potencijala, dana u jedinicama mikrohartree, jednaka za $r \geq 6a_0$. Dugodosežni je dio za $r \geq 15a_0$ ponovno dan relacijom (B.16) za koju su i dalje ostali isti disperzijski koeficijenti (B.17), (B.18) i (B.19).

Tablica B.8: Vrijednosti MFmod potencijala u lijevom dijelu [159] te u desnom dijelu pretvoreni iznosi s više nesigurnih znamenkama radi izbjegavanja dodatnih numeričkih grešaka.

r/a_0	$V_{\mathrm{MFmod}}/$ μhartree	$r/$ Å	$V_{\mathrm{MFmod}}/$ K
4.0	3258.62	2.116708844	1028.990861
4.5	1308.02	2.381297449	413.0400678
5.0	250.00	2.645886055	78.94376000
5.3	67.09	2.804639218	21.18534743
5.5	32.00	2.910474660	10.10480128
5.6	21.84	2.963392381	6.896526874
5.7	11.72	3.016310102	3.700883469
5.8	3.96	3.069227823	1.250469158
5.9	-2.20	3.122145544	-0.694705088
6.0	-7.83	3.175063266	-2.472518563

B.3.4 TWW

Osim prethodno spomenutih potencijala za He-H interakciju, koriste se nekada, zbog matematički jednostavnog oblika i jasne fizikalne interpretacije parametara, Lennard-Jonesov (LJ) 6–12 [199] potencijal

$$V_{\mathrm{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] = \epsilon \left[\left(\frac{r_{\mathrm{m}}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_{\mathrm{m}}}{r}\right)^{6} \right]$$

kojeg su 1976. Toennies, Welz i Wolf (TWW) [160] prilagodili na eksperimentalne podatke dobivene nisko-energijskim raspršenjima. Dobili su dubinu (minimum) potencijalne jame

$$\epsilon = 0.46 \text{ meV} = 5338.0789 \text{ mK} \tag{B.20}$$

i međučestičnu udaljenost r na kojoj se nalazi minimum potencijala, odnosno točku u kojoj je privlačenje među interagirajućim česticama najjače

$$r_{\mathrm{m}} = 3.72 \text{ Å} . \tag{B.21}$$

Ista je egzaktno povezana sa širinom odbojnog dijela, odnosno točkom u kojoj, prilikom približavanja interagirajućih čestica, privlačno međudjelovanje prelazi u odbojno međudjelovanje

$$\sigma = 2^{-1/6} r_{\mathrm{m}} = 3.314143231482 \text{ Å} . \tag{B.22}$$

Sve znamenke pretvorene energije u mK i izračunate σ nisu značajne, ali su dane kako bi se izbjegle dodatne numeričke greške prilikom korištenja.

B.3.5 TY

Potencijal He-H interakcije, označen sa TY prema inicijalima autora Tanga i Yanga [162], dan je sa

$$V_{\mathrm{HeH}}(r) = A \exp(-br) + \sum_{n=3}^{8} f_{2n}(r,b) C_{2n} / r^{2n} , \tag{B.23}$$

gdje je gušenje $f_{2n}(r,b)$ dano relacijom (B.8) te parametri potencijala iznose [162]

$$A = 4.8185 \text{ au} = 1521562.0302 \text{ K} , \tag{B.24a}$$

$$b = 1.807 \text{ au} = 3.414735107 \text{ Å}^{-1} , \tag{B.24b}$$

$$C_6 = 2.823 \text{ au} = 19574.71623 \text{ K Å}^{6} , \tag{B.24c}$$

$$C_8 = 41.83 \text{ au} = 81222.19598 \text{ K Å}^{8} , \tag{B.24d}$$

$$C_{10} = 871.3 \text{ au} = 473758.3119 \text{ K Å}^{10} . \tag{B.24e}$$

B.4 He-C potencijali interakcije

B.4.1 Izotropna interakcija u slobodnom prostoru

Interakciju He-C možemo opisati LJ 6-12 potencijalom (B.20) za koju su 1998. Stan i Cole [200] dali parametre

$$\epsilon = 1.40 \text{ meV} = 16.246 \text{ K} \quad \text{i} \quad \sigma = 2.74 \text{ Å} \,. \tag{B.25}$$

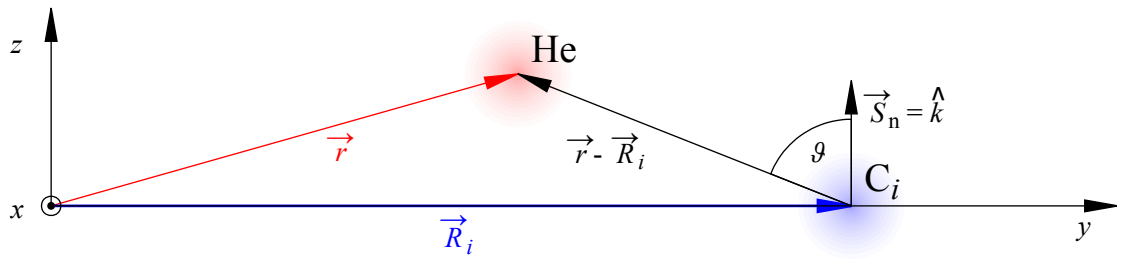
Potencijal (B.20) ovisi samo o udaljenosti atoma He i C pa se radi o tzv. izotropnoj interakciji $V_{\text{HeC}}^{\text{Izo}}(r)$.

B.4.2 Anizotropna interakcija s grafenovim C

Interakcija He i C atoma koji je sastavni dio grafenove mreže, nije u potpunosti ista kao interakcija sa slobodnim C. Zbog interakcija atoma unutar supstrata, koje su u slučaju grafena puno jače od interakcija između adsorbiranog atoma (He) i atoma koji tvori površinu supstrata (C), atomi supstrata bivaju deformirani pa se mijenja i sama interakcija između adsorbata i jednog atoma supstrata. Carlos i Cole [113] uočili su bolje slaganje s eksperimentalnim podacima za He atom i grafen prilikom korištenja anizotropnog potencijala. Predložili su za interagirajući par He-C opisivanje učinaka dielektrične anizotropnosti površine necentralnim 6-12 potencijalom

$$\begin{aligned} V_{\text{HeC}}^{\text{AnIzo}}(\vec{r} - \vec{R}_i) = 4\epsilon \Bigg\{ & \left(\sigma/|\vec{r} - \vec{R}_i|\right)^{12} \left[1 + \gamma_R \left(1 - \frac{6}{5}\cos^2\vartheta\right)\right] \\ & - \left(\sigma/|\vec{r} - \vec{R}_i|\right)^{6} \left[1 + \gamma_A \left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\vartheta\right)\right] \Bigg\} \,, \end{aligned} \tag{B.26}$$

gdje je ϑ kut između normale supstrata $\vec{S}_{\text{n}}$ i vektora položaja $\vec{r} - \vec{R}_i$ od ugljikova atoma supstrata do adsorbiranog He (slika B.1). Vrijednost $\gamma_A = 0.4$ uzeta je prema dielektričnim podacima za grafit, a skoro se ne mijenja za plemenite plinove. Parametar $\gamma_R = -0.54$, koji utječe na odbojni dio, dobiven je fitanjem na eksperimentalne podatke, dok su ϵ i σ parametri izotropnog potencijala (11). Ako su C atomi ($\vec{R}_i$) raspoređeni u xy ravnini, z-koordinata He atoma ($\vec{r}$)



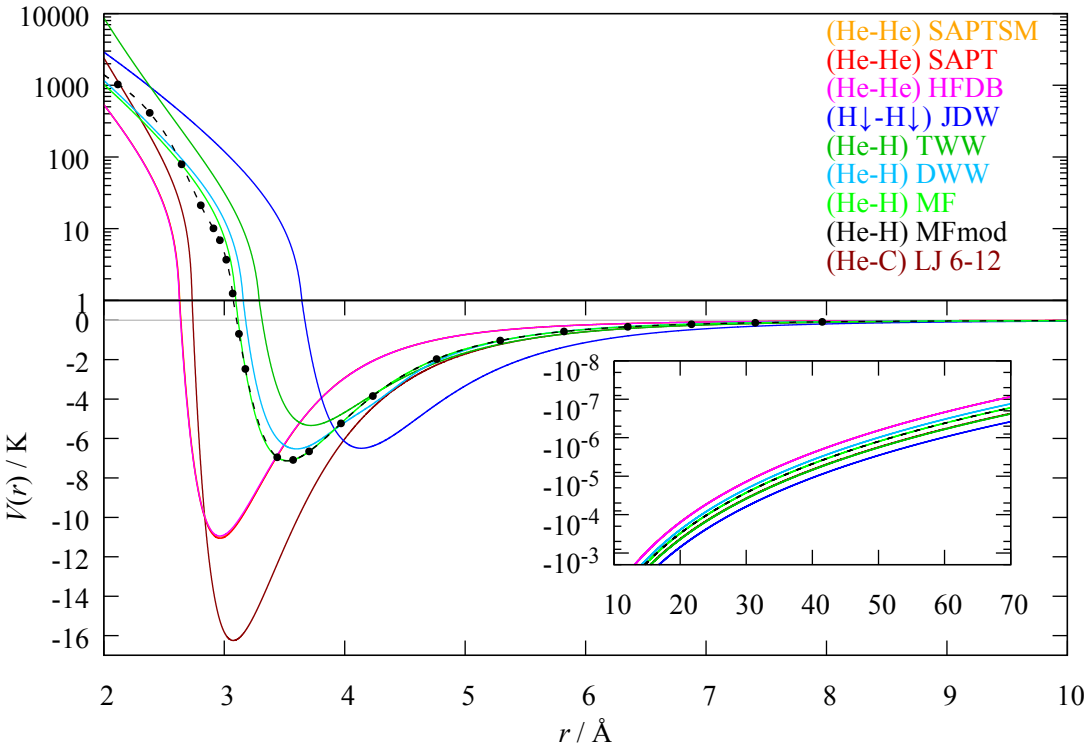
Slika B.1: Skica veličina korištenih za anizotropnu He-C interakciju (B.26).

definira njegovu udaljenost od površine, a ujedno je i projekcija udaljenosti $\vec{r} - \vec{R}_i$ na normalu supstrata pa vrijedi

$$\cos\vartheta = z/|\vec{r} - \vec{R}_i| \,. \tag{B.27}$$

B.5 Usporedba potencijala interakcije

Potencijali $V(r)$ iz prethodnih poglavlja uspoređeni su na slici B.2. Radi lakše usporedbe, za prikazivanje kratkodosežnih odbojnih djelova, kao i dugodosežnih privlačnih, korištena je logaritamska skala zbog strmog rasta potencijala gdje $r \to 0$ odnosno brze konvergencije potencijala prema 0 kada $r \to \infty$. Privlačni dio potencijala, gdje nema naglih promjena, prikazan je linearnom skalom. Najdublju jamu ima He-C LJ 6-12 potencijal, a zatim He-He potencijal SAPT koji je, ako uspoređujemo okom, skoro pa identičan potencijalima SAPTSM i HFDB, ali samo malo dublji. Sva tri opadaju s udaljenošću brže od ostalih. Među njima JDW potencijal ima najprivlačniji dugodosežni dio i najveću širinu σ odbojnog dijela. Dubina njegove potencijalne jame ϵ usporediva je s He-H potencijalima među kojima su dublji oni koji su se pokazali realističnijima. TWW ima najpliću jamu među He-H potencijalima, a najprivlačniji dugodosežni dio. Karakteristične vrijednosti, za koje je $V(r \leq \sigma) \geq 0$ i $V(r_\mathrm{m}) = \epsilon$, prikazane su radi preglednosti u tablici B.9.



Slika B.2: Izotropni He-C LJ 6-12 potencijal [200]; He-He potencijali HFDB [151], SAPT [80] i SAPTSM [152]; H↓-H↓ potencijal JDW [154] i He-H potencijali TWW [160], DWW [156], MF [159] i MFmod [157] čiji su podaci iz tab. B.7 s modifikacijam iz B.8 prikazani točkama.

Tablica B.9: Karakteristični parametri σ, r_m i ϵ za većinu potencijala navedenih na slici B.2.

Veličine \ $V(r)$	HFDB	SAPT	JDW	TWW	DWW	MF	MFmod
σ/ Å	2.637	2.639	3.67	3.32	3.18	3.12	3.10
r_m/ Å	2.963	2.965	4.14	3.72	3.60	3.53	3.52
ϵ/ K	-10.948	-11.061	-6.495	-5.338	-6.526	-7.123	-7.135

B.6 Cvetko model potencijala

Za opis van der Waalsovog tipa interakcije dvaju atoma Cvetko *et al.* [163] predložili su model koji dobro opisuje razne potencijale, a koji je ovdje dan s ispravljenim tipfelerom,

$$V(r) = \begin{cases} \frac{C_6}{120}\left(\frac{b}{3}\right)^6 \left(a\mathrm{e}^{-br} - \chi\mathrm{e}^{-\frac{2}{3}br} - \mathrm{e}^{-\frac{1}{3}br}\right) & ; \quad br \leq 16.6 \\ \frac{C_6}{120}\left(\frac{b}{3}\right)^6 a\mathrm{e}^{-br} - \frac{C_6}{r^6 - Q^2 r^4} & ; \quad br \geq 16.6 \end{cases} \tag{B.28}$$

gdje je

$$Q = \left(\frac{C_8 C_{10}}{C_6^2}\right)^{\frac{1}{6}} . \tag{B.29}$$

Parametri C_6, Q, b i a dani u tablici I. njihovog članka [163] s tim da je greškom u 1. stupcu 8. retka upisano „H-Ne“ umjesto „H-He“. U tablici B.10 prepisujemo one parametre koji se odnose na sustave proučene u ovom radu. Parametar χ dobiven je iz uvjeta kontinuiranosti potencijala (B.28) na granici definicije $br = 16.6$,

$$\chi = \frac{14.6 + 0.918(Qb)^2}{1 - (Qb/16.6)^2} . \tag{B.30}$$

Pošto se promjena potencijala, odnosno interagirajućih atoma, svodi samo na mijenjanje parametara, predloženi je oblik zgodan za korištenje.

Tablica B.10: Parametri za Cvetkov potencijal (B.28) dani su u atomskim jedinicama (au).

Sustav	C_6/ au	Q/ au	b/ au	a/ au
H↓ − H↓	6.499	4.6163	1.5874	4660
He − H	2.815	4.08	1.818	4500
He − He	1.461	3.266	2.295	5867
He − Li	22.5	7.0	1.06	4700
He − Na	24.7	7.4	1.03	5040
He − K	38.9	8.2	0.91	4620
He − Rb	44.6	8.6	0.88	4440
He − Cs	51.2	9.2	0.83	4360

B.7 KTTY model potencijala

Numerički dobiveni podaci potencijala interakcije helija s alkalijskim [71] i zemnoalkalijskim metalima [167] fitani su na jednostavan model, kojeg prema inicijalima autora [175] nazivamo KTTY, a koji je sličan analitičkom izrazu (B.7) za SAPT model. Tako je KTTY model opisan

izrazom [175]

$$V_{\mathrm{HeA}}(r) = A\exp\left(-b_1 r + b_2 r^2\right) + \sum_{n=3}^{8} f_{2n}(r, b'(r))\frac{C_{2n}}{r^{2n}} \tag{B.31}$$

gdje su A, b_1 i b_2 parametri fita, C_{2n} konstantni asimptotski koeficijenti te f_{2n} funkcije prigušenja

$$f_{2n}(r, b'(r)) = 1 - \exp\left(-b'(r)\cdot r\right)\sum_{k=0}^{2n}\frac{\left[b'(r)\cdot r\right]^k}{k!}\ . \tag{B.32}$$

gdje je $b'(r)$ derivacija argumenta eksponencijalne funkcije odbojnog dijela

$$b'(r) = -b_1 + 2b_2 r\ . \tag{B.33}$$

Parametri potencijala interakcije helija s alkalijskim metalima dani su u tablici B.11, a helija sa zemnoalkalijskim metalima u tablici B.12. Disperzijske koeficijente višeg reda od 10. zapisali su rekurzivnom relacijom

$$C_{2n} = \left(\frac{C_{2n-2}}{C_{2n-4}}\right)^3 C_{2n-6}\ . \tag{B.34}$$

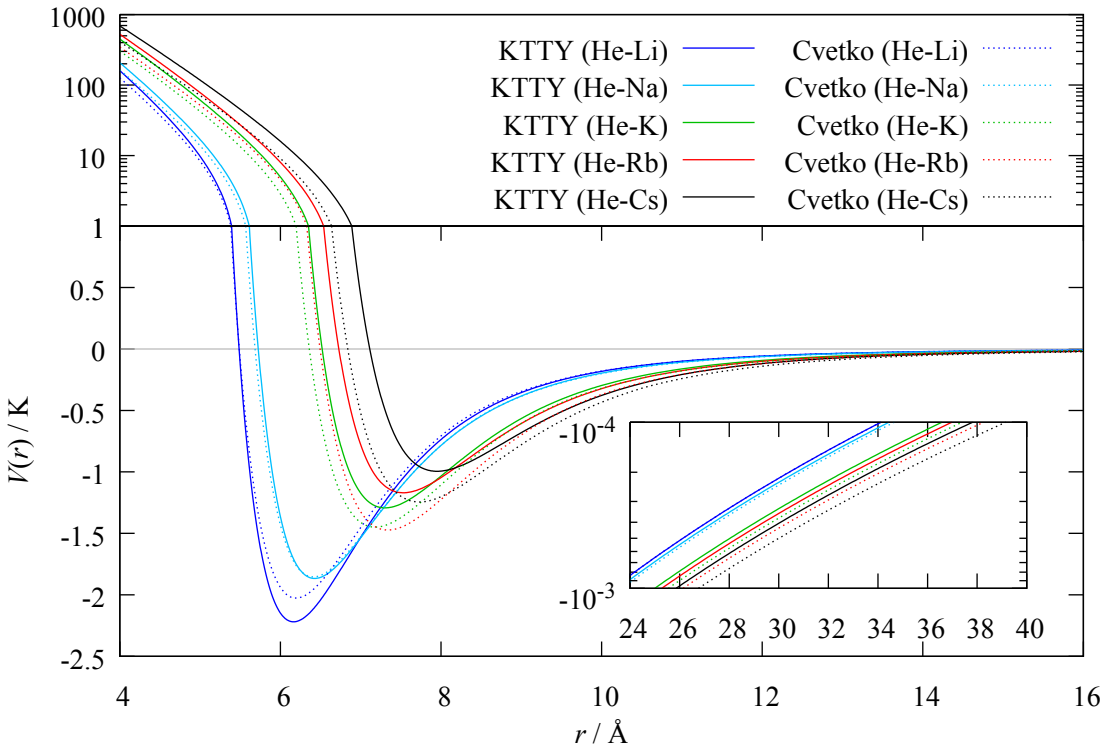
Usporedba KTTY (B.31) i Cvetko (B.28) modela potencijala prikazana je na slikama B.3 i B.4.

Tablica B.11: Parametri [71] za KTTY model potencijala (B.31) dani su u atomskim jedinicama (au) te prikazani za interakciju helij - alkalijski metal.

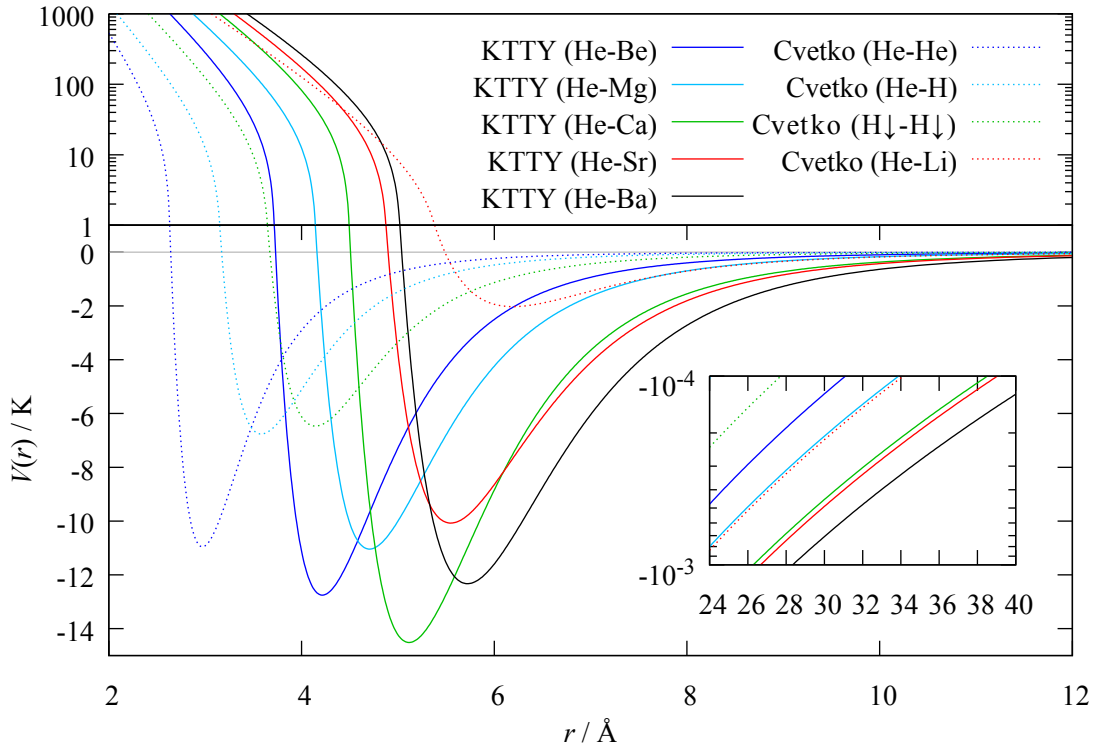
Sustav	A/ au	b_1/ au	b_2/ au	C_6/ au	C_8/ au	C_{10}/ au
He – Li	22.430857	1.04911	0.00381298	22.507	1083.2	72602.1
He – Na	2.218564	1.00872	0.00399053	23.768	1307.6	94563.2
He – K	1.568281	0.86941	0.00466213	34.038	2525.2	237538.0
He – Rb	1.440646	0.83839	0.00482456	36.289	2979.0	300406.0
He – Cs	1.224951	0.782095	0.00513175	41.417	3903.4	453443.0

Tablica B.12: Parametri [167] za KTTY model potencijala (B.31) dani su u atomskim jedinicama (au) te prikazani za interakciju helij - zemnoalkalijski metal.

Sustav	A/ au	b_1/ au	b_2/ au	C_6/ au	C_8/ au	C_{10}/ au
He – Be	7.366	1.463	0.00535	12.92	432	14400
He – Mg	5.083	1.267	0.00620	21.6	883.5	38700
He – Ca	3.190	1.053	0.00745	46.8	1835	118500
He – Sr	2.717	0.9862	0.00791	50.5	3310	211000
He – Ba	2.197	0.9034	0.00852	72.7	5680	407000



Slika B.3: Usporedba modela interakcije helija i alkalijskog metala: Cvetko ((B.28) s parametrima iz tablice B.10) i KTTY ((B.31) s parametrima iz tablice B.11).



Slika B.4: Usporedba modela interakcije Cvetko (B.28) i KTTY (B.31) čiji su parametri dani u tablicama B.10, B.11 i B.12, a koji, osim Cvetko He-Li, nisu prikazani na slici B.3.

C

Diskretizacija potencijala He-grafen

Grafen (G) čine atomi ugljika (C) posloženi u ravnini u obliku pravilnih šesterokuta čije su duljine stranica $c = 1.42$ Å. Razne duljine zgodno je izraziti preko udaljenosti paralelnih stranica $a_{\mathrm{G}} = \sqrt{3}c$ te preko trostruke duljine $b_{\mathrm{G}} = 3c$. Kako se radi o beskonačnom periodičnom supstratu koji drži atom He u svojoj blizini, dovoljno je poznavati potencijal He-G u ograničenom dijelu iznad periodičnog područja (5.1)

$$P_{\mathrm{G}}(0,0) = a_{\mathrm{G}} \times b_{\mathrm{G}} = \{\ (x,y) \mid 0 \leq x < a_{\mathrm{G}}, 0 \leq y < b_{\mathrm{G}}\ \} \tag{C.1}$$

koje je osjenčeno na slici 5.1 desno gdje je prikazan odabrani koordinatni sustav. Translacijom područja $P_{\mathrm{G}}(0,0)$ u x-smjeru za $i_x a_{\mathrm{G}}$ ili u y-smjeru za $i_y b_{\mathrm{G}}$, gdje su $i_x, i_y \in \mathbb{Z}$, možemo dobiti bilo koji ekvivalentni dio grafena koji označavamo $P_{\mathrm{G}}(i_x, i_y)$. Stoga za svaki položaj $\vec{r}$ adsorbiranog atoma He postoji točka (5.5)

$$\vec{r}_0 \in P^z_{\mathrm{G}}(0,0) = P_{\mathrm{G}}(0,0) \times [1.5, 6.0]\ \text{Å} \tag{C.2}$$

takva da vrijedi (5.6)

$$V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeG}}(\vec{r}) = V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeG}}(\vec{r}_0) \equiv \sum_{i_x=-19}^{18} \sum_{i_y=-11}^{10} \sum_{j=1}^{4} V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeC}}(r_{\mathrm{HeC}_j}) \tag{C.3}$$

gdje je $r_{\mathrm{HeC}_j} = |\vec{r}_{\mathrm{C}_j} - \vec{r}_{\mathrm{He}}|$ udaljenost atoma He i ugljika C_j, a $V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeC}}$ izotropni model potencijala He-C koji je dan u dodatku (B.4.1). Koordinate ugljika C_j unutar područja $P_{\mathrm{G}}(i_x, i_y)$ dane su relacijama (5.2)

$$\mathrm{C}_1 \left(i_x a_{\mathrm{G}} + \frac{a_{\mathrm{G}}}{2}, i_y b_{\mathrm{G}} + \frac{5c}{2} \right)\ , \tag{C.4a}$$

$$\mathrm{C}_2 \left(i_x a_{\mathrm{G}}, i_y b_{\mathrm{G}} + 2c \right)\ , \tag{C.4b}$$

$$\mathrm{C}_3 \left(i_x a_{\mathrm{G}}, i_y b_{\mathrm{G}} + c \right)\ , \tag{C.4c}$$

$$\mathrm{C}_4 \left(i_x a_{\mathrm{G}} + \frac{a_{\mathrm{G}}}{2}, i_y b_{\mathrm{G}} + \frac{c}{2} \right)\ . \tag{C.4d}$$

Za računanje potencijala (C.3), prvo je potrebno napraviti translaciju položaja atoma He

$$\vec{r} = (x, y, z) \to \vec{r}_0 = \left(x - \left\lfloor \frac{x}{a_{\mathrm{G}}} \right\rfloor a_{\mathrm{G}}, y - \left\lfloor \frac{y}{b_{\mathrm{G}}} \right\rfloor b_{\mathrm{G}}, z \right) \tag{C.5}$$

gdje $\lfloor q \rfloor$ označava najveći cijeli broj manji od $q \in \mathbb{R}$. Postupak određivanja (C.3) učinili smo vremenski efikasnijim tako što smo područje $P^z_{\mathrm{G}}(0,0)$ definirano u (5.5) diskretizirali sa $(N_x + 1) \times (N_y + 1) \times (N_z + 1)$ točaka

$$\vec{r}_{k_x,k_y,k_z} = k_x \Delta x \hat{i} + k_y \Delta y \hat{j} + (1.5\ \text{Å} + k_z \Delta z)\hat{k} \tag{C.6}$$

za $k_{x,y,z} = 0, 1, \cdots, N_{x,y,z}$ te $\Delta x = a_{\mathrm{G}}/N_x$, $\Delta y = b_{\mathrm{G}}/N_y$ i $\Delta z = 4.5\ \text{Å}/N_z$. Točke su odabrane toliko gusto, $2\mathrm{N}_x = \mathrm{N}_y = \mathrm{N}_z = 256$, da se potencijal (C.3) izračunat u svima

$$V(k_x, k_y, k_z) = V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeG}}\left(\vec{r}_{k_x,k_y,k_z}\right) \tag{C.7}$$

linearno ponaša između susjednih točaka. Time smo računanje ogromne sume (C.3) sveli na vremenski puno brže izvediv zadatak, trilinearnu interpolaciju [133]

$$\begin{aligned}
V^{\mathrm{Izo}}_{\mathrm{HeG}}(\vec{r}_0) &= (1-r_x)\cdot(1-r_y)\cdot(1-r_z)\cdot V(k_x,k_y,k_z) \\
&+ \quad (r_x)\cdot(1-r_y)\cdot(1-r_z)\cdot V(k_x+1,k_y,k_z) \\
&+ (1-r_x)\cdot \quad (r_y)\cdot(1-r_z)\cdot V(k_x,k_y+1,k_z) \\
&+ (1-r_x)\cdot(1-r_y)\cdot \quad (r_z)\cdot V(k_x,k_y,k_z+1) \\
&+ \quad (r_x)\cdot \quad (r_y)\cdot(1-r_z)\cdot V(k_x+1,k_y+1,k_z) \\
&+ \quad (r_x)\cdot(1-r_y)\cdot \quad (r_z)\cdot V(k_x+1,k_y,k_z+1) \\
&+ (1-r_x)\cdot \quad (r_y)\cdot \quad (r_z)\cdot V(k_x,k_y+1,k_z+1) \\
&+ \quad (r_x)\cdot \quad (r_y)\cdot \quad (r_z)\cdot V(k_x+1,k_y+1,k_z+1)
\end{aligned} \tag{C.8}$$

čiji su indeksi $k_{x,y,z}$ lako odredivi pomoću (C.5):

$$k_x = \left\lfloor \frac{\vec{r}_0 \cdot \hat{i}}{\Delta x} \right\rfloor , \quad k_y = \left\lfloor \frac{\vec{r}_0 \cdot \hat{j}}{\Delta y} \right\rfloor , \quad k_z = \left\lfloor \frac{z - 1.5\ \text{Å}}{\Delta z} \right\rfloor ; \tag{C.9}$$

a iz njih slijede potrebni koeficijenti:

$$r_x = \frac{\vec{r}_0 \cdot \hat{i}}{\Delta x} - k_x , \quad r_y = \frac{\vec{r}_0 \cdot \hat{j}}{\Delta y} - k_y , \quad r_z = \frac{z - 1.5\ \text{Å}}{\Delta z} - k_z . \tag{C.10}$$

ŽIVOTOPIS

Petar Stipanović rođen je 31. 5. 1983. u Sinju te od tada prebiva u obližnjem mjestu Hrvacama gdje je završio osnovnu školu Dinka Šimunovića. Maturirao je 25. 5. 2001. na Franjevačkoj klasičnoj gimnaziji u Sinju s pravom javnosti, nakon čega je upisao sveučilišni dodiplomski studij matematike i fizike, nastavnički smjer. Diplomirao je 23. 1. 2009. na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Splitu. U međuvremenu je od 1. 9. 2008. do 1. 3. 2009. radio kao profesor matematike u završenoj gimnaziji.

Od 1. 3. 2009. zaposlen je kao znanstveni novak u suradničkom zvanju asistenta na Odjelu za fiziku završenog fakulteta. Držao je auditorne i praktične vježbe iz raznih predmeta preddiplomskih i diplomskih studija te obavljao poslove na projektu „Istraživanje višečestičnih sustava Monte Carlo simulacijama" koji je vodila njegova mentorica izv. prof. dr. sc. Leandra Vranješ Markić. Stručno se je usavršavao kroz suradnju s prof. dr. sc. Jordijem Boronatom s Universitat Politècnica de Catalunya u Barceloni i s prof. dr. sc. Robertom E. Zillichem s Johannes Kepler Universitäta u Linzu.

U prosincu je 2009. bio upisao poslijediplomski doktorski studij „Atomska i molekularna fizika" na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Nakon riješenih financijskih problema sa školarinom uzrokovanih kriznim stanjem u državi i polaganja dodatnih razlikovnih predmeta zbog prethodno završenog nastavničkog smjera, tek u svibnju 2013. pristupa rješavanju predmeta s poslijediplomskog doktorskog studija i u lipnju 2014. prijavljuje temu doktorskog rada.

Petar Stipanović do sada je prezentirao svoja istraživanja u obliku postera na 5 domaćih i 5 međunarodnih konferencija te objavio 5 CC znanstvenih radova od kojih su sljedeća 4 vezana uz temu doktorskog rada:

1. Stipanović, Petar; Vranješ Markić, Leandra; Bešlić, Ivana; Boronat, Jordi: *Universality in molecular halo clusters*, Phys. Rev. Lett. **113**, 253401 (2014);

2. Vranješ Markić, Leandra; Stipanović, Petar; Bešlić, Ivana; Zillich, Robert E.: *^{4}He clusters adsorbed on graphene*, Phys. Rev. B **88**, 125416 (2013);

3. Stipanović, Petar; Vranješ Markić, Leandra; Bešlić, Ivana; Martinić, Tea: *Adsorption of ^4He_N and $^4He_N{}^3He$ Clusters on Cesium*, J. Low Temp. Phys. **166**, 68 (2012);

4. Stipanović, Petar; Vranješ Markić, Leandra; Boronat, Jordi; Kežić, Bernarda: *Ground state of small mixed helium and spin-polarized tritium clusters: A quantum Monte Carlo study*, J. Chem. Phys. **134**, 054509 (2011).