

## ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

© 2019 г. *К.Э. Плехотников*

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

psygma@yandex.ru

DOI: 10.1134/S0234087919080045

Рассмотрен метод численного решения уравнения Шредингера, который, отчасти, можно отнести к классу методов Монте-Карло. Метод излагается и одновременно иллюстрируется на примерах решения одномерного и многомерного уравнения Шредингера в задачах: линейного одномерного осциллятора, атома водорода и бензола.

Ключевые слова: уравнение Шредингера, численные методы, метод Монте-Карло.

### ABOUT ONE METHOD OF NUMERICAL SOLUTION SCHRODINGER EQUATION

*K.E. Plohotnikov*

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics

psygma@yandex.ru

The paper considers the method of numerical solution of the Schrodinger equation, which, in part, can be attributed to the class of Monte Carlo methods. The method is presented and simultaneously illustrated by the examples of solving the one-dimensional and multidimensional Schrodinger equation in the problems of linear one-dimensional oscillator, hydrogen atom and benzene.

Key words: Schrodinger equation, numerical methods, Monte-Carlo method.

### 1. Введение

В работе [1] обращено внимание на то, что решение уравнения Шредингера, описывающее динамику большинства интересных квантовых систем, не может быть получено конструктивно из-за большой размерности волновой функции. Действительно, если в квантовую систему входит  $n$  частиц (здесь и далее спин частиц не учитывается), то волновая функция  $\psi$  будет зависеть от  $(1+3n)$  аргументов, т.е.  $\psi = \psi(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , где  $t$  – время,  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  – радиусы-векторы положения частиц в пространстве размерности 3. В квантовой химии [2], в квантовом методе Монте-Карло [3] данная проблема

разрешается разными способами. Отметим группу вариационных методов и подходов, начиная с классического метода Хартри-Фока [4] и последующие вариации и модернизации типа метода функционала плотности [5].

В данной работе рассмотрен метод решения уравнения Шредингера, который позволит преодолеть указанную неконструктивность. В основу метода положена идея представления совокупности квантовых частиц произвольной молекулы в виде конечного набора субчастиц (субъединиц). В части позиционирования набора субчастиц в пространстве размерности  $3n$  применяется специально приготовленная случайная процедура, многократное применение которой позволяет реконструировать распределение средних позиций квантовых частиц молекулы в обычном трехмерном пространстве. Предлагаемый численный метод является эффективным и экономичным с точки зрения вычислений и может быть отнесен к классу методов Монте-Карло.

## 2. Одна квантовая частица

Запишем уравнение Шредингера для одной квантовой частицы в одномерном случае, т.е.

$$i\hbar\psi_t = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_{xx} + U\psi, \quad (1)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\psi_t = \partial\psi / \partial t$ ,  $\psi_{xx} = \partial^2\psi / \partial x^2$ ,  $x$  – пространственная переменная,  $U = U(t,x)$  – потенциал,  $m$  – масса квантовой частицы,  $i^2 = -1$ .

Подставим в (1) волновую функцию в виде разложения на реальную и мнимую компоненты, т.е.  $\psi(t,x) = u(t,x) + iv(t,x)$ , тогда

$$\begin{cases} \hbar u_t = -\frac{\hbar^2}{2m}v_{xx} + Uv, \\ -\hbar v_t = -\frac{\hbar^2}{2m}u_{xx} + Uu. \end{cases} \quad (2)$$

Представим исходную квантовую частицу в виде набора из  $N$  субчастиц. Пусть каждая из субчастиц имеет соответствующее позиционирование в пространстве,  $x_i, i = 1, \dots, N$ . Одним из важных аспектов рассматриваемого численного метода является прием замены вторых производных по пространству в системе (2) на следующие выражения:

$$u_{xx} \rightarrow -\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} u_{i,j}, \quad v_{xx} \rightarrow -\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} v_{i,j}, \quad (3)$$

где  $u_{i,j} = u_i - u_j$ ,  $v_{i,j} = v_i - v_j$ ;  $g_{i,j}$ ,  $i, j = 1, \dots, N$  – некоторая матрица.

Перепишем систему уравнений (2) с учетом замен (3), тогда

$$\begin{cases} \dot{u}_i = \frac{\hbar}{2m} \sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} v_{i,j} + \frac{1}{\hbar} U_i v_i, \\ \dot{v}_i = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} u_{i,j} - \frac{1}{\hbar} U_i u_i, \end{cases} \quad (4)$$

где точкой обозначена производная по времени,  $U_i = U(t, x_i)$ ,  $i = 1, \dots, N$ .

Легко видеть, что для сохранения вероятности в формате  $\sum_{i=1}^N (u_i^2 + v_i^2) = \text{const} = 1$  в системе уравнений (4), достаточно предположить симметрию матрицы  $g$ , т.е. потребовать, чтобы имело место условие  $g_{i,j} = g_{j,i}$ ,  $i, j = 1, \dots, N$ . Для подбора вида матрицы  $g$  сравним решение уравнения Шредингера в формате (4) с конечно-разностным представлением уравнения (1).

Пусть определен некоторый масштаб длины  $L_0$ , что позволяет ввести характерное время, равное величине  $mL_0^2 / \hbar$ , и осуществить обезразмеривание уравнения (1). Считаем в дальнейшем, что пространственная переменная  $x$  изменяется в диапазоне  $[-L, L]$ , а величина  $L$  выражена в единицах  $L_0$ .

Введем равномерную сетку  $x_i = -L + h(i-1)$ ,  $i = 1, \dots, N$ , где шаг сетки  $h = 2L / (N-1)$ . Привлекая конечно-разностный трехточечный шаблон аппроксимации второй производной по пространству, в безразмерном виде уравнение (1) без потенциала можно переписать в виде

$$i\dot{\Psi}_i = -\frac{1}{2} \frac{\Psi_{i+1} - 2\Psi_i + \Psi_{i-1}}{h^2}, \quad i = 2, \dots, N-1. \quad (5)$$

Из системы уравнений (5) следует, что в качестве матрицы  $g$  следует выбрать симметричную матрицу с неотрицательными элементами вида

$$g_{i,j} = \begin{cases} h^{-2}, & |i-j|=1; \\ 0, & |i-j| \neq 1. \end{cases} \quad (6)$$

Конечно-разностный вариант решения уравнения Шредингера (5) нас не устраивает по двум причинам: 1) следует определиться с краевыми условиями, что не очень важно при решении уравнения Шредингера в контексте квантово-механических задач; 2) конечно-разностный метод типа (5) не имеет очевидной перспективы обобщения на многомерный случай. Матрица (6), описывающая конечно-разностную схему (5), имеет специальный вид, из которого следует, что элементы матрицы вдали от главной диагонали равны нулю. С учетом последнего замечания, рассмотрим обобщенное представление для матрицы  $g$  вида

$$g_{i,j} = \begin{cases} \rho_1 h^{-2} \exp(-\rho_2 |i-j|), & i \neq j, \\ 0, & i = j, \end{cases} \quad (7)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  – некоторые неотрицательные параметры. В (7) по сравнению с (6) считается, что элементы матрицы экспоненциально затухают по мере удаления от главной диагонали. При этом представление (7) не имеет непосредственной привязки к конечно-разностной схеме (5).

Перепишем систему уравнений (4) в безразмерной форме и при отсутствии потенциала, тогда

$$\begin{cases} \dot{u}_i = \frac{1}{2} \sum_j g_{i,j} v_{i,j}, \\ \dot{v}_i = -\frac{1}{2} \sum_j g_{i,j} u_{i,j}. \end{cases} \quad (8)$$

Введем вектор-столбец  $y = (u_1, \dots, u_N, v_1, \dots, v_N)^T$ , а также блочную матрицу

$$G = \begin{pmatrix} 0(N \times N) & \frac{1}{2}(g_2 - g) \\ -\frac{1}{2}(g_2 - g) & 0(N \times N) \end{pmatrix},$$

где  $g$  – матрица (7), а матрица  $g_2$  является

диагональной, причем на диагонали стоят суммы  $g_{2,i,i} = \sum_{j,j \neq i} g_{i,j}$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Отметим, что вектор неизвестных  $y$  имеет размерность  $2N$ , а матрица  $G$  – размер  $2N \times 2N$ . С учетом вектора  $y$  и матрицы  $G$  систему уравнений (8) можно переписать в следующем компактном виде:

$$\dot{y} = Gy. \quad (9)$$

Сравним решения уравнений (5) и (9). Для этого подставим в (5) решение в виде  $\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2L}} \exp(i(-\omega t - kx_i))$ . Наложим периодические граничные условия  $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2L}} \exp(i(-\omega t - kL)) = \psi_N = \frac{1}{\sqrt{2L}} \exp(i(-\omega t + kL))$ . Тогда найдем  $k = \pi l / L$ ,  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , и после подстановки в (5) получим выражение для энергии

$$\omega_l = \frac{1}{h^2} [1 - \cos(\frac{\pi h}{L} l)], \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (10)$$

Аналогично рассмотрим решение системы уравнений (9) с матрицей (7). Для этого представим решение уравнения (9) в виде  $y = \exp(i\Omega t)$ , где  $z$  – некоторый постоянный вектор-столбец размерности  $(2N \times 1)$ . В этом случае

величина  $i\Omega$  выступает в качестве собственного значения матрицы  $G$ . Таких собственных значений в общем случае  $2N$ . Легко сообразить, что поиск собственных значений матрицы  $G$  сводится к решению уравнения

$$\det \left\| \frac{1}{2}(g_2 - g) \pm \Omega e_N \right\| = 0, \quad (11)$$

где  $e_N$  – единичная матрица размером  $N \times N$ . Запишем решения уравнения (11) в виде набора  $\pm\Omega_1, \dots, \pm\Omega_N$ . Выберем верхний знак плюс. В этом случае получим набор частот  $\Omega_1, \dots, \Omega_N$ , который можно сравнить с набором (10), когда  $l = 0, \dots, N-1$ .

Убедимся в том, что энергетические спектры конечно-разностной задачи (5), (10) и изучаемой схемы (9), (11) в виде пары наборов  $\omega_0, \dots, \omega_{N-1}$  и  $\Omega_1, \dots, \Omega_N$  можно сделать близкими. Для обеспечения близости подберем подходящие значения параметров  $h$  и  $L$ , входящих в уравнение (10). Назовем эти значения аппроксимирующими и обозначим:  $h_{app}$  и  $L_{app}$ . Из указанных выше значений можно найти также и число узлов  $N_{app}$  конечно-разностной схемы формата (5), которая эквивалентна нашей численной схеме с точки зрения максимальной близости спектров. Параметры  $h_{app}$  и  $L_{app}$  найдем с помощью сравнения спектров, т.е. путем минимизации итоговой ошибки сравнения вида

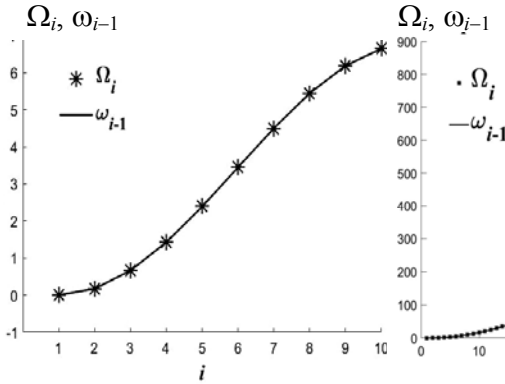
$$S = S(a, b) = \sum_{i=1}^N \{a - a \cos[b(i-1)] - \Omega_i\}^2. \quad (12)$$

Пусть функция (12) достигает минимума, когда  $a = a_{opt}$  и  $b = b_{opt}$ , тогда с учетом (10) найдем  $h_{app} = \frac{1}{\sqrt{a_{opt}}}$ ,  $L_{app} = \frac{\pi}{b_{opt} \sqrt{a_{opt}}}$ ,  $N_{app} = 1 + \frac{2L_{app}}{h_{app}}$ . На

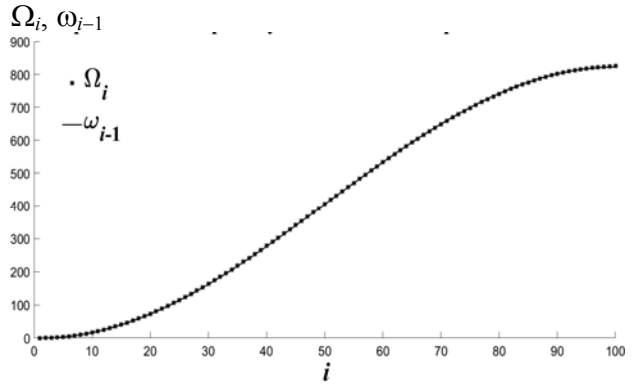
рис.1 приведены два графика спектральных разложений пары схем, изучаемой и конечно-разностной, полученных при  $N=10$  (рис.1а) и  $N=100$  (рис.1б) соответственно. Спектры конечно-разностной и изучаемой схем обозначены сплошной линией и дискретным набором маркеров в виде звезд соответственно. Отметим, что близость спектров сильно зависит от коэффициентов  $\rho_1, \rho_2$ . В расчетах, результаты которых приведены на рис.1, были найдены оптимальные значения коэффициентов  $\rho_{1,opt} = 25$ ,  $\rho_{2,opt} = 5$ .

Отметим, что аналогичные построения можно осуществить для одной квантовой частицы в пространстве, при этом соответствующий лапласиан

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ заменяется на суммы, аналогичные (3).}$$



**Рис.1а.** Сравнение спектров изучаемой и конечно-разностной схем при  $N=10$ .



**Рис.16.** Сравнение спектров изучаемой и конечно-разностной схем при  $N=10^2$ .

### 3. Линейный осциллятор в одномерном случае

Запишем функцию потенциала одномерного осциллятора в виде  $U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ , где  $\omega$  – частота колебаний осциллятора. Вводя характерные величины времени и длины  $\omega^{-1}$  и  $(\hbar/m\omega)^{1/2}$ , перепишем соответствующее уравнение Шредингера в безразмерной форме:

$$\begin{cases} u_t = -\frac{1}{2}v_{xx} + \frac{1}{2}x^2v, \\ v_t = \frac{1}{2}u_{xx} - \frac{1}{2}x^2u. \end{cases} \tag{13}$$

Выберем некоторый интервал  $[-L, L]$  интегрирования по пространству системы уравнений (13). Определим на данном интервале в общем случае неравномерную сетку с узлами:  $-L = x_1 < x_2 < \dots < x_{N-1} < x_N = L$ . Перепишем уравнения (13) в виде

$$\begin{cases} \dot{u}_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} v_{i,j} + \frac{1}{2} x_i^2 v_i, \\ \dot{v}_i = -\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} u_{i,j} - \frac{1}{2} x_i^2 u_i, \end{cases} \tag{14}$$

где  $i = 1, \dots, N$ . Выражение для матрицы  $g_{i,j}, i, j = 1, \dots, N$ , возьмем из (7).

Если ввести вектор-столбец  $y = (u_1, \dots, u_N, v_1, \dots, v_N)^T$ , то систему уравнений (14) можно переписать в форме, аналогичной (9), где  $G = \begin{vmatrix} 0 & Q \\ -Q & 0 \end{vmatrix}$ ,  $Q = Q(N \times N) = \frac{1}{2}(g_2 - g)$ ,  $g_2 = \text{diag}(\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} + x_i^2)$  – диагональная матрица размером  $N \times N$ .

Найдем решения линейной системы уравнений (9). Для этого будем искать решение в виде  $y = \exp(\delta t)z$ , где  $z$  – некоторый постоянный вектор-столбец размером  $2N \times 1$ . Пусть вектор  $z$  состоит из двух подвекторов  $a = (a_1, \dots, a_N)^T$ ,  $b = (b_1, \dots, b_N)^T$ , т.е.  $z = \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix}$ . Подставим выбранное решение в уравнение (9), тогда получим следующую задачу на поиск собственных значений ( $\delta$ ) и векторов ( $z$ ) матрицы  $G$ :  $\begin{vmatrix} 0 & Q \\ -Q & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = \delta \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix}$ . Последняя задача сводится к более простой задаче поиска собственных значений ( $\Omega$ ) и векторов ( $c(N \times 1)$ ) матрицы  $Q$ , т.е.  $Qc = \Omega c$  при этом

$$\delta = \pm i\Omega, \quad \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c \\ \pm ic \end{vmatrix}. \quad (15)$$

Выберем некоторое собственное значение  $\Omega$  и соответствующий собственный вектор  $c$  и запишем действительное частное решение  $y_\Omega(t)$  уравнения (9), т.е.

$$y_\Omega = \begin{vmatrix} (C_1 \cos \Omega t + C_2 \sin \Omega t)c \\ (-C_1 \sin \Omega t + C_2 \cos \Omega t)c \end{vmatrix}, \quad (16)$$

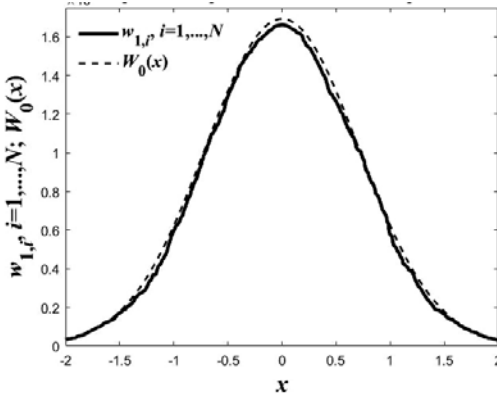
где  $C_1, C_2$  – произвольные действительные константы. Сравним некоторые приближенные решения (16) рассматриваемой схемы с точными решениями для квантового осциллятора.

Как известно [6], энергия квантового осциллятора (в безразмерном виде) находится по формуле  $E_n = \frac{1}{2} + n$ ,  $n = 0, 1, \dots$ . Выпишем известные первые две точные волновые функции:

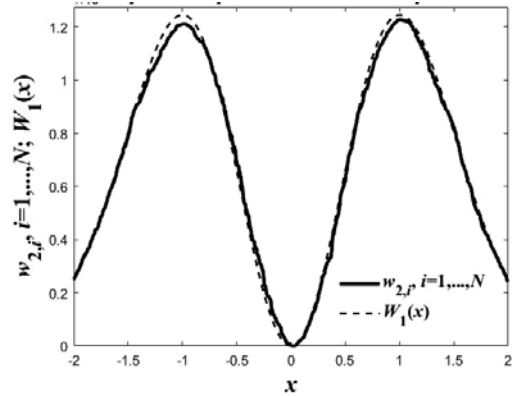
$$\psi_0 = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{2}it - \frac{1}{2}x^2\right), \quad \psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} x \exp\left(-\frac{3}{2}it - \frac{1}{2}x^2\right). \quad (17)$$

Учитывая (17), найдем плотности вероятности  $W_0 = \psi_0^* \psi_0$ ,  $W_1 = \psi_1^* \psi_1$  и сравним с плотностями распределения вероятностей решений (16) для двух первых собственных значений  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ . Обозначим соответствующие распределения вероятностей, построенные с помощью решений (16), в виде:  $w_{1,i}$ ,  $i = 1, \dots, N$ , и  $w_{2,i}$ ,  $i = 1, \dots, N$ , для собственных значений  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  соответственно.

На рис.2 приведено сравнение приближенного (сплошная линия) и точного решения (пунктирная линия). На рис.2а сравнивались плотности распределения  $w_{1,i}, i=1, \dots, N$ , и  $W_0(x)$ , а на рис.2б –  $w_{2,i}, i=1, \dots, N$ , и  $W_1(x)$ . В расчетах приближенных решений использовались значения параметров:  $L=2$ ,  $N=2 \cdot 10^3$ ,  $h=6/1999$ ,  $\rho_1=25$ ,  $\rho_2=3.35$ . Приближенные решения построены согласно (16), значения величин  $t$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  выбирались случайными.



**Рис.2а.** Сравнение приближенного распределения  $w_{1,i}, i=1, \dots, N$ , и точного  $W_0(x)$ .



**Рис.2б.** Сравнение приближенного распределения  $w_{2,i}, i=1, \dots, N$ , и точного  $W_1(x)$ .

#### 4. Атом водорода

Построим алгоритм расчета динамики пары квантовых частиц, протона и электрона, взаимодействующих согласно закону Кулона.

Пусть  $m_1$  и  $m_2$  – массы протона и электрона. Запишем уравнение Шредингера, описывающее динамику атома водорода, в виде

$$i\hbar\psi_t = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1\psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2\psi - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\psi, \quad (18)$$

где  $\psi = \psi(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  – волновая функция атома водорода,  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  – пространственные позиции протона и электрона соответственно,  $e$  – величина заряда. Операторы Лапласа для каждой из квантовых частиц имеют вид

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \quad \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}.$$

Перепишем уравнение (18) в безразмерной форме. Для этого введем характерные длину, массу и время:  $r_B = \hbar^2 / (m_2 e^2) \cong 5.2918 \cdot 10^{-9}$  см ( $r_B$  – радиус Бора),  $m_2 = 9.1093 \cdot 10^{-28}$  г,  $\hbar^3 / (m_2 e^4) = 2.4189 \cdot 10^{-17}$  сек, тогда



$$i\psi_t = -\frac{\mu}{2}\Delta_1\psi - \frac{1}{2}\Delta_2\psi - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\psi, \quad (19)$$

где  $\mu = m_2 / m_1 = 5.4462 \cdot 10^{-4}$  – отношение массы электрона к массе протона.

Сделаем в (19) замену переменных  $\mathbf{r}_1 \rightarrow \sqrt{\mu}\mathbf{r}_1$ , перейдем к реальной и мнимой частям волновой функции путем представления  $\psi = u + iv$ , тогда уравнение (19) можно переписать в виде

$$\begin{cases} u_t = -\frac{1}{2}\Delta v - \frac{1}{|\sqrt{\mu}\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}v, \\ v_t = \frac{1}{2}\Delta u + \frac{1}{|\sqrt{\mu}\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}u, \end{cases} \quad (20)$$

где  $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$  – единый оператор Лапласа для пары квантовых частиц.

Определим  $N$  точек с координатами  $\mathbf{r}_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \mathbf{r}_{2,i})$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Выбранные точки имеют по шесть координат, первые три из которых характеризуют первую квантовую частицу, а вторые три – вторую квантовую частицу. Следуя предыдущим разделам в разработке численного алгоритма, заменим операторы Лапласа в системе уравнений (20) на выражения

$$\Delta u \rightarrow -\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} u_{i,j}, \quad u_{i,j} = u_i - u_j; \quad \Delta v \rightarrow -\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} v_{i,j}, \quad v_{i,j} = v_i - v_j.$$

После указанных подстановок система уравнений (20) переписется в виде системы линейных обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\begin{cases} \dot{u}_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} v_{i,j} - \frac{v_i}{|\sqrt{\mu}\mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{2,i}|}, \\ \dot{v}_i = -\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} u_{i,j} + \frac{u_i}{|\sqrt{\mu}\mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{2,i}|}. \end{cases} \quad (21)$$

Для завершения алгоритма расчета атома водорода согласно схеме (21) необходимо построить матрицу  $g_{i,j}, i, j = 1, \dots, N$ . Учитывая пример построения данной матрицы в (7), выберем следующий вид матрицы:

$$g_{i,j} = \begin{cases} \rho_1 h^{-2} \exp(-\rho_2 |r_i - r_j| / h), & i \neq j, \\ 0, & i = j, \end{cases} \quad (22)$$

где  $i, j = 1, \dots, N$ ;  $h$  – шаг эквивалентной равномерной сетки.

Учитывая определение  $\mathbf{r}_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \mathbf{r}_{2,i})$ ,  $i = 1, \dots, N$ , распишем модуль в (22)

и вернемся к исходному  $\mathbf{r}_1$  путем обратной замены  $\mathbf{r}_1 \rightarrow (1/\sqrt{\mu})\mathbf{r}_1$ , тогда

$$g_{i,j} = \begin{cases} \rho_1 h^{-2} \exp\left(-\frac{\rho_2}{h} \sqrt{\frac{1}{\mu}(\mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{1,j})^2 + (\mathbf{r}_{2,i} - \mathbf{r}_{2,j})^2}\right), & i \neq j, \\ 0, & i = j. \end{cases} \quad (23)$$

Для того чтобы оба слагаемых подкоренного выражения в (23) были одинаковыми по порядку величины, потребуем выполнения следующих представлений для позиций первой и второй квантовых частиц:

$$\mathbf{r}_{1,i} = \mathbf{a}_1 + \sqrt{\mu}(-L + 2L\xi_{1,i}), \quad \mathbf{r}_{2,i} = \mathbf{a}_2 - L + 2L\xi_{2,i}, \quad (24)$$

где  $i = 1, \dots, N$ ;  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  – некоторые постоянные векторы, которые истолкуем в дальнейшем в качестве центров рассеяния возможных позиций протона и электрона. Считаем, что векторы  $\xi_{1,i}, \xi_{2,i}$  в (24) имеют независимые равномерно случайные значения координат из отрезка  $[0, 1]$ . В качестве выбора шага эквивалентной равномерной сетки будем считать, что куб  $(2L)^3$  разбит на  $N$  подкубов, объемом  $h^3$ , тогда  $h = 2L / N^{1/3}$ .

Представление (24), в котором фигурируют независимые равномерно случайные величины  $\xi_{1,i}, \xi_{2,i}$ ,  $i = 1, \dots, N$ , означает, что рассматриваемый метод численного решения уравнения Шредингера становится стохастическим и может быть отнесен к классу методов Монте-Карло.

Принимая во внимание соображения, изложенные в (20)–(24), после обратной замены  $\mathbf{r}_1 \rightarrow (1/\sqrt{\mu})\mathbf{r}_1$ , систему уравнений (21) перепишем в виде

$$\begin{cases} \dot{u}_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} v_{i,j} - \frac{v_i}{|\mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{2,i}|}, \\ \dot{v}_i = -\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j} u_{i,j} + \frac{u_i}{|\mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{2,i}|}, \end{cases} \quad (25)$$

где  $i = 1, \dots, N$ .

Переход от уравнений (21) к уравнениям (25) позволил естественным образом учесть разную массу квантовых частиц, а также определить их центры рассеяния. При этом, как будет ясно далее, изложенная процедура универсальна и применима к системам со многими частицами.

Рассмотрим решения системы уравнений (25), выражения для которых приведены в (16), где  $\Omega$  и  $c$  – собственное значение и собственный вектор матрицы  $Q = \frac{1}{2}(g_2 - g) + \text{diag}(U_i)$ ,  $g_2 = \text{diag}(\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j})$ ,  $U_i = -\frac{1}{|\mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{2,i}|}$ .

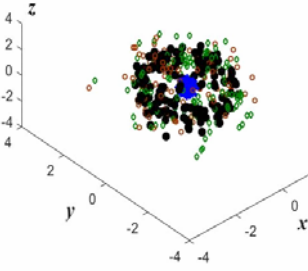
Поскольку матрица  $Q$  имеет размеры  $N \times N$ , постольку имеется в общем случае  $N$  собственных значений  $\Omega_1, \dots, \Omega_N$  и векторов  $c_1, \dots, c_N$ .

Считая, что собственные векторы нормированы на единицу, можем найти вероятность локализации  $w_i, i=1, \dots, N$ , атома водорода в одной из точек  $\mathbf{r}_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \mathbf{r}_{2,i}), i=1, \dots, N$ . Для этого необходимо нормировать на единицу длину вектора (16), что обеспечивается элементарным преобразованием:  $y_\Omega \rightarrow y_\Omega / \sqrt{C_1^2 + C_2^2}$ . В результате имеем  $\|y_\Omega\|^2 = \|c\|^2 = 1$ , где  $\|\dots\|$  – норма вектора. Таким образом, для любого из собственных решений (16)  $y_{\Omega_i}$  вероятность  $w_j$  локализации атома водорода в точке  $r_j$  совпадает с квадратом координаты собственного вектора  $c_i$ , т.е.  $w_j = c_{i,j}^2, i, j=1, \dots, N$ .

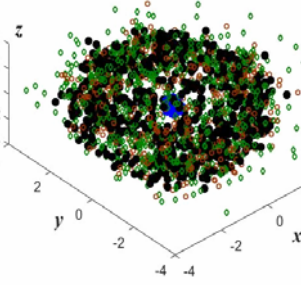
Проведем серию расчетов объемом  $M$ , в каждом из которых случайно выбираются по формулам (24) новые позиции субчастиц протона и электрона и находится собственное решение с заданной энергией  $E$ . Всего, таким образом, будет найдено  $M$  штук собственных решений  $y_{\Omega_\alpha}^{(\alpha)}, \alpha=1, \dots, M$ , собственные значения которых, выбранные из набора  $\Omega_1, \dots, \Omega_N$ , близки к значению энергии  $E$ , т.е.  $\Omega_\alpha \cong E, \alpha=1, \dots, M$ .

На рис.3 приведены типичные примеры мест локализации субчастиц атома водорода, вероятность пребывания в которых была разнесена по трем категориям. К первой категории отнесены места, вероятности пребывания в которых превышают порог  $p_{th}$ , они обозначены маркерами в виде черных точек и звезд. Ко второй и третьей категориям отнесены места, вероятности пребывания в которых относятся к диапазонам  $[(1/3)p_{th}, p_{th}]$  и  $[(1/9)p_{th}, (1/3)p_{th}]$  соответственно, эти позиции обозначены маркерами в виде кружков и ромбиков. Маркерами в виде звезд обозначены позиции протона, а в виде точек, кружков и ромбиков – позиции электрона. Прочие параметры выбирались следующими:  $L=4, M=50, N=10^3, \rho_1=0.1, \rho_2=1, p_{th} = 5/N=0.005; \mathbf{a}_1 = (-0.5; 0; 0), \mathbf{a}_2 = (0.5; 0; 0)$ .

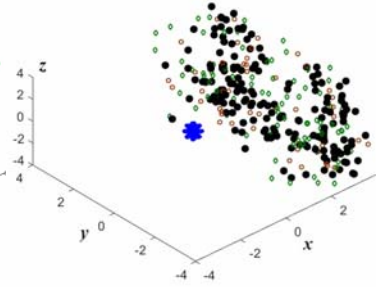
На рис.3а видно, что атом водорода сам по себе довольно компактен, когда  $E \cong -0.5$ . Места локализации электрона (маркеры в виде точек, кружков и ромбиков) окружают протон, который позиционируется в центре (маркер в виде звезды) мест скопления электрона. После повышения энергии атома водорода до значения  $E \cong -0.25$  область мест скопления электрона заметно увеличивается (рис.3б). Наконец, когда энергия приближается к нулевому значению  $E \cong -0.05$ , и водород превращается в пару частиц – протон и электрон, облако мест скопления электрона заметно отодвигается от позиций протона, что отчетливо видно на рис.3в.



**Рис.3а.** Множественные места локализации атома водорода, когда  $E \approx -0.5$ .



**Рис.3б.** Множественные места локализации атома водорода, когда  $E \approx -0.25$ .



**Рис.3в.** Множественные места локализации атома водорода, когда  $E \approx -0.05$ .

## 5. Молекула бензола

Рассмотрим применение исследуемого алгоритма численного решения уравнения Шредингера к молекуле бензола. В молекуле бензола, химическая формула которой  $C_6H_6$ , 54 квантовых частиц: 6 атомов углерода, 6 протонов и 42 электрона. Учитывая (24), запишем алгоритм генерации набора векторов  $\mathbf{r}_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \dots, \mathbf{r}_{54,i})$ ,  $i = 1, \dots, N$ , а именно

$$\mathbf{r}_{k,i} = \mathbf{a}_k + \sigma 2L \sqrt{\mu_k} \boldsymbol{\eta}_{k,i}, \quad (26)$$

где  $\sigma$  – некоторая константа;  $k$  – отношение массы электрона к массе  $k$ -й частицы молекулы;  $\mathbf{a}_k$  – центр рассеяния  $k$ -й квантовой частицы молекулы бензола,  $k=1, \dots, 54$ . Считается, что координаты векторов  $\boldsymbol{\eta}_{k,i}$ ,  $k=1, \dots, 54$ ,  $i=1, \dots, N$ , в (26) имеют независимые случайные значения с нулевым математическим ожиданием и конечной дисперсией.

На примере молекулы бензола изучим особенность рассматриваемого алгоритма, она связана с матрицей  $g$ , типичный вид которой приведен в (23). Учитывая (26), обобщим (23), тогда

$$g_{i,j} = \begin{cases} \rho_1 h^{-2} e^{-\frac{\sigma 2L \rho_2}{h} \sqrt{\sum_{k=1}^{54} [(\eta_{x,k,i} - \eta_{x,k,j})^2 + (\eta_{y,k,i} - \eta_{y,k,j})^2 + (\eta_{z,k,i} - \eta_{z,k,j})^2]}} & , i \neq j, \\ 0, & i = j, \end{cases} \quad (27)$$

где субиндексы  $x, y, z$  обозначают проекции векторов  $\boldsymbol{\eta}_{k,i}$ ,  $k=1, \dots, 54$ ,  $i=1, \dots, N$ , на соответствующие координатные оси. Отметим, что в (27) под знаком суммы содержится  $54 \times 3 = 162$  слагаемых, каждое из которых представляет собой реализацию одной и той же случайной величины  $\Phi = (\eta_{*,*,i} - \eta_{*,*,j})^2$ , где

звезды обозначают координаты  $x, y, z$  и индексы  $k, i, j$ . Поскольку количество слагаемых в сумме случайных чисел вполне приличное, можно воспользоваться центральной предельной теоремой теории вероятностей.

Найдем математическое ожидание  $M\Phi$  и дисперсию  $D\Phi$  случайной величины  $\Phi$ , считая, что все величины  $\eta_{*,*,*}$  независимы и подчиняются стандартному нормальному распределению  $N(0,1)$ . В этом случае легко найти  $M\Phi = 2$ ,  $D\Phi = 12$ . Определим выборочное среднее  $\bar{\Phi}_n = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \Phi_k$ , тогда, согласно центральной предельной теореме, можно записать  $\sqrt{n} \frac{\bar{\Phi}_n - M\Phi}{\sqrt{D\Phi}} =$

$= \sqrt{n} \frac{\bar{\Phi}_n - 2}{12} \rightarrow N(0,1)$  по распределению, когда  $n \rightarrow \infty$ . Другими словами,

$\bar{\Phi}_n = 2 + \frac{12}{\sqrt{n}} \eta \rightarrow 2, n \rightarrow \infty$ . Последний предельный переход позволяет в выражении (27) сумму приближенно заменить на константу  $162 \cdot 2$ , в этом случае считается, что  $n = 162$ . Именно в этом кроется новая особенность рассматриваемого алгоритма, при этом упомянутая подстановка будет тем точнее, чем большее количество квантовых частиц в молекуле.

Перепишем выражение для матрицы  $g$  с учетом данной особенности,

тогда  $g_{i,j} = \begin{cases} \varepsilon, & i \neq j, \\ 0, & i = j, \end{cases}$  где  $\varepsilon = \rho_1 h^{-2} \exp(-36L\sigma\rho_2/h)$ . С учетом последнего

замечания задачу на собственные значения для матрицы  $Q = \frac{1}{2}(g_2 - g)$ ,  $g_2 =$

$= \text{diag}(\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j})$  можно решить аналитически. В этом случае в спектре кинетической энергии окажется два неотрицательных значения  $\Omega_1, \Omega_2$ , одно из которых нулевое. Соответствующее характеристическое уравнение имеет вид:  $\Omega(\Omega - \varepsilon N/2)^{N-1} = 0$ , откуда следует, что  $\Omega_1 = 0$ ,  $\Omega_2 = \varepsilon N/2$ , причем второе собственное значение имеет вырождение порядка  $N-1$ .

Отметим, что обсуждаемая выше особенность матрицы  $g$  остается и в том случае, когда случайные величины типа  $\Phi = (\eta_{*,*,*} - \eta_{*,*,*})^2$  подчиняются различным распределениям. В силу известной обобщенной теоремы Чебышева требуется лишь наличие их независимости, существования средних и ограниченности дисперсий в совокупности.

На рис.4а приведена известная в химии структурная схема молекулы бензола в виде кольца. На рис.4а приведены характерные размеры кольца в нанометрах (нм) и в безразмерных единицах (б.е.).

Подсчитаем энергию полной диссоциации бензольного кольца,  $E_{C_6H_6}$ .

Энергия ионизации атома углерода (МДж/моль) [7]: 1.09, 2.35, 4.62, 6.22, 37.83, 47.28. Суммируя, найдем  $E_C = -99.39 \text{ МДж/моль} = -37.8669 \text{ б.е.}$  Энергия ионизации атома водорода составит  $E_H = -0.56 \text{ б.е.}$  Наконец, согласно [8], энергия бензольного кольца составляет  $E_{\bullet} = -1323 \text{ ккал/моль} = -2.10896 \text{ б.е.}$  В итоге найдем полную энергию диссоциации бензольного кольца:  $E_{C_6H_6} = 6E_C + 6E_H + E_{\bullet} = -232.31036 \text{ б.е.}$

Определим спектры кинетической  $E_{ke}$ , потенциальной  $E_{pe}$  и полной  $E_{te}$  энергий по формулам

$$\begin{aligned} E_{ke} &= \text{eig}\left[\frac{1}{2} \text{diag}\left(\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j}\right) - \frac{1}{2} g\right], \\ E_{pe} &= \text{sort}_{1 \leq i \leq N} U_i, \\ E_{te} &= \text{eig}\left[\frac{1}{2} \text{diag}\left(\sum_{j=1, j \neq i}^N g_{i,j}\right) - \frac{1}{2} g + \text{diag}(U_i)\right], \end{aligned} \quad (28)$$

где  $U_i$  – потенциальная энергия,  $\text{eig}(\dots)$  – процедура, возвращающая набор собственных значений матрицы, ранжированных по возрастанию,  $\text{sort}$  – операция сортировки набора значений по возрастанию.

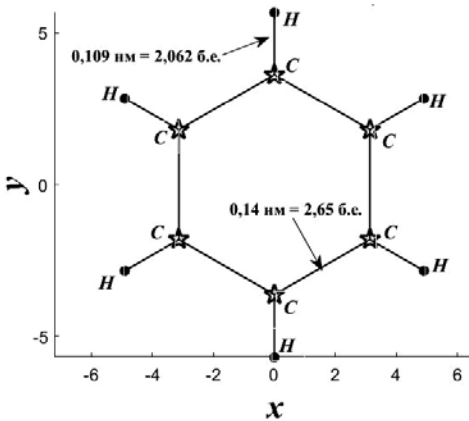


Рис.4а. Внешний вид бензольного кольца.

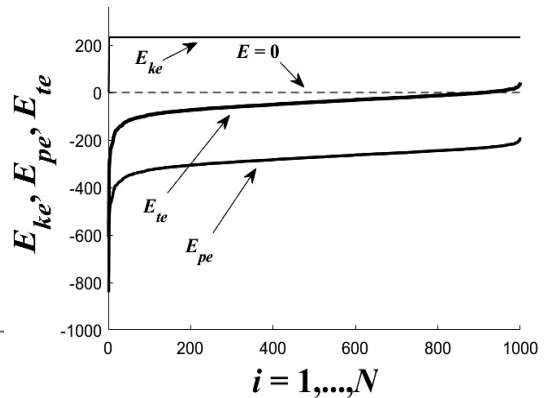


Рис.4б. Кинетическая, потенциальная и полная энергия молекулы бензола.

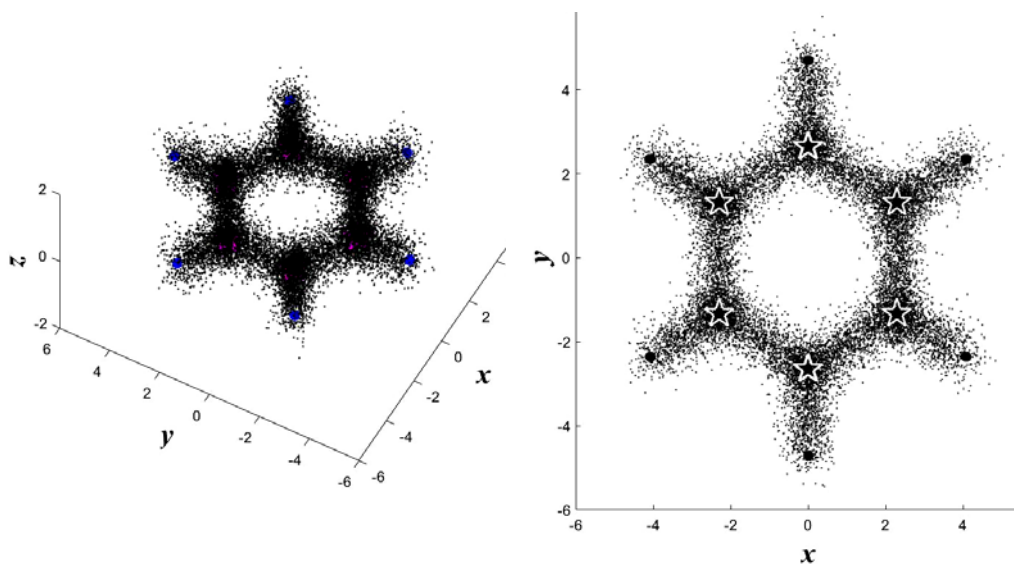
Для определения неизвестной константы  $\epsilon$  можно воспользоваться теоремой вириала. В этом случае достаточно положить  $E_{ke} = \epsilon N / 2 = -E_{te} = -E_{C_6H_6} = 232.31036 \text{ б.е.}$  Отсюда следует, что  $\epsilon = -2E_{C_6H_6} / N$ . На рис.4б приведены типичные распределения кинетической, потенциальной и полной энергий молекулы бензола, полученные путем вычислительного эксперимента.

Учитывая (26), можно рассмотреть несколько схем выбора центров рассеяния электронов молекулы бензола. Данное обстоятельство вызвано тем, что в химии рассматривается несколько схем делокализации электронов двойной связи в молекуле бензола.

Положим, что электроны водорода, четыре электрона от каждого из атомов углерода равномерно случайно распределены по бензольному кольцу. При позиционировании 30 валентных электронов считаем, что в каждом статистическом эксперименте центры рассеяния электронов равномерно случайно позиционируются на длине  $6 \times 2.6465 + 6 \times 2.06056$  е. всего бензольного кольца (рис.4а), где 2.6465 е. – расстояние между парой атомов углерода, 2.06056 е. – расстояние между углеродом и водородом.

На рис.5 приведен типичный итог расчета средних мест локализации квантовых частиц бензола в пространстве  $(x,y,z)$  и в проекции на плоскость  $(x,y)$ . Параметры расчета выбирались следующими:  $L = 7$ ,  $N = 10^3$ ,  $M = 500$ ,  $\varepsilon = -2E_{C_6H_6} / N = 0.4646$ ,  $\sigma = 0.025$ . Атомы углерода, протоны и электроны обозначены маркерами в виде пентаграмм, крупных точек и мелких точек соответственно.

Представим в обобщенном виде рассматриваемый численный алгоритм решения уравнения Шредингера в части построения чистых состояний молекулы с числом квантовых частиц больше нескольких десятков.



**Рис.5.** Места локализации средних позиций квантовых частиц молекулы бензола в пространстве (график слева) и в проекции на плоскость (график справа).

Пусть молекула состоит из  $n$  квантовых частиц и ее энергия имеет значение  $E_\Sigma$ . Считаем, что квантовые частицы молекулы характеризуются отношениями массы электрона к массе атомов, включая электроны  $\mu_1, \dots, \mu_n$  и зарядами  $q_1, \dots, q_n$  соответственно.

1. Введем  $N$  радиус-векторов  $\mathbf{r}_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \dots, \mathbf{r}_{n,i})$ ,  $i = 1, \dots, N$  в пространстве размерности  $3n$  согласно пункту 4) данного алгоритма.

2. Составим матрицу  $Q = \frac{1}{2}\varepsilon N e_N - \frac{1}{2}\varepsilon o_N + \text{diag}(U_i)$ , где  $\varepsilon = -2E_\Sigma / N$  – неотрицательный параметр, обеспечивающий выполнение условий теоремы вириала применительно к рассматриваемой молекуле,  $e_N$  – единичная матрица размером  $N \times N$ ,  $o_N$  – специальная матрица размером  $N \times N$ , все элементы которой единицы,  $\text{diag}(U_i)$  – диагональная матрица, на диагонали которой значения потенциальной энергии молекулы в точках  $\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N$ . Потенциальная энергия подчитывается по формуле

$$U_i = \sum_{j,k=1, j < k}^n \frac{q_j q_k}{|\mathbf{r}_{j,i} - \mathbf{r}_{k,i}|}, \quad i = 1, \dots, N.$$

3. Найдем собственные значения  $\Omega_1, \dots, \Omega_N$  и собственные векторы  $c_1, \dots, c_N$  матрицы  $Q$ . Выберем среди набора собственных значений то из них  $\Omega_\alpha \cong E_\Sigma$ , которое наиболее близко к полной энергии молекулы. Считая, что собственные векторы нормированы на единицу, найдем локализацию  $k = 1, \dots, n$ , средних позиций квантовых частиц, входящих в молекулу по формуле:  $\mathbf{R}_{k,\alpha} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_{k,i} c_{\alpha,i}^2$ .

4. Процедуру в части пп. 1) – 3) повторим  $M$  раз, считая что радиус-векторы  $\mathbf{r}_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \dots, \mathbf{r}_{n,i})$ ,  $i = 1, \dots, N$ , каждый раз выбираются согласно схеме вида  $\mathbf{r}_{k,i} = \mathbf{a}_k + \sigma 2L \sqrt{\mu_k} \boldsymbol{\eta}_{k,i}$ ,  $k = 1, \dots, n$ ,  $i = 1, \dots, N$ , где  $\mathbf{a}_k, k = 1, \dots, n$ , – так называемые центры рассеяния квантовых частиц, которые в общем случае могут меняться от одного статистического испытания к другому;  $\sigma$  – некоторый неотрицательный подгоночный коэффициент;  $L$  – характерный размер задачи или, иначе, трехмерный ящик,  $[-L, L]^3$ , в который помещена молекула;  $\boldsymbol{\eta}_{k,i}, k = 1, \dots, n; i = 1, \dots, N$  – векторы случайных величин, координаты которых независимы, имеют нулевое математическое ожидание и дисперсию порядка единицы.

5. Строим итоговые графики средних позиций  $\mathbf{R}_{k,\alpha}$ ,  $k = 1, \dots, n$ ,  $\alpha = 1, \dots, M$ , квантовых частиц молекулы в трехмерном физическом пространстве.



## 6. Заключение

В статье предложен численный метод решения многомерного уравнения Шредингера. Метод совместил в себе конечно-разностный и Монте-Карло подходы, он оказался эффективным и экономичным в вычислительном плане. Конечно-разностный подход выступает в форме специальной процедуры аппроксимации суммы операторов Лапласа, каждый из которых учитывает вклад квантовой частицы молекулы. Экспоненциальный формат зависимости от расстояния между точками в конечно-разностной аппроксимации суммы лапласианов апробирован на ряде примеров и с учетом традиционного конечно-разностного метода решения уравнения Шредингера. Узлы расчетной сетки генерируются в конфигурационном пространстве молекулярной системы в рамках специально сформулированной процедуры Монте-Карло, при этом соответствующие размахи вариабельности определяются соотношением масс частиц молекулы. Метод проиллюстрирован на примерах расчета линейного осциллятора, атома водорода и бензола. В данном подходе обнаружилось, что с ростом числа частиц в молекулярной системе алгоритм расчета заметно упрощается в связи с учетом центральной предельной теоремы теории вероятностей, что и проиллюстрировано на примере молекулы бензола. Метод может оказаться полезным в квантовой физике и химии в качестве эвристического инструмента построения сложных молекулярных систем. В представленном методе удалось сохранить базовое свойство уравнения Шредингера – его линейность. Так, например, в квантовой механике Д. Бома [9] в силу известной нелинейной подстановки это свойство исчезает, при этом, как известно, появляются нетривиальные гидродинамические аналогии, которые в свою очередь перебрасывают мост к статистической физике, к уравнению Власова и соответствующему самоогласованному полю [10].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ю.И. Ожигов*. Конструктивная физика. – М. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2010, 424 с.;  
*Iu.I. Ozhigov*. Konstruktivnaia fizika. – M. – Izhevsk: NITS “Regiuliarnaia i khaoticheskaia dinamika”, 2010, 424 s.
2. *Н.Ф. Степанов*. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001, 519 с.;  
*N.F. Stepanov*. Kvantovaia mekhanika i kvantovaia khimiiia. – M.: Mir, 2001, 519 s.
3. *Jeongnim Kim, Andrew T. Baczewski, Todd D. Beaudet, et al.* QMCPACK: An open source ab initio quantum Monte Carlo package for the electronic structure of atoms, molecules and solids // *Journal of Physics Condensed Matter*, 2018, v.30, №19. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aab9c3>

4. *D.R. Hartree*. The Calculation of Atomic Structures. – New York: Wiley & Sons, 1957.
5. *W. Kohn*. Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals // *Reviews of Modern Physics*, October 1999, v.71, №5, p.1253-1266.
6. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц*. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1974, т.3, 752с.;  
*L.D. Landau, E.M. Livshits*. Quantum Mechanics. Non-relativistic Theory. – Oxford: Pergamon Press, 1962, v.3, 618p.
7. *Н.С. Ахметов*. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, Изд. центр “Академия”, 2001, 743 с.;  
*N.S. Akhmetov*. Obshchaia i neorganicheskaia khimiiia. – М.: Vysshaya shkola, Izd. tsentr “Akademiiia”, 2001, 743 s.
8. *L. Poling*. The Nature of the Chemical Bond. – N.Y.: Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960, 655 p.
9. *Д. Бом*. Квантовая механика. – М.: Наука, 1965, 735с.;  
*David Bohm*. Quantum Theory. – N.Y.: Prentice-Hall, Inc, 1951, 672 p.
10. *В.В. Веденяпин, Т.С. Казакова, В.Я. Киселевская-Бабинина, Б.Н. Четверушкин*. Уравнение Шредингера как самосогласованное поле // *ДАН*, 2018, т.480, №3, с.270-272;  
*V.V. Vedeniapin, T.S. Kazakova, V.Ia. Kiselevskaia-Babinina, B.N. Chetverushkin*. Schrödinger Equation as a Self-Consistent Field // May 2018, *Doklady Mathematics* 97(3): 240-242; DOI: 10.1134/S1064562418030122

Поступила в редакцию 17.01.19

После доработки 25.03.19

Принята к публикации 08.04.19