

О множестве решений уравнения Шредингера на примере описания кластеров водыК.Э. Плохотников^{1,2*}¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2²Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации
Россия, 125167, Москва, пр-кт Ленинградский, д. 49/2

(Поступила в редакцию 08.08.2023; подписана в печать 14.09.2023)

В статье обсуждается вычислительная процедура получения всевозможных решений уравнения Шредингера методом статистических испытаний или методом Монте–Карло. В качестве демонстрационной квантовой системы, иллюстрирующей указанную процедуру, выступают кластеры воды, а именно гексамер, 6(H₂O), додекамер, 12(H₂O) и тетрадекамер, 14(H₂O). Различные решения уравнения Шредингера выводятся из предложенного автором ранее вычислительного алгоритма, основанного на пересечении конечно-разностного, Монте–Карло подходов, теоремы вириала, а также апробированных на кластерах воды способах пространственного сведения центров рассеяния ядер частиц и центров рассеяния электронов произвольной квантовой системы. Рассмотрено множество схем сведения среди них специально выделены: одночастичная, двух-, трех- и т.д. вплоть до схемы с максимальной частичностью. В рамках любой из схем сведения согласуются энергия диссоциации рассматриваемой квантовой системы, с одной стороны, и позиционирование центров рассеяния ядер частиц и электронов — с другой стороны. Предложенный ранее автором метод решения уравнения Шредингера методом Монте–Карло выступает в качестве средства отбора конфигураций, допустимых в качестве решений. В итоге оказалось возможным построить алгоритм генерации неограниченного количества различных пространственных конструкций облаков рассеяния ядер частиц и электронов при заданной энергии диссоциации квантовой системы. Предложенная в работе вычислительная процедура допускает естественное обобщение для случая описания произвольной квантовой системы, элементный состав которой известен. Процедура эффективна с вычислительной точки зрения, т.к. допускает распараллеливание вычислений.

PACS: 31.15.-p

УДК: 519.6 + 539.182

Ключевые слова: множество решений уравнения Шредингера, численные методы, обыкновенные дифференциальные уравнения, метод статистических испытаний (метод Монте–Карло), средние позиции частиц квантовой системы, кластер воды.

ВВЕДЕНИЕ

В прежних работах автора предложен численный подход к решению уравнения Шредингера [1, 2]. Подход возник на пересечении конечно-разностного и Монте–Карло методов, он оказался высоко эффективным с точки зрения малости затрат машинного времени по сравнению с рядом других численных методов расчета квантовых систем [3–8]. Чтобы использовать указанный метод решения уравнения Шредингера необходимо знать средние позиции $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_m$ каждой из m частиц квантовой системы. Для поиска в пространстве средних позиций частиц был разработан второй метод [9], который основан на теореме вириала. Метод сводился к многократному решению уравнения $U(\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_m) = 2E_\Sigma$ относительно набора векторов $\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_m$ с последующим усреднением, где $U(\bullet)$ — кулоновская потенциальная энергия, E_Σ — энергия диссоциации квантовой системы. В дальнейшем обе численные методики были использованы для определения позиций ядер кислорода и водорода в ряде кластеров воды [10], где стало понятно, как построить множество решений уравнения Шредингера методом Монте–

Карло. Под решениями уравнения Шредингера понимаются так называемые чистые состояния, когда энергия квантовой системы (в нашем случае это энергия диссоциации) определена.

Генерация решений предполагает использование специальной процедуры пространственного сведения средних позиций ядер положительно заряженных частиц и электронов произвольной квантовой системы. Процедура сведения оставляет огромный произвол, который и обеспечивает построение искомого множества решений. К пространственно сведенным позициям положительно и отрицательно заряженных частиц применяется численный подход решения уравнения Шредингера, который подтверждает (либо не подтверждает), что та или иная выбранная конструкция средних позиций частиц выступает в качестве решения.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНИХ ПОЗИЦИЙ ЧАСТИЦ КВАНТОВОЙ СИСТЕМЫ

В качестве демонстрационной квантовой системы возьмем кластер воды, состоящий из n молекул воды. Мультимер воды $n(\text{H}_2\text{O})$ состоит из $13n$ частиц, позиции которых в пространстве обозначим радиус-векторами $\mathbf{O}_1, \dots, \mathbf{O}_n$ для ядер кислорода, $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{2n}$ — для ядер водорода, $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_{10n}$ — для электронов. Со-

* psygma@yandex.ru

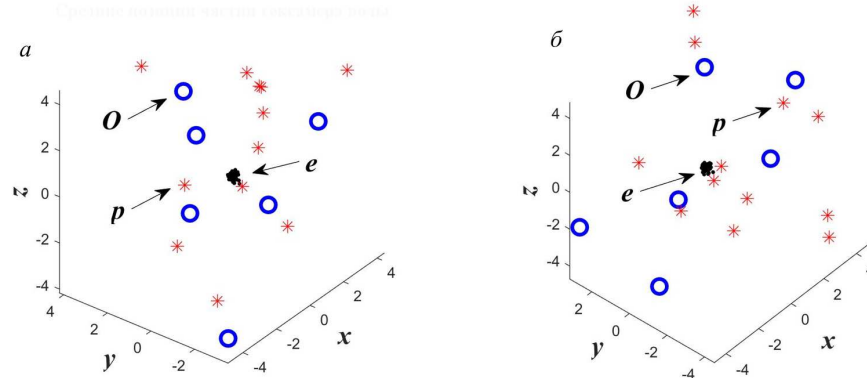


Рис. 1. *a* – Вариант № 1 расчета уравнений (2) для поиска средних позиций частиц гексамера воды. *б* – Вариант № 2 расчета уравнений (2) для поиска средних позиций частиц гексамера воды

ставим кулоновскую потенциальную энергию U мультимера воды, а именно

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{1=i<j=2n} \frac{64}{|\mathbf{O}_i - \mathbf{O}_j|} + \sum_{1=i<j=2n} \frac{1}{|\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j|} + \\
 & + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{2n} \frac{8}{|\mathbf{O}_i - \mathbf{p}_j|} + \sum_{1=i<j=10n} \frac{1}{|\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j|} - \\
 & - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{10n} \frac{8}{|\mathbf{O}_i - \mathbf{e}_j|} - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j=1}^{10n} \frac{1}{|\mathbf{p}_i - \mathbf{e}_j|}.
 \end{aligned} \quad (1)$$

Для определения средних позиций частиц в кластере воды решим S раз задачу минимизации функции $\frac{1}{2}f^2$, т.е. решим задачу $\frac{1}{2}f^2 \rightarrow \min$, где $f = f(\mathbf{O}_1, \dots, \mathbf{O}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{2n}, \mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_{10n}) = U - 2E_\Sigma$. Поиск минимума будем осуществлять методом градиентного спуска, решая систему обыкновенных дифференциальных уравнений вида:

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{O}}_i &= -\alpha f \frac{\partial f}{\partial \mathbf{O}_i}, \quad i = 1, \dots, n; \\
 \dot{\mathbf{p}}_i &= -\alpha f \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad i = 1, \dots, 2n; \\
 \dot{\mathbf{e}}_i &= -\alpha f \frac{\partial f}{\partial \mathbf{e}_i}, \quad i = 1, \dots, 10n,
 \end{aligned} \quad (2)$$

где α – некоторый неотрицательный коэффициент, а точка над величинами позиций частиц обозначает производную по переменной, которая обеспечивает градиентный спуск.

В системе уравнений (2) – $3 \times 13n = 39n$ уравнений. Для численного решения системы уравнений (2) необходимо выбрать начальные позиции частиц $\mathbf{O}_1(0), \dots, \mathbf{O}_n(0), \mathbf{p}_1(0), \dots, \mathbf{p}_{2n}(0), \mathbf{e}_1(0), \dots, \mathbf{e}_{10n}(0)$. Во всех дальнейших расчетах начальные позиции выбирались равномерно случайно из куба $[-L, L]^3$, где L – некоторый характерный размер. Кроме того, начальные позиции ядер положительно заряженных частиц центрировались относительно средневзвешенного по заряду вектора $\mathbf{C} = \frac{8}{10n} \sum_{i=1}^n \mathbf{O}_i(0) + \frac{1}{10n} \sum_{i=1}^{2n} \mathbf{p}_i(0)$ по формулам: $\mathbf{O}_i(0) \rightarrow \mathbf{O}_i(0) - \mathbf{C}$, $i = 1, \dots, n$, $\mathbf{p}_i(0) \rightarrow \mathbf{p}_i(0) - \mathbf{C}$, $i = 1, \dots, 2n$.

Использовалась безразмерная система единиц, где в качестве характерных величин длины, массы, времени и энергии выбраны: $r_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \cong 5.2918 \cdot 10^{-9}$ см, $m_e = 9.1093 \cdot 10^{-28}$ г, $\frac{\hbar^3}{m_e e^4} = 2.4189 \cdot 10^{-17}$ с, $\frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 4.3597 \cdot 10^{-11}$ эрг соответственно, где r_B – радиус Бора, \hbar – постоянная Планка, m_e – масса электрона, e – заряд электрона.

На рис. 1 приведены результаты двух расчетов системы уравнений (2) в виде средних позиций всех частиц квантовой системы для случая, когда начальные позиции ядер кислорода и водорода выбирались случайными из куба $[-L, L]^3$ и от расчета к расчету не менялись. Начальные же позиции электронов от расчета к расчету каждый раз выбирались равномерно случайными из того же куба. Всего в каждом из вариантов проводилось по S расчетов на интервале интегрирования $[0, T]$. Считалось, что $n = 6, L = 5, S = 10^3$, т.е. рассматривался гексамер воды. Найденные в S расчетах позиции частиц $\mathbf{O}_1, \dots, \mathbf{e}_{10n}$ далее усреднялись согласно формулам: $\frac{1}{S'} \sum_{S'} \mathbf{O}_1, \dots, \frac{1}{S'} \sum_{S'} \mathbf{e}_{10n}$, где S' – число расчетов из всей совокупности S , которые удовлетворили условию $|f| = |U - 2E_\Sigma| < \delta$ на момент завершения расчетного периода $[0, T]$ решения системы уравнений (2). Считалось, что $T = 3, E_\Sigma = -464.571, \alpha = 10^2, \delta = 10^{-10}$. В расчетах, итоги которых приведены на рис. 1, *a* и рис. 1, *б*, были отобраны решения в количестве $S' = 805$ и $S' = 769$ соответственно. Маркерами в виде кружков, звезд и точек обозначены средние позиции ядер кислорода, водорода и электронов гексамера воды.

Рис. 1 показывает, что расположения центров рассеяния ядер кислорода и водорода в пространстве могут быть выбраны случайными, при этом их средневзвешенная по заряду позиция совпадает с началом координат. Средние позиции электронов с учетом рис. 1 совпадают и сосредоточены также в начале координат. Нахождение в начале координат средневзвешенных по заряду ядер кислорода, водорода и электронов сложилось в связи с применением операции центриро-

вания начальных позиций ядер кислорода и водорода при решении задачи (2).

2. ПРОЦЕДУРА ПОЛУЧЕНИЯ МНОЖЕСТВА РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

При построении множества решений уравнения Шредингера методом Монте–Карло будем исходить из следующего общего рассуждения, применимого к произвольной квантовой системе. Данное рассуждение будем называть «процедурой пространственного сведения» средних позиций положительно заряженных ядер частиц и средних позиций электронов квантовой системы.

Пусть в квантовой системе имеются ядра атомов в количестве n_+ , положительные заряды которых q_i , $i = 1, \dots, n_+$. Соответственно, исходя из того, что квантовая система электрически нейтральна, в ней имеются в наличии $n_- = \sum_{i=1}^{n_+} q_i$ электронов. Свяжем центр рассеяния каждого из электронов \mathbf{e}_j , $j = 1, \dots, n_-$ с центром рассеяния одного из ядер q_i с вероятностью $w_i = \frac{q_i}{\sum_{i=1}^{n_+} q_i} = \frac{q_i}{n_-}$, $i = 1, \dots, n_+$. Для позиционирования центра рассеяния каждого из электронов разыгрываем равномерно случайное число ξ из отрезка $[0, 1]$. Считаем, что центр рассеяния текущего электрона относится к центру рассеяния ядра с зарядом q_1 , когда $0 \leq \xi < w_1$, относится к центру рассеяния ядра с зарядом q_i , когда $\sum_{j=1}^{i-1} w_j \leq \xi < \sum_{j=1}^i w_j$, $i = 2, \dots, n_+$.

Уточним процедуру пространственного сведения ядер частиц и электронов для кластера воды. Полагая векторы $\mathbf{O}_1, \dots, \mathbf{e}_{10n}$ средними позициями частиц, запишем алгоритм совпадения позиции i -го электрона с позицией одного из ядер частиц по формуле:

$$\mathbf{e}_i = \begin{cases} \mathbf{O}_j, & 0 \leq \xi_i < \frac{8n}{10n}, \quad j \in \{1, 2, \dots, n\}, \\ \mathbf{p}_{j'}, & \frac{8n}{10n} \leq \xi_i < 1, \quad j' \in \{1, 2, \dots, 2n\}, \end{cases} \quad (3)$$

где ξ_i — равномерно случайное число из отрезка $[0, 1]$, констанция $j \in \{1, 2, \dots, n\}$ обозначает равномерно случайный выбор номера j из набора $\{1, 2, \dots, n\}$, $i = 1, 2, \dots, 10n$.

В представленном ниже численном алгоритме решения уравнения Шредингера, молекулярная система, состоящая из m частиц, расщепляется на N копий или, иначе, каждая квантовая частица представляется в виде N субчастиц, вычисляется пространственная локализация частиц. Алгоритм решения сводится к следующим вычислительным шагам.

1. Введем N радиус-векторов $r_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \dots, \mathbf{r}_{m,i})$, $i = 1, \dots, N$ в пространстве размерности $3m$ 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 $\varepsilon = -\frac{2E_\Sigma}{N}$ — неотрицательный параметр, обеспечивающий выполнение условий теоремы вириала применительно к рассматриваемой молекулярной системе, 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 размером $N \times N$, на диагонали которой значения потенциальной энергии молекулы в точках r_i , $i = 1, \dots, N$. Потенциальная энергия система подсчитывается по формуле: $U_i = U(r_i) = U(\mathbf{r}_{1,i}, \dots, \mathbf{r}_{m,i}) = \sum_{i,k=1, j < k}^m \frac{q_i q_k}{|\mathbf{r}_{j,i} - \mathbf{r}_{k,i}|}$.

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, $\Omega_\beta \cong E_\Sigma$, которое наиболее близко к полной энергии молекулы, т.е. $\beta = \arg \min_{1 \leq i \leq N} |\Omega_i - E_\Sigma|$. Считая, что собственные векторы нормированы на единицу, найдем локализацию $\mathbf{R}_{k,\beta}$, $k = 1, \dots, m$ позиций квантовых частиц, входящих в молекулу: $\mathbf{R}_{k,\beta} = \sum_{i=1}^N c_{\beta,i}^2 \mathbf{r}_{k,i}$.
4. Процедуру в части пунктов 1–3 повторим M раз, считая, что радиусы-векторы $r_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \dots, \mathbf{r}_{m,i})$, $i = 1, \dots, N$ каждый раз выбираются согласно схеме вида: $\mathbf{r}_{k,i} = \mathbf{a}_k + \eta_{\text{exp}}(\sigma L \sqrt{\mu_k}) \mathbf{n}_{k,i}$, $k = 1, \dots, m$; $i = 1, \dots, N$, где \mathbf{a}_k , $k = 1, \dots, m$ — так называемые центры рассеяния (средние позиции) квантовых частиц; σ — некоторый неотрицательный подгонный коэффициент; L — характерный размер задачи; $\eta_{\text{exp}}(\sigma L \sqrt{\mu_k})$ — экспоненциально распределенная случайная величина с показателем $\sigma L \sqrt{\mu_k}$, $\mathbf{n}_{k,i}$, $k = 1, \dots, m$, $i = 1, \dots, N$ — векторы единичной длины равномерно случайно направленные по всем направлениям в пространстве; $\mu_k = \frac{m_e}{m_k}$, $k = 1, \dots, m$ — отношения массы электрона (m_e) к массам частиц (m_k , $k = 1, \dots, m$).

На рис. 2 приведены итоги применения численного алгоритма решения уравнения Шредингера методом Монте–Карло и процедуры пространственного сведения ядер частиц и электронов (3) путем построения облаков рассеяния квантовых частиц гексамера воды в двух случаях, когда размер исходного ящика мал, $L = 0.1$ (рис. 2, а) и велик, $L = 25$ (рис. 2, б). Выбиралось следующее значение числа субчастиц $N = 10^3$. Центры рассеяния ядер кислорода и водорода выбирались равномерно случайно в кубе $[-L, L]^3$. При построении рис. 2, а и рис. 2, б были отобраны $M' = 162$ из $M = 10^3$ и $M' = 184$ из $M = 300$ Монте–Карло экспериментов, в которых собственное значение энергии Ω_β в нашем алгоритме соответствовало энергии диссоциации гексамера воды согласно условию: $\frac{|\Omega_\beta - E_\Sigma|}{|E_\Sigma|} < 10^{-3}$.

Из сравнения рис. 2, а и рис. 2, б следует, что решение уравнения Шредингера существует при любом размере ящика $[-L, L]^3$ и при любом распределении центров рассеяния ядер кислорода и водорода. Распределение центров рассеяния на рис. 2, а говорит о том, что ядра кислорода и водорода сближены и вся совокупность ядер «окутана» электронным облаком. Внешний вид распределения центров рассеяния на рис. 2, б

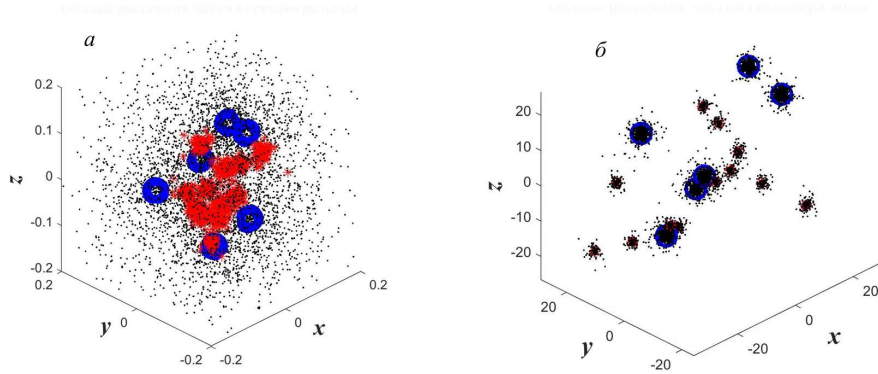


Рис. 2. *a* — Облака рассеяния частиц гексамера воды при $L = 0.1$. *б* — Облака рассеяния частиц гексамера воды при $L = 25$

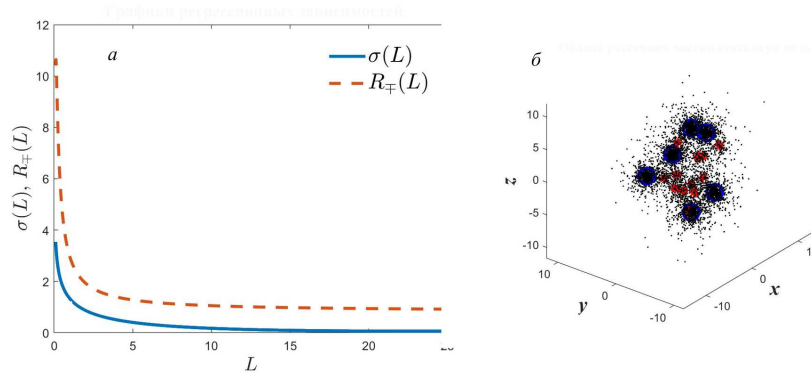


Рис. 3. *a* — Графики регрессионных зависимостей $\sigma(L)$, $R_{\mp}(L)$. *б* — Облака рассеяния частиц гексамера воды при $L = 5$

иллюстрирует обратную ситуацию, в которой кластер воды практически диссоциирован на отдельные атомы кислорода и водорода.

Для единой характеристики всей возможной серии расчетов при любом $L \in [0.1, 25]$ необходимо найти зависимость $\sigma = \sigma(L)$. При каждом конкретном значении L параметр σ можно подобрать таким, чтобы расчетное значение номера β энергии квантовой системы Ω_{β} отвечало середине спектра, т.е. $\beta \cong [\frac{N}{2}]$, где $[\bullet]$ — целая часть числа. Была проведена подходящая серия расчетов, на основе которой построена высоко значимая (на уровне доверия 0.05) регрессионная модель $\sigma = \sigma(L) = -3.883 + 0.203L^{1/2} + \frac{5.012}{L^{1/6}}$, $L \in [0.1, 25]$.

Для анализа всех решений осталось определить характеристику, которая учитывает в целом геометрию распределения ядер кислорода, водорода и электронного облака. В каждом Монте–Карло эксперименте найдем максимальное парное расстояние R_+ между ядрами кислорода и водорода и, соответственно, максимальное парное расстояние R_- между электронами. Проведем усреднение этих расстояний по отобранному набору Монте–Карло экспериментов и составим отношение $R_{\mp} = \frac{\frac{1}{M'} \sum_{M'} R_-}{\frac{1}{M'} \sum_{M'} R_+}$. На базе серии вычислительных экспериментов была найдена подходящая (с высо-

ким уровнем значимости) регрессионная зависимость $R_{\mp} = R_{\mp}(L) \cong 0.829 + \frac{2.269}{L} - \frac{0.131}{L^2}$, $L \in [0.1, 25]$.

На рис. 3, *a* приведены графики обеих регрессионных зависимостей $\sigma(L)$ и $R_{\mp}(L)$ соответственно. Из графика на рис. 3, *a* видно, что при $L \rightarrow 0$ параметры $\sigma(L)$, $R_{\mp}(L) \rightarrow +\infty$. Обратим внимание на те минимальные значения параметра L , при которых размеры скоплений ядер кислорода и водорода сравнимы с размерами скоплений электронов. Резкое расхождение между этими размерами происходит при $L < 5$, когда отношение $R_{\mp}(L)$ начинает резко расти. На рис. 3, *б* приведено одно из возможных решений уравнения Шредингера при $L = 5$. Данное решение найдено в рамках того же численного сценария, что и решения, представленные на рис. 2. В частности, позиции ядер кислорода и водорода были выбраны равномерно случайными в кубе $[-L, L]^3$. Использовались следующие значения параметров: $L = 5$, $N = 10^3$, $M = 200$. Условие близости расчетного собственного значения энергии диссоциации $\frac{|\Omega_{\beta} - E_{\Sigma}|}{|E_{\Sigma}|} < 10^{-3}$ было выполнено в $M' = 131$ Монте–Карло экспериментах.

Отметим, что схема сведения центров рассеяния ядер частиц и электронов в (3) не единственно возможная. Центры рассеяния электронов можно, например, размещать на прямых, соединяющих произвольную пару частиц или помещать в пределах треуголь-

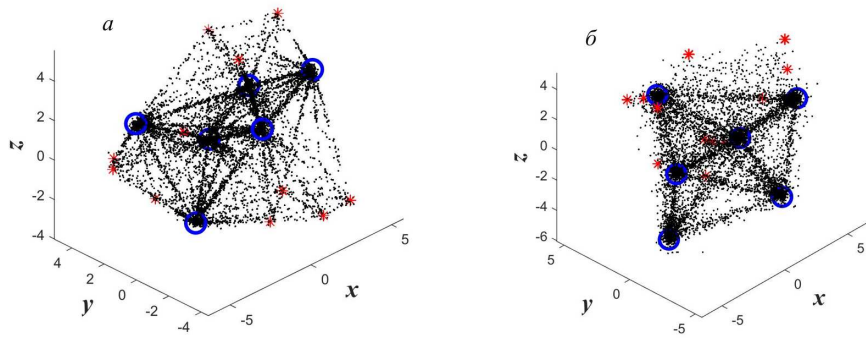


Рис. 4. *а* — Облака рассеяния частиц гексамера воды для бинарного формата сведения ядер частиц и электронов. *б* — Облака рассеяния частиц гексамера воды для трехчастичного формата сведения ядер частиц и электронов

ника, в вершинах которого находятся ядра частиц. В данной перспективе можно говорить также о произвольном тетраэдре, в вершинах которого помещены ядра частиц и т.д. вплоть до финальной и уже одной-единственной фигуры, в вершины которой помещены все ядра частиц, когда незаполненные вершины отсутствуют.

Назовем схему сведения центров рассеяния ядер частиц и электронов (3) — одночастичной схемой. Схему сведения центров рассеяния электронов между прямыми, соединяющими пару ядер частиц — бинарной или двухчастичной схемой. Аналогично схему, в которой центры рассеяния электронов помещаются в пределах треугольника, в вершинах которого находятся ядра частиц, — трехчастичной схемой. Наконец, финальную схему с максимальным числом охваченных ядер в рамках одной-единственной конфигурации — максимально частичной схемой. Отметим, что в данной классификации используется терминология приближения Борна-Оппенгеймера, в котором определяются многочастичные вклады в потенциал взаимодействия частиц квантовой системы.

3. БИНАРНЫЕ И ПРОЧИЕ СХЕМЫ СВЕДЕНИЯ ЯДЕР ЧАСТИЦ И ЭЛЕКТРОНОВ

Рассмотрим более подробно бинарную схему сведения ядер частиц и электронов квантовой системы. В качестве демонстрационной квантовой системы используем, как и выше, кластер воды.

Рассмотрим пару ядер частиц с радиусами-векторами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ и зарядами q_1, q_2 . Построим случайный вектор \mathbf{r} , конец которого лежит на прямой, соединяющей радиус-векторы $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$. Случайный выбор вектора \mathbf{r} свяжем с процедурой вида:

$$\mathbf{r} = \frac{\eta_1(q_1)}{\eta_1(q_1) + \eta_2(q_2)} \mathbf{r}_1 + \frac{\eta_2(q_2)}{\eta_1(q_1) + \eta_2(q_2)} \mathbf{r}_2, \quad (4)$$

где $\eta_1(q_1), \eta_2(q_2)$ — экспоненциально распределенные случайные числа с показателями q_1, q_2 соответственно.

Отдельно проведенное численное исследование плотности распределения векторов \mathbf{r} на прямой, соединяющей векторы $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ показало, что оно монотонно возрастает в направлении к ядру, у которого заряд больше. Кроме того, полагалось, что вероятность случайного выбора одной из пар $(q_i, q_j), 1 = i < j = 3n$ ядер частиц равна величине $\frac{q_i + q_j}{\sum_{1=i < j=3n} (q_i + q_j)} = \frac{q_i + q_j}{10n(3n-1)}$, т.е. вероятность выбора пары растет с ростом ее суммарного заряда.

На рис. 4, *а* приведено одно из возможных решений уравнения Шредингера, описывающего гексамер воды с бинарным форматом (4) сведения ядер частиц и электронов. Выбирались следующие значения параметров расчета: $L = 5, N = 10^3, M = 250, \sigma = 0.025$. Условие близости расчетного собственного значения энергии диссоциации $\frac{|\Omega_B - E_\Sigma|}{|E_\Sigma|} < 10^{-3}$ было выполнено в $M' = 179$ Монте-Карло экспериментах.

Рассмотрим пример расчетной реализации трехчастичной схемы сведения центров рассеяния ядер частиц и электронов. В этом формате центр рассеяния каждого из электронов случайным образом помещается в пределах одного из треугольников, в вершинах которого находятся ядра частиц. Для данного формата подходит схема (4) с некоторой модификацией. Пусть выбрана тройка ядер частиц с радиусами-векторами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ и зарядами q_1, q_2, q_3 соответственно. Определим вектор \mathbf{r} , конец которого лежит внутри треугольника, вершины которого определяются радиусами-векторами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$, тогда, с учетом (4), запишем

$$\mathbf{r} = \frac{\eta_1(q_1^\kappa)}{\eta_1(q_1^\kappa) + \eta_2(q_2^\kappa) + \eta_3(q_3^\kappa)} \mathbf{r}_1 + \frac{\eta_2(q_2^\kappa)}{\eta_1(q_1^\kappa) + \eta_2(q_2^\kappa) + \eta_3(q_3^\kappa)} \mathbf{r}_2 + \frac{\eta_3(q_3^\kappa)}{\eta_1(q_1^\kappa) + \eta_2(q_2^\kappa) + \eta_3(q_3^\kappa)} \mathbf{r}_3, \quad (5)$$

где κ — некоторый неотрицательный параметр, $\eta_i(q_i^\kappa), i = 1, 2, 3$ — экспоненциально распределенные случайные числа с соответствующими показателями. Кроме того, положим, что вероятность случайного выбора одной из троек $(q_i, q_j, q_l), 1 = i < j < l = 3n$ ядер частиц равна величине $\frac{q_i + q_j + q_l}{\sum_{1=i < j < l=3n} (q_i + q_j + q_l)} = \frac{q_i + q_j + q_l}{5n(3n-1)(3n-2)}$,

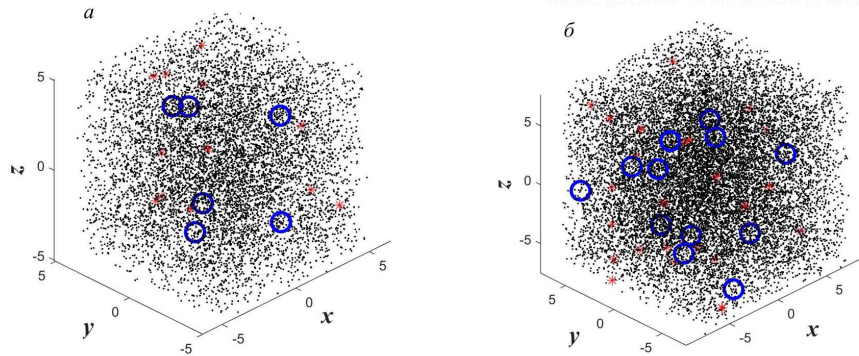


Рис. 5. *а* — Облака рассеяния частиц гексамера воды при сведении ядер частиц и электронов в формате максимальной частичности. *б* — Облака рассеяния частиц додекамера воды при сведении ядер частиц и электронов в формате максимальной частичности

т.е. вероятность выбора тройки растет с ростом ее суммарного заряда, аффилированного с выбранным треугольником.

На рис. 4, *б* приведено одно из возможных решений уравнения Шредингера, описывающего гексамер воды в рамках трехчастичного формата сведения ядер частиц и электронов (5). Выбирались следующие значения параметров расчета: $L = 5$, $N = 10^3$, $M = 250$, $\sigma = 0.075$, $\kappa = 2$. Условие близости расчетного собственного значения энергии диссоциации $\frac{|\Omega_\beta - E_\Sigma|}{|E_\Sigma|} < 10^{-3}$ было выполнено в $M' = 172$ Монте–Карло экспериментах.

Рассмотрим формат сведения ядер частиц и электронов квантовой системы с помощью схемы максимальной частичности. Для этого случая обобщение форматов (4), (5) не подойдет по той причине, что потребуется слишком много экспериментов Монте–Карло для набора заметной статистики. Для преодоления указанной трудности рассмотрим следующий сценарий.

Выберем равномерно случайно в кубе $[-L, L]^3$ радиусы-векторы средних позиций $\mathbf{O}_1, \dots, \mathbf{O}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{2n}$ ядер частиц кластера воды. Пусть при переходе от одного эксперимента Монте–Карло к другому выбранные позиции ядер частиц не меняются, тогда как средние позиции электронов $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_{10n}$ вычисляются путем решения уравнения

$$g = g(\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_{10n}) = \sum_{1=i < j=10n} \frac{1}{|\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{10n} \frac{8}{|\mathbf{O}_i - \mathbf{e}_j|} - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j=1}^{10n} \frac{1}{|\mathbf{p}_i - \mathbf{e}_j|} + g_0 = 0, \quad (6)$$

где константа g_0 находится по формуле:

$$g_0 = \sum_{1=i < j=n} \frac{64}{|\mathbf{O}_i - \mathbf{O}_j|} + \sum_{1=i < j=2n} \frac{1}{|\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{2n} \frac{8}{|\mathbf{O}_i - \mathbf{p}_j|} - 2E_\Sigma.$$

Как и во втором разделе, уравнение (6) будем решать путем минимизации функции $\frac{1}{2}g^2$, т.е. путем решения задачи $\frac{1}{2}g^2 \rightarrow \min$. Для поиска минимума составим уравнения градиентного спуска $\dot{\mathbf{e}}_i = -\alpha g \frac{\partial g}{\partial \mathbf{e}_i}$, $i = 1, \dots, 10n$, где α — некоторый неотрицательный коэффициент, точка над величинами позиций электронов обозначает производную по переменной, которая обеспечивает градиентный спуск. Выбирая начальные позиции электронов равномерно случайными в кубе $[-L, L]^3$ и решая уравнения градиентного спуска на отрезке $[0, T]$, найдем искомые средние позиции электронов в кластере воды. Расчет задачи градиентного спуска проводился многократно, пока для найденных решений не выполнялось условие $|g| < \delta$ на момент завершения расчета T . Данный сценарий предполагалось осуществить в рамках процедуры Монте–Карло M раз и построить искомые облака рассеяния частиц кластера воды.

На рис. 5, *а* приведен пример численной реализации многочастичной схемы расчета для гексамера воды. Считалось, что $L = 5$, $n = 6$, $N = 10^3$, $M = 150$, $\sigma = 3 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 10^2$, $\delta = 10^{-10}$, $T = 3$. Условие близости расчетного собственного значения энергии диссоциации $\frac{|\Omega_\beta - E_\Sigma|}{|E_\Sigma|} < 10^{-3}$ было выполнено в $M' = 145$ Монте–Карло экспериментах.

На рис. 5, *б* приведен иной пример численной реализации схемы расчета для додекамера воды, т.е. в кластере, состоящем из 12 молекул воды, когда считалось, что $L = 7.5$, $n = 12$, $E_\Sigma = -929.142$, $N = 10^3$, $M = 150$, $\sigma = 3 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 10^2$, $\delta = 10^{-10}$, $T = 3$. Условие близости расчетного собственного значения энергии диссоциации $\frac{|\Omega_\beta - E_\Sigma|}{|E_\Sigma|} < 10^{-3}$ было выполнено в $M' = 145$ Монте–Карло экспериментах.

Сравнивая различные схемы сведения ядер частиц с электронами в рамках одно-, двух-, трехчастичной и максимальной частичности, можно сформулировать следующее наблюдение. В первых трех схемах искомое сведение достигается сближением центров рассе-

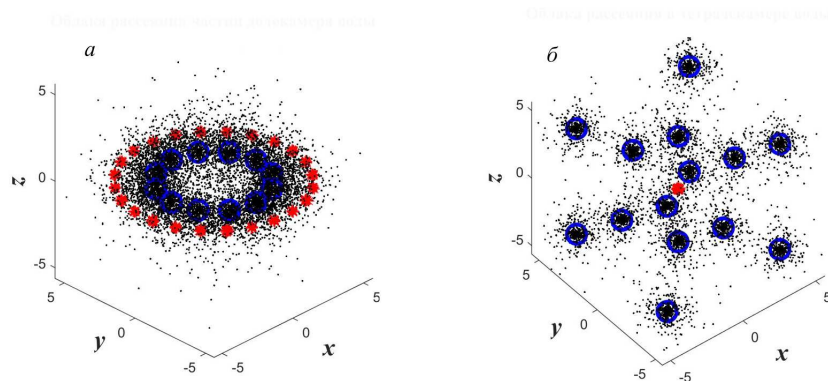


Рис. 6. *а* — Кольцевая конструкция частиц додекамера воды. *б* — Облака рассеяния в тетрадекамере воды в задаче о концентраторе протонов

яния ядер частиц и электронов. В последней схеме центры рассеяния рассредоточены так, чтобы удовлетворить уравнению «потенциальная энергия квантовой системы равна двум энергиям диссоциации», при этом параметр σ , выступающий в качестве коэффициента в размахе варибельности (показателе экспоненциального статистического распределения) позиций частиц относительно центров рассеяния имеет заметно меньшее значение, чем в схемах с малым числом частичности.

Отметим, что перечисленный выше набор форматов сведения ядер частиц и электронов: одночастичный, двух-, трех- и т.д. вплоть до максимальной частичности не единственно возможный. Допустимы не только любые их комбинации, но и форматы, в которых часть электронов сводится с ядрами по одной из схем, например, одночастичной, а другая часть, как правило валентный набор электронов, сводится с ядрами по другому формату. Все эти комбинации проверяются на допустимость с точки зрения указанного выше алгоритма численного решения уравнения Шредингера. Для иллюстрации наличия подобных форматов рассмотрим следующие два примера.

На рис. 6, *а* приведен расчет додекамера воды в форме кольца, когда ядра атомов кислорода располагаются на внутренней окружности, радиуса 3, а ядра протонов на внешней окружности, радиуса 5. При этом центры рассеяния валентных электронов, по два от каждого атома кислорода и по одному от каждого атома водорода, располагаются равномерно случайно в пределах кольца, т.е. согласно формату предельной частичности. Выбирались следующие значения параметров: $L = 7.5$, $n = 12$, $N = 10^3$, $\sigma = 0.2$, $M = 150$. Условие близости расчетного собственного значения энергии диссоциации $\frac{|\Omega_\beta - E_\Sigma|}{|E_\Sigma|} < 10^{-3}$ было выполнено в $M' = 87$ Монте–Карло экспериментах.

На рис. 6, *б* приведен расчет кластера, состоящего из 14-и молекул воды, который, в соответствии с принятой номенклатурой, можно назвать тетрадекамером. Задача состояла в том, чтобы построить «концентратор

протонов». Отметим, что в работе автора [10] на примере гексамера воды была решена аналогичная задача, в которой рассматривалась композиция ядер кислорода в форме октаэдра. Для построения концентратора протонов составлена конструкция в виде куба со стороной 7.8, в вершины которого помещались восемь ядер кислорода. Также в центры каждой из шести граней куба были помещены по одному ядру атома кислорода. В центр гранецентрированного куба помещались центры рассеяния всех 28-и протонов. Все электроны кластера, включая электроны атомов водорода, сводились с ядрами атомов кислорода в рамках одночастичной схемы. Выбирались следующие значения параметров: $L = 7.5$, $n = 14$, $N = 10^4$, $E_\Sigma = -1084$, $\sigma = 0.105$, $M = 250$. Условие близости расчетного собственного значения энергии диссоциации $\frac{|\Omega_\beta - E_\Sigma|}{|E_\Sigma|} < 10^{-2}$ несколько ослабленно по сравнению с другими расчетами, оно было выполнено в $M' = 50$ Монте–Карло экспериментах. С точки зрения вычислительного эксперимента построенные облака рассеяния частиц демонстрируют сосредоточение (концентрацию) центров рассеяния всех ядер водорода, т.е. протонов в начале координат (скопление протонов в виде красных звезд).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена процедура получения множества решений уравнения Шредингера с помощью метода статистических испытаний или метода Монте–Карло. То, что уравнение Шредингера, как уравнение в частных производных имеет бесконечное количество решений вполне естественно. В рамках предложенной статистической процедуры генерации решений центры рассеяния ядер частиц квантовой системы могут быть задана случайно в пределах некоторого ящика, тогда как центры рассеяния электронов необходимо расположить в рамках одной из возможных схем сведения или в рамках их некоторой комбинации.

Рассмотрено множество схем сведения среди них специально выделены: одночастичная, двух-, трех- и т.д. вплоть до схемы с максимальной частичностью. В рамках любой из схем сведения согласуются энергия диссоциации рассматриваемой квантовой системы, с одной стороны, и позиционирование центров рассеяния ядер частиц и электронов — с другой стороны. Предложенный ранее автором метод решения уравнения Шредингера методом Монте–Карло выступает в качестве средства отбора конфигураций, допустимых в качестве решений.

Все положения статистической процедуры генерации решений проиллюстрированы на примере трех кластеров воды: гексамере, $6(\text{H}_2\text{O})$, додекамере, $12(\text{H}_2\text{O})$ и тетрадекамере $14(\text{H}_2\text{O})$.

Отметим, что предложенная процедура генерации решений уравнения Шредингера весьма эффективна с точки зрения вычислений, т.к. допускает параллелизацию и не лимитирована проблемой размерности волновой функции, характерной для традиционной постановки задачи численного решения уравнения Шредингера.

-
- [1] Плехотников К.Э. // Математическое моделирование. **31**(2), 61. (2019).; Plokhotnikov K.E. // Mathematical Models and Computer Simulations. **12**(2). 221. (2022).
 - [2] Plokhotnikov K.E. // Journal of Applied Mathematics and Physics. **9**(2), 328. (2021).
 - [3] Ожигов Ю.И. Конструктивная физика. М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2010.
 - [4] Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001.
 - [5] Jeongnim Kim, Waczevski Andrew T., Beaudet Todd D. et al. // Journal of Physics Condensed Matter. **30**(19), 1. (2018).
 - [6] Хартри Д. Расчеты атомных структур. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
 - [7] Kohn W. // Reviews of Modern Physics. **71**(5), 1253. (1999).
 - [8] Веденяпин В.В., Казакова Т.С., Киселевская-Бабина В.Я., Четверушкин Б.Н. // ДАН. **480**(3), 270. (2018).
 - [9] Плехотников К.Э. // Математическое моделирование. **32**(9). 20 (2020).; Plokhotnikov K.E. // Mathematical Models and Computer Simulations. **13**(3), 372. (2021).
 - [10] Плехотников К.Э. // Математическое моделирование. **34**(4), 43 (2022).; Plokhotnikov K.E. // Mathematical Models and Computer Simulations. **14**(6). 900. (2022).

On the set of solutions to the Schrodinger equation on the example of the description of water clusters

К.Е. Plokhotnikov^{1,2}

¹Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

²Financial University under the Government of the Russian Federation. Moscow, 125993, Russia

E-mail: psygma@yandex.ru

The article discusses a computational procedure for obtaining all possible solutions to the Schrodinger equation by statistical testing or the Monte Carlo method. Clusters of water, namely hexamer, dodecahedra, and tetradecamer, act as a demonstration quantum system illustrating this procedure. Various solutions of the Schrodinger equation are derived from the computational algorithm proposed by the author earlier, based on the intersection of finite-difference, Monte Carlo approaches, the virial theorem, as well as methods tested on water clusters for spatial information of the scattering centers of particle nuclei and electron scattering centers of an arbitrary quantum system. A variety of information schemes are considered, among them are specially highlighted: single-particle, two-, three-, etc. up to the scheme with maximum partiality. Within the framework of any of the information schemes, the dissociation energy of the quantum system under consideration is consistent, on the one hand, and the positioning of the scattering centers of particle nuclei and electrons, on the other hand. The method of solving the Schrodinger equation proposed earlier by the author by the Monte Carlo method acts as a means of selecting configurations acceptable as solutions. As a result, it turned out to be possible to construct an algorithm for generating an unlimited number of different spatial structures of scattering clouds of particle nuclei and electrons at a given dissociation energy of a quantum system. The computational procedure proposed in this paper allows for a natural generalization for the case of describing an arbitrary quantum system whose elemental composition is known. The procedure is computationally efficient, because it allows parallelization of calculations.

PACS: 31.15.-p.

Keywords: a set of solutions to the Schrodinger equation, numerical methods, ordinary differential equations, statistical testing method (Monte Carlo method), average positions of particles of a quantum system, water cluster.

Received 08 August 2023.

Сведения об авторах

Плехотников Константин Эдуардович — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник;
e-mail: konstant_plo@rambler.ru.