

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

На правах рукописи

Даньшин Артем Александрович

**Разработка численных методов решения задач квантовой  
механики на основе синтеза стохастических и  
детерминистских подходов**

Специальность 1.2.2 —

«Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
член-корреспондент РАН, д.ф.-м.н.  
Ковалишин Алексей Анатольевич

Москва — 2023

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Метод Монте-Карло для решения стационарного уравнения Шредингера</b> . . . . .	10
1.1 Некоторые сведения о методе Монте-Карло для нейтральных частиц . . . . .	11
1.2 Численное решение стационарного уравнения Шредингера . . . . .	17
1.2.1 Преобразование стационарного уравнения Шредингера . . . . .	17
1.2.2 Системы со знакопостоянной волновой функцией . . . . .	18
1.2.3 Системы со знакопеременной волновой функцией . . . . .	21
1.3 Определение узловых областей . . . . .	23
1.3.1 Фундаментальная область . . . . .	23
1.3.2 Экстремальное свойство фундаментальной области . . . . .	25
1.3.3 Гипотезы о построении фундаментальной области . . . . .	27
1.4 Программная реализация . . . . .	33
1.4.1 Нормализация . . . . .	35
1.4.2 Верификация . . . . .	39
1.5 Расчет систем, содержащих электроны с ненулевым орбитальным моментом . . . . .	45
1.5.1 Разделение переменных . . . . .	45
<b>Глава 2. Детерминистские методы решения стационарного уравнения Шредингера</b> . . . . .	50
2.1 Проблема собственных значений . . . . .	51
2.2 Алгоритм . . . . .	54
2.2.1 Реализация в случае центрально-симметричных систем . . . . .	55
2.2.2 Реализация в трехмерном пространстве . . . . .	67
2.3 Программная реализация . . . . .	69
2.3.1 Верификация . . . . .	69
<b>Глава 3. Модель учета кулоновских корреляций в методе Хартри-Фока</b> . . . . .	74
3.1 Анализ волновой функции . . . . .	75

	Стр.
3.2 Анализ плотности . . . . .	79
3.3 Применение корреляционных функций . . . . .	84
3.4 Программный комплекс . . . . .	88
<b>Глава 4. О правилах заполнения атомных оболочек и свойствах атомного гамильтониана . . . . .</b>	<b>89</b>
4.1 Предварительные замечания . . . . .	90
4.2 p-оболочки . . . . .	91
4.3 d-оболочки . . . . .	93
4.4 f-оболочки, d-f-оболочки . . . . .	96
4.5 Результаты расчетов . . . . .	97
4.6 Анализ результатов . . . . .	101
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>103</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>105</b>

## Введение

Квантово-химические расчеты играют ключевую роль в огромном количестве фундаментальных и прикладных исследований. Так, например, квантовая химия позволяет установить распределение электронной плотности для атомных и молекулярных систем, потенциалы ионизации, геометрию молекул и другие параметры. Благодаря квантовой химии совместно с аппаратом статистической физики становится возможным расчет термодинамических свойств веществ, констант скоростей химических реакций и, как следствие, решение задач химической кинетики. Квантовая химия играет определяющую роль при теоретическом изучении взаимодействия молекул со средой, при анализе влияния дефектов структуры на свойства веществ, при изучении магнитных свойств молекулярных соединений, при анализе отклика нежестких молекул на внешние взаимодействия и во многих других случаях.

Основная проблема существующих методов квантово-механических расчетов свойств атомов и молекул заключается в том, что эти методы не всегда позволяют правильно учитывать межэлектронные корреляции; попытки учесть электронные корреляции более полно приводят к большим вычислительным затратам, что ограничивает возможный круг вычисляемых свойств. Поэтому **актуальной** является разработка принципиально новых методов расчета электронной структуры.

Все методы, применяемые для решения стационарного уравнения Шредингера, можно разделить на две группы: детерминистские и стохастические. К основным детерминистским методам относятся метод Хартри-Фока [1; 2], теория функционала плотности [3–5], метод конфигурационного взаимодействия [6–8], методы теории возмущений и связанных кластеров [9], теория возмущений Меллера-Плессе [10] и другие. Под стохастическими методами понимаются различные вариации квантового Монте-Карло, основными из которых в мировой практике считаются вариационное и диффузионное Монте-Карло [11].

В методе Хартри-Фока волновая функция системы представляется в виде произведения определителей, построенных на одноэлектронных орбитальных функциях с одинаковой проекцией спина. Проблема метода заключается в следующем: таким образом выбранное подпространство решений в первом порядке позволяет учесть корреляции электронов с сонаправленными спинами за счет

обменного члена, однако не дает возможности учесть корреляцию в движении электронов с противоположно направленными спинами. Поэтому, чтобы каким-то образом учесть эту корреляцию, на практике обычно представляют волновую функцию в виде линейной комбинации произведений детерминантов (методы конфигурационного взаимодействия и связанных кластеров), либо используют методы теории возмущений. Однако, вычислительная сложность растет с использованием все большего числа определителей или большего порядка теории возмущений, что ограничивает область применения этих методов.

Похожая ситуация сложилась и в теории функционала плотности. Хотя формально уравнения Кона-Шэма являются точными, вид обменно-корреляционного функционала в этих уравнениях неизвестен. Поэтому **актуальной** является задача разработки принципиально новых моделей учета электронных корреляций.

Дополнительной проблемой является тот факт, что для решения уравнений существующих детерминистских подходов на практике используется метод явных базисных наборов. Недостатки использования базисных наборов понятны: такие подходы приводят к возникновению дополнительных ошибок, связанных с центрированием базисных наборов; концептуально сложны для реализации в высокопараллельных средах и не позволяют избежать глобальных взаимодействий; навязывают искусственную периодичность и другие. Гамильтоновы матрицы, полученные в результате дискретизации уравнений, есть матрицы гораздо большей размерности, чем матрицы, полученные в результате разложения по базисным наборам. При этом те методы диагонализации, которые применяются для решения задачи на собственные значения, требуют значительных вычислительных ресурсов для систем с большим числом электронов. Использование различных приемов для ускорения, как введение в рассмотрение только валентных электронов [12; 13], или применение чебышевских методов для ускорения поиска собственных значений [14; 15] не привело к тому, что сеточные методы могли бы конкурировать с базисными методами в плане вычислительных затрат. Поэтому также **актуальной** является и разработка новых подходов к решению уже существующих уравнений с вычислительной точки зрения.

Общей проблемой методов Монте-Карло, применяемых для решения стационарного уравнения Шредингера, является тот факт, что они не могут работать со знакопеременными функциями (проблема знака [11]). В вариаци-

онном методе Монте-Карло производится оценка функционала энергии путем взятия многомерного интеграла методом Монте-Карло, однако точность метода определяется пробной волновой функцией в подынтегральном выражении, что зачастую приводит к неудовлетворительным результатам. В диффузионном Монте-Карло решается нестационарное уравнение Шредингера во мнимом времени, причем итерационный процесс строится таким образом, что решение сходится к основному стационарному состоянию системы. Однако и здесь в качестве узловых поверхностей берутся узлы пробной волновой функции, в роли которой выступает произведение или линейная комбинация произведений определителей Слэтера. Дополнительное приближение, связанное с использованием детерминантов Слэтера, вносит неконтролируемую погрешность, а также является неудобным для реализации методов Монте-Карло. Поэтому и здесь **актуальной** является разработка принципиально новых методов и подходов, применяемых для решения стационарного уравнения Шредингера в интегральной форме.

**Степень разработанности темы.** Почти в каждом крупном университете или научном центре мира есть научные группы, которые занимаются разработкой программ квантово-механических расчетов или расчетами по ним. Существует несколько десятков пакетов программ, в которых реализованы различные методы, начиная от метода Хартри-Фока и теории функционала плотности, и заканчивая методами конфигурационного взаимодействия, теории возмущений высоких порядков и их различными гибридами. Объединяет эти программы то, что точность расчета, которую обеспечивают реализованные в них методы, составляет несколько эВ, хотя для отдельных классов задач может быть достигнута химическая точность, которая составляет менее 0.1 эВ, что позволяет получать не только качественные, но и количественные результаты. Отдельный вопрос: степень разработанности этой темы в России. На взгляд автора диссертации, разработана она слабо: в основном работы по данной тематике в России связаны с прикладными расчетами по программам иностранной разработки.

**Целью** данной работы является разработка и реализация программного комплекса параллельных квантово-механических расчетов свойств атомов и молекул, который включает в себя оригинальные детерминистские (сеточные) и стохастические методы, применяемые для решения стационарного уравнения

Шредингера так, чтобы они взаимно дополняли друг друга, давая инструменту новое качество.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработать, программно реализовать и верифицировать стохастический метод решения стационарного уравнения Шредингера методом Монте-Карло.

2. Разработать, программно реализовать и верифицировать детерминистский метод решения уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма на сетке без использования метода базисных наборов.

3. Разработать, программно реализовать и верифицировать математическую модель учета межэлектронных корреляций в методе Хартри-Фока, где корреляции получены из стохастического расчета.

#### **Научная новизна:**

1. Разработан и реализован в форме программного модуля метод и параллельный алгоритм решения стационарного уравнения Шредингера методом Монте-Карло для  $s$ -электронных систем. Пользуясь свойством непрерывности волновой функции, доказана теорема об экстремальном свойстве фундаментальной области, обобщающая известные доказательства для основных состояний в том числе на случай возбужденных состояний. На основе данной теоремы и вычислений по созданной программе численно получены неявные уравнения узловых поверхностей для  $s$ -электронных систем.

2. Разработан способ предварительного преобразования спектра оператора уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма, позволяющий перейти от решения полной проблемы собственных значений к частичной, причем собственные функции оказываются упорядоченными удобным для расчета образом. На основе данного способа разработан и реализован в форме программного модуля алгоритм решения уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма методом конечных разностей, вычислительная сложность которого сопоставима со сложностью алгоритмов, реализующих метод базисных наборов.

3. Разработана математическая модель учета межэлектронных корреляций в методе Хартри-Фока, на основе которой вычислены корреляционные поправки к энергиям ионизации для элементов таблицы Менделеева.

**Теоретическая и практическая значимость** работы состоит в создании новых математических моделей, методов и алгоритмов моделирования многоэлектронных систем, в том числе с использованием суперкомпьютерных

вычислений, а затем и их реализация в виде комплекса программ. При этом достоинством по сравнению с существующими аналогами является оптимальное сочетание быстродействия и точности новых подходов. Так, созданный и реализованный детерминистский метод решения уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма на сетке по быстродействию соответствует существующим аналогам за счет предварительного преобразования спектра конечно-разностного оператора, но при этом не использует базисных наборов. Данное преобразование позволило сразу находить решение для основного состояния системы, что привело к значительному ускорению за счет отказа от методов диагонализации. На основе математического аппарата, ранее разработанного и верифицированного для решения задач нейтронной физики, разработан и реализован стохастический метод решения стационарного уравнения Шредингера, с помощью которого численно получены неявные уравнения узловых поверхностей  $s$ -электронных систем. Далее из стохастического решения получены корреляционные поправки для уточнения детерминистских методов, что позволило повысить точность расчета по сравнению с существующими аналогами, при этом не теряя в быстродействии.

**Методология и методы исследования**, использованные в данной работе, включают в себя методы функционального анализа, численные методы решения уравнения переноса методом Монте-Карло, методы теории возмущений, численные методы решения дифференциальных уравнений в частных производных и другие.

**Достоверность представленных результатов** подтверждается строгостью математического аппарата, использованного при разработке вычислительных методов и алгоритмов, тщательной верификацией на основе экспериментальных данных и результатов других исследователей, наличием публикаций, обсуждением полученных результатов на различных конференциях и семинарах.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Разработан вариант метода Монте-Карло численного решения интегрального стационарного уравнения Шредингера, и соответствующий этому методу параллельный алгоритм. Выполнена реализация алгоритма в форме программного модуля, верифицированного для  $s$ -электронных систем.

2. Разработан асимптотически точный в смысле шага расчетной сетки метод и соответствующий алгоритм решения уравнений Хартри-Фока и Кона-

Шэма без использования базисных наборов. Выполнена реализация алгоритма в форме программного модуля.

3. Разработана математическая модель учета межэлектронных кулоновских корреляций в методе Хартри-Фока, полученных из расчета методом Монте-Карло.

4. Программные модули объединены в программный комплекс, предназначенный для решения многоэлектронных задач с учетом межэлектронных кулоновских корреляций. Выполнена верификация программного комплекса применительно к полному набору элементов таблицы Менделеева.

**Аппробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на международных и российских конференциях и семинарах:

1. Юбилейная XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, 2017).

2. Международная конференция «7th International Young Scientists Conference in Computational Science» (Ираклион, 2018).

3. XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», секция «Вычислительная математика и кибернетика» (Москва, 2022).

4. Научная конференция «Ломоносовские чтения», секция «Физика» (Москва, 2022).

5. Международная конференция «Суперкомпьютерные дни в России» (Москва, 2022).

6. Научно-исследовательский семинар ИПМех РАН «Асимптотические методы в математической физике» (Москва, 2022).

7. Семинар ИПМ РАН «Математическое моделирование» (Москва, 2022).

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 5 статьях, которые изданы в ведущих журналах, рекомендованных ВАК.

**Личный вклад автора.** Изложенные в диссертации результаты получены лично автором. Автор принимал участие как в постановке задач, так и в создании моделей, методов, проведении численных экспериментов и интерпретации результатов. Программная реализация выполнена автором полностью.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 111 страниц, включая 32 рисунка и 9 таблиц. Список литературы содержит 80 наименований.

## Глава 1. Метод Монте-Карло для решения стационарного уравнения Шредингера

Основной посыл использования метода Монте-Карло для решения задач квантовой механики заключается в том, что волновая функция системы из  $N$  частиц определена в  $3N$ -мерном пространстве. Соответственно, интересные функционалы, прежде всего функционал плотности, есть интегралы в пространстве большой размерности, а, как известно, метод Монте-Карло среди всех методов взятия многомерных интегралов наиболее эффективен, причем его эффективность растет с увеличением размерности пространства [16]. Вторая положительная особенность — это практически идеальная возможность распараллеливания этого метода на машинах с любой архитектурой, связанная с независимостью розыгрыша историй отдельных частиц.

В настоящее время широко известны два основных метода Монте-Карло исследования квантовой задачи многих тел. Наиболее простой из них — вариационное Монте-Карло [11; 17] — состоит во взятии многомерных интегралов алгоритмами Монте-Карло при вычислении различных функционалов (в том числе функционала энергии), используя квадрат пробной волновой функции в качестве плотности распределения. Для успешного применения вариационного Монте-Карло исследователю необходимо располагать достаточно точной структурой пробной волновой функции. Метод диффузионного Монте-Карло [11; 18] подразумевает решение нестационарного уравнения Шредингера во мнимом времени, при этом итерационная процедура строится таким образом, чтобы получить основное состояние системы. Так как метод не позволяет интегрировать всю область определения знакопеременных волновых функций (проблема знака [11]), то для учета антисимметрии в приложениях используются узлы пробной волновой функции в виде произведения или линейной комбинации произведений детерминантов Слэтера [11], что вносит неконтролируемую погрешность, а также является очень неудобным для реализации методов Монте-Карло.

Интегральная форма стационарного уравнения Шредингера совпадает с кинетическим уравнением Больцмана в диффузионном приближении, что позволяет применять численные методы решения задач на собственные значения с помощью метода Монте-Карло, которые используются при расчете задач переноса нейтронов в физике ядерных реакторов. Опираясь на этот факт,

в работе [19] автором на основе оригинальной математической модели был предложен новый специализированный метод решения многочастичного стационарного уравнения Шредингера, названный Курчатовский метод квантового Монте-Карло (КQMC), который получил дальнейшее развитие в [20].

### 1.1 Некоторые сведения о методе Монте-Карло для нейтральных частиц

Направления развития метода Монте-Карло для задач переноса нейтронов значительно отличаются от других областей, например, физики твердого тела. Главная особенность нейтронного Монте-Карло состоит в том, что он используется для нахождения максимального собственного значения и соответствующей ему собственной функции, что роднит его с задачами квантовой механики. Становление нейтронного Монте-Карло шло под сильным влиянием практических задач, и многие особенности метода вытекают из физических соображений. Достаточно полное математическое обоснование было дано позже [21; 22].

В разделе приводится краткое изложение основных положений и алгоритмических особенностей метода Монте-Карло решения задачи переноса нейтронов. При этом для цели настоящей работы достаточно описать применение данного метода к так называемому одnogрупповому диффузионному приближению [23; 24], когда предполагается, что пространственное распределение плотности нейтронного потока описывается диффузионным приближением уравнения переноса, и все нейтроны имеют одинаковую скорость.

Рассмотрим некоторую среду, каждая точка которого с координатой  $\mathbf{r}$  характеризуется сечением поглощения нейтронов  $\Sigma_a(\mathbf{r})$  [см<sup>-1</sup>] и произведением сечения деления  $\Sigma_f(\mathbf{r})$  [см<sup>-1</sup>] на число вторичных нейтронов  $\nu$ , возникающих при делении:  $\nu\Sigma_f(\mathbf{r})$  [см<sup>-1</sup>]. Зависимость сечений от координат может быть произвольной.

Пусть:

$n(\mathbf{r})$  — концентрация нейтронов в единице объема [ $\frac{1}{\text{см}^3}$ ];

$v$  — скорость нейтронов [ $\frac{\text{см}}{\text{с}}$ ], в данном приближении константа;

$\Phi(\mathbf{r}) = \nu n(\mathbf{r})$  — поток нейтронов [ $\frac{1}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$ ];

$\mathbf{J}(\mathbf{r})$  — ток нейтронов  $[\frac{1}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}]$ .

Составим для элемента объема такой среды  $V$  с замкнутой границей  $S$  и внешней нормалью к границе  $\mathbf{n}$  условно-критическое стационарное уравнение баланса нейтронов:

$$-\oint_S (\mathbf{nJ}) dS - \iiint_V \Sigma_a \Phi dV + \frac{1}{k} \iiint_V \nu \Sigma_f \Phi dV = 0. \quad (1.1)$$

Здесь:

$k$  — искомый эффективный коэффициент размножения, на который нужно поделить число родившихся нейтронов, чтобы уравнение (1.1) имело нетривиальное решение;

$\oint_S (\mathbf{nJ}) dS$  — утечка нейтронов в единицу времени из объема  $V$  через замкнутую поверхность  $S$ ;

$\iiint_V \Sigma_a \Phi dV$  — число нейтронов, поглощаемых в единицу времени ядрами среды внутри объема  $V$ ;

$\iiint_V \nu \Sigma_f \Phi dV$  — число нейтронов, производимых в единицу времени в результате деления ядер среды внутри объема  $V$ .

Применяя теорему Остроградского-Гаусса

$$\oint_S (\mathbf{nJ}) dS = \iiint_V \text{div } \mathbf{J} dV \quad (1.2)$$

и закон Фика

$$\mathbf{J} = -D \nabla \Phi, \quad (1.3)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии нейтронов в среде [см], из уравнения (1.1) получим дифференциальное уравнение диффузии нейтронов в размножающей среде:

$$D \Delta \Phi - \Sigma_a \Phi + \frac{1}{k} \nu \Sigma_f \Phi = 0. \quad (1.4)$$

Результат решения уравнения есть собственная функция  $\Phi$  и соответствующее собственное значение  $k$ . Если записать уравнение (1.4) в операторном виде

$$\hat{L} \Phi = \frac{1}{k} \hat{K} \Phi, \quad (1.5)$$

где  $\widehat{L}\Phi = -D\Delta\Phi + \Sigma_a\Phi$ ;  $\widehat{K}\Phi = \nu\Sigma_f\Phi$ , то задача на собственные значения приобретает более привычный вид:

$$k\Phi = \widehat{A}\Phi, \quad (1.6)$$

где  $\widehat{A} = \widehat{L}^{-1}\widehat{K}$ .

Из свойств оператора  $\widehat{A}$  следует, что искомая функция  $\Phi$  соответствует максимальному по модулю собственному значению этого оператора.

Для нахождения максимального по модулю собственного значения и соответствующей ему собственной функции рассмотрим следующий итерационный процесс [25]:

$$\Phi^{(i+1)} = \widehat{A}\Phi^{(i)}, \quad (1.7)$$

где  $i$  — номер итерации. Возьмем произвольное значение функции  $\Phi^{(0)}$  в качестве начального приближения и представим в виде суперпозиции собственных функций оператора  $\widehat{A}$ :

$$\Phi^{(0)} = \sum_j C_j \xi_j. \quad (1.8)$$

Здесь  $\xi_j$  — собственные функции оператора  $\widehat{A}$ , соответствующие собственным значениям  $\lambda_j$ ,  $j = 0, 1, \dots$ . Пусть  $|\lambda_0| > |\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots$ . Тогда после  $n$  итераций процесса (1.7) получим:

$$\Phi^{(n)} = \sum_j (\lambda_j)^n C_j \xi_j = (\lambda_0)^n \left[ C_0 \xi_0 + \sum_{j \neq 0} \left( \frac{\lambda_j}{\lambda_0} \right)^n C_j \xi_j \right] \xrightarrow{n \rightarrow \infty} (\lambda_0)^n C_0 \xi_0. \quad (1.9)$$

Искомое собственное значение определяется как:

$$|\lambda_0^{(n+1)}| = \frac{\|\Phi^{(n+1)}\|}{\|\Phi^{(n)}\|} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} |\lambda_0|, \quad (1.10)$$

где  $\|\Phi\|$  — некоторая норма функции  $\Phi$ . Для предотвращения неограниченного роста нормы собственной функции вводится нормировка.

Итерационный процесс включает две операции:

1) Действие оператора и оценка собственного значения:

$$X^{(n)} = \widehat{A}\Phi^{(n)}, \quad (1.11)$$

$$|\lambda^{(n)}| = \frac{\|X^{(n)}\|}{\|\Phi^{(n)}\|}. \quad (1.12)$$

2) Нормировка:

$$\Phi^{(n+1)} = \frac{X^{(n)}}{\|X^{(n)}\|}. \quad (1.13)$$

Последовательность функций  $\Phi^{(n)}$  сходится к собственной функции, соответствующей максимальному собственному значению оператора  $\hat{A}$ .

В формулах (1.12) и (1.13) можно применить разные нормы. Кроме того, если оператор  $\hat{A}$  сохраняет положительность функции, то вместо нормы можно взять любой линейный функционал с положительным ядром.

В рассматриваемом случае обычно используется норма:

$$\|\hat{K}\Phi\| = \text{const}. \quad (1.14)$$

Операторы, введенные выше, имеют следующий физический смысл:

$\hat{K}$  — это локальный оператор рождения нейтронов в процессе взаимодействия с ядрами среды в том смысле, что результатом его действия на функцию, определенную в точке  $\mathbf{r}$ , является функция в той же точке пространства; нейтрон, поглощенный в точке  $\mathbf{r}$ , с вероятностью  $\Sigma_f(\mathbf{r})$  вызовет деление в этой точке, в результате чего в  $\mathbf{r}$  появятся  $\nu\Sigma_f(\mathbf{r})$  нейтронов вместо одного;

$\hat{L}^{-1}$  — нелокальный оператор переноса, который может быть определен как

$$\hat{L}^{-1}\hat{K}\Phi = \int_V G(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r})\hat{K}\Phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (1.15)$$

где  $G(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r})$  — функция Грина, определяемая из решения уравнения

$$-D\Delta G(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}) + \Sigma_a G(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.16)$$

Физически функция Грина в данном случае представляет собой распределение частиц, которые создает точечный источник в среде с поглощением. Далее будем рассматривать частный случай, когда сечение поглощения и коэффициент диффузии одинаковы во всем пространстве и равны 1, а область определения есть все трехмерное пространство. Тогда функция Грина является

сферически симметричной и зависит только от скаляра  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . В этом случае известно аналитическое выражение для функции Грина [26]:

$$G(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}) = \frac{e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.17)$$

Вероятность частице, рожденной в окрестности точки  $\mathbf{r}'$ , поглотиться в точке  $\mathbf{r}$  будет:

$$dp(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}) \sim \frac{e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr. \quad (1.18)$$

Таким образом, оператор  $\widehat{L}^{-1}$  определяет вероятность поглощения в точке  $\mathbf{r}$  для частиц, рожденных по известному закону во всем пространстве.

В методе Монте-Карло функции представляются наборами точек области определения с весами:

$$\Phi(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{discrete}} \sum_k \omega_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k). \quad (1.19)$$

На каждой итерации (1.7) оператор  $\widehat{A}$  действует на каждую такую точку. Так как сам оператор  $\widehat{A}$  имеет стохастическую природу, то его действие на  $\sum_k \omega_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$  понимается как генерация нового набора точек  $\sum_k \tilde{\omega}_k \delta(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}_k)$ .

Для наборов из дельта-функций удобным с практической точки зрения классом норм является  $L_1$  с весом, то есть

$$\|(w_1 \delta(x - x_1) + w_2 \delta(x - x_2) + \dots)\| = |w_1| h(x_1) + |w_2| h(x_2) + \dots, \quad (1.20)$$

где  $h(x)$  — некоторая положительная функция.

При моделировании переноса частиц все веса положительны, и в сумме  $|w_j|$  можно заменить на  $w_j$ , то есть для нормировки используется линейный функционал.

Набор частиц с весами (дельта-функций с весами), соответствующий одной итерации (1.7), называется поколением.

Для оценки собственного значения применяется не число  $\lambda^{(n)}$  для конкретного  $n$ , а усреднение

$$\Lambda_{M,N} = \frac{\lambda^{(M+1)} + \lambda^{(M+2)} + \dots + \lambda^{(N)}}{N - M}. \quad (1.21)$$

Аналогично, усреднением оцениваются функционалы от собственной функции.

В реальном реакторе процессы рождения и поглощения частиц никак не синхронизированы во времени. При этом уравнение (1.4) является стационарным. По этой причине для удобства дальнейших вычислений можно предположить, что нейтроны в поколении рождаются одновременно и одновременно поглощаются. Согласно (1.7), нейтроны поколения ( $i$ ) рожают новые нейтроны следующего поколения ( $i + 1$ ) в точках поглощения (действие оператора  $\hat{K}$ ) и перемещаются в новые точки, где поглощаются (действие оператора  $\hat{L}^{-1}$ ) уже как ( $i + 1$ )-ое поколение.

Алгоритм метода Монте-Карло для задач переноса нейтронов построен на детальном моделировании физических процессов в размножающей среде. Стандартный алгоритм нейтронного Монте-Карло выглядит следующим образом, причем поколением считается набор рожденных частиц, то есть  $\hat{K}\Phi$ :

1. Выбираем число частиц в поколении  $M$ , которое можно интерпретировать как число точек для взятия интеграла в методе Монте-Карло.
2. Случайным образом, независимо разыгрываем координаты точек рождения частиц. Данный пункт соответствует заданию начального приближения.
3. Случайным образом разыгрываем направления движения частиц из мест рождения. Розыгрыш производится независимо друг от друга с вероятностью равномерного распределения по трехмерной сфере (используется условие сферической симметрии для функции Грина). Данный пункт соответствует вычислению угловой части интеграла (1.15).
4. Случайным образом разыгрываем координаты точки поглощения каждой частицы. Розыгрыш производится независимо друг от друга с вероятностью, задаваемой функцией Грина вдоль выбранного направления (пункт 3). Данный пункт соответствует вычислению радиальной части интеграла (1.15).
5. В каждой точке  $\mathbf{r}$  получаем число родившихся частиц следующего поколения  $\nu\Sigma_f(\mathbf{r})$ . В данном пункте заканчивается одна итерация (1.7).
6. Определяем оценку собственного значения для поколения как отношение суммы родившихся частиц к числу частиц в поколении. Данный пункт соответствует формуле (1.12).
7. Проводим нормировку частиц в текущем поколении, чтобы получить  $M$  частиц. Данный пункт соответствует формуле (1.13). Алгоритмов нормализации, не смещающих оценку, существует несколько, можно использовать любой.

8. Переходим в пункт 3 для расчета следующего поколения.

Далее процесс повторяется до достижения нужной точности. Собственное значение и необходимые функционалы от собственной функции усредняются по поколениям. Точность решения математической задачи (1.4) определяется только статистикой, то есть произведением числа частиц в поколении на число поколений и почти не содержит систематической составляющей ошибки. Некоторую систематическую ошибку вносит алгоритм нормализации, но она также имеет статистическую природу и может быть уменьшена увеличением числа частиц в пакете. Нетривиальным местом в данном алгоритме является тот факт, что в процессе итераций по поколениям оператор  $\widehat{L}^{-1}$  может вычисляться приближенно с использованием конечного числа точек при вычислении интеграла методом Монте-Карло, тем не менее, конечный результат будет точным. Строгое математическое обоснование этого факта представлено в [27].

## 1.2 Численное решение стационарного уравнения Шредингера

### 1.2.1 Преобразование стационарного уравнения Шредингера

Рассмотрим трехмерную стационарную задачу о состояниях системы из  $N$  электронов в поле атомного ядра заряда  $Ze$ . Поскольку каждый электрон такой системы имеет три координаты, то решение этой задачи сводится к решению  $3N$ -мерного стационарного уравнения Шредингера следующего вида [28]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{i=1}^N \frac{Z}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi = E\Psi. \quad (1.22)$$

Здесь  $\mathbf{r}_0 \in \mathbb{R}^3$  — радиус-вектор ядра,  $\mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3$  — радиус-вектор  $i$ -ого электрона,  $\Psi \in \mathbb{R}^{3N}$  — волновая функция системы;

$$\Delta = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

— оператор Лапласа в  $3N$ -мерном пространстве координат всех электронов.

Преобразуем уравнение (1.22). Поделим обе его части на энергию основного состояния атома водорода  $E_0 = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$ :

$$a_0^2 \Delta \Psi + 2a_0 \left( \sum_{i=1}^N \frac{Z}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi = \frac{E}{E_0} \Psi, \quad (1.23)$$

где  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$  — радиус Бора.

С помощью замены переменных  $\tilde{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{a_0} \sqrt{\frac{E}{E_0}}$ , где  $i = \overline{0, N}$ , уравнение (1.23) приводится к виду:

$$-\Delta_{\tilde{\mathbf{r}}} \Psi + \Psi = \frac{1}{k} k_0 \Psi, \quad (1.24)$$

где

$$k_0 = \left( \sum_{i=1}^N \frac{2Z}{|\tilde{\mathbf{r}}_0 - \tilde{\mathbf{r}}_i|} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{2}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j|} \right);$$

$k = \sqrt{\frac{E_0}{E}}$  — собственное значение, подлежащее определению, а  $3N$ -мерный лапласиан  $\Delta_{\tilde{\mathbf{r}}}$  записан в координатах  $\tilde{\mathbf{r}}_i$  (далее, тильда « $\sim$ » в  $\tilde{\mathbf{r}}_i$  опускается).

Уравнение (1.24) по виду совпадает с уравнением (1.4), где коэффициент диффузии и сечение поглощения везде одинаковы и равны 1. Отличие заключается в том, что уравнение (1.24) определено в трехмерном пространстве только для одноэлектронных систем. Для  $N$ -электронных систем область определения есть  $3N$ -мерное пространство, но по форме уравнение (1.24) остается уравнением диффузии нейтральных частиц в поглощающей среде с размножением.

### 1.2.2 Системы со знакопостоянной волновой функцией

Будем искать уровень энергии, соответствующий основному состоянию системы, состоящей из  $N$  электронов в поле атомного ядра заряда  $Ze$  и описываемой уравнением (1.24). Искомое значение, по сути, является полной энергией ионизации атома. Уравнение (1.24) можно переписать в операторном виде:

$$k\Psi = \hat{L}^{-1} \hat{K} \Psi. \quad (1.25)$$

В основном состоянии энергия всей системы принимает минимальное значение, что соответствует максимальному по модулю собственному значению  $k$  оператора  $\widehat{L}^{-1}\widehat{K}$ . Таким образом, к решению задачи можно применить метод, аналогичный изложенному в предыдущем разделе. Для этого необходимо использовать функцию Грина, соответствующую оператору  $\widehat{L}^{-1}$  в  $3N$ -мерном пространстве. Она является сферически симметричной и зависит только от скаляра — расстояния от источника. По определению, выделив радиальную часть  $3N$ -мерного оператора Лапласа, получим следующее уравнение для сферически симметричной функции Грина:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{3N-1}{r} \frac{\partial}{\partial r}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.26)$$

Общий вид решения (1.26) выглядит следующим образом [29]:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|^{1-\frac{3N}{2}} \left( aH_{1-\frac{3N}{2}}^{(1)}(i \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|) + bH_{1-\frac{3N}{2}}^{(2)}(i \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|) \right), \quad (1.27)$$

где второе слагаемое, содержащее функцию Ханкеля второго рода от мнимого аргумента, вносит сингулярность на бесконечности. Таким образом, физически допустимая часть решения с точностью до нормировочного множителя есть:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|^{1-\frac{3N}{2}} H_{1-\frac{3N}{2}}^{(1)}(i \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|) = \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|^{1-\frac{3N}{2}} K_{\frac{3N}{2}-1}(\left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|), \quad (1.28)$$

где  $K_{\frac{3N}{2}-1}(\left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|)$  — функция Макдональда порядка  $\frac{3N}{2} - 1$ .

Тогда интегральная форма (1.25) уравнения (1.24) с функцией Грина (1.28) есть:

$$k\Psi(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^{3N}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')k_0(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \quad (1.29)$$

При переходе от декартовых координат  $3N$ -мерного евклидова пространства к гиперсферическим элемент объема в (1.29) есть  $d\mathbf{r} = r^{3N-1}drd\Omega$ , где  $r$  — модуль радиус-вектора в полярной системе координат,  $\Omega$  — телесный угол. Тот факт, что функция Грина с учетом радиальной составляющей якобиана  $r^{3N-1}$  представляет собой функцию, стремящуюся к нулю на бесконечности (Рисунок 1.1), позволяет осуществить переход к интегральному уравнению (1.29) во всем пространстве  $\mathbb{R}^{3N}$ .

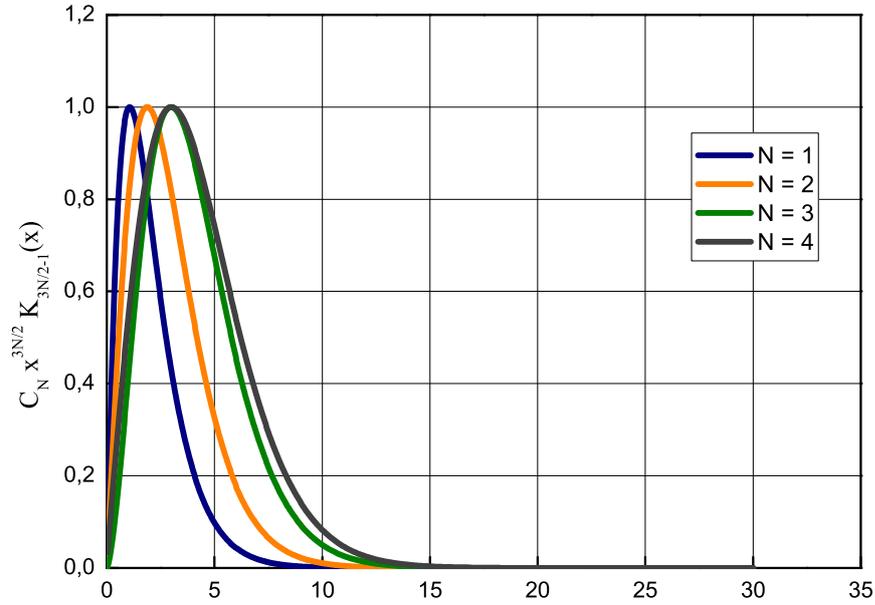


Рисунок 1.1 — График функции  $C_N x^{\frac{3N}{2}} K_{\frac{3N}{2}-1}(x)$ , где  $C_N$  — константа, подобранная таким образом, чтобы максимум функции был равен 1 для данного значения  $N$ .

Для взятия интеграла в (1.29) методом Монте-Карло в сферических координатах потребуется случайным образом разыгрывать значение дифференциала телесного угла  $d\Omega$  в соответствии с равномерным распределением. Как известно [30],  $3N$ -мерный шар  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{3N}$  можно параметризовать следующим набором гиперсферических координат:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= r \cos \varphi \cdot \sin \theta_1 \cdot \sin \theta_2 \cdot \dots \cdot \sin \theta_{3N-3} \cdot \sin \theta_{3N-2}, \\
 x_2 &= r \sin \varphi \cdot \sin \theta_1 \cdot \sin \theta_2 \cdot \dots \cdot \sin \theta_{3N-3} \cdot \sin \theta_{3N-2}, \\
 &\dots, \\
 x_{3N-1} &= r \cos \theta_{3N-3} \cdot \sin \theta_{3N-2}, \\
 x_{3N} &= r \cos \theta_{3N-2},
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

и  $d\Omega = \sin \theta_1 \cdot \sin^2 \theta_2 \cdot \dots \cdot \sin^{3N-2} \theta_{3N-2} d\varphi d\theta_1 \dots d\theta_{3N-2}$ , откуда следует, что равномерное распределение дифференциала телесного угла  $d\Omega$  достигается равномерной выборкой величин  $\varphi, \sin \theta_1, \sin^2 \theta_2, \dots, \sin^{3N-2} \theta_{3N-2}$  вследствие их независимости.

Метод решения уравнения (1.24) полностью повторяет метод решения уравнения (1.4) за исключением функции Грина, вид которой зависит теперь от числа электронов в системе, и орта направлений, который теперь определяется как равномерно распределенный по  $(3N - 1)$ -мерной сфере. При этом

оператор  $\widehat{L}^{-1}$  играет роль оператора переноса: движение  $3N$ -мерной частицы от точки рождения до точки поглощения, а  $\widehat{K}$  есть оператор рождения вторичных частиц.

### 1.2.3 Системы со знакопеременной волновой функцией

Рассмотренная в предыдущем разделе задача о нахождении основного состояния системы из  $N$  электронов в поле атомного ядра заряда  $Ze$  имеет важную особенность, известную как «проблема знака» [11]. Так как электроны есть частицы с полуцелым спином (фермионы), то из релятивистской квантовой механики следует следующая связь спина со статистикой [31]: полная волновая функция системы должна быть антисимметрична относительно перестановки квантовых чисел любой пары электронов. При решении стационарного уравнения Шредингера мы работаем с координатной частью волновой функции: следовательно, решение должно быть антисимметричным относительно перестановок координат тех электронов, спины которых одинаково направлены. Изложенный выше алгоритм не подразумевает наличие перестановок. Если для системы со знакопостоянной волновой функцией достаточно определить максимальное по модулю собственное значение стационарного уравнения Шредингера, чтобы получить энергию основного состояния, то для системы со знакопеременной волновой функцией необходимо найти максимальное по модулю собственное значение при дополнительном условии, что волновая функция обладает свойствами перестановочной симметрии.

Рассмотрим основное состояние системы, состоящей из  $N$  электронов,  $N^+$  из которых имеют значение проекции спина  $+\frac{1}{2}$ , а  $N^-$  имеют значение проекции спина  $-\frac{1}{2}$ ,  $N = N^+ + N^-$ . Тогда из свойств антисимметрии следует наличие  $(N^+!) \cdot (N^-!)$  подобластей, в которых волновая функция знакопостоянна. Предположим, что эти области односвязны. Если каким-либо образом известна одна из подобластей с границей, то, решая стационарное уравнение Шредингера для такой подобласти с дополнительным граничным условием равенства волновой функции нулю на границе, получим собственное значение, которое снова будет максимальным по модулю. Это демонстрирует следующий пример.

Рассмотрим двумерное уравнение диффузии относительно функции  $\psi(x, y) = \psi(r, \varphi)$ ,  $\varphi \in [0, 2\pi]$ ,  $r \in [0, R]$ , определенной в круге радиуса  $R$  с центром в начале координат с граничными условиями  $\psi(R, \varphi) = 0 \forall \varphi \in [0, 2\pi]$ :

$$-\Delta\psi + \psi = \frac{1}{k}k_0\psi, \quad k_0 = \text{const}. \quad (1.31)$$

Необходимо найти максимальное собственное значение  $k$  и соответствующую ему собственную функцию при дополнительном условии антисимметрии функции  $\psi$  относительно перестановки координат:  $\psi(x, y) = -\psi(y, x)$ . Это условие определяет кривую нулей функции  $\psi$ , которая задается уравнением  $y = x$ . Решение уравнения (1.31), обладающее нужными свойствами, известно [26]; в полярной системе координат оно имеет вид:

$$\psi(r, \varphi) = J_1\left(\frac{\beta_1}{R}r\right) \sin\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right). \quad (1.32)$$

Здесь  $J_1$  — соответствующая цилиндрическая функция,  $\beta_1$  — ее первый корень:  $J_1(\beta_1) = 0$ .

Искомое собственное значение равно:

$$k = \frac{k_0}{1 + \left(\frac{\beta_1}{R}\right)^2}. \quad (1.33)$$

На Рисунке 1.2 показана область определения функции  $\psi$  для задачи (1.31). Штриховкой выделена одна из областей  $D_1$ , где функция  $\psi$  знакопостоянна. Другая область  $D_2$  с теми же свойствами оставлена незакрашенной. Очевидно, что существует взаимно однозначное соответствие между областями  $D_1$  и  $D_2$ , задаваемое перестановочной антисимметрией. Также очевидно, что объединение областей  $D_1$  и  $D_2$  есть вся область определения. Таким образом, можно решить задачу (1.31) для области  $D_1$  с условием  $\psi = 0$  на границе области и использовать свойство антисимметрии для распространения решения на всю область. При такой постановке задачи собственное значение  $k$  становится глобально максимальным.

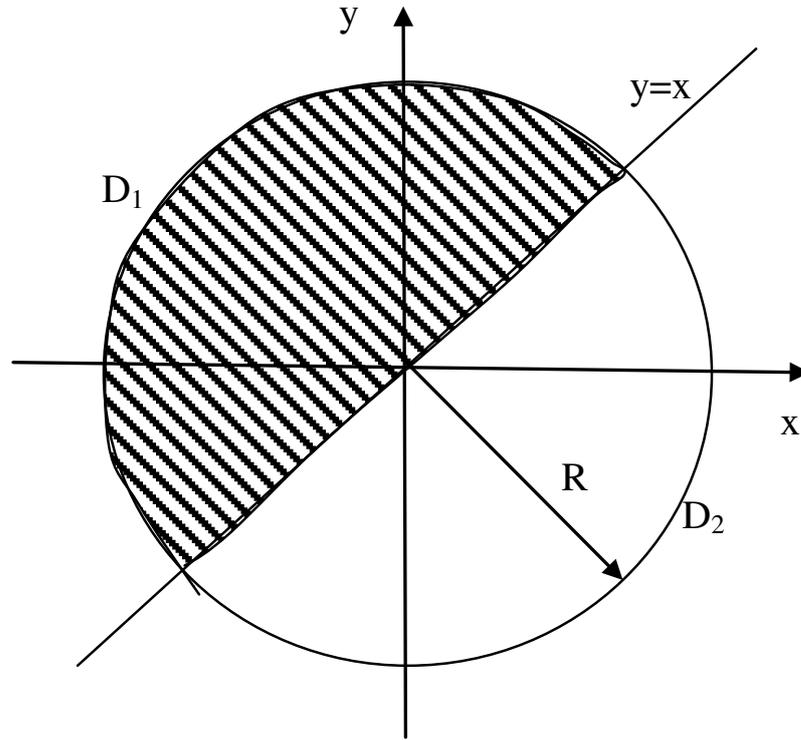


Рисунок 1.2 — Область определения функции  $\psi$  для задачи (1.31).

### 1.3 Определение узловых областей

#### 1.3.1 Фундаментальная область

Рассмотрим систему из  $N$  электронов. Пусть  $N^+$  электронов имеют значение проекции спина  $+\frac{1}{2}$ , а  $N^-$  имеют значение проекции спина  $-\frac{1}{2}$ ,  $N = N^+ + N^-$ . Пронумеруем электроны так, что для  $i = \overline{1, N^+}$  они имеют проекцию спина  $+\frac{1}{2}$ , а для  $i = \overline{N^+ + 1, N^+ + N^-}$  —  $-\frac{1}{2}$ , соответственно. Тогда имеется группа перестановок  $G = G^+ \times G^-$  из  $N^+!N^-!$  элементов, действующих на  $3N$ -мерное фазовое пространство. Элемент, переставляющий  $i$  и  $j$  (причем оба индекса относятся либо к первым  $N^+$  номерам, либо оба к последним  $N^-$ ) вызывает перестановку координаты  $i$ -ой и  $j$ -ой частицы. Такая замена вызывает смену знака волновой функции.

Можно большим числом способов выделить так называемую фундаментальную область [32–34], то есть область  $\Omega_1 \in \mathbb{R}^{3N}$  со следующими свойствами:

$$\begin{aligned} \forall \mathbf{r} \in \Omega_1, \forall g \neq 1, g \in G : g(\mathbf{r}) \notin \Omega_1, \\ \forall \mathbf{r} \in \mathbb{R}^{3N} \exists g \in G : g(\mathbf{r}) \in \overline{\Omega}_1, \end{aligned} \quad (1.34)$$

где под  $\overline{\Omega}_1$  понимается замыкание области  $\Omega_1$ .

Всегда можно так выбрать  $\Omega_1$ , что на ней волновая функция знакопостоянна. Действительно, пусть  $\Psi$  на  $\Omega_1$  не знакопостоянна, тогда:

$$\Omega_1 = \Omega_1^+ \cup \Omega_1^- \cup \Omega_1^0, \quad (1.35)$$

где верхний индекс есть знак  $\Psi$  на этом множестве. Возьмем какую-либо перестановку из  $G$ , или любой элемент  $g$ , получающийся произведением нечетного числа перестановок, тогда:

$$\Psi(g(\mathbf{r})) = -\Psi(\mathbf{r}). \quad (1.36)$$

Следовательно, на  $g(\Omega_1^-)$   $\Psi$  положительна, а, значит, область  $\Omega' = \Omega^+ \cup g(\Omega^-)$  есть фундаментальная область, на которой  $\Psi$  положительна. Если считать волновую функцию аналитической (в вещественном смысле), то область  $\Omega^0$  не содержит внутренних точек и полностью лежит на границах двух остальных. Поэтому ее можно отдельно не рассматривать.

Далее необходимо сделать следующее пояснение. Рассматривается решение стационарного уравнения Шредингера для всего пространства  $\mathbb{R}^{3N}$ . Существует бесконечное число фундаментальных областей, определяемых только симметрией. Из условия знакопостоянства волновой функции следует, что на границе фундаментальной области  $\Psi$  должна быть равна нулю. При любой области с регулярной границей возможно получить решение стационарного уравнения Шредингера с нулевым граничным условием. Казалось бы, это позволяет распространить такое решение, построенное на любой фундаментальной области, на все пространство, действуя элементами группы и учитывая антисимметрию. Однако, это не так: для решения уравнения Шредингера требуется непрерывность не только волновой функции, но и ее первой производной. Очевидно, что условие непрерывности волновой функции на границах фундаментальных областей будет выполняться в силу граничного условия ( $\Psi = 0$  на границе). Однако равенство нормальных производных слева и справа от границы не гарантировано (это демонстрирует пример на рисунке 1 в работе [35]).

Таким образом, из всего числа фундаментальных областей правильное решение будет давать лишь та, на границе которой выполняется условие непрерывности волновой функции и ее первой производной. Далее такие

фундаментальной области будем называть правильными фундаментальными областями.

### 1.3.2 Экстремальное свойство фундаментальной области

Если бы было возможным однозначно определить фундаментальную область для любой электронной системы, то методы квантового Монте-Карло позволили бы решить такую задачу точно, поскольку в этой области функция знакопостоянна, а на ее границе задано условие, позволяющее однозначно найти решение. Свойствам перестановочной симметрии волновой функции посвящено множество работ, начиная с работ Ферми и Дирака. Однако большинство из них посвящено спиновой части волновой функции, что и понятно: структура спиновых и координатных перестановок сильно связана, но изучение спиновых перестановок безусловно проще. Это привело к тому, что координатная структура изучена гораздо менее полно и в основном для конкретных систем с малым количеством электронов [36], а в целях построения фундаментальных областей такое знание просто необходимо.

Интуитивно понятно, что узловая поверхность должна обладать каким-то свойством экстремальности. Теорема об экстремальном свойстве границы известна [11; 37], но ее доказательство основано на вариационном принципе и не дает представления о причинах появления этой экстремальности. Ниже приведено доказательство этой теоремы, основанное на свойстве непрерывности волновой функции. Следствия из этого кажутся более полезными для практических приложений. Дополнительно стоит отметить, что приведенное ниже доказательство справедливо не только для основного состояния системы, но и для возбужденных тоже.

**Теорема об экстремальном свойстве фундаментальной области.** Энергия системы  $E$  обладает свойством экстремальности по отношению к вариации правильной границы  $\Gamma$  фундаментальной области:  $\frac{\delta E}{\delta \Gamma} = 0$ .

**Доказательство.** Пусть  $\Psi$  — правильное решение уравнения Шредингера в правильной фундаментальной области  $\Omega$  с границей  $\Gamma$ :

$$-\Delta\Psi + E\Psi = V\Psi. \quad (1.37)$$

Пусть  $\Omega_1$  есть фундаментальная область с границей  $\Gamma_1$ , которая есть малое искажение исходной области в том смысле, что для каждой точки границы  $\Gamma_1$  существует точка границы  $\Gamma$ , расстояние до которой меньше малого числа  $\delta$ . Соответственно,  $\Psi_1$  есть решение уравнения в новой области с нулевым граничным условием, распространенное на все пространство по антисимметрии:

$$-\Delta\Psi_1 + E_1\Psi_1 = V\Psi_1. \quad (1.38)$$

При этом энергии из дискретного спектра выбраны согласовано: они близки.

Тогда, умножая (1.37) на  $\Psi_1$  и (1.38) на  $\Psi$ , вычитая одно из другого и интегрируя по всему пространству, используя нормировку  $\int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi\Psi_1 dV = 1$ :

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} \operatorname{div} (\Psi_1 \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi_1) dV = \delta E, \quad (1.39)$$

где  $\delta E = E - E_1$ . Применим теорему Остроградского-Гаусса и заметим, что первое слагаемое в скобках есть непрерывная в  $\mathbb{R}^{3N}$  функция, а второе слагаемое испытывает разрыв на неправильной границе из-за разрыва  $\left. \frac{\partial \Psi_1}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\Gamma_1^i}$  (здесь  $\Gamma_1^i$  есть общий элемент границ между двумя образами областей  $\Omega_1$  под действием элемента группы):

$$\delta E = - \sum_{i=1}^M \int_{\Gamma_1^i} \Psi \left( \left. \frac{\partial \Psi_1}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\Gamma_1^{i+}} - \left. \frac{\partial \Psi_1}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\Gamma_1^{i-}} \right) dS, \quad (1.40)$$

где  $\mathbf{n}$  есть нормаль к поверхности, а знак  $\Gamma_1^i$  указывает, в какую сторону от границы берется производная;  $M$  — общее число границ между фундаментальными подобластями.

В силу близости областей  $\Omega_1$  и  $\Omega$ , а также их границ, и, учитывая, что  $\Psi \Big|_{\Gamma} = 0$ , можно считать, что на  $\Gamma_1$ , а, значит, и на  $\Gamma_1^i$   $\Psi$  есть величина порядка  $\delta$ . Также можно считать, что разность любых производных функций  $\Psi_1$  и  $\Psi$  есть величина порядка  $\delta$ . Но у функции  $\Psi$  производная непрерывна, и при замене  $\Psi_1$  на  $\Psi$  скачок производной в интеграле (1.40) обращается в нуль.

Таким образом, величина  $\delta E$  оказывается квадратичной функцией, пропорциональной  $(\delta\Gamma)^2$ . Тогда из (1.40) следует:

$$\frac{\delta E}{\delta \Gamma} = 0. \quad (1.41)$$

Теорема доказана.

### 1.3.3 Гипотезы о построении фундаментальной области

Поскольку фундаментальные области однозначно определяются самим уравнением Шредингера [35], логично было бы поискать их структуру в нем. Запишем стационарное уравнение Шредингера для  $N$  электронов с одинаковым значением проекции спина в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i(\mathbf{r}) \Psi = E \Psi, \quad (1.42)$$

где  $\varepsilon_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{N} \frac{\sum_{j=1}^N \Delta_j \Psi}{\Psi} - V_i$ ,  $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^{3N}$ .

Такая форма записи естественным образом дает разбиение всего пространства на  $N!$  подобластей, но пока неизвестно, есть ли это правильные фундаментальные области. Фундаментальная область под номером 1 определяется следующим условием:  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_N$ . Остальные области получаются естественным образом путем перестановок. Фундаментальная область, введенная таким образом, обладает интересным свойством: внутри нее электроны сохраняют свойства индивидуальности. Это можно увидеть при реализации метода квантового Монте-Карло, когда удастся проследить траекторию каждого электрона. Однако практическая реализация этого условия в  $3N$ -мерном пространстве оказывается затруднена. Следующее предположение, которое оказалось справедливым по крайней мере для  $s$ -электронов, — это замена  $\varepsilon_i$  на  $V_i$ , то есть полной парциальной энергии на потенциальную. Это кажется разумным и с точки зрения теоремы Хоэнберга-Кона [3], которая позволяет установить взаимоднозначное соответствие потенциала и точной волновой функции. Отсюда логично предположить, что структура нулей волновой функции также определяется потенциалом. Как следует из уравнения Шредингера, в месте, где волновая функция равна нулю, суммарная кинетическая энергия также равна нулю. Ноль кинетической энергии может наблюдаться либо когда лапласианы от волновой функции на границе, относящиеся к отдельным электронам, равны

нулю, либо когда сумма лапласианов от волновой функции части электронов имеет положительный знак, а сумма лапласианов от волновой функции оставшихся электронов имеет отрицательный знак ровно той же величины. Оба этих случая позволяют предположить, что значение кинетической энергии на границе не является важным с точки зрения определения фундаментальной области, и можно либо записать для каждой частицы  $N$ -ую часть общей кинетической энергии на границе, либо вообще ее не учитывать, что с практической точки зрения будет одним и тем же.

Назовем фундаментальной областью решений стационарного уравнения Шредингера для  $s$ -электронов подобласть  $\Omega_1 \in \mathbb{R}^{3N}$ , для которой выполняются следующие условия:

$$\begin{aligned} V_1 &< V_2 < \dots < V_{N^+}, \\ V_{N^{++1}} &< V_{N^{++2}} < \dots < V_{N^{++N^-}}, \end{aligned} \quad (1.43)$$

где  $V_i$  есть парциальные потенциалы, введенные по формуле

$$V_i = \alpha \frac{2Z}{r_i} - \beta \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1-\alpha}{N} \sum_{j=1}^N \frac{2Z}{r_j} - \frac{1-\beta}{N} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k>j}^N \frac{2}{r_{jk}}. \quad (1.44)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  — любые функции от координат частиц, симметричные по перестановкам,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Это наиболее общий вид парциальных потенциалов при условиях  $\sum_i V_i = V$  и  $V_i \rightarrow V_j$  при замене  $i$  на  $j$ .

Утверждение о том, что это наиболее общий вид, сделано по следующим соображениям. Парциальные потенциалы рассматриваются как элемент двумерного пространства в базисе, заданном внешнем потенциалом, с одной стороны, и межэлектронным потенциалом, с другой. Таким образом, все множество представлений потенциалов в виде суммы  $V_i$  является двумерной аффинной плоскостью в пространстве с координатами  $\alpha$  и  $\beta$ , которые в общем случае являются функциями от всех физических координат, симметричных по перестановкам.

Все пространство  $\mathbb{R}^{3N}$  является объединением  $\Omega_k$ ,  $k = \overline{1, N^+! N^-!}$  фундаментальных областей, которые получаются из (1.43) всеми возможными перестановками. Граница подобласти  $\Omega_1$  есть  $\Gamma_1 \in \mathbb{R}^{3N-1}$ , которая определяется следующими равенствами:

$$\begin{aligned} V_i &= V_{i+1}, i = \overline{1, N^+ - 1}; \\ V_i &= V_{i+1}, i = \overline{N^+ + 1, N - 1}. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Пусть имеется решение уравнения (1.24) в  $\Omega_1$  с граничным условием  $\Psi = 0$  на  $\Gamma_1$ . Тогда решение уравнения (1.24) в  $\mathbb{R}^{3N}$  может быть представлено как:

$$\Psi = \begin{cases} \Psi(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in \Omega_1 \\ (-1)^m \Psi(\mathbf{P}_k \mathbf{r}), & \mathbf{P}_k \mathbf{r} \in \Omega_k \end{cases}, \quad (1.46)$$

где

$$\mathbf{r} \in \Omega_1 \in \mathbb{R}^{3N};$$

$\mathbf{P}_k$  — оператор перестановок, переводящий  $\mathbf{r} \in \Omega_1$  в  $\mathbf{P}_k \mathbf{r} \in \Omega_k$ ;

$m$  — количество парных перестановок, переводящих  $\mathbf{r}$  в  $\mathbf{P}_k \mathbf{r}$ .

Полученное решение будет удовлетворять требованиям антисимметрии, накладываемым на волновую функцию исходя из принципа Паули. Его хорошее приближение, удобное с точки зрения алгоритмизации в рамках метода Монте-Карло, можно получить, проверяя выполнение условий (1.43) для каждой частицы после того, как получены новые координаты. Если условие (1.43) выполнено, продолжить расчет, если не выполнено, то вычисляется количество перестановок, необходимых для возвращения частицы в фундаментальную область. Если количество четное, то продолжаем расчет с новыми «переставленными» координатами, если нечетное, то уничтожаем частицу, как покинувшую область.

После введения парциальных потенциалов по формуле (1.44) возникает вопрос определения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ . Из (1.43) следует, что при задании фундаментальной области играют роль только первые два слагаемых (1.44). Поделим неравенства (1.43) на  $\alpha$ , тогда с учетом  $\gamma = \frac{\beta}{\alpha}$ :

$$V_i = \frac{2Z}{r_i} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.47)$$

При варьировании  $\gamma$  изменяется граница фундаментальной области. В соответствии с теоремой об экстремальном свойстве фундаментальной области полная энергия системы должна быть стационарна по отношению к вариации границы.

Для простейшей системы  $1s2s \ ^3S$  Не предложенный подход воспроизводит значение границы  $r_1 = r_2$ , которое ранее было получено аналитически в

работах [38; 39]. В работах [40; 41] получено численно, что узел  $r_1 = r_2$  является правильным и для Li. Варьируя параметр  $\gamma$  с шагом 0.1, на достаточной статистике был получен экстремум при  $\gamma = 0$  (Рисунок 1.3), что приводит к значению границы  $r_1 = r_2$  для Li. Такой же результат был получен и для  $1s^2 2s 3s \ ^3S$  Be (Рисунок 1.4). При этом оценка дисперсии проводится, исходя из следующих соображений.

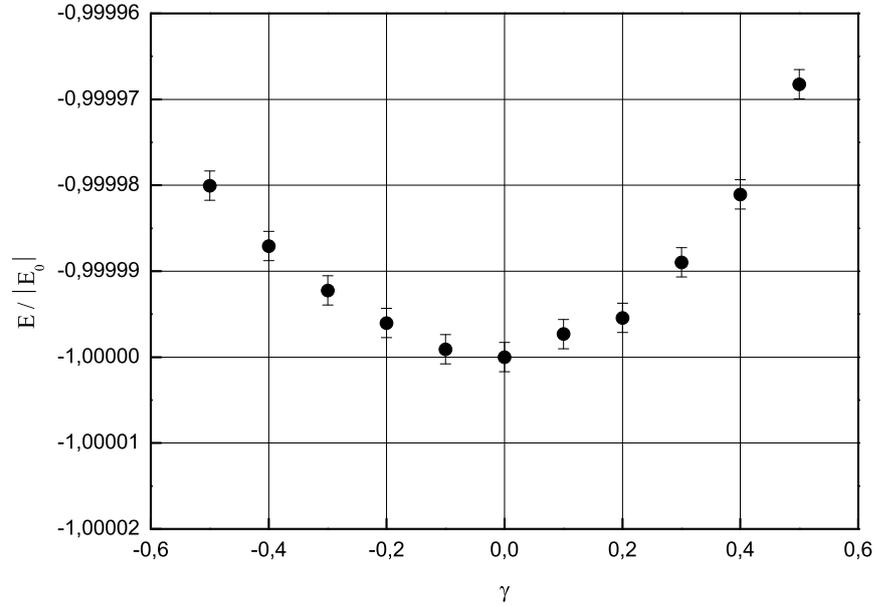


Рисунок 1.3 — Зависимость решения  $E / |E_0|$  атома Li от параметра  $\gamma$ , где  $E_0$  — значение полной энергии  $E$  при  $\gamma = 0$ .

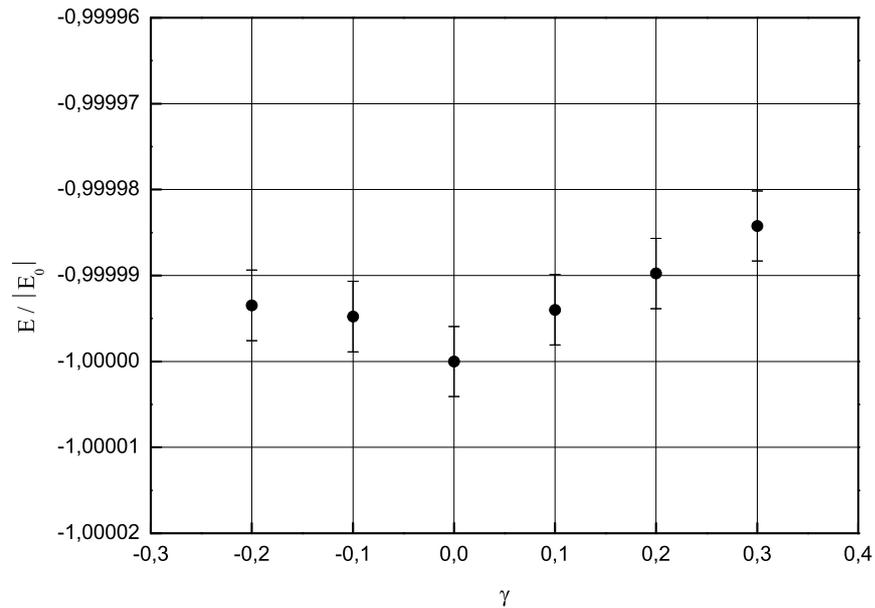


Рисунок 1.4 — Зависимость решения  $E / |E_0|$  атома  $1s^2 2s 3s \ ^3S$  Be от параметра  $\gamma$ , где  $E_0$  — значение полной энергии  $E$  при  $\gamma = 0$ .

Как показано, например, в [42], ошибка приближения с большой вероятностью не превосходит величины  $3\sqrt{\frac{D(\xi)}{N}}$ , где  $N$  — число реализаций случайной величины (число разыгрываемых историй),  $D(\xi)$  — дисперсия случайной величины. В данном случае оценки случайной величины (оценки собственного значения в отдельном поколении) не являются независимыми, так как частицы одного поколения влияют на положение частиц в последующем поколении, рождая потомков в местах поглощения. Соседние поколения как бы связаны между собой, поэтому величины в них коррелируют друг с другом. Однако, если учесть, что спустя определенное число поколений (серию) частицы «забывают» свое первоначальное положение, то оценку дисперсии можно проводить методом серий, в котором оценки собственного значения, усредненные по числу поколений в серии, уже можно считать независимыми реализациями случайной величины. В таком случае применяется следующая формула для оценки дисперсии случайной величины [43]:

$$D(\xi) \approx \frac{1}{n-1} \left( \sum_{i=1}^n \left( \sum_{j=1}^m \frac{\xi_{ij}}{m} - \bar{\xi} \right)^2 \right), \quad (1.48)$$

где  $m$  — число поколений в серии,  $n$  — число серий.

Согласно (1.43), фундаментальная область для Ве задается следующими неравенствами:

$$\begin{aligned} \frac{2Z}{r_1} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}}^4 \frac{1}{r_{1j}} &< \frac{2Z}{r_2} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 2}}^4 \frac{1}{r_{2j}}; \\ \frac{2Z}{r_3} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 3}}^4 \frac{1}{r_{3j}} &< \frac{2Z}{r_4} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 4}}^4 \frac{1}{r_{4j}}. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Варьируя параметр  $\gamma$  с шагом 0.1, на достаточной статистике был получен экстремум при  $\gamma = -0.2$  (Рисунок 1.5). Исходя из этого, экстремум расположен в диапазоне от  $-0.3$  до  $-0.1$ , что приводит к границе, отличной от задаваемой равенствами  $r_1 = r_2$ ,  $r_3 = r_4$ .

В работах [44; 45] представлено доказательство теоремы о том, что основное состояние атома Ве имеет только 2 фундаментальные области, и, соответственно, граница не является «хартри-фоковской» ( $r_1 = r_2$ ,  $r_3 = r_4$ ). Доказательство в [44; 45] строится следующим образом: берется точка  $\mathbf{R}^* =$

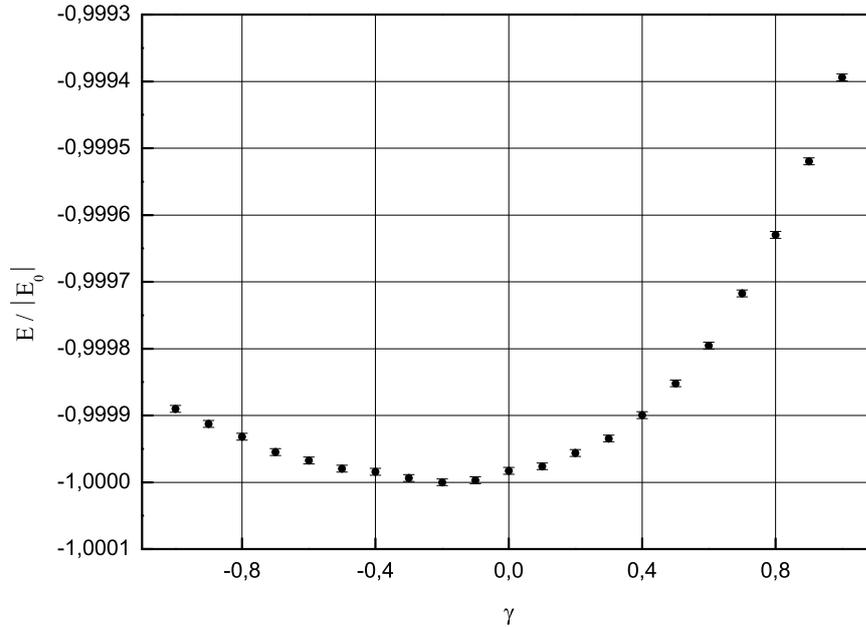


Рисунок 1.5 — Зависимость решения  $E / |E_0|$  атома Be от параметра  $\gamma$ , где  $E_0$  — значение полной энергии  $E$  при  $\gamma = -0.2$ .

$(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, -\mathbf{r}_3)$ , которая вращением системы как целого на  $180^\circ$  вокруг оси  $\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_3$  переходит в точку  $P_{12}P_{34}\mathbf{R}^*$  ( $P_{ij}$  есть оператор перестановки, переставляющий координаты  $i$ -ой и  $j$ -ой частицы). Так как основное состояние Be есть  $S$ -состояние, волновая функция  $\Psi(\mathbf{R})$  инвариантна относительно вращений системы как целого вокруг оси  $\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_3$ . Поэтому, если доказать, что точка  $\mathbf{R}^* = (\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, -\mathbf{r}_3)$  лежит не на границе правильной фундаментальной области для точной волновой функции атома Be, то есть доказать, что  $\Psi(\mathbf{R}^*) \neq 0$ , это будет означать, что путь, соединяющий точку  $\mathbf{R}^*$  с точкой  $P_{12}P_{34}\mathbf{R}^*$ , лежит в одной фундаментальной области, а всего их две. В работах [44; 45] доказано выполнение условия  $\tilde{\Psi}(\mathbf{R}^*) \neq 0$  для приближенной волновой функции  $\tilde{\Psi}$ , которая представляет собой первые два члена разложения точной волновой функции  $\Psi$  в базисе конфигурационного взаимодействия. Граница, полученная автором диссертации, также не является «хартри-фоковской», но для нее выполняется  $\Psi(\mathbf{R}^*) = 0$ , в чем можно убедиться подстановкой  $\mathbf{R}^*$  в (1.49). С точки зрения связности области знакопостоянства волновой функции полученные результаты для 4-электронных систем противоречат выводам работ [44; 45].

Похожий результат был получен для  $1s^2 2s^2 V^+$  (Рисунок 1.6),  $1s^2 2s^2 3s^2 S$  В (Рисунок 1.7),  $1s^2 2s^2 3s^2 S$   $C^+$  (Рисунок 1.8).

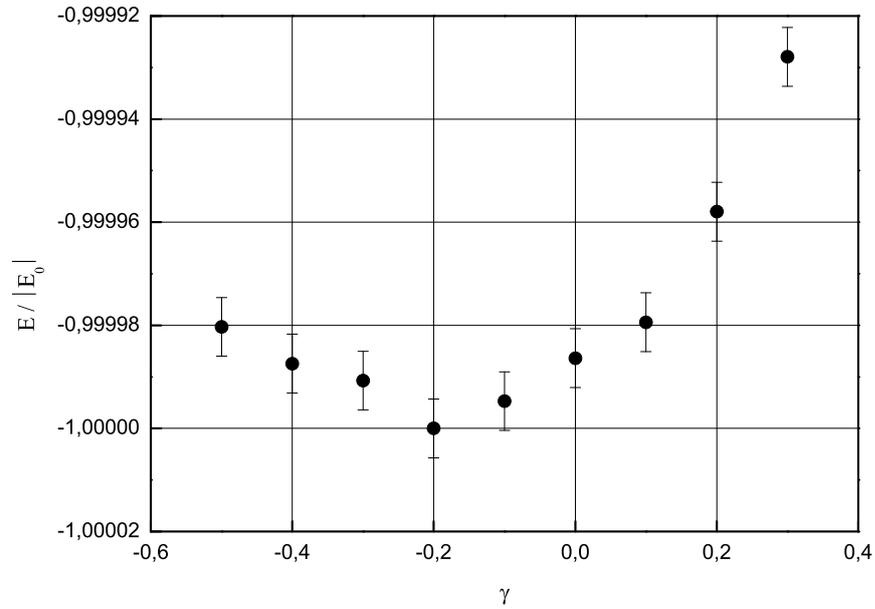


Рисунок 1.6 — Зависимость решения  $E / |E_0|$  атома  $1s^2 2s^2 B^+$  от параметра  $\gamma$ , где  $E_0$  — значение полной энергии  $E$  при  $\gamma = -0.2$ .

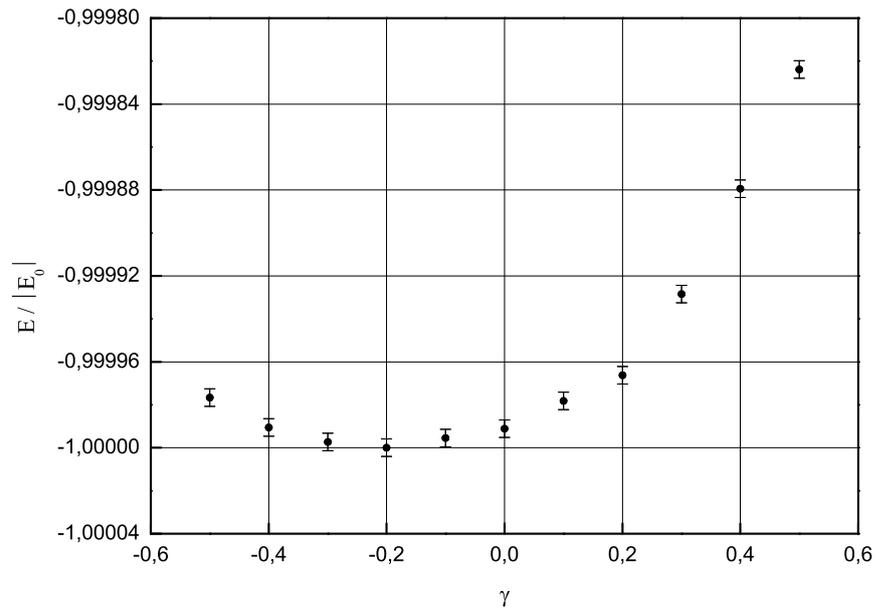


Рисунок 1.7 — Зависимость решения  $E / |E_0|$  атома  $1s^2 2s^2 3s^2 S B$  от параметра  $\gamma$ , где  $E_0$  — значение полной энергии  $E$  при  $\gamma = -0.2$ .

## 1.4 Программная реализация

Разработанный алгоритм решения стационарного уравнения Шредингера методом КМРС реализован в форме программного модуля, написанного на языке Fortran 90 с использованием технологии MPI. Блок-схема программного модуля изображена на Рисунке 1.9. В качестве входных данных выступают

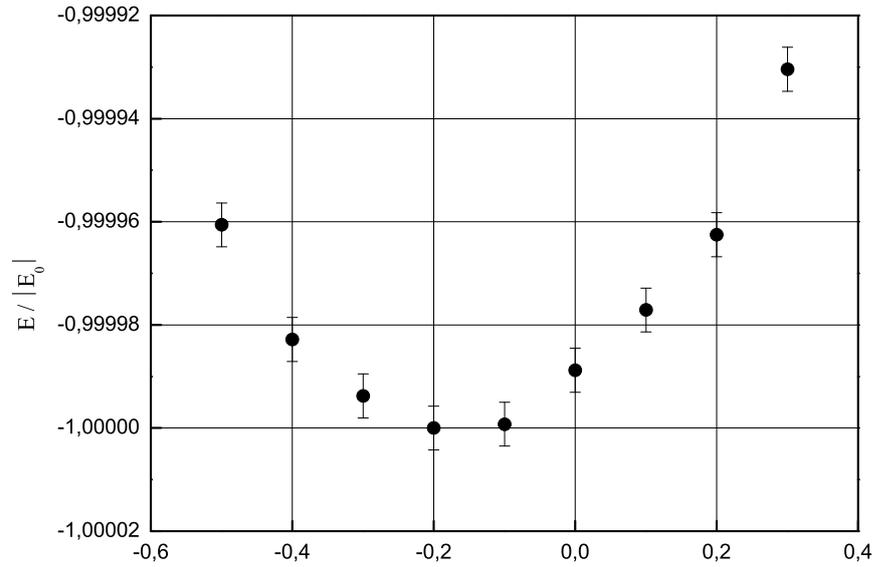


Рисунок 1.8 — Зависимость решения  $E / |E_0|$  атома  $1s^2 2s^2 3s^2 S C^+$  от параметра  $\gamma$ , где  $E_0$  — значение полной энергии  $E$  при  $\gamma = -0.2$ .

характеристики вычисляемой системы, такие как заряд ядра, число электронов и их квантовые числа, а также статистические параметры расчета: число поколений, начальное число частиц в поколении, значения верхней и нижней границы по числу частиц в поколении.

Расчеты методом Монте-Карло по своей природе параллельны. Они включают вычисление большого набора независимых случайных величин, а затем усреднение набора результатов, полученных при помощи каждой из этих случайных величин. Главная идея выполнения алгоритма квантового Монте-Карло на массивно-параллельных ядрах заключается в том, что одно ядро управляет всей симуляцией, то есть парадигма «ведущий-ведомый». Каждое ядро, генерируя свою собственную последовательность псевдослучайных чисел [46], независимо запускает симуляцию (1.7) и накапливает свой набор данных (оценки собственных значений и функций). За счет этого параллельный алгоритм квантового Монте-Карло обеспечивает линейную масштабируемость кода на машинах с любым количеством узлов. В конце расчета данные с разных ядер собираются главным ядром, после чего они усредняются, и вычисляются значения необходимых функционалов. Далее выходные данные (собственные числа, функции, функционалы) записываются в файловую систему пользователя.

Расчеты проводились на кластере второго поколения НРС2 объединенного вычислительного центра НИЦ «Курчатовский институт». Один вычислительный узел имеет два процессора Intel Xeon E5450 (3.00 ГГц, 4 ядра), 16 Гб

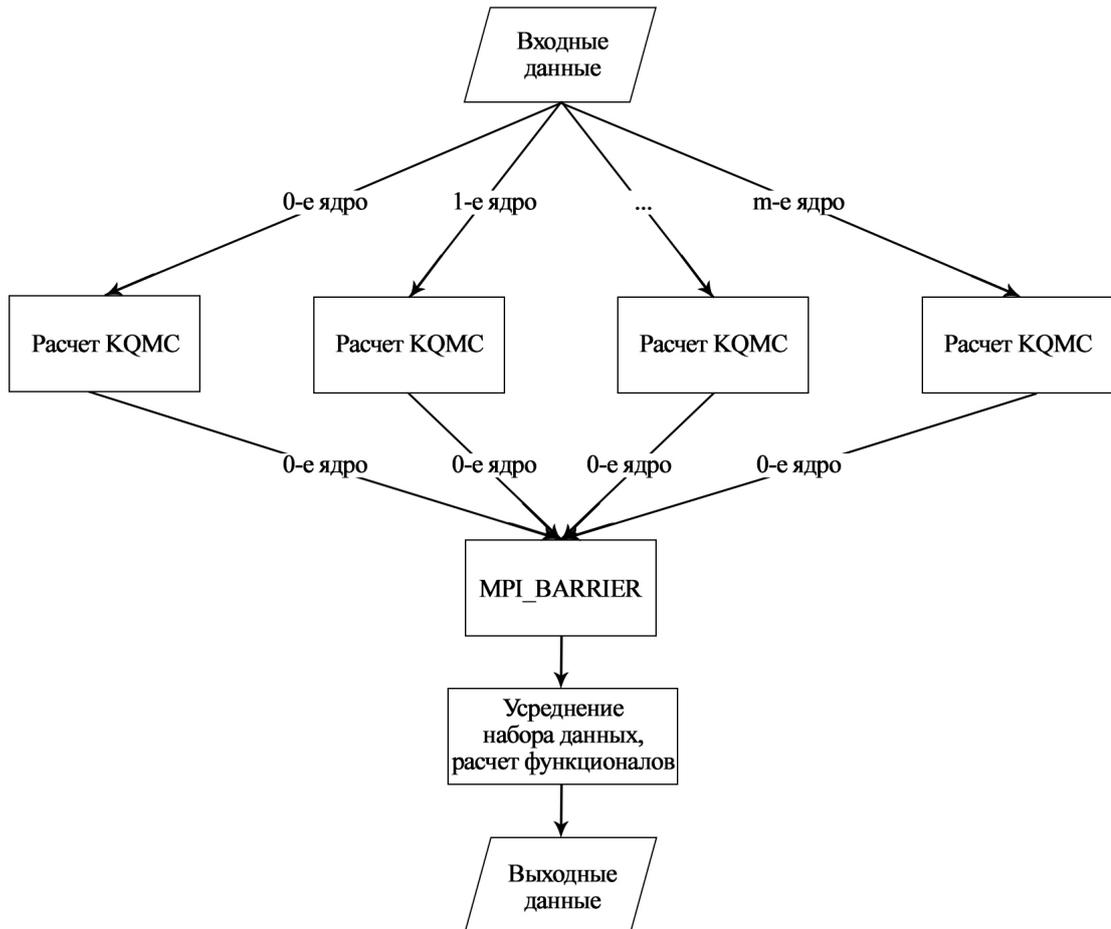


Рисунок 1.9 — Блок-схема программного модуля, в котором реализован алгоритм решения стационарного уравнения Шредингера методом KQMC.

оперативной памяти. Межпроцессорные коммуникации, включающие пересылку пакетов данных между процессорами, осуществляются с использованием стандарта MPI.

### 1.4.1 Нормализация

Как отмечалось выше, для предотвращения неограниченного роста нормы собственной функции вводится нормировка. Иначе говоря, это не позволяет допустить неограниченный рост/падение числа частиц в поколении. Однако, нормализация является нежелательным процессом по ряду причин.

Во-первых, с точки зрения распараллеливания расчетов. Нормализация уже требует действий с поколением в целом. Это особенно существенно в рассматриваемом случае, так как на одном ядре процессора время нормализации

сравнимо с временем моделирования всех траекторий поколения. Если на каждом ядре число частиц в поколении мало, необходимо производить совместную нормализацию всех поколений всех ядер. Это ухудшает эффективность, так как необходима синхронизация работы ядер после каждого поколения.

Во-вторых, существует проблема электронных флуктуаций. Электроны на дальних от ядра оболочках начинают сильно флуктуировать. Это происходит из-за того, как устроен алгоритм нормализации. Рассмотрим, например, атом бериллия. Алгоритм нормализации работает с  $3N$ -мерной частицей (в рассматриваемом примере с 12-мерной), и чувствителен к ее весу. Так как в данном случае вес 12-мерной частицы складывается из суммы потенциалов взаимодействия каждого электрона, то возможно возникновение ситуаций, когда электроны  $1s$ -оболочки отдельно взятой 12-мерной частицы окажутся ближе к ядру, а электроны  $2s$ -оболочки будут достаточно далеко. В результате вес всей 12-мерной частицы окажется большим из-за вклада слагаемых, содержащих потенциал электронов  $1s$ -оболочки. Как итог: родится значительное число потомков текущей 12-мерной частицы, содержащих далеко расположенные электроны  $2s$ -оболочек, а, значит, эти потомки будут тормозить сходимость решения к точному и отрицательно влиять на результат. На Рисунке 1.10 показана величина этих флуктуаций.

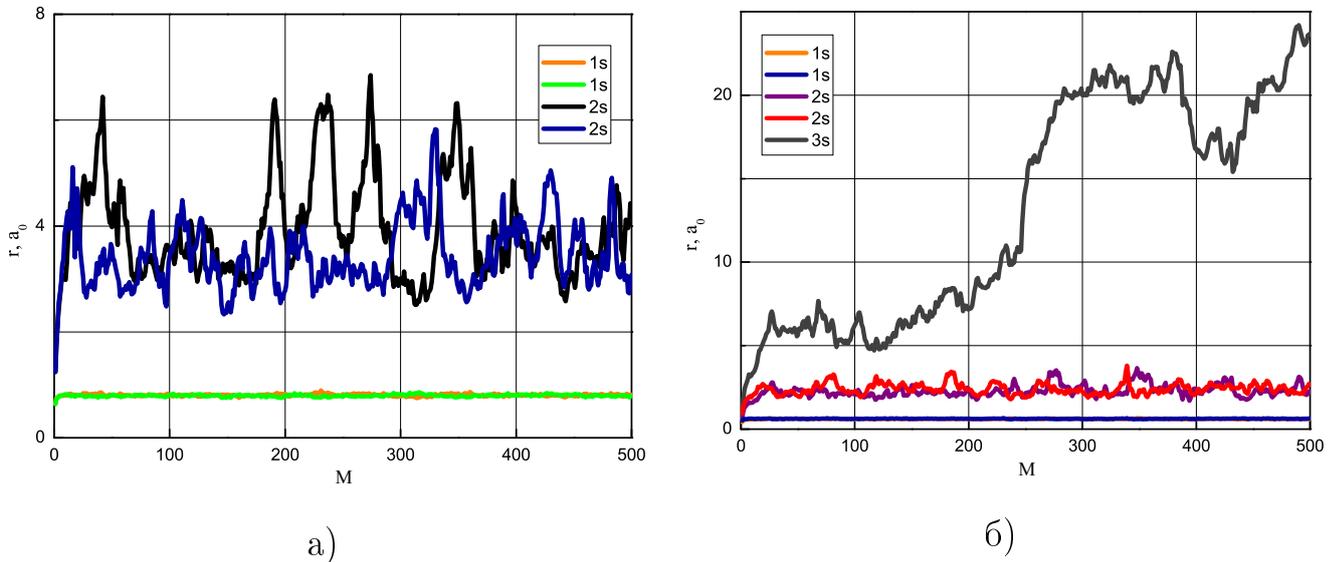


Рисунок 1.10 — Зависимость среднего по поколениям расстояния  $r$  (в боровских радиусах) каждого электрона от номера серии  $M$  (20 поколений в серии) в атоме Be (а) и в возбужденном состоянии  $1s^2 2s^2 3s$   ${}^2S$  атома В (б), рассчитанная с использованием нормализации.

Теперь откажемся от нормализации и вернемся к исходной задаче (1.25). Поделим обе части уравнения (1.25) на константу  $\bar{k}$ , что есть оценка точного решения данной задачи, взятая, например, из экспериментальных таблиц атомных спектров (либо оцененная из расчетов с применением нормализации). Тогда  $\hat{A} = \hat{L}^{-1}\hat{K}$  перейдет в  $\hat{A}' = \frac{\hat{A}}{\bar{k}}$ , а  $k$  в  $k' = \frac{k}{\bar{k}}$ :

$$k'\Psi = \hat{A}'\Psi. \quad (1.50)$$

В результате решения задачи (1.50) оценка собственного значения будет сходиться к значению, близкому к единице. За счет такого преобразования оператора рождения достигается уменьшение роста/падения числа частиц в пакете, что крайне важно с точки зрения отказа от нормализации. В предложенном варианте из-за специфики задачи решение будет сходиться к единичному сверху, и проведенные расчеты показали, что за не очень большое число поколений число частиц в пакете достигает крайне высокого значения. Поэтому предлагается ввести коридор по числу частиц в пакете.

Обозначим  $N'$  — нижняя граница коридора,  $N''$  — верхняя. После начала расчета за некоторое число  $M$  поколений число частиц в пакете достигнет  $N''$ . Далее производится оценка собственного значения  $k'$  для  $M$  поколений (что есть константа  $\bar{k}$ ) и замена  $\hat{A}'$  на  $\hat{A}'' = \frac{\hat{A}'}{\bar{k}}$  и  $k'$  на  $k'' = \frac{k'}{\bar{k}}$ , после чего задача приобретает следующий вид:

$$k''\Psi = \hat{A}''\Psi. \quad (1.51)$$

Таким образом уточняется оператор рождения при достижении границы коридора, после чего начнется падение числа частиц в пакете с ростом поколения. Далее при новом достижении границы процедура повторяется (Рисунок 1.11). При каждом достижении границы ее значение сдвигается (увеличивается для  $N''$  и уменьшается для  $N'$ ), чтобы исключить вариант, когда число частиц выйдет на плато и будет незначительно изменяться вблизи границы. В итоге решение сходится к единичному модифицированной задачи, при этом оценка производится в результате пересчета к собственному значению исходной задачи:

$$K = \frac{\bar{k}M + (k_1'' + \dots + k_{M'}'')\bar{k} + \dots}{M + M' + \dots}. \quad (1.52)$$

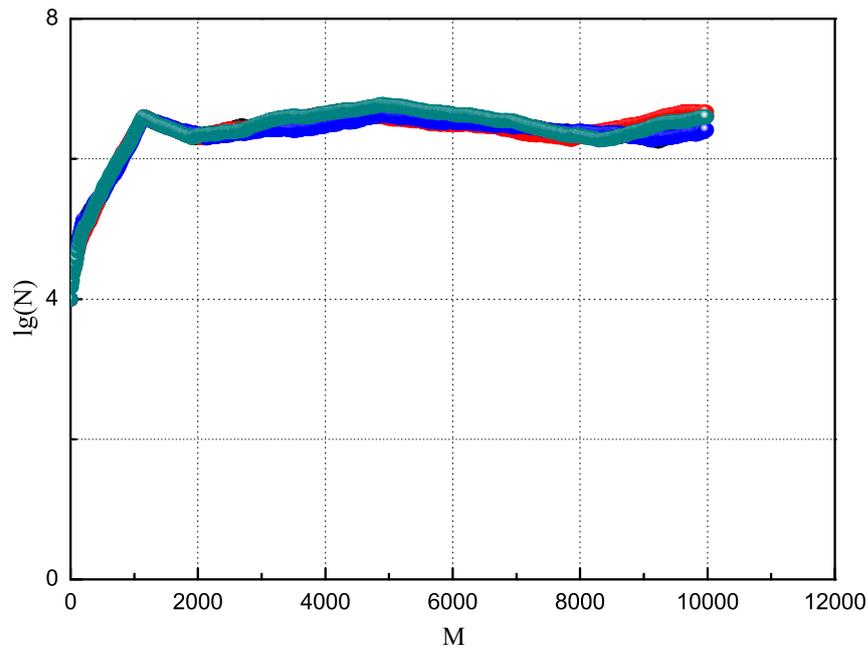


Рисунок 1.11 — Зависимость десятичного логарифма числа частиц в поколении  $N$  от номера поколения  $M$  при расчете с использованием коридора для числа частиц в пакете.

Данный подход никак не влияет на точность полученного решения [22]. При расчете на недостаточной статистике остается остаточная флуктуация (Рисунок 1.12 (а)). Для полного решения проблемы электронных флуктуаций по крайней мере для первых трех периодов таблицы Менделеева необходим розыгрыш порядка  $10^{12}$  историй (Рисунок 1.12 (б)). Розыгрыш порядка  $10^9 - 10^{10}$  историй (среднее число историй в коридоре на каждом ядре — несколько сотен тысяч, число поколений — несколько десятков тысяч) для элементов первых двух периодов таблицы Менделеева на одном ядре процессора Intel Xeon E5450 с тактовой частотой 3.00 ГГц занимает до 10 — 20 часов. Расчет на такой же статистике на ядро, но уже с использованием 512 ядер, позволяет увеличить общее число разыгрываемых историй до  $\sim 10^{12}$ , при этом за счет линейной масштабируемости КМС время расчета остается фактически таким же, как на одном ядре.

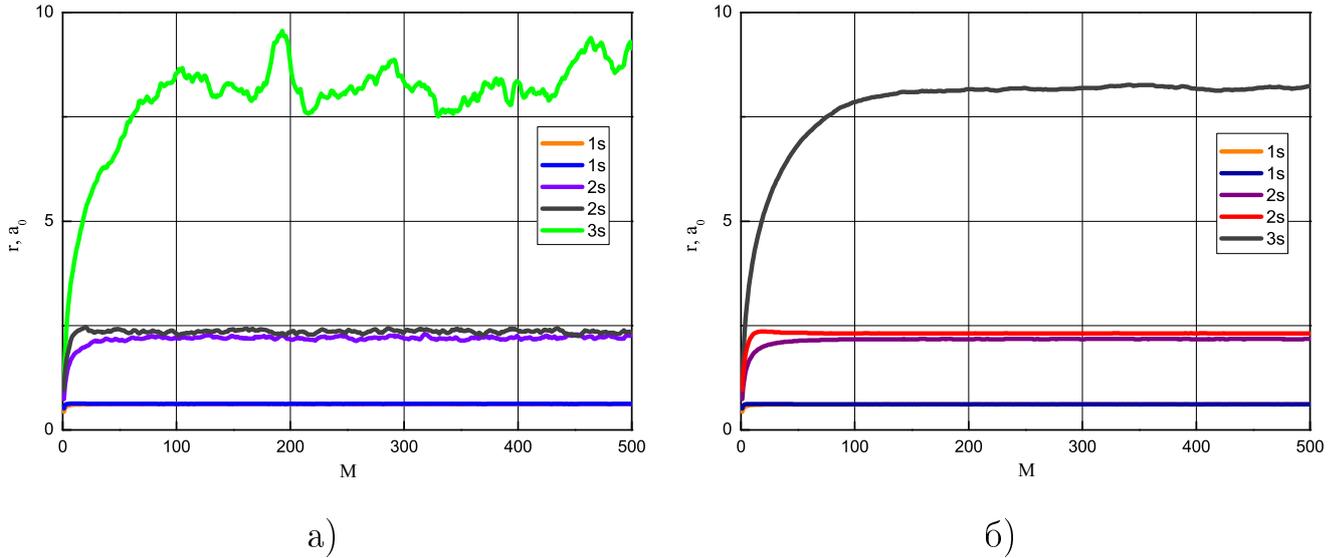


Рисунок 1.12 — Зависимость среднего по поколениям расстояния  $r$  (в боровских радиусах) каждого электрона от номера серии  $M$  (20 поколений в серии) в возбужденном состоянии  $1s^2 2s^2 3s \ ^2S$  атома В, рассчитанная с использованием коридора по числу частиц в пакете на 1 (а) и 512 (б) ядрах.

### 1.4.2 Верификация

Для систем со знакопостоянной волновой функцией точность решения стационарного уравнения Шредингера определяется лишь статистикой. Сравнение результатов расчета с экспериментальными значениями [47; 48] приведены в Таблице 1. Стоит отметить, что решение уравнения Шредингера не включает в себя релятивистские эффекты и эффекты квантовой электродинамики, однако для легких атомов и их ионов соответствующие поправки достаточно малы. Возможным является сравнение с результатами решения уравнения Шредингера другими методами [49—51].

Для молекулярного иона водорода была измерена зависимость полной энергии от расстояния между ядрами (Рисунок 1.13). Данный результат позволил определить не только энергию, но и расстояние (в радиусах Бора) между ядрами:  $2.03 a_0$  (экспериментальное значение  $2.02 a_0$  [52]).

При расчете многоэлектронных систем со знакопеременной волновой функцией возникает проблема вылета  $3N$ -мерных частиц из фундаментальной области.

Таблица 1 — Сравнение экспериментального значения энергии [47; 48] с расчетом КQМС для элементов со знакопостоянной волновой функцией, содержащих  $s$ -электроны.

Элемент	Экспериментальное значение (эВ)	КQМС (эВ)
H	$13.60569 \pm 0.0000002$	$13.60569 \pm 0.0000002$
He <sup>+</sup>	$54.41776 \pm 0.0000002$	$54.41915 \pm 0.0000002$
He	$79.00515 \pm 0.0000002$	$79.01347 \pm 0.0000002$
Li <sup>+</sup>	$198.094456 \pm 0.0000002$	$198.09654 \pm 0.0000002$
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$16.24914 \pm 0.0000002$	$16.25898 \pm 0.0000002$

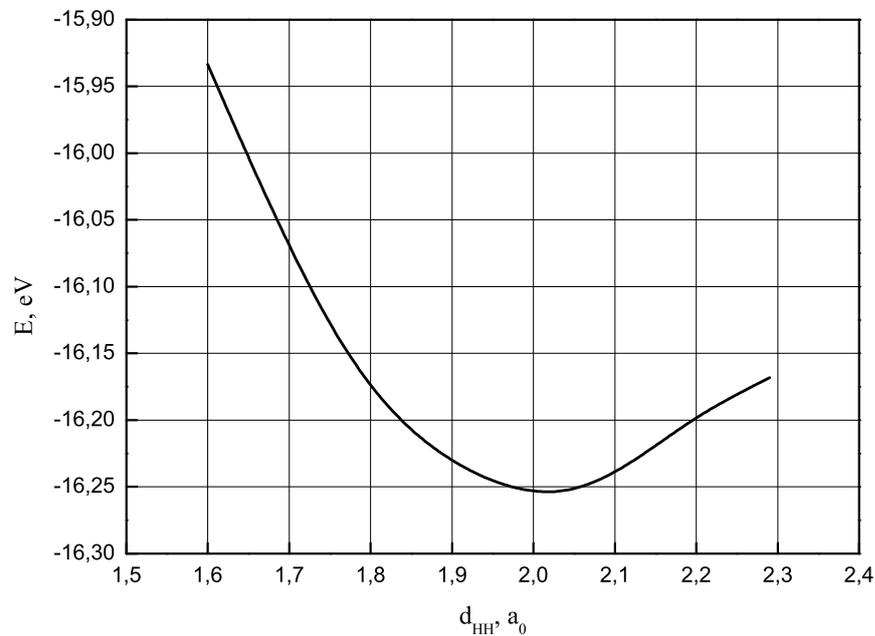


Рисунок 1.13 — Зависимость полной энергии молекулярного иона водорода от расстояния (в радиусах Бора) между ядрами.

### Вылет частиц из фундаментальной области

Если размер фундаментальной области сравним с длиной свободного пробега среднестатистической  $3N$ -мерной частицы, то происходит вылет частиц за пределы области. Уничтожение таких частиц приводит к замене точного значения ядра оператора  $\hat{L}^{-1}\hat{K}$  на его приближение, исключая отрицательную часть. Полученные результаты (Таблица 2) демонстрируют, что даже при правильном выборе фундаментальной области это может приводить к заметным

искажениям, несмотря на то, что вероятность для среднестатистической частицы покинуть область  $\Omega_1$  относительно мала.

Таблица 2 — Зависимость решения  $K$  от среднего по поколениям процента покинувших фундаментальную область частиц на примере двухэлектронных систем.

Элемент	Решение $K$	Вылет
He ( $1s2s \ ^3S$ )	1.019	4%
Li <sup>+</sup> ( $1s2s \ ^3S$ )	1.029	5.5%
Be <sup>++</sup> ( $1s2s \ ^3S$ )	1.035	6.3%
B <sup>+++</sup> ( $1s2s \ ^3S$ )	1.038	6.7%

Эта проблема может быть решена путем введения экстраполированной границы [23; 24]. Удаляя частицы, покидающие область знакопостоянства, создается граница с вакуумом, откуда нет переноса частиц внутрь области. Подбирая краевое условие (двигая границу), можно с высокой точностью получить решение для области  $\Omega_1$ . Это демонстрирует следующий пример.

Пусть имеется область с границами  $x = 0$  и  $x = a$ , заполненная веществом среды, а при  $x < 0$  и  $x > a$  имеется вакуум (Рисунок 1.14). Требуется решить одномерное стационарное уравнение диффузии вида  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \Phi = 0$ . В общем случае решение этого уравнения есть  $\Phi = A \sin(x) + B \cos(x)$ . Поскольку поток должен быть симметричен относительно  $x = \frac{a}{2}$ , то  $\Phi \sim \cos(x - \frac{a}{2})$ . Для области, граничащей с вакуумом, нужно, чтобы асимптотический поток обращался в ноль на двух экстраполированных границах:  $x = -x_0$  и  $x = a + x_0$  (Рисунок 1.14).

Поставим модельную задачу, решение которой известно. Пусть имеется система с двумя невзаимодействующими друг с другом электронами в поле атомного ядра, спины которых одинаково направлены. В таком случае первый электрон находится в состоянии  $1s$ , а второй — в  $2s$ . Тогда созданный метод должен привести к аналитическому решению, которое для данной задачи есть следующий определитель Слэтера [53]:

$$\Psi(r_1, r_2) = 4 \begin{vmatrix} R_{10}(r_1) & R_{20}(r_1) \\ R_{10}(r_2) & R_{20}(r_2) \end{vmatrix}, \quad (1.53)$$

где  $R_{10}(r) = 2(Z)^{\frac{3}{2}} \exp(-Zr)$ ,  $R_{20}(r) = \frac{1}{2}(\frac{Z}{2})^{\frac{3}{2}}(1 - \frac{Zr}{2}) \exp(-\frac{Zr}{2})$ .

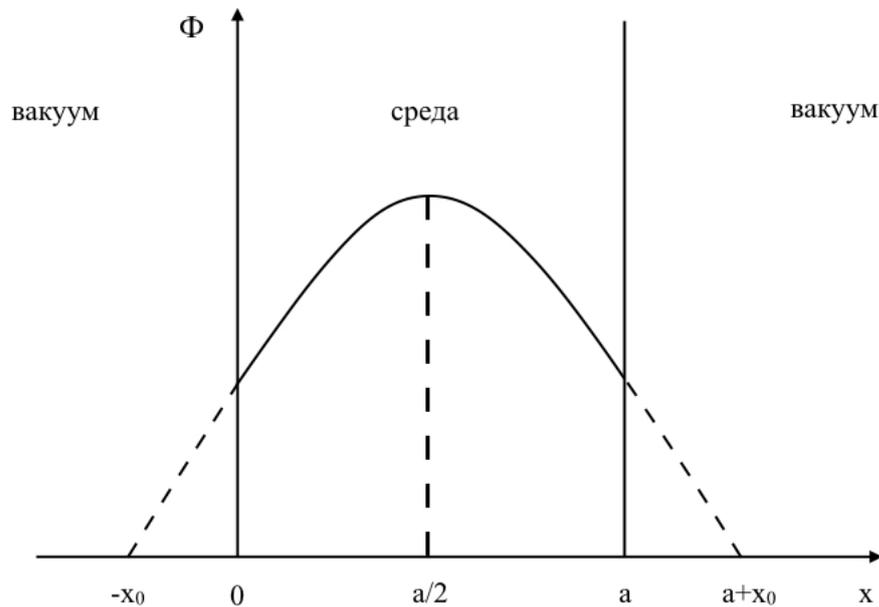


Рисунок 1.14 — К задаче о решении одномерного уравнения диффузии.

Без использования экстраполированной границы средний вылет частиц составляет 8.2%, а собственное число сходится к значению  $K = 1.05$ . Применяя метод КҚМС с постановкой граничного условия не на реальной, а на экстраполированной границе, было получено решение, близкое к точному (Рисунок 1.15).

Как известно [1], проблема метода Хартри-Фока состоит в учете корреляций электронов с противоположно направленными спинами. Однако в случае электронов с одинаково направленными спинами корреляция учитывается посредством обменного взаимодействия, что приводит к достаточно маленькой ошибке в вычислениях. Простейшим примером такой системы является ортогольный  $1s2s\ ^3S\ \text{He}$ , для которого расчет методом Хартри-Фока дает результат всего на несколько сотых электронвольт меньше экспериментального значения: 59.16 эВ против 59.19 эВ. Поэтому с точки зрения верификации «хартри-фоковское» решение вполне обоснованно может рассматриваться в качестве достаточно близкого к точному.

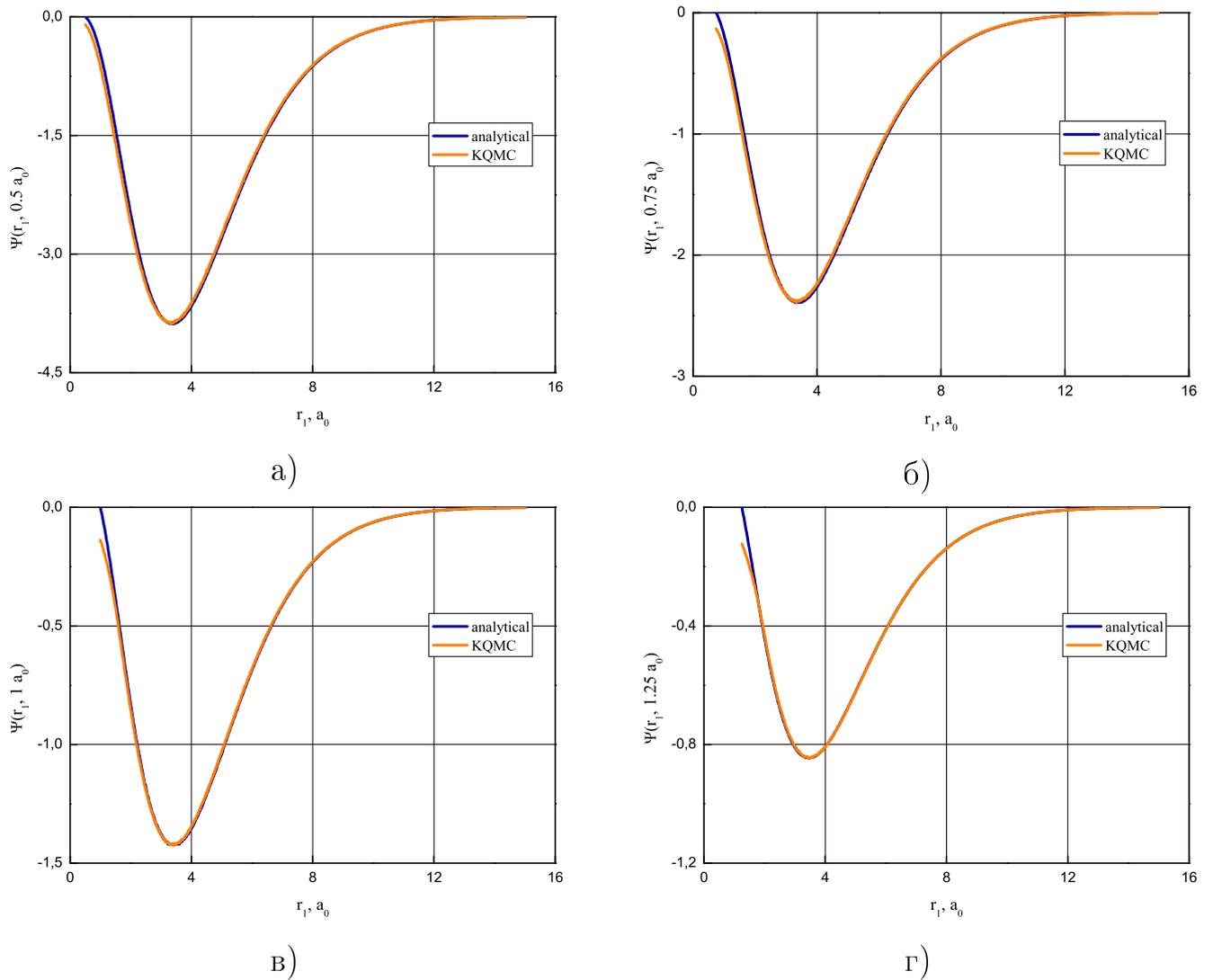


Рисунок 1.15 — Аналитическое решение и решение, полученное методом KQMC для  $1s2s\ ^3S$  He без межэлектронного взаимодействия, в зависимости от  $r_1 > r_2$  при а)  $r_2 = 0.5 a_0$  б)  $r_2 = 0.75 a_0$  в)  $r_2 = 1 a_0$  г)  $r_2 = 1.25 a_0$ .

На Рисунке 1.16 представлено сравнение результатов расчета ортогелия методом Хартри-Фока и методом KQMC без использования экстраполированной границы, а на Рисунке 1.17 — с экстраполированной границей. Фактически, получено совпадение «монте-карловского» решения с близким к точному.

Далее в Таблице 3 приведены результаты расчетов остальных систем с  $s$ -электронами и их сравнение с экспериментальными значениями [47]. Также возможно сравнение с [49; 50]. На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что по крайней мере для систем, содержащих только  $s$ -электроны, для проблемы знака предложено достаточно успешное решение.

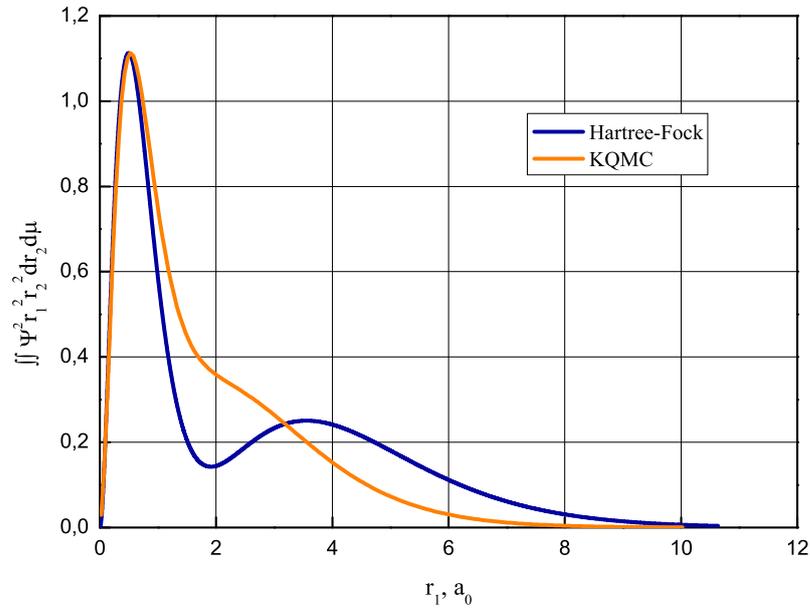


Рисунок 1.16 — Проинтегрированный квадрат решения уравнений Хартри-Фока  $\int_0^\infty \int_{-1}^1 \Psi_{HF}^2 r_1^2 r_2^2 dr_2 d\mu$  и решения уравнения Шредингера методом KQMC  $\int_0^\infty \int_{-1}^1 \Psi_{KQMC}^2 r_1^2 r_2^2 dr_2 d\mu$  для  $1s2s \ ^3S$  He ( $\mu$  есть косинус угла между  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ ) без использования экстраполированной границы.

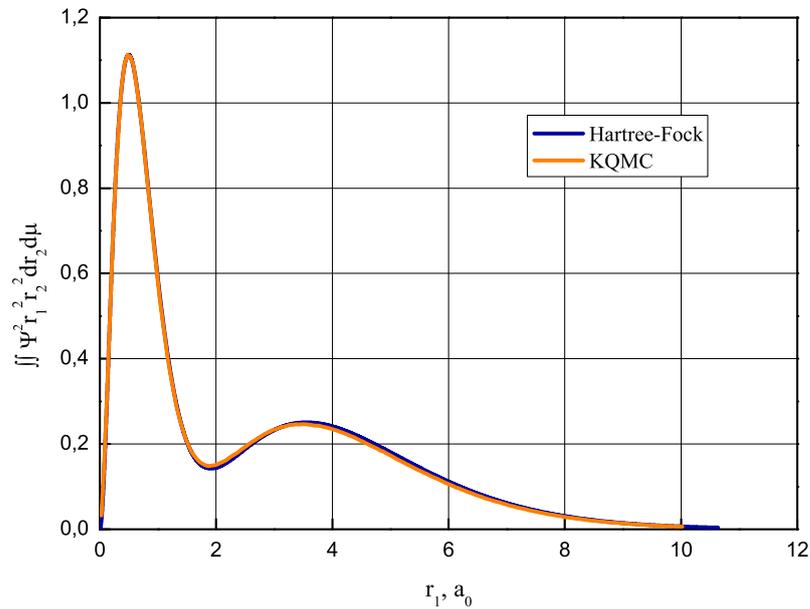


Рисунок 1.17 — Проинтегрированный квадрат решения уравнений Хартри-Фока  $\int_0^\infty \int_{-1}^1 \Psi_{HF}^2 r_1^2 r_2^2 dr_2 d\mu$  и решения уравнения Шредингера методом KQMC  $\int_0^\infty \int_{-1}^1 \Psi_{KQMC}^2 r_1^2 r_2^2 dr_2 d\mu$  для  $1s2s \ ^3S$  He ( $\mu$  есть косинус угла между  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ ) с использованием экстраполированной границы.

Таблица 3 — Сравнение экспериментального значения энергии [47] с расчетом КQМС для элементов с  $s$ -электронами.

Элемент	Экспериментальное значение (эВ)	КQМС (эВ)
Li ( $1s^2 2s^2 \ ^2S$ )	$203.48617 \pm 0.000002$	$203.48945 \pm 0.000002$
Be <sup>+</sup> ( $1s^2 2s^2 \ ^2S$ )	$389.82595 \pm 0.00005$	$389.79767 \pm 0.000002$
Be ( $1s^2 2s^2 \ ^1S$ )	$399.14864 \pm 0.00005$	$399.11286 \pm 0.000002$
B <sup>+</sup> ( $1s^2 2s^2 \ ^1S$ )	$662.6829 \pm 0.0025$	$662.5591 \pm 0.000002$
Be ( $1s^2 2s 3s \ ^3S$ )	$392.6914 \pm 0.0025$	$392.44382 \pm 0.000002$
B ( $1s^2 2s^2 3s \ ^2S$ )	$666.0166 \pm 0.0025$	$665.9143 \pm 0.000002$
C <sup>+</sup> ( $1s^2 2s^2 3s \ ^2S$ )	$1004.3995 \pm 0.0025$	$1004.314 \pm 0.000002$

## 1.5 Расчет систем, содержащих электроны с ненулевым орбитальным моментом

Метод Монте-Карло не предусматривает задание орбитального момента отдельных электронов. Если говорить про единичные атомы, то легко представить обобщение метода КQМС на атомы всех элементов в случае, если бы удалось разделить переменные в уравнении Шредингера в результате использования факторизации волновой функции на  $S$ -функцию, зависящую от модулей радиус-векторов и углов между ними, и функцию, зависящую в общем случае от всех углов; последняя будет определять полный орбитальный момент системы, и может быть найдена аналитически. Тогда  $S$ -функция может быть определена методом КQМС с помощью алгоритма, изложенного выше.

### 1.5.1 Разделение переменных

Стационарное уравнение Шредингера для атома можно записать в следующей форме:

$$\Delta\Psi = (U(\mathbf{R}) - E)\Psi, \quad (1.54)$$

где вектор  $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{3N}$  характеризует положение всех электронов в атоме. Принцип запрета Паули определяет правило изменения знака волновой функции при перестановке тождественных частиц.

Радиус-вектор, описывающий положение  $i$ -ого электрона, можно представить в виде произведения единичного вектора на модуль  $\mathbf{r}_i$ :

$$\mathbf{r}_i = |\mathbf{r}_i| \mathbf{e}_i, \quad (1.55)$$

где единичный вектор определяется в сферической системе координат

$$\mathbf{e}_i = \begin{pmatrix} \sin(\theta_i) \cos(\varphi_i) \\ \sin(\theta_i) \sin(\varphi_i) \\ \cos(\theta_i) \end{pmatrix}. \quad (1.56)$$

Косинус угла между радиус-векторами  $i$ -ого и  $j$ -ого электрона имеет вид:

$$\mu_{ij} = (\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \sin(\theta_i) \sin(\theta_j) \cos(\varphi_i - \varphi_j) + \cos(\theta_i) \cos(\theta_j). \quad (1.57)$$

Гамильтониан многочастичной системы с единым центром (атом) зависит от  $\mu_{ij}$ . Выполняются следующие соотношения

$$\begin{aligned} \widehat{L}_i^x \mu_{ij} + \widehat{L}_j^x \mu_{ij} &= 0, \\ \widehat{L}_i^y \mu_{ij} + \widehat{L}_j^y \mu_{ij} &= 0, \\ \widehat{L}_i^z \mu_{ij} + \widehat{L}_j^z \mu_{ij} &= 0, \end{aligned} \quad (1.58)$$

где  $\widehat{L}_k^x$  — соответствующая компонента оператора орбитального момента  $k$ -ого электрона [54]:

$$\begin{aligned} \widehat{L}_k^x &= i \left( \sin\varphi_k \frac{\partial}{\partial\theta_k} + \text{ctg}\theta_k \cos\varphi_k \frac{\partial}{\partial\varphi_k} \right), \\ \widehat{L}_k^y &= i \left( -\cos\varphi_k \frac{\partial}{\partial\theta_k} + \text{ctg}\theta_k \sin\varphi_k \frac{\partial}{\partial\varphi_k} \right), \\ \widehat{L}_k^z &= -i \frac{\partial}{\partial\varphi_k}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

**Утверждение 1.** Если угловая зависимость волновой функции определяется только величинами  $\mu_{ij}$ , то все три проекции полного орбитального момента равны нулю.

Рассмотрим  $N$ -частичную систему с общим центром. Взаимное положение всех частиц в системе можно задать с помощью  $N$  модулей радиус-векторов и  $2N - 3$  углов (углы между радиус-вектором 1-ой частицы и  $i$ -ой,  $i = \overline{2, N}$ , и между радиус-вектором 2-ой частицы и  $j$ -ой,  $j = \overline{3, N}$ ). Все остальные углы можно выразить через  $2N - 3$  заданных. Пусть угловая зависимость волновой функции определяется только входящими в гамильтониан величинами  $\mu_{12}, \mu_{13}, \dots, \mu_{1N}, \mu_{23}, \mu_{24}, \dots, \mu_{2N}$ . Подействуем на нее оператором  $z$ -компоненты полного орбитального момента системы:

$$\begin{aligned} \widehat{L}^z \Psi &= \sum_{i=1}^N \widehat{L}_i^z \Psi(\mu_{12}, \mu_{13}, \dots, \mu_{1N}, \mu_{23}, \mu_{24}, \dots, \mu_{2N}) = \\ &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial \Psi}{\partial \mu_{ij}} (\widehat{L}_i^z \mu_{ij} + \widehat{L}_j^z \mu_{ij}). \end{aligned} \quad (1.60)$$

То же самое можно получить в том числе для  $x$  и  $y$  компонент. Согласно (1.58), выражения в скобках равны нулю.

**Утверждение 2.** Если угловая зависимость волновой функции определяется только входящими в гамильтониан скалярными произведениями ортов радиус-векторов частиц, то она описывает  $S$ -состояние с равным нулю полным орбитальным моментом системы. Следствием из этого является следующий факт.

**Утверждение 3.** Если  $\Psi = f(\mu_{12}, \mu_{13}, \dots, \mu_{1N}, \mu_{23}, \mu_{24}, \dots, \mu_{2N})g(\Omega)$ , где  $\Omega$  — совокупность всех угловых переменных, то:

$$\begin{aligned} \widehat{L}^z \Psi &= f \widehat{L}^z g(\Omega), \\ \widehat{L}^2 \Psi &= f \widehat{L}^2 g(\Omega). \end{aligned} \quad (1.61)$$

Таким образом, волновая функция системы с ненулевым орбитальным моментом может быть представлена как произведение  $S$ -функции, зависящей от  $2N - 3$  косинуса, и функции в общем случае от  $2N$  угловых величин, но ненулевое значение момента обеспечивают 3 оставшиеся.

Рассмотрим простейший случай, когда имеется лишь 2 электрона с одинаковым значением проекции спина. Тогда есть два расстояния от ядра и две точки на сфере. Решение должно быть кососимметричным относительно перестановки координат электронов.  $S$ -состояние, очевидно, зависит от трех переменных:  $r_1, r_2, \mu$ . Определим оставшиеся три таким образом, чтобы они не

менялись при изменении первых трех (независимость). Возможное решение — три компоненты вектора:

$$\mathbf{t} = \frac{[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2]}{\sqrt{1 - \mu^2}}. \quad (1.62)$$

Координаты вектора  $\mathbf{t}$  от  $r_1$  и  $r_2$  не зависят; при изменении  $\mu$  направление векторного произведения не меняется, а модуль пропорционален синусу угла между векторами  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$ .

Рассмотрим решение уравнения Шредингера в виде:

$$\Psi = f \times t^z, \quad (1.63)$$

где

$$t^z = \frac{\sin(\theta_1)\sin(\theta_2)\sin(\varphi_1 - \varphi_2)}{\sqrt{1 - \mu^2}}, \quad (1.64)$$

причем выполняется

$$\widehat{L}^2 \sin(\theta_1)\sin(\theta_2)\sin(\varphi_1 - \varphi_2) = 2\sin(\theta_1)\sin(\theta_2)\sin(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (1.65)$$

Искомое состояние имеет значение орбитального момента «1» и нулевую проекцию момента на ось  $z$ .

Для того, чтобы разделить переменные, достаточно рассмотреть угловую часть оператора Лапласа:

$$\Delta_{\theta_1\varphi_1} f t^z = t^z \Delta_{\theta_1\varphi_1} f + f \Delta_{\theta_1\varphi_1} t^z + 2 \frac{\partial f}{\partial \mu} \left( \frac{\partial \mu}{\partial \theta_1} \frac{\partial t^z}{\partial \theta_1} + \frac{1}{\sin^2 \theta_1} \frac{\partial \mu}{\partial \varphi_1} \frac{\partial t^z}{\partial \varphi_1} \right). \quad (1.66)$$

С учетом

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial \theta_1} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_1} \left( \frac{\partial \mu}{\partial \varphi_1} \right)^2 = 1 - \mu^2, \quad (1.67)$$

получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial \theta_1} \frac{\partial t^z}{\partial \theta_1} + \frac{1}{\sin^2 \theta_1} \frac{\partial \mu}{\partial \varphi_1} \frac{\partial t^z}{\partial \varphi_1} &= 0, \\ \Delta_{\theta_1\varphi_1} t^z &= -\frac{1}{r_1^2} \frac{t^z}{1 - \mu^2}. \end{aligned} \quad (1.68)$$

Таким образом, для двух  $p$ -электронов с одинаковым значением проекции спина получается сферически симметричное уравнение Шредингера относительно функции  $f$ , которое можно решить методом Монте-Карло с дополнительным отрицательным источником:

$$\left(-\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2}\right) \frac{1}{1 - \mu^2}. \quad (1.69)$$

Попытки построить такую же схему для  $d$ - и  $f$ -электронов до настоящего времени не привели к нужному результату. Существует предположение, что угловая часть точного решения уравнения Шредингера для  $d$ - и  $f$ -электронов устроена особым образом, отличным от привычных антисимметричных комбинаций сферических гармоник в форме определителей Слэтера. Исследования этого направления будут продолжены.

## Глава 2. Детерминистские методы решения стационарного уравнения Шредингера

Теория функционала плотности [3—5] и метод Хартри-Фока [1; 2] являются основными инструментами в теории электронной структуры в химии, материаловедении и в других смежных областях. Традиционные подходы к решению уравнений Кона-Шэма и Хартри-Фока включают методы с использованием явных базисных наборов, которые подразумевают разложение искомым функций по заданному набору базисных функций (например, базисы плоских волн [55; 56], локализованные базисные наборы [57; 58]), и методы без их использования, то есть сеточные методы [59; 60]. Достоинства сеточных методов понятны: такие подходы не приводят к возникновению дополнительных ошибок, связанных с центрированием базисных наборов; концептуально просты для реализации в высокопараллельных средах и позволяют избежать глобальных взаимодействий; не навязывают искусственной периодичности, и другие.

Расчеты многоэлектронных систем без базисных наборов, а опираясь только на конечные разности, проводятся довольно давно. Гамильтоновы матрицы, получаемые в результате дискретизации уравнений, есть матрицы гораздо большей размерности, чем матрицы, полученные в результате разложения по базисным наборам. Наиболее затратной частью вычислений является решение задачи на собственные значения для каждого электрона на каждом шаге цикла по самосогласованию (SCF). При этом те методы диагонализации, которые применяются для решения задачи на собственные значения, требуют значительных вычислительных ресурсов для систем с большим числом электронов. Применение различных приемов для ускорения, таких как введение в рассмотрение только валентных электронов [12; 13; 61], или использование чебышевских методов для ускорения поиска собственных значений [14; 15] не привело к тому, что сеточные методы могли бы конкурировать с методами базисных наборов в плане вычислительных затрат.

В данной главе дается описание созданного асимптотически точного в смысле шага расчетной сетки метода и алгоритма решения уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма [62], вычислительная сложность которого сопоставима со сложностью алгоритмов, реализующих метод базисных наборов. Здесь так же, как и в большинстве работ, посвященных этому направлению, решаются

конечно-разностные уравнения, но, предварительно, осуществляется тождественное преобразование спектра конечно-разностного оператора, и, благодаря этому, поиск собственных функций осуществляется последовательно, начиная с основного состояния. Такой подход позволяет значительно ускорить вычисления за счет отказа от методов диагонализации. Используемые при этом математические приемы хорошо известны из задач переноса нейтронов в физике ядерных реакторов. Представленный метод верифицирован на полном наборе элементов таблицы Менделеева.

## 2.1 Проблема собственных значений

Уравнения Кона-Шэма и Хартри-Фока есть уравнения вида:

$$\Delta\psi_k(\mathbf{r}) - J(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) + K(\mathbf{r},\psi_k) = E_k\psi_k(\mathbf{r}), \quad k = \overline{1, N}, \quad (2.1)$$

где:

$\psi_k(\mathbf{r})$  — орбитальная функция координат в трехмерном пространстве электрона под номером  $k$ , собственная функция задачи (2.1),  $N$  — число электронов в системе;

$E_k$  — энергия  $k$ -ого электрона в Ридбергах, взятая с обратным знаком, собственное значение задачи (2.1);

$J(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  — кулоновский потенциал системы электронов, распределенных с плотностью  $n$ ;

$U(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M \frac{2Z_j}{|\mathbf{r}-\mathbf{a}_j|}$  — потенциал ядер,  $M$  — число ядер в системе,  $\mathbf{a}_j$  — координаты ядер,  $Z_j$  — заряд ядер;

$K(\mathbf{r},\psi_k)$  — обменно-корреляционный член, зависящий от используемого приближения.

Наиболее затратной частью вычислений является повторное решение задачи на собственные значения (2.1) для каждого  $k$ -ого электрона на каждом  $m$ -ом шаге итераций по самосогласованию:

$$H\psi_k^{(m)} = E_k\psi_k^{(m)}, \quad (2.2)$$

где  $H \in \mathbb{R}^{L \times L}$ ,  $\psi_k \in \mathbb{R}^L$ ,  $L$  — размерность задачи (число расчетных узлов после дискретизации уравнения (2.1)). Вычисление собственного значения и соответствующей собственной функции основного состояния напрямую из  $H$  стоит  $O(L^3)$ , что является очень затратным с вычислительной точки зрения для больших  $L$ . Собственные решатели для разреженных матриц обладают сложностью  $O(L^2N)$ , что по-прежнему дорого, а задача (2.2) решается много раз на одной итерации SCF. Также для данной задачи развит подход спектральных фильтров на основе полиномов Чебышева [15], однако эффективность построенного фильтра зависит от выбора границ фильтрации. Использование простого сдвига спектра не дает существенного выигрыша из-за плохой обусловленности задачи.

Качественно структура собственных значений уравнений (2.1) известна — это знакопеременный спектр, ограниченный снизу минимальным значением (отрицательная энергия основного состояния) и неограниченный сверху (положительная энергия свободных состояний). При дискретизации уравнений неограниченный спектр заменяется ограниченным: за счет конечного числа узлов сетки качество аппроксимации собственных функций верхней части спектра падает. При этом качество аппроксимации собственных функций, соответствующих связанным состояниям, остается достаточно высоким благодаря их относительной гладкости.

Уравнение Шредингера и соответствующие ему системы уравнений Хартри-Фока и теории функционала плотности с точки зрения структуры аналогичны уравнению диффузии нейтральных частиц в среде с поглощением и размножением. В случае нейтронной задачи с целью расчета ядерных реакторов были разработаны алгоритмы и приемы преобразования спектра для обеспечения устойчивости и лучшей сходимости итерационных методов [63; 64]. Проводя аналогию с уравнением диффузии нейтронов, члены  $J$  и  $E_k$  в (2.1) отвечают за поглощение (они неотрицательны и «вычитаются» из лапласиана), а члены  $K$  и  $U$  отвечают за размножение (они неотрицательны и «складываются» с лапласианом). Далее, следуя аналогии, введем вспомогательное собственное значение  $k_{eff}$  следующим образом:

$$-\Delta\psi_k(\mathbf{r}) + J(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) + E_k\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{k_{eff}} (U(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) + K(\mathbf{r},\psi_k)). \quad (2.3)$$

При фиксированном  $E_k$  собственные значения  $k_{eff}$  в данном случае будут упорядочены удобным для расчета способом: теперь спектр устроен так,

что поиск собственных функций (2.1) осуществляется последовательно, начиная с основного состояния. Это ключевое положение асимптотической теории диффузии нейтронов, а  $k_{eff}$  носит название эффективного коэффициента размножения. Очевидно, что уравнение (2.3) будет совпадать с уравнением (2.1) при  $k_{eff} = 1$ . Построение эффективных устойчивых методов решения уравнений вида (2.3) хорошо известно и описано, например, в [65]. В основе лежит итерационный процесс, когда после решения уравнения (2.3) значение  $E_k$  меняется так, чтобы получить  $k_{eff} = 1$ .

Запишем (2.3) в виде:

$$\widehat{T}\psi_k = \frac{1}{k_{eff}}\widehat{Q}\psi_k. \quad (2.4)$$

Пусть задача (2.4) решена для заданного  $\widetilde{E}_k = E_k + \delta E_k$ , то есть найдено решение  $\frac{1}{\widetilde{k}_{eff}} = \frac{1}{k_{eff}} + \delta \frac{1}{k_{eff}}$  и  $\widetilde{\psi}_k = \psi_k + \delta \psi_k$ :

$$\left(\widehat{T} + \delta\widehat{T}\right)\widetilde{\psi}_k = \frac{1}{\widetilde{k}_{eff}}\widehat{Q}\widetilde{\psi}_k. \quad (2.5)$$

Умножим скалярно (2.4) на  $\widetilde{\psi}_k$ , (2.5) — на  $\psi_k$ , и вычтем одно из другого. Тогда с учетом  $\delta\widehat{T} \equiv \delta E_k$ , в первом порядке теории возмущений:

$$\langle \psi_k | \delta E_k | \psi_k \rangle = \delta \frac{1}{k_{eff}} \langle \psi_k | \widehat{Q} | \psi_k \rangle. \quad (2.6)$$

Окончательно (с учетом  $k_{eff} \equiv 1$  для точного решения (2.1)), в соответствии с теорией малых возмущений вычисляется новое значение:

$$E_k = \widetilde{E}_k + \left(1 - \frac{1}{\widetilde{k}_{eff}}\right) \frac{\langle \psi_k | \widehat{Q} | \psi_k \rangle}{\langle \psi_k | \psi_k \rangle}. \quad (2.7)$$

Затем процедура решения (2.3) повторяется. Организованный таким образом итерационный процесс приведет к тому, что  $k_{eff} \rightarrow 1$ , а собственные значения и собственные функции сойдутся к искомым для уравнений (2.1). В этом случае аппроксимацию операторов можно выполнить с помощью конечных разностей. Тогда получается разреженная матрица, которую удобно использовать в итерационных процедурах благодаря экономичности операций произведения разреженной матрицы на вектор. Дополнительное преимущество в скорости можно получить, если использовать конечно-разностные схемы высокого порядка аппроксимации.

## 2.2 Алгоритм

Алгоритм может быть представлен в следующем виде:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Цикл по самосогласованию} \\ \left[ \begin{array}{l} \text{Цикл по орбитальным функциям} \\ \left[ \begin{array}{l} \text{Расчет кулоновского потенциала } J \\ \left[ \begin{array}{l} \text{Цикл итераций по теории малых возмущений} \\ \left[ \begin{array}{l} \text{Решение задачи (2.3) методом итераций по источнику} \end{array} \right] \end{array} \right] \end{array} \right] \end{array} \right] \end{array} \right.$$

Выход из цикла по самосогласованию осуществляется, когда достигнута сходимость орбитальных функций в соседних итерациях по отношению к заданному значению параметра сходимости. В цикле по орбитальным функциям решается задача (2.3) для заданного числа  $N$  электронов. Цикл итераций по теории малых возмущений организован в соответствии с (2.7).

Теперь рассмотрим решение задачи (2.3) методом итераций по источнику. Введем вектор  $\Psi$  размерности  $L$ , каждый элемент которого есть значение искомой функции в соответствующем узле сетки, и запишем уравнения (2.3) в матричной форме:

$$\mathbf{T}\Psi = \frac{1}{k_{eff}}\mathbf{Q}\Psi. \quad (2.8)$$

Пусть первые  $i$  орбитальных функций  $\Psi_k$ ,  $k = \overline{1, i}$  найдены (при этом для остальных орбитальных функций берутся значения, вычисленные на предыдущей итерации цикла по самосогласованию), а  $n - 1$  и  $n$  — номера итераций по источнику. Тогда следующий алгоритм используется для поиска собственного значения и собственной функции  $(i + 1)$ -ого электрона:

1. Нормировка:  $\langle \Psi^{(n-1)} | \Psi^{(n-1)} \rangle = 1$ .
2. Формирование источника:  $\mathbf{S}^{(n-1)} = \mathbf{Q}\Psi^{(n-1)}$ .
3. Решение неоднородной задачи:  $\mathbf{T}\tilde{\Psi}^{(n)} = \mathbf{S}^{(n-1)}$ , где  $\tilde{\Psi}^{(n)}$  — искомая функция.

4. Ортогонализация к первым  $\tilde{i}$  орбитальным функциям электронов с тем же значением проекции спина:  $\Psi^{(n)} = \tilde{\Psi}^{(n)} - \sum_k^{\tilde{i}} \langle \tilde{\Psi}^{(n)} | \Psi_k \rangle \Psi_k$ .

5. Оценка  $k_{eff}$ :  $k_{eff} = \langle \Psi^{(n)} | \Psi^{(n-1)} \rangle$ .

6. Оценка сходимости по  $k_{eff}$  и собственной функции. Если заданная точность по разнице значений вектора невязки в соседних итерациях, оцененного в норме  $L_2$ , не достигнута, повтор, начиная с пункта 1.

При выполнении пункта 3 необходимо решать неоднородную систему алгебраических уравнений с разреженной матрицей. Здесь можно использовать стандартные итерационные процедуры для решения таких систем, например, метод верхней релаксации [66] или чебышевские итерационные методы [25]. Значения  $J$  и  $K$  вычисляются стандартным способом через решение уравнений Пуассона с соответствующей правой частью [67].

### 2.2.1 Реализация в случае центрально-симметричных систем

#### Вывод уравнений неограниченного метода Хартри-Фока

Сначала запишем функционал полной энергии  $E$  для атомов в случае метода неограниченного Хартри-Фока. Обозначим  $N^+$  — количество электронов с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ ,  $\psi^+$  — соответствующие орбитальные функции;  $N^-$ ,  $\psi^-$  — количество электронов и соответствующие орбитальные функции с проекцией спина  $-\frac{1}{2}$ ,  $N = N^+ + N^-$ . Тогда:

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_{i=1}^{N^+} \langle \psi_i^+ | \hat{h} | \psi_i^+ \rangle + \sum_{i=1}^{N^-} \langle \psi_i^- | \hat{h} | \psi_i^- \rangle + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N^+} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N^+} (\langle \psi_i^+ \psi_j^+ | \psi_i^+ \psi_j^+ \rangle - \langle \psi_i^+ \psi_j^+ | \psi_j^+ \psi_i^+ \rangle) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N^-} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N^-} (\langle \psi_i^- \psi_j^- | \psi_i^- \psi_j^- \rangle - \langle \psi_i^- \psi_j^- | \psi_j^- \psi_i^- \rangle) + \sum_{i=1}^{N^+} \sum_{j=1}^{N^-} \langle \psi_i^+ \psi_j^- | \psi_i^+ \psi_j^- \rangle,
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

где

$$\hat{h} = -\Delta - \frac{2Z}{|\mathbf{r}|};$$

$$\langle \psi_k | \hat{h} | \psi_k \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_k(\mathbf{r}) \hat{h} \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r};$$

$$\langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_k(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Для нахождения экстремума (2.9) с учетом условий  $(\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij}$  применяется метод неопределенных множителей Лагранжа [68]:

$$L = E - \sum_{i=1}^{N^+} \sum_{j=1}^{N^+} \varepsilon_{ij}^+ ((\psi_i^+, \psi_j^+) - \delta_{ij}) - \sum_{i=1}^{N^-} \sum_{j=1}^{N^-} \varepsilon_{ij}^- ((\psi_i^-, \psi_j^-) - \delta_{ij}). \quad (2.10)$$

Благодаря сферической симметрии задачи (центральной симметрии потенциала), возможен переход к одномерной радиальной сетке путем использования факторизации:

$$\psi_k(\mathbf{r}) \equiv \psi_{klm}(\mathbf{r}) = f_k(r) Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}), \quad (2.11)$$

где  $Y_l^m(\boldsymbol{\Omega})$  — сферическая функция с соответствующими значениями квантовых чисел  $l$  и  $m$   $k$ -ого электрона [69]. В пространстве волновых функций действует алгебра Ли, порожденная ортогональной группой матриц [70]. Истинное решение (волновую функцию системы электронов) можно представить суммой произведений базисных функций неприводимых представлений этой алгебры, умноженных на некоторые функции радиуса.

В этом случае для вариации функционала имеем:

$$\frac{\partial L}{\partial f_k} = \frac{\partial L}{\partial \psi_k} \frac{\partial \psi_k}{\partial f_k} = \frac{\partial L}{\partial \psi_k} Y_l^m = 0, \quad (2.12)$$

что приводит к уравнениям вида:

$$\begin{aligned}
& \left[ \widehat{h}\psi_{klm}^+ + \psi_{klm}^+ \sum_{j=1}^{N^+} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{jl'm'}^+{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \psi_{klm}^+ \sum_{j=1}^{N^-} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{jl'm'}^-{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \right. \\
& \quad \left. - \sum_{j=1}^{N^+} \psi_{jl'm'}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{klm}^+ \psi_{jl'm'}^+}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] Y_l^m = \varepsilon_k^+ \psi_{klm}^+ Y_l^m, \\
& \left[ \widehat{h}\psi_{klm}^- + \psi_{klm}^- \sum_{j=1}^{N^-} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{jl'm'}^-{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \psi_{klm}^- \sum_{j=1}^{N^+} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{jl'm'}^+{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \right. \\
& \quad \left. - \sum_{j=1}^{N^-} \psi_{jl'm'}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{klm}^- \psi_{jl'm'}^-}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] Y_l^m = \varepsilon_k^- \psi_{klm}^- Y_l^m.
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Здесь и далее индексы  $l'$  и  $m'$  соответствуют конкретному значению индекса  $j$ , по которому идет суммирование.

Проинтегрируем  $(-1) \int_{4\pi} d\Omega$  уравнения (2.13) и запишем полученный результат в общем для электронов с разным значением проекции спина виде:

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} - \right. \\
& \quad \left. - 2 \int_{4\pi} \sum_{j=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{f_j^2 Y_{l'}^{m'}{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' Y_l^{m2} d\Omega \right) f_k + \\
& \quad + 2 \sum_{j=1}^{\widetilde{N}} f_j \int_{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{f_k Y_l^m f_j Y_{l'}^{m'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' Y_{l'}^{m'} Y_l^m d\Omega = E_k f_k,
\end{aligned} \tag{2.14}$$

где  $\widetilde{N}$  — число электронов с тем же значением проекции спина, что и у электрона под номером  $k$ ;  $E_k$  — энергия  $k$ -ого электрона в Ридбергах, взятая с обратным знаком.

Представим область решения задачи (2.14) в виде шара, составленного из шаровых слоев толщиной  $h$ . Число слоев (узлов сетки) составляет  $L$ . Проинтегрируем  $\int_0^\infty r^2 dr$  уравнения (2.14) и усредним по  $i$ -ому объему. Тогда с точностью  $O(h^2)$  можно записать:

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi}{V_i} \left( r_i^2 \frac{\partial f_k}{\partial r} \Big|_{r=r_i} + r_{i-1}^2 \frac{\partial f_k}{\partial r} \Big|_{r=r_{i-1}} - l(l+1)f_k^i(r_i - r_{i-1}) + \right. \\ & \left. + Z f_k^i (r_i^2 - r_{i-1}^2) \right) - \tilde{J}^i f_k^i + \tilde{K}_k^i = E_k f_k^i, \end{aligned} \quad (2.15)$$

где

$\frac{\partial f_k}{\partial r} \Big|_{r=r_i}, \frac{\partial f_k}{\partial r} \Big|_{r=r_{i-1}}$  — производные по внешним нормальям к поверхностям  $i$ -ого объема;

$V_i = \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - r_{i-1}^3)$  — объем сферического слоя;

$\tilde{J}^i, \tilde{K}_k^i, f_k^i$  — значения данных величин в центрах расчетных объемов.

После замены производных конечными разностями значений функций в соседних объемах с точностью  $O(h^2)$  получим:

$\frac{\partial f_k}{\partial r} \Big|_{r=r_i} = \frac{f_k^{i+1} - f_k^i}{h}, \frac{\partial f_k}{\partial r} \Big|_{r=r_{i-1}} = \frac{f_k^{i-1} - f_k^i}{h}$  — производные по внешним нормальям к поверхностям  $i$ -ого объема для объемов, не имеющих внешних границ, а также для лежащих на границе при расчете периодических систем (граничное условие трансляции);

$\frac{\partial f_k}{\partial r} \Big|_{r=r_i} = \frac{\gamma}{1+0.5\gamma h} f_k^i$  — аппроксимация производной на границе области в случае аперодической системы с граничным условием  $\frac{1}{f_k} \frac{\partial f_k}{\partial r} \Big|_{r=r_i} = \gamma$ .

Тогда после подстановки в (2.15):

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi}{V_i} \left( r_i^2 \frac{f_k^{i+1} - f_k^i}{h} + r_{i-1}^2 \frac{f_k^{i-1} - f_k^i}{h} - l(l+1)f_k^i(r_i - r_{i-1}) + \right. \\ & \left. + Z f_k^i (r_i^2 - r_{i-1}^2) \right) - \tilde{J}^i f_k^i + \tilde{K}_k^i = E_k f_k^i. \end{aligned} \quad (2.16)$$

При выполнении пункта 3 алгоритма необходимо решать неоднородную систему алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей, а именно:

$$a_i f_{i-1} + b_i f_i + c_i f_{i+1} = S_i, \quad (2.17)$$

где

$$\begin{aligned} a_i &= -\frac{4\pi r_{i-1}^2}{V_i h}; \\ b_i &= \frac{4\pi}{V_i} \left( \frac{r_i^2 + r_{i-1}^2}{h} + l(l+1)(r_i - r_{i-1}) \right) + \tilde{J}^i + E_k; \end{aligned}$$

$$c_i = -\frac{4\pi r_i^2}{V_i h}.$$

Для решения систем с такими матрицами обычно используется метод прогонки [66].

Теперь перейдем к вычислению значений  $\tilde{J}$  и  $\tilde{K}_k$ , которые, исходя из уравнений (2.13), для  $k$ -ого электрона определяются как:

$$\begin{aligned}\tilde{J}(r) &= 2 \int_{4\pi} J(\mathbf{r})(Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}))^2 d\boldsymbol{\Omega}, \\ \tilde{K}_k(r) &= 2 \int_{4\pi} K_k(\mathbf{r})Y_{l'}^{m'}(\boldsymbol{\Omega})Y_l^m(\boldsymbol{\Omega})d\boldsymbol{\Omega}.\end{aligned}\tag{2.18}$$

Кулоновский интеграл  $J(\mathbf{r})$  может быть вычислен как решение уравнения Пуассона:

$$J(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_j^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \sum_{j=1}^N \xi_j(\mathbf{r}),\tag{2.19}$$

где  $\xi_j$  есть решение уравнения

$$\Delta \xi_j(\mathbf{r}) = 4\pi f_j^2(r)Y_{l'}^{m'2}(\boldsymbol{\Omega}).\tag{2.20}$$

С учетом

$$Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}) = \begin{cases} c_{lm}P_l^m(\cos\theta)\cos(m\varphi), & m \geq 0 \\ c_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\sin(|m|\varphi), & m < 0 \end{cases},\tag{2.21}$$

где константы  $c_{lm}$  определяются из условия  $\int_{4\pi} Y_{l'}^{m'}(\boldsymbol{\Omega})Y_l^m(\boldsymbol{\Omega})d\boldsymbol{\Omega} = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$ , воспользуемся разложением [71]:

$$\begin{aligned}Y_{l'}^{m'2}(\boldsymbol{\Omega}) &= \frac{1}{2}c_{l'm'}^2 P_{l'}^{m'2}\left(1 \pm \cos(2m'\varphi)\right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{2l'} a_{l'l'i}^0 Y_i^0 \pm \frac{1}{2} \sum_{i=2m'}^{2l'} a_{l'l'i}^{2m'} Y_i^{2m'},\end{aligned}\tag{2.22}$$

где  $a_{ll'i}^n = \int_{4\pi} Y_l^m(\boldsymbol{\Omega})Y_{l'}^{m'}(\boldsymbol{\Omega})Y_i^n(\boldsymbol{\Omega})d\boldsymbol{\Omega}$  (здесь и далее во всех выражениях используются абсолютные значения  $m$  и  $m'$ ). Знак «+» берется, если азимутальная

зависимость в  $Y_l^{m'}(\boldsymbol{\Omega})$  косинус, « $-$ » — если синус. Тогда для решения (2.20) можно записать:

$$\xi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{2l'} \xi_j^i(r) a_{l'l'i}^0 Y_i^0 \pm \frac{1}{2} \sum_{i=2m'}^{2l'} \xi_j^i(r) a_{l'l'i}^{2m'} Y_i^{2m'}, \quad (2.23)$$

где  $\xi_j^i(r)$  есть решение уравнения

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \xi_j^i(r)}{\partial r} - \frac{i(i+1)}{r^2} \xi_j^i(r) = 4\pi f_j^2(r). \quad (2.24)$$

Таким образом, для (2.19) можем записать:

$$J(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left( \sum_{i=0}^{2l'} \xi_j^i(r) a_{l'l'i}^0 Y_i^0 \pm \sum_{i=2m'}^{2l'} \xi_j^i(r) a_{l'l'i}^{2m'} Y_i^{2m'} \right). \quad (2.25)$$

Окончательно, повторно используя (2.22) для  $Y_l^{m2}(\boldsymbol{\Omega})$ , для  $\tilde{J}(r)$  получим:

$$\begin{aligned} \tilde{J}(r) = \sum_{j=1}^N \left( \sum_{i=0}^{2l'} \xi_j^i(r) a_{l'l'i}^0 a_{lli}^0 \pm (1 - \delta_{m0}) \times \right. \\ \left. \times (1 - \delta_{m'0}) \delta_{mm'} \sum_{i=2m'}^{2l'} \xi_j^i(r) a_{l'l'i}^{2m'} a_{lli}^{2m'} \right). \end{aligned} \quad (2.26)$$

В формуле (2.26) знак « $+$ » берется, если значения  $m$  и  $m'$  одного знака, « $-$ » — разного.

В общем случае число операций при вычислении кулоновского интеграла имеет порядок  $L^2$ . В результате использования описанного выше подхода число операций будет  $\sim 3L \cdot n$ , где  $n$  — число итераций. Для его реализации используется та же сетка, что и для основной задачи.

Эту же процедуру проделаем для обменного интеграла  $K_k(\mathbf{r})$ :

$$K_k(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \psi_j(\mathbf{r}) \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_k(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \psi_j(\mathbf{r}) \xi_{kj}(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

где  $\xi_{kj}$  есть решение уравнения

$$\Delta \xi_{kj}(\mathbf{r}) = 4\pi f_k(r) f_j(r) Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}) Y_{l'}^{m'}(\boldsymbol{\Omega}). \quad (2.28)$$

Уравнения (2.28) необходимо решать на каждой итерации при формировании источника в пункте 2 алгоритма решения задачи (2.3) методом итераций по источнику. Рассмотрим различные комбинации произведений сферических функций:

$$\begin{aligned}
CC &= c_{lm}c_{l'm'}P_l^mP_{l'}^{m'}\cos(m\varphi)\cos(m'\varphi) = \\
&= \frac{1}{2}c_{lm}c_{l'm'}P_l^mP_{l'}^{m'}\left(\cos((m+m')\varphi) + \cos((m-m')\varphi)\right), \\
CS &= c_{lm}c_{l'm'}P_l^mP_{l'}^{m'}\cos(m\varphi)\sin(m'\varphi) = \\
&= \frac{1}{2}c_{lm}c_{l'm'}P_l^mP_{l'}^{m'}\left(\sin((m+m')\varphi) - \sin((m-m')\varphi)\right), \\
SS &= c_{lm}c_{l'm'}P_l^mP_{l'}^{m'}\sin(m\varphi)\sin(m'\varphi) = \\
&= \frac{1}{2}c_{lm}c_{l'm'}P_l^mP_{l'}^{m'}\left(\cos((m-m')\varphi) - \cos((m+m')\varphi)\right).
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Тогда для решения (2.28) можно записать:

$$\begin{aligned}
\xi_{kj}^{CC}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sum_{i=m+m'}^{l+l'} \xi_{kj}^i(r) a_{l'l'i}^{m+m'} P_i^{m+m'} \cos((m+m')\varphi) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i=|m-m'|}^{l+l'} \xi_{kj}^i(r) a_{l'l'i}^{|m-m'|} P_i^{|m-m'|} \cos((m-m')\varphi), \\
\xi_{kj}^{CS}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sum_{i=m+m'}^{l+l'} \xi_{kj}^i(r) a_{l'l'i}^{m+m'} P_i^{m+m'} \sin((m+m')\varphi) - \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i=|m-m'|}^{l+l'} \xi_{kj}^i(r) a_{l'l'i}^{|m-m'|} P_i^{|m-m'|} \sin((m-m')\varphi), \\
\xi_{kj}^{SS}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=m+m'}^{l+l'} \xi_{kj}^i(r) a_{l'l'i}^{m+m'} P_i^{m+m'} \cos((m+m')\varphi) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i=|m-m'|}^{l+l'} \xi_{kj}^i(r) a_{l'l'i}^{|m-m'|} P_i^{|m-m'|} \cos((m-m')\varphi),
\end{aligned} \tag{2.30}$$

где  $\xi_{kj}^i(r)$  есть решение уравнения

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \xi_{kj}^i(r)}{\partial r} - \frac{i(i+1)}{r^2} \xi_{kj}^i(r) = 4\pi f_k(r) f_j(r). \tag{2.31}$$

Окончательно, для  $\tilde{K}_k(r)$  получаем:

$$\tilde{K}_k(r) = \sum_{j=1}^{\tilde{N}} f_j(r) \left( \sum_{i=m+m'}^{l+l'} \xi_{kj}^i(r) a_{ll'i}^{m+m'} + \sum_{i=|m-m'|}^{l+l'} \xi_{kj}^i(r) a_{ll'i}^{|m-m'|} \right). \quad (2.32)$$

### Вывод уравнений ограниченного метода Хартри-Фока

Ограниченный метод Хартри-Фока определяется следующим условием:

$$\psi_{klm}^+(\mathbf{r}) = \psi_{klm}^-(\mathbf{r}) = \psi_{klm}, \quad (2.33)$$

где знаком «+» отмечены орбитальные функции электронов с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ , знаком «-» — с проекцией спина  $-\frac{1}{2}$ .

После варьирования функционала  $L$ :

$$\frac{\partial L}{\partial \psi_{klm}} = \frac{\partial L}{\partial \psi_{klm}^+} \frac{\partial \psi_{klm}^+}{\partial \psi_{klm}} + \frac{\partial L}{\partial \psi_{klm}^-} \frac{\partial \psi_{klm}^-}{\partial \psi_{klm}} = \frac{\partial L}{\partial \psi_{klm}^+} + \frac{\partial L}{\partial \psi_{klm}^-} = 0. \quad (2.34)$$

Таким образом, уравнение для орбитальной функции в ограниченном методе Хартри-Фока есть сумма соответствующих уравнений неограниченного метода Хартри-Фока, в которых положено  $\psi_{klm}^+(\mathbf{r}) = \psi_{klm}^-(\mathbf{r}) = \psi_{klm}$ .

Для атомов дополнительное условие симметрии  $\psi_{klm}^+(\mathbf{r}) = \psi_{klm}^-(\mathbf{r}) = \psi_{klm} = \psi_{kl} Y_l^m$  приводит к появлению весов из соответствующих сферических гармоник:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \psi_{kl}} &= \sum_{m'=m'_1}^{m'_2} \frac{\partial L}{\partial \psi_{klm'}^+} \frac{\partial \psi_{klm'}^+}{\partial \psi_{kl}} + \sum_{m''=m''_1}^{m''_2} \frac{\partial L}{\partial \psi_{klm''}^-} \frac{\partial \psi_{klm''}^-}{\partial \psi_{kl}} = \\ &= \sum_{m'=m'_1}^{m'_2} \frac{\partial L}{\partial \psi_{klm'}^+} Y_l^{m'} + \sum_{m''=m''_1}^{m''_2} \frac{\partial L}{\partial \psi_{klm''}^-} Y_l^{m''} = 0. \end{aligned} \quad (2.35)$$

## Уравнения для полностью заполненных оболочек

Рассмотрим атом с одной незаполненной и произвольным числом заполненных оболочек. Благодаря правилу Хунда всегда имеются полностью заполненные электронами с одной проекцией спина оболочки. Для определенности будем полагать, что полностью заполненные оболочки одной проекции спина содержат электроны с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ , и соответствующие им орбитальные функции будем обозначать как  $\psi_{klm}^+(\mathbf{r}) = \psi_{kl}^+ Y_l^m$ . Орбитальные функции электронов, находящихся в том числе и на не полностью заполненной оболочке, обозначим  $\psi_{klm}^-(\mathbf{r}) = \psi_{kl}^- Y_l^m$ . Если суммирование осуществляется по полностью заполненной оболочке, то соответствующие индексы имеют один штрих. Индексы, относящиеся к незаполненной оболочке и проекции спина  $-\frac{1}{2}$  на незаполненной оболочке, обозначим двумя штрихами; индексы, относящиеся к незаполненной оболочке и проекции спина  $+\frac{1}{2}$ , обозначим тремя штрихами. По построению на незаполненной оболочке может либо вовсе не быть электронов с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ , либо она полностью заполнена по проекции спина и таких электронов  $2l'' + 1$ . Тогда уравнения неограниченного метода Хартри-Фока для орбитальных функций с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$  на полностью заполненных оболочках имеют вид:

$$\begin{aligned}
& \hat{h}\psi_{klm}^+ + \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{m'} \left( \psi_{klm}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'm'}^+{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \psi_{k'l'm'}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{klm}^+ \psi_{k'l'm'}^+}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) + \\
& + \sum_{m'''} \left( \psi_{klm}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m'''}^+{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \psi_{k''l''m'''}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{klm}^+ \psi_{k''l''m'''}^+}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) + \\
& + \psi_{klm}^+ \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{m'} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'm'}^-{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \psi_{klm}^+ \sum_{m''} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m''}^-{}^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \varepsilon_{kl} \psi_{klm}^+.
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Теперь запишем уравнения неограниченного метода Хартри-Фока для электронов с проекцией спина  $-\frac{1}{2}$ , расположенных на тех же заполненных оболочках, что и электроны с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ :

$$\begin{aligned}
& \widehat{h}\psi_{klm}^- + \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{m'} \left( \psi_{klm}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'm'}^{-2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \psi_{k'l'm'}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{klm}^- \psi_{k'l'm'}^-}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) + \\
& + \sum_{m''} \left( \psi_{klm}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m''}^{-2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \psi_{k''l''m''}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{klm}^- \psi_{k''l''m''}^-}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) + \\
& + \psi_{klm}^- \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{m'} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'm'}^{+2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \psi_{klm}^- \sum_{m''} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m''}^{+2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \varepsilon_{kl} \psi_{klm}^-.
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Умножим уравнения (2.36) на соответствующую сферическую функцию  $Y_l^m$ , просуммируем по  $m$  от  $-l$  до  $l$  и проинтегрируем по телесному углу  $\int_{4\pi} d\Omega$ , то же самое сделаем с уравнениями (2.37) и сложим оба результата. Такая операция будет эквивалентна вариации функционала  $L$  по орбиталям в предположении, что для одной и той же оболочки имеются одинаковые орбитальные функции для разных значений проекции спина. Тогда, учитывая, что:

$$\begin{aligned}
\psi_{klm} &= \psi_{kl} Y_l^m, \\
\sum_{m=-l}^l Y_l^{m2} &= \frac{2l+1}{4\pi},
\end{aligned} \tag{2.38}$$

уравнения для замкнутых оболочек имеют вид:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi_{kl}}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{kl} - \frac{2Z}{r} \psi_{kl} + 2\psi_{kl} \sum_{k'} \sum_{l'} \frac{2l'+1}{4\pi} \xi_{l'l'}^0 + \\
& + \psi_{kl} \frac{M^+ + M^-}{4\pi} \xi_{l''l''}^0 - \frac{1}{(2l+1)} \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{k'l'} K_{ll'} - \\
& - \frac{1}{2(2l+1)} \psi_{k''l''} (K_{ll''} + K_{ll''}) = \varepsilon_{kl} \psi_{kl},
\end{aligned} \tag{2.39}$$

где

$$K_{ll'} = \sum_m \sum_{m'} \int_{4\pi} \left( Y_l^m Y_{l'}^{m'} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'} \psi_{kl} Y_{l'}^{m'} Y_l^m}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) d\Omega;$$

$M^+$  — число электронов с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$  на незаполненной оболочке, которое по построению может принимать значение либо  $M^+ = 0$ , либо  $M^+ = 2l'' + 1$ ;  $M^-$  — число электронов с проекцией спина  $-\frac{1}{2}$  на незаполненной оболочке.

## Уравнение для незаполненной оболочки

Рассмотрим незаполненную оболочку и запишем уравнения неограниченного метода Хартри-Фока для электронов с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ :

$$\begin{aligned}
& \hat{h}\psi_{k''l''m}^+ + \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{m'} \left( \psi_{k''l''m}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'm'}^+{}^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \psi_{k'l'm'}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m}^+ \psi_{k'l'm'}^+}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) + \\
& + \sum_{m'''} \left( \psi_{k''l''m}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m'''}^+{}^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \psi_{k''l''m'''}^+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m}^+ \psi_{k''l''m'''}^+}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) + \\
& + \psi_{k''l''m}^+ \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{m'} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'm'}^-{}^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \psi_{k''l''m}^+ \sum_{m'''} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m'''}^-{}^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \varepsilon_{k''l''m}^+ \psi_{k''l''m}^+.
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Так как по построению на незаполненной оболочке может содержаться либо ни одного электрона с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ , либо эта оболочка полностью заполнена электронами с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ , то к уравнению (2.40) можно применить полученный ранее результат. После умножения (2.40) на соответствующую сферическую функцию  $Y_{l''}^m$ , суммирования по  $m$  от  $-l''$  до  $l''$  и интегрирования по телесному углу  $\int_{4\pi} d\Omega$  получим:

$$\begin{aligned}
M^+ & \left( -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi_{k''l''}^+}{\partial r} + \frac{l''(l''+1)}{r^2} \psi_{k''l''}^+ - \frac{2Z}{r} \psi_{k''l''}^+ + 2\psi_{k''l''}^+ \sum_{k'} \sum_{l'} \frac{2l'+1}{4\pi} \xi_{l'l}^0 + \right. \\
& \left. + \psi_{k''l''}^+ \frac{M^+ + M^-}{4\pi} \xi_{l''l''}^0 \right) - \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{k'l} K_{l''l'} - \psi_{k''l''}^+ K_{l''l''} = M^+ \varepsilon_{k''l''}^+ \psi_{k''l''}^+.
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Уравнения неограниченного метода Хартри-Фока для незаполненной оболочки, но для электронов с проекцией спина  $-\frac{1}{2}$  имеют вид:

$$\begin{aligned}
& \widehat{h}\psi_{k''l''m}^- + \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{m'} \left( \psi_{k''l''m}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'm'}^{-2}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \psi_{k'l'm'}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m}^- \psi_{k'l'm'}^-}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) + \\
& + \sum_{m''} \left( \psi_{k''l''m}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m''}^{-2}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \psi_{k''l''m''}^- \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m}^- \psi_{k''l''m''}^-}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) + \\
& + \psi_{k''l''m}^- \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{m'} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k'l'm'}^+}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \psi_{k''l''m}^- \sum_{m''} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_{k''l''m''}^+}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \varepsilon_{k''l''} \psi_{k''l''m}^-.
\end{aligned} \tag{2.42}$$

Умножим уравнения (2.42) на соответствующую сферическую функцию  $Y_{l''}^m(\Omega)$ , просуммируем по  $m$  и проинтегрируем по телесному углу  $\int_{4\pi} d\Omega$ :

$$\begin{aligned}
M^- \left( -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi_{k''l''}^-}{\partial r} + \frac{l''(l''+1)}{r^2} \psi_{k''l''}^- - \frac{2Z}{r} \psi_{k''l''}^- + 2\psi_{k''l''}^- \sum_{k'} \sum_{l'} \frac{2l'+1}{4\pi} \xi_{l'l}^0 + \right. \\
\left. + \psi_{k''l''}^- \frac{M^+}{4\pi} \xi_{l''l''}^0 \right) + \psi_{k''l''}^- Q_{m''} - \psi_{k''l''}^- S_{m''} - \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{k'l'} K_{l''l'} = M^- \varepsilon_{k''l''} \psi_{k''l''}^-,
\end{aligned} \tag{2.43}$$

где

$$\begin{aligned}
Q_{m''} &= \sum_m \int_{4\pi} \left( Y_{l''}^{m2} \sum_{m''} \int_{\mathbb{R}^3} Y_{l''}^{m''2} \frac{\psi_{k''l''}^{-2}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) d\Omega; \\
S_{m''} &= \sum_m \sum_{m''} \int_{4\pi} \left( Y_{l''}^m Y_{l''}^{m''} \int_{\mathbb{R}^3} Y_{l''}^m Y_{l''}^{m''} \frac{\psi_{kl}^- \psi_{k''l''}^-}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) d\Omega.
\end{aligned}$$

Выражения  $Q_{m''}$  и  $S_{m''}$  зависят от комбинации магнитных чисел электронов с проекцией спина  $-\frac{1}{2}$  на незаполненной оболочке.

Складывая (2.41) и (2.43), получаем уравнение для незамкнутой оболочки:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi_{k''l''}}{\partial r} + \frac{l''(l''+1)}{r^2} \psi_{k''l''} - \frac{2Z}{r} \psi_{k''l''} + \\
& + 2\psi_{k''l''} \sum_{k'} \sum_{l'} \frac{2l'+1}{4\pi} \xi_{l'l'}^0 + \psi_{k''l''} \frac{M^+ + M^-}{4\pi} \xi_{l''l''}^0 - \\
& - \frac{1}{M^+ + M^-} \left( \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{k'l'} K_{l''l'} + \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{k'l'} K_{l''l'} + \psi_{k''l''} K_{l''l''} - \psi_{k''l''} Q_{m''} + \right. \\
& \left. + \psi_{k''l''} S_{m''} + \frac{M^{-2}}{4\pi} \psi_{k''l''} \xi_{l''l''}^0 \right) = \varepsilon_{k''l''} \psi_{k''l''}.
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Аналогично, можно получить уравнения для произвольного числа незамкнутых оболочек.

## 2.2.2 Реализация в трехмерном пространстве

### Дискретизация уравнений

Представим область решения задачи (2.1) в виде прямоугольной призмы, составленной из кубических расчетных объемов (ячеек) с ребром  $h$ . Число объемов по каждой координате составляет  $N_x$ ,  $N_y$  и  $N_z$  соответственно. Проинтегрируем и усредним уравнение (2.1) по  $i$ -ому объему. Тогда с точностью  $O(h^2)$  можно записать:

$$\frac{1}{h} \sum_{j=1}^6 \frac{\partial \psi_k}{\partial n_{ij}} - J_i \psi_k^i + U_i \psi_k^i + K_i = E_k \psi_k^i, \tag{2.45}$$

где

$\frac{\partial \psi_k}{\partial n_{ij}}$  — производная по внешней нормали к  $j$ -ой поверхности  $i$ -ого объема;

$$U_i = \frac{1}{h^3} \int_{v_i} \sum_{j=1}^M \frac{2Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{a}_j|} d\mathbf{r};$$

$J_i, K_i, \psi_k^i$  — значения данных величин в центрах расчетных объемов.

После замены производных конечными разностями значений функций в соседних объемах с точностью  $O(h^2)$  получим:

$\frac{\partial \psi_k}{\partial n_{ij}} = \frac{\psi_k^j - \psi_k^i}{h}$  для объемов, не имеющих внешних границ, а также для лежащих на границе при расчете периодических систем (граничное условие трансляции);

$\frac{\partial \psi_k}{\partial n_{ij}} = \frac{\gamma}{1 + 0.5\gamma h} \psi_k^i$  — аппроксимация производной на границе области в случае аperiodической системы с граничным условием  $\frac{1}{\psi_k} \frac{\partial \psi_k}{\partial n_{ij}} = \gamma$ .

Тогда после подстановки в (2.45):

$$\frac{\sum_{j=1}^6 \psi_k^j - 6\psi_k^i}{h^2} - J_i \psi_k^i + U_i \psi_k^i + K_i = E_k \psi_k^i. \quad (2.46)$$

### Решение неоднородной задачи

Неоднородная система алгебраических уравнений с разреженной матрицей, которую необходимо решать в пункте 3 алгоритма, запишется как:

$$a_{ii} \psi_i - \sum_{j=1}^6 a_{ij} \psi_j = S_i, \quad (2.47)$$

где  $a_{ii} = \frac{6}{h^2} + J_i + E$ ,  $a_{ij} = \frac{1}{h^2}$ .

В данном случае система обладает диагональным преобладанием, поэтому для решения наиболее оптимально использовать метод верхней релаксации [72]:

$$\psi_i^{(n+1)} = (1 - \omega) \psi_i^{(n)} + \frac{\omega}{a_{ii}} \left( \sum_{j=1}^6 a_{ij} \psi_j^{(n)/(n+1)} + S_i \right). \quad (2.48)$$

Здесь  $i$  — номер ячейки,  $j$  — номера соседей,  $(n)$  и  $(n + 1)$  — номера итераций, а  $\omega$  — параметр релаксации,  $1 < \omega < 2$ . Поскольку в течение текущей итерации значение в соседней ячейке с меньшим  $i$  уже вычислено, то оно используется при расчете значения в следующей ячейке. Параметр  $\omega$  подбирается исходя из свойств конкретной матрицы системы. Критерием выхода из итераций является заданная точность по разнице значений вектора невязки в соседних итерациях, оцененного в норме  $L_2$ .

## 2.3 Программная реализация

Разработанные алгоритмы решения одномерных (случай центрально-симметричных систем) и трехмерных уравнений метода Хартри-Фока и теории функционала плотности реализованы в форме программного модуля, написанного на языке Fortran 90. Входными данными являются параметры сетки (число ячеек, размер ячейки), координаты и заряд ядер, число электронов и значения их квантовых чисел. Выходные данные есть решения уравнений: орбитальные энергии и табулированные орбитальные функции, а также полная энергия и табулированная волновая функция системы. Верификация программного модуля была выполнена для уравнений метода Хартри-Фока.

### 2.3.1 Верификация

Для верификации одномерной задачи использовались доступные значения полных энергий основного состояния атомов из работ [73—75], в которых фактически был достигнут хартри-фоковский предел в результате вычислений на основе метода базисных наборов. Получено, что с уменьшением шага сетки решение сходится к значениям работ [73—75]. Так, например, для шага  $h = 10^{-3} a_0$  ( $a_0$  — боровский радиус) разница в решении для элементов от He до U лежит в диапазоне от  $10^{-5}$  до 210 эВ, а для шага  $h = 10^{-4} a_0$  — от  $10^{-7}$  до 2.1 эВ. Результаты отклонений рассчитанных значений полных энергий основного состояния от значений работ [73—75] представлены на Рисунке 2.1. При дальнейшем уменьшении шага сетки решение асимптотически сходится к точному для рассматриваемых уравнений.

Верификация основной части блока программы, в котором реализовано решение трехмерных уравнений (алгоритм решения задачи (2.3) методом итераций по источнику + блок теории малых возмущений), была произведена на примере системы, решение которой можно получить аналитически (атом H). Одинаковая точность вычисленных первых 30 собственных значений свидетельствует о том, что рост ошибки при расчете последующего состояния не

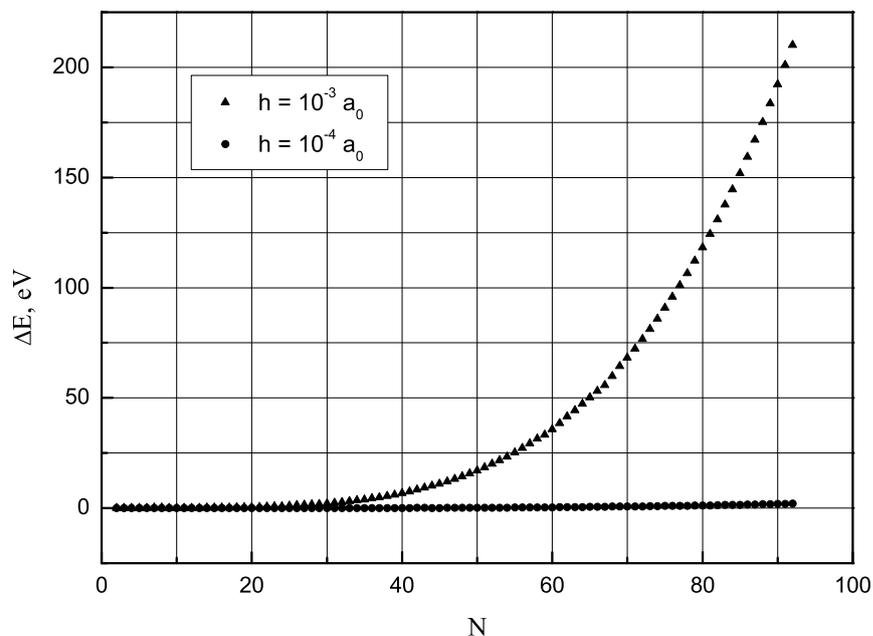


Рисунок 2.1 — Разница в энергии основного состояния между рассчитанным значением и значением, полученным в работах [73—75], в зависимости от номера элемента  $N$ .

происходит. Точность определяется только значением шага сетки. Результаты приведены в Таблице 4 и на Рисунке 2.2, Рисунке 2.3.

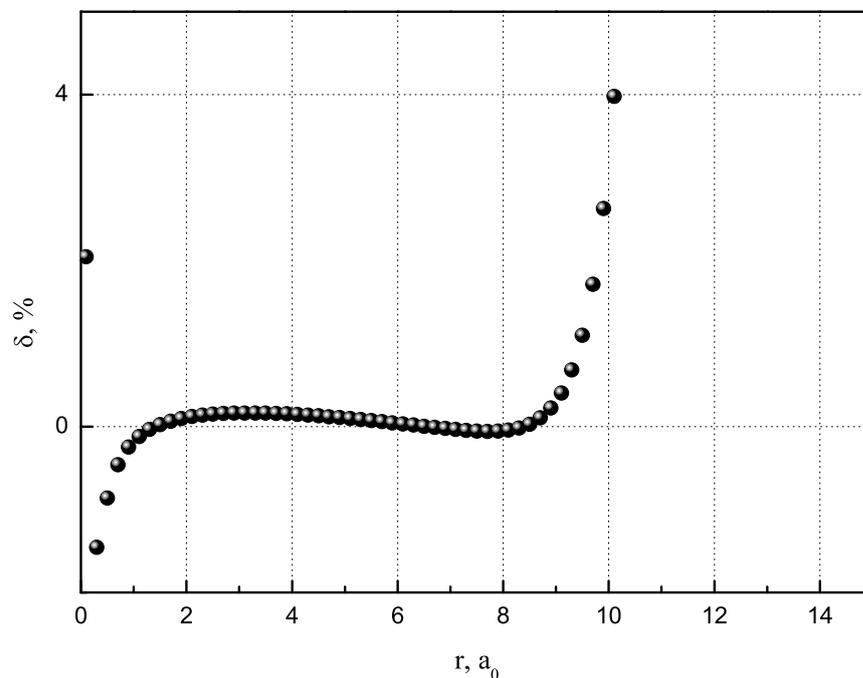


Рисунок 2.2 — Ошибка аппроксимации  $\delta$  точного решения атома  $N$  решением, полученным в результате расчета.

Таблица 4 — Расчет первых 30 собственных значений атома H.

	$E_{calc}, Ry$	$E_{exact}, Ry$		$E_{calc}, Ry$	$E_{exact}, Ry$
1	1.0004	1.0000	16	0.0625	0.0625
2	0.2504	0.2500	17	0.0625	0.0625
3	0.2503	0.2500	18	0.0625	0.0625
4	0.2503	0.2500	19	0.0625	0.0625
5	0.2503	0.2500	20	0.0625	0.0625
6	0.1113	0.1111	21	0.0625	0.0625
7	0.1113	0.1111	22	0.0625	0.0625
8	0.1112	0.1111	23	0.0625	0.0625
9	0.1113	0.1111	24	0.0625	0.0625
10	0.1111	0.1111	25	0.0625	0.0625
11	0.1112	0.1111	26	0.0625	0.0625
12	0.1113	0.1111	27	0.0625	0.0625
13	0.1111	0.1111	28	0.0625	0.0625
14	0.1112	0.1111	29	0.0625	0.0625
15	0.0626	0.0625	30	0.0625	0.0625

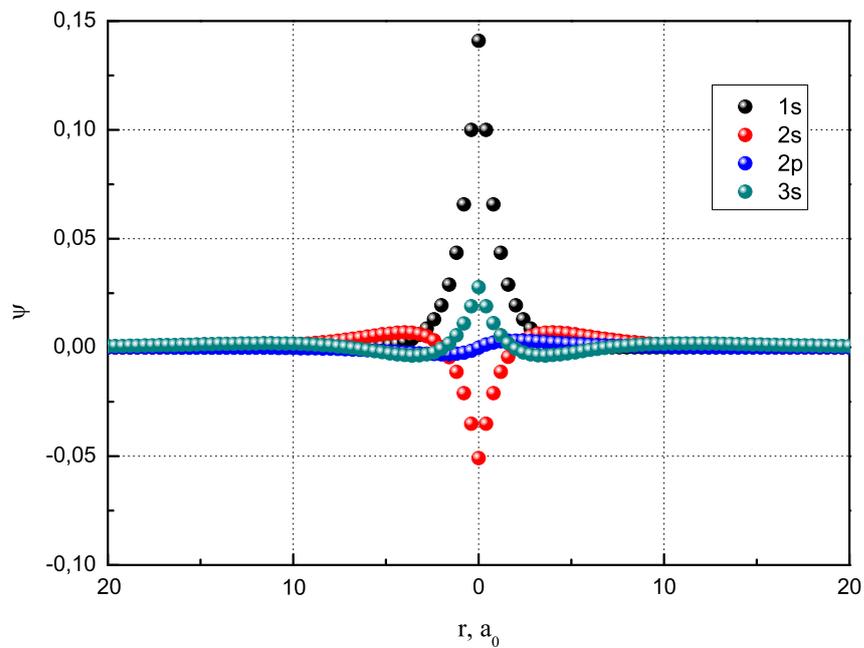


Рисунок 2.3 — Пример расчета волновых функций состояний атома H.

Процедура, предназначенная для вычисления кулоновского интеграла  $J$ , была верифицирована на примере основного состояния атома He. Полученный

результат совпал с известными расчетами по теории Хартри [73—75] (Таблица 5, Рисунок 2.4). Процедура вычисления обменного интеграла была верифицирована при расчете основного состояния атома Li (Таблица 5, Рисунок 2.5).

Таблица 5 — Сравнение результатов расчета энергий основного состояния атомов He и Li по программному модулю, в котором реализован алгоритм решения уравнений метода Хартри-Фока на трехмерной сетке, со значениями работ [73—75].

Элемент	Предел метода Хартри-Фока (эВ)	Расчет (эВ)
He	77.8702	77.8704
Li	202.2555	202.2567

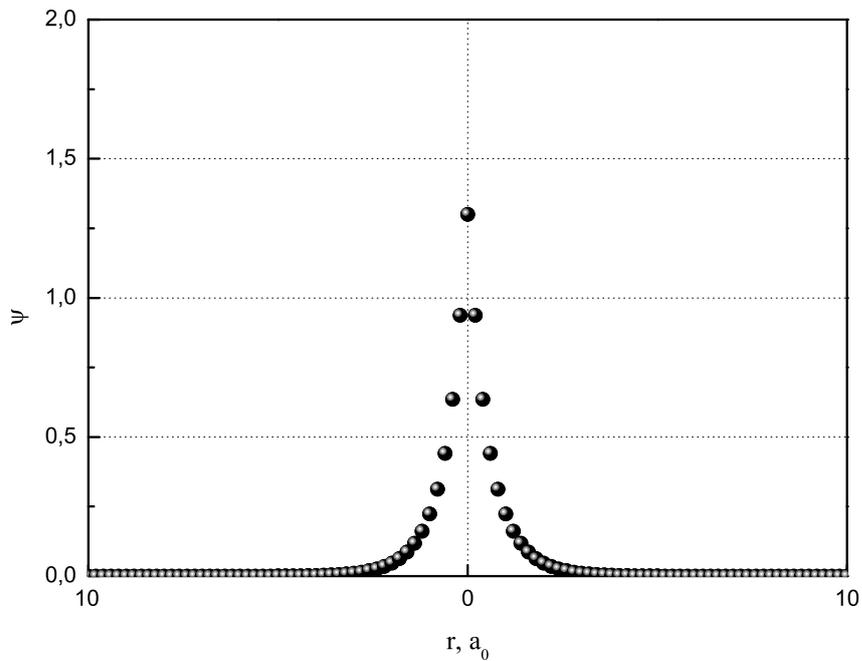


Рисунок 2.4 — Расчет орбитальной функции электронов основного состояния атома He.

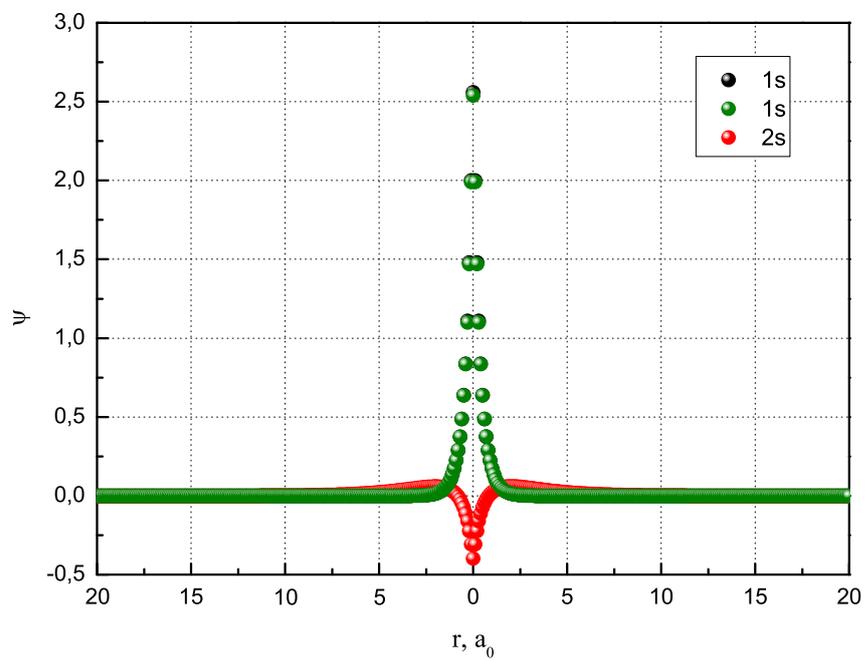


Рисунок 2.5 — Расчет орбитальных функций электронов основного состояния атома Li.

### Глава 3. Модель учета кулоновских корреляций в методе Хартри-Фока

Как известно [1; 3; 76], межэлектронные корреляции являются основным источником ошибок для детерминистских методов решения стационарного уравнения Шредингера. Поэтому их учет является важным для уточнения существующих подходов. Курчатовский метод квантового Монте-Карло, изложение которого дается в Главе 1, позволяет получать близкое к точному решение для легких атомов (He, Li, Be). В данной главе проводится исследование этого решения с целью выявления особенностей, которые используются для создания математической модели учета межэлектронных корреляций в методе Хартри-Фока.

В случае двух электронов все свойства системы определяются модулями радиус-векторов электронов и косинусом угла между ними  $\mu$ :  $\Psi_{exact}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \Psi_{exact}(r_1, r_2, \mu)$ . Здесь волновая функция (в смысле близкого к точному решению уравнения Шредингера) была записана в виде таблицы от трех переменных  $(r_1, r_2, \mu)$ . В соответствии с формализмом метода Монте-Карло каждое число в таблице есть функционал от полученного решения, рассчитанный численно. Для малого числа электронов (3-4) все еще можно записать результирующую функцию от модулей радиус-векторов и углов между ними. Для большего числа электронов это становится проблематичным, а в конечном счете невозможным [3]. Таким образом, здесь область исследуемых волновых функций ограничивается небольшим набором легких атомов. Другой подход основан на том, что уравнение Шредингера содержит только парные корреляции, и все интересующие проблемы могут быть поняты из анализа двухчастичной функции плотности. Как известно [3], запись двухчастичной функции плотности не является проблемой. В первой части главы анализируется волновая функция и проводится исследование на предмет того, какие из свойств решения простых систем являются универсальными и могут быть распространены на более сложные. Во второй части главы та же самая задача ставится по отношению к двухчастичной функции плотности. Полученные результаты представлены в работе [77].

В методе КQМС для регистрации функционалов использовалась пространственная сетка. Исходя из условий, сетка была выбрана так, чтобы внутри

нее изменение решения было существенно меньше, чем нужно с практической точки зрения. По этим областям решение, полученное методом Монте-Карло, интегрировалось со среднестатистической ошибкой  $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ . Там, где значение самой функции сравнительно большое, точность составила порядка сотых долей процента. На хвостах распределения в областях далеко от ядра точность падала по естественным причинам, что хорошо видно из представленных ниже данных.

### 3.1 Анализ волновой функции

В методе Хартри-Фока волновая функция системы представляется в виде произведения определителей, построенных на одноэлектронных орбитальных функциях с одинаковой проекцией спина [1; 2]. Проблема метода заключается в следующем: таким образом выбранное подпространство решений в первом порядке позволяет учесть корреляции электронов с сонаправленными спинами за счет обменного члена, однако не дает возможности учесть корреляцию в движении электронов с противоположно направленными спинами [1]. Поэтому, чтобы каким-то образом учесть эту корреляцию, на практике обычно представляют волновую функцию в виде линейной комбинации произведений детерминантов (методы конфигурационного взаимодействия [6–8] и связанных кластеров [9]), либо используют методы теории возмущений [9; 10]. Однако вычислительная сложность растет с использованием все большего числа определителей или большего порядка теории возмущений, что ограничивает область применения этих методов. Поэтому актуальной является задача разработки принципиально новых моделей учета электронных корреляций.

Простейшей системой, содержащей электроны с противоположно направленными спинами, является атом He. Для того, чтобы понять, какой вид функции нужно использовать, будем работать с близким к точному решению  $\Psi_{exact}$ , полученным методом КQМС. Разложим  $\Psi_{exact}(r_1, r_2, \mu)$  в ряд по полиномам Лежандра:

$$\Psi_{exact}(r_1, r_2, \mu) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k(r_1, r_2) P_k(\mu), \quad (3.1)$$

и оценим вклад первых членов ряда в решение уравнения Шредингера. Для этого проведем сравнение следующих полученных значений функционала  $E$ :

$$\begin{aligned}
E_{exact} &= \frac{\langle \Psi_{exact} | \hat{H} | \Psi_{exact} \rangle}{\langle \Psi_{exact} | \Psi_{exact} \rangle} = 79.005 \text{ эВ}, \\
E_{HF} &= \frac{\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} = 77.87 \text{ эВ}, \\
E_0 &= \frac{\langle a_0 | \hat{H} | a_0 \rangle}{\langle a_0 | a_0 \rangle} = 78.318 \text{ эВ}, \\
E_1 &= \frac{\langle a_0 + a_1 P_1 | \hat{H} | a_0 + a_1 P_1 \rangle}{\langle a_0 + a_1 P_1 | a_0 + a_1 P_1 \rangle} = 78.953 \text{ эВ}, \\
E_2 &= \frac{\langle a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 | \hat{H} | a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 \rangle}{\langle a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 | a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 \rangle} = 78.99 \text{ эВ}.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Первый вывод, который можно сделать: порядка трети ошибки расчета метода Хартри-Фока связано с тем, что решение представляется в виде произведения орбитальных функций  $\Psi_{HF} = \psi(r_1)\psi(r_2)$ , а не более сложной их линейной комбинации  $\Psi_0$ , которая при этом должна быть симметричной относительно перестановок  $r_1$  и  $r_2$  (Рисунок 3.1). Определим недостающий член  $\delta$  разложения  $\Psi_0 = \Psi_{HF} + \delta$  как:

$$\delta = a_0 - \frac{\langle a_0 | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \Psi_{HF}. \tag{3.3}$$

Было получено, что  $\delta = \tilde{\psi}(r_1)\tilde{\psi}(r_2)$ , где  $\tilde{\psi}(r_1) = A(1 - Br_1)e^{-\tau r_1}$  (Рисунок 3.2).

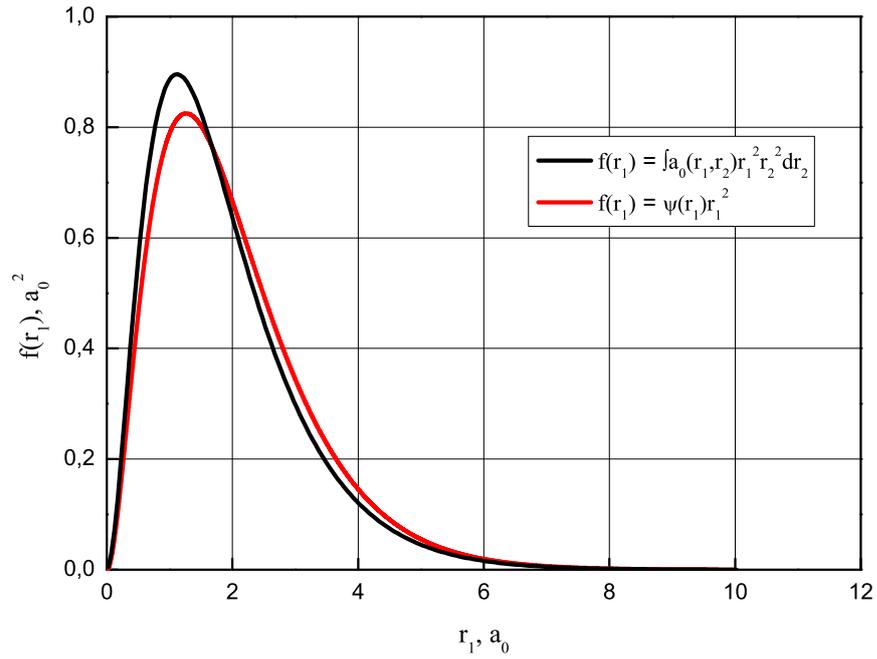


Рисунок 3.1 — Сравнение  $\int_0^\infty a_0(r_1, r_2) r_1^2 r_2^2 dr_2$ , полученного методом квантового Монте-Карло, и решения  $\psi(r_1) r_1^2$ , полученного методом Хартри-Фока для атома He.

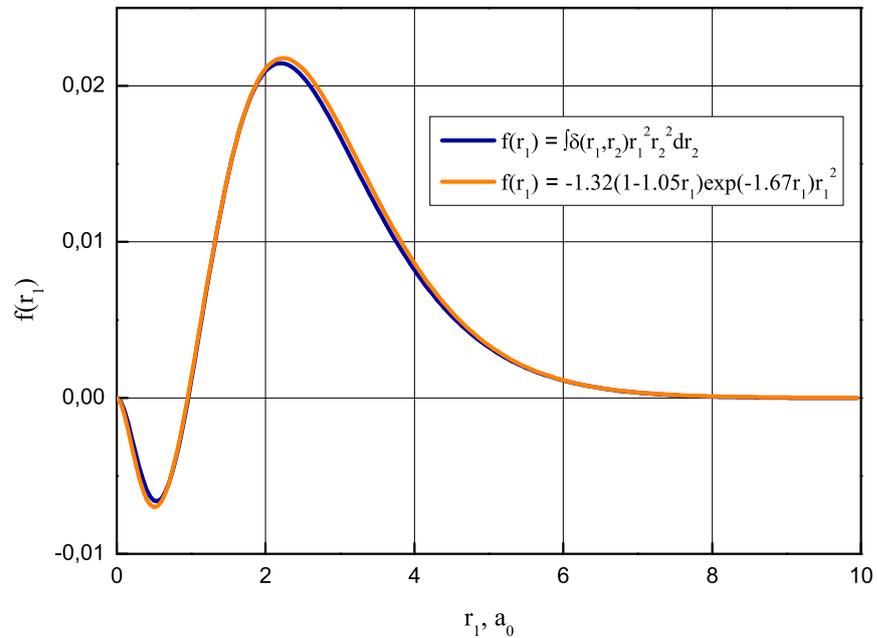


Рисунок 3.2 — Сравнение  $\int_0^\infty \delta(r_1, r_2) r_1^2 r_2^2 dr_2$ , полученного методом квантового Монте-Карло, и функции вида  $A(1 - Br_1)e^{-\tau r_1} r_1^2$ .

В то же время, порядка двух третей ошибки содержит линейный по  $\mu$  член разложения  $\Psi_{exact}$ . При этом, результат интегрирования  $a_1(r_1, r_2)$  по одному из аргументов дает функцию вида  $Cre^{-\sigma r}$ , где  $C$  и  $\sigma$  некоторые константы (Рисунок 3.3).

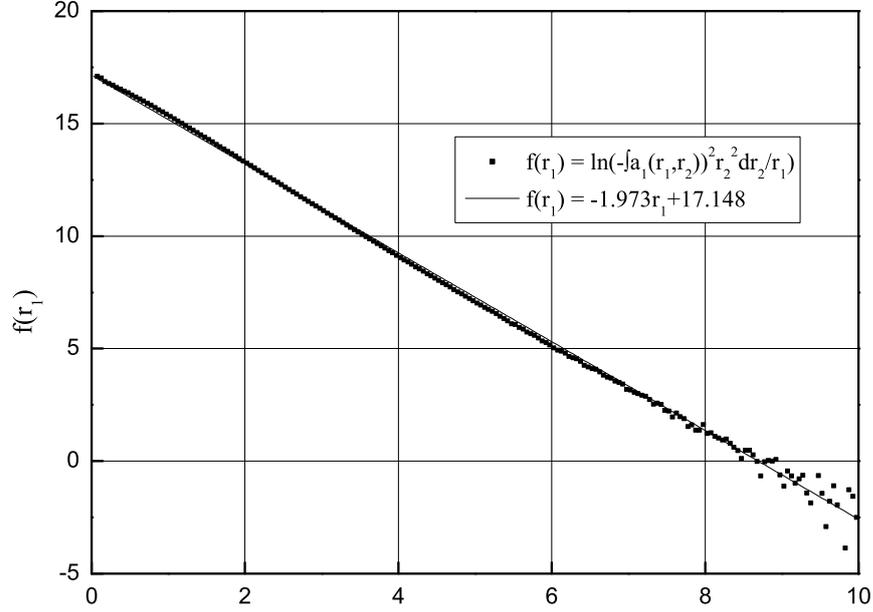


Рисунок 3.3 — График функции  $\ln \left( \frac{\int_0^{r_1, a_0} a_1(r_1, r_2) r_2^2 dr_2}{r_1} \right)$ , полученной методом квантового Монте-Карло, и его аппроксимация функцией вида  $ax + b$  (разброс точек в области  $r_1 > 8$  боровских радиусов обусловлен недостаточной статистикой на хвостах распределения).

Теперь убедимся в этом путем аналитических вычислений. Сначала будем использовать в качестве приближения для  $\psi$  в  $\Psi_{HF}$  водородоподобное решение  $e^{-\omega r}$ . Тогда после вариации функционала

$$\frac{\langle e^{-\omega r_1} e^{-\omega r_2} | \hat{H} | e^{-\omega r_1} e^{-\omega r_2} \rangle}{\langle e^{-\omega r_1} e^{-\omega r_2} | e^{-\omega r_1} e^{-\omega r_2} \rangle}$$

по параметру  $\omega$ , получим значение 77.45 эВ. Если построить радиальную часть метода Хартри-Фока в соответствии с полученным видом  $\Psi_0 = \psi(r_1)\psi(r_2) + A\tilde{\psi}(r_1)\tilde{\psi}(r_2)$ , где  $\psi(r) = e^{-\omega r}$  и  $\tilde{\psi}(r) = (1 - Br)e^{-\tau r}$ , то, численно варьируя значение  $\frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}$  по  $\omega$ ,  $\tau$ , и  $A$ , результат будет 77.85 эВ.

Проделаем то же самое для формы  $\Psi_{HF}$ , которая содержит член, линейный по  $\mu$ , с полученной выше зависимостью для коэффициента  $a_1(r_1, r_2)$ :

$\Psi_1 = \Psi_0 + \mu C r_1 e^{-\sigma r_1} r_2 e^{-\sigma r_2}$ . После вариации  $\frac{\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle}{\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle}$  по  $\omega$ ,  $\tau$ ,  $\sigma$ ,  $A$  и  $C$ , получим результат 78.38 эВ.

Главный вывод, который можно сделать из проведенного анализа: порядка 95% ошибки метода Хартри-Фока содержится в первых двух членах разложения (3.1). Вид функции  $a_0$  можно трактовать в терминах конфигурационного взаимодействия. Если сумму произведений в  $a_0$  рассматривать как сумму детерминантов, то следующий член разложения должен содержать возбуждения по новой гармонике. То есть, если рассматривать, например, атом Be, то добавка не может содержать вторую гармонику по понятным причинам, а только третью, и так далее. По-прежнему будем рассматривать два ближайших к ядру электрона. Разумно предположить, что поправки к произведению собственных функций будут содержать все более и более высокие гармоники, вклад которых будет убывать. Таким образом, корреляционная поправка, связанная с отклонением от произведения орбиталей, даже для самых низколежащих электронов будет уменьшаться с номером элемента, а основной вклад в корреляционное взаимодействие будет вносить член, содержащий  $\mu$ . В этом случае атом He является исключением в смысле влияния вида  $a_0$  на полученное значение энергии. Дальнейшие результаты подтверждают это предположение.

### 3.2 Анализ плотности

Запишем стационарное уравнение Шредингера в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{N_1+N_2} \left( -\Delta_i - \frac{2Z}{|\mathbf{r}_i|} \right) \Psi + \sum_{i=1}^{N_1-1} \sum_{j=i+1}^{N_1} \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi \\ & + \sum_{i=N_1+1}^{N_1+N_2-1} \sum_{j=i+1}^{N_1+N_2} \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=N_1+1}^{N_1+N_2} \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi = E\Psi. \end{aligned} \quad (3.4)$$

где  $N_1$  — число электронов с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ ,  $N_2$  —  $-\frac{1}{2}$ .

Умножим (3.4) скалярно на  $\Psi$ . Тогда (3.4) в терминах плотности запишется как:

$$\begin{aligned}
E = & -N_1 \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi(\mathbf{r}) \Delta_{\uparrow} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_2 \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi(\mathbf{r}) \Delta_{\downarrow} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_1 \int_{\mathbb{R}^3} 2Z \frac{\rho(\mathbf{r}^{\uparrow})}{|\mathbf{r}^{\uparrow}|} d\mathbf{r}^{\uparrow} \\
& - N_2 \int_{\mathbb{R}^3} 2Z \frac{\rho(\mathbf{r}^{\downarrow})}{|\mathbf{r}^{\downarrow}|} d\mathbf{r}^{\downarrow} + N_1(N_1 - 1) \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1^{\uparrow}, \mathbf{r}_2^{\uparrow})}{|\mathbf{r}_1^{\uparrow} - \mathbf{r}_2^{\uparrow}|} d\mathbf{r}_1^{\uparrow} d\mathbf{r}_2^{\uparrow} \\
& + N_2(N_2 - 1) \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1^{\downarrow}, \mathbf{r}_2^{\downarrow})}{|\mathbf{r}_1^{\downarrow} - \mathbf{r}_2^{\downarrow}|} d\mathbf{r}_1^{\downarrow} d\mathbf{r}_2^{\downarrow} + N_1 N_2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1^{\uparrow}, \mathbf{r}_2^{\downarrow})}{|\mathbf{r}_1^{\uparrow} - \mathbf{r}_2^{\downarrow}|} d\mathbf{r}_1^{\uparrow} d\mathbf{r}_2^{\downarrow}.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Как было указано выше, проблема метода Хартри-Фока прежде всего связана с определением плотности двух электронов с противоположно направленными спинами:  $\rho(\mathbf{r}_1^{\uparrow}, \mathbf{r}_2^{\downarrow}) = \rho(r_1, r_2, \mu_{12})$ . При построении решения через орбитальные функции пренебрегают зависимостью от  $\mu_{12}$ . Стоит отметить, что такое приближение приводит к относительно неплохим результатам, что позволяет сделать предположение о слабой зависимости точного решения уравнения Шредингера от  $\mu_{12}$ .

Теперь необходимо ввести в уравнения метода Хартри-Фока межэлектронные кулоновские корреляции. Представим близкую к точной функцию плотности в виде:

$$\rho(r_1, r_2, \mu_{12}) = \frac{\rho(r_1, r_2, \mu_{12})}{\bar{\rho}(r_1, r_2)} \bar{\rho}(r_1, r_2) = \xi(r_1, r_2, \mu_{12}) \bar{\rho}(r_1, r_2), \tag{3.6}$$

где  $\bar{\rho}(r_1, r_2) = \int_{-1}^1 \rho(r_1, r_2, \mu_{12}) d\mu_{12}$ .

Теоретически, функцию  $\xi$  (так же, как и  $\Psi_{exact}$ ) можно разложить в ряд по полиномам Лежандра от  $\mu_{12}$ . Проведенный в предыдущем разделе анализ волновой функции дает основания для утверждения, что с практической точки зрения такое разложение можно использовать, так как коэффициенты разложения быстро убывают с возрастанием номера члена ряда.  $\sim 95\%$  эффекта корреляции может быть учтено, если ограничиться первыми двумя членами разложения:

$$\xi(r_1, r_2, \mu_{12}) \cong 1 + a(r_1, r_2) \mu_{12}. \tag{3.7}$$

Для атома He, простейшей системы с двумя электронами, имеющими разные значения проекции спина, обнаружено, что зависимость функции  $\xi$  от  $\mu_{12}$  близка к линейной (Рисунок 3.4). Аналогичный результат для  $\xi$  получен для

пар электронов с противоположными значениями проекции спина в атоме Li (например, для пары  $1s2s$ -электронов на Рисунке 3.4).

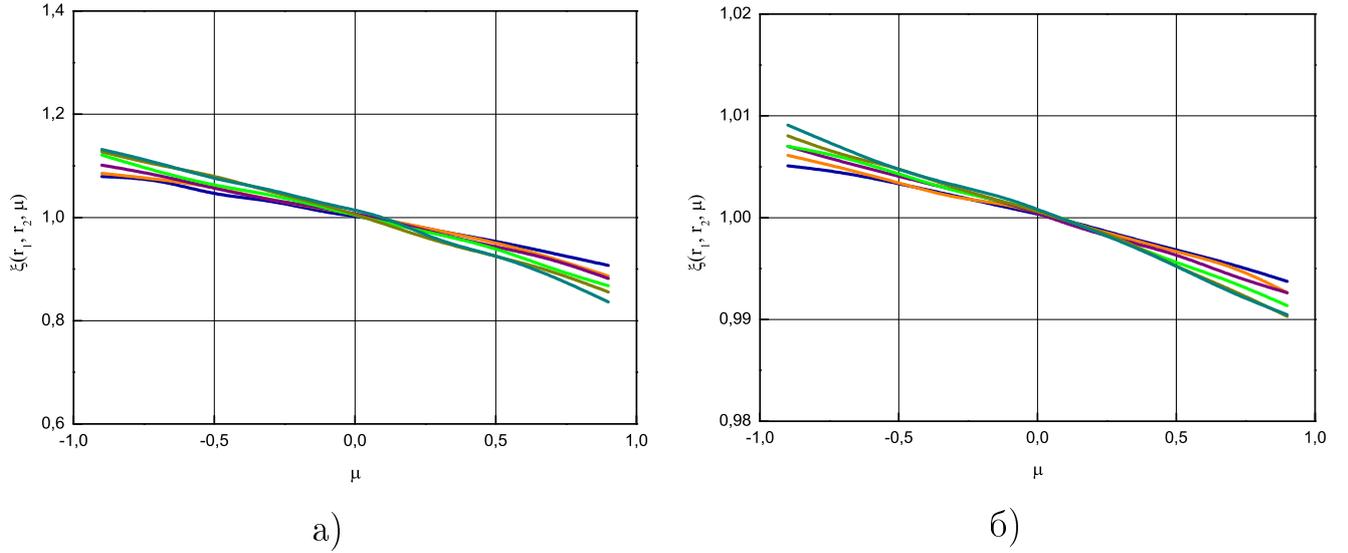


Рисунок 3.4 — Зависимость функции  $\xi$  от  $\mu_{12}$  при различных фиксированных значениях  $r_1$  и  $r_2$ , полученной методом квантового Монте-Карло для атома He (а) и для пары  $1s2s$ -электронов с противоположными значениями проекции спина в атоме Li (б).

Очевидны следующие граничные условия для коэффициента  $a$ :

$$\begin{aligned} a(r_1, r_2) &= a(r_2, r_1), \\ a(0, r) &= a(r, 0), \\ a(r_1, r_2) &\xrightarrow{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty} 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Вид зависимости функции  $a(r_1, r_2)$  от  $r_1$  при различных значениях  $r_2$ , полученной методом квантового Монте-Карло для атома He, изображен на Рисунке 3.5. Функция  $a(r_1, r_2)$  имеет минимум при  $r_1 = r_2$ . Функция  $\min(a(r_1, r_2)) = a(r, r)$  хорошо аппроксимируется степенной зависимостью:

$$a(r, r) = -e^{-\frac{p}{r^q}}, \quad (3.9)$$

где  $p$  и  $q$  — некоторые числа (Рисунок 3.6).

Из-за симметрии  $a(r_1, r_2) = a(r_2, r_1)$  можно рассматривать только область  $r_1 \leq r_2$ . Тогда если принять  $r_2$  в качестве параметра и исследовать функцию от одной переменной  $r_1$ , можно провести преобразование следующего вида: введем переменную  $x = \frac{r_1}{r_2} \in [0, 1]$  и будем рассматривать зависимость функции  $A(x) = \frac{a(r_1, r_2)}{a(r_2, r_2)} \in [0, 1]$ . Оказывается, что функция  $A(x)$  не зависит от  $r_2$  (Рисунок 3.7).

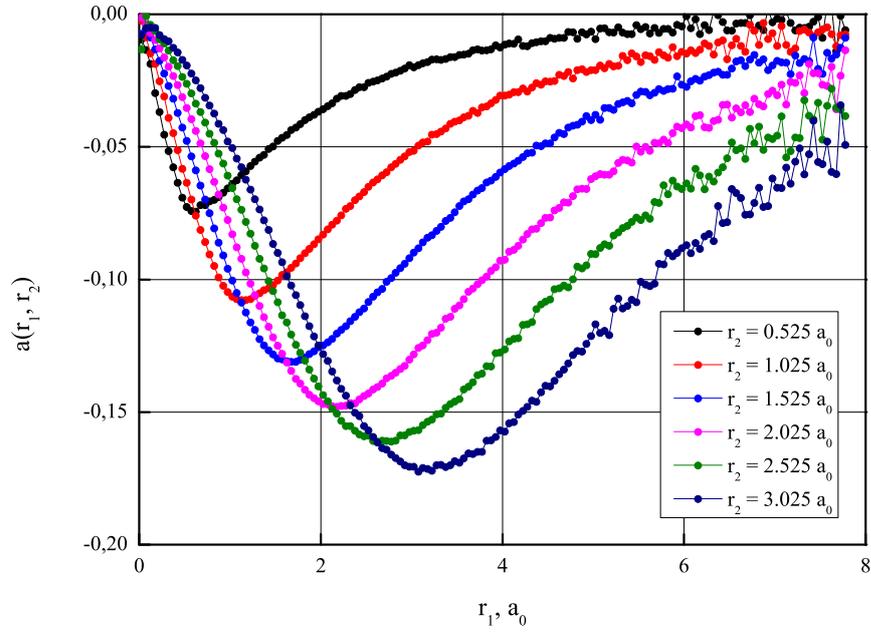


Рисунок 3.5 — Зависимость функции  $a(r_1, r_2)$  от  $r_1$  при различных значениях  $r_2$ , полученной методом квантового Монте-Карло для атома He.

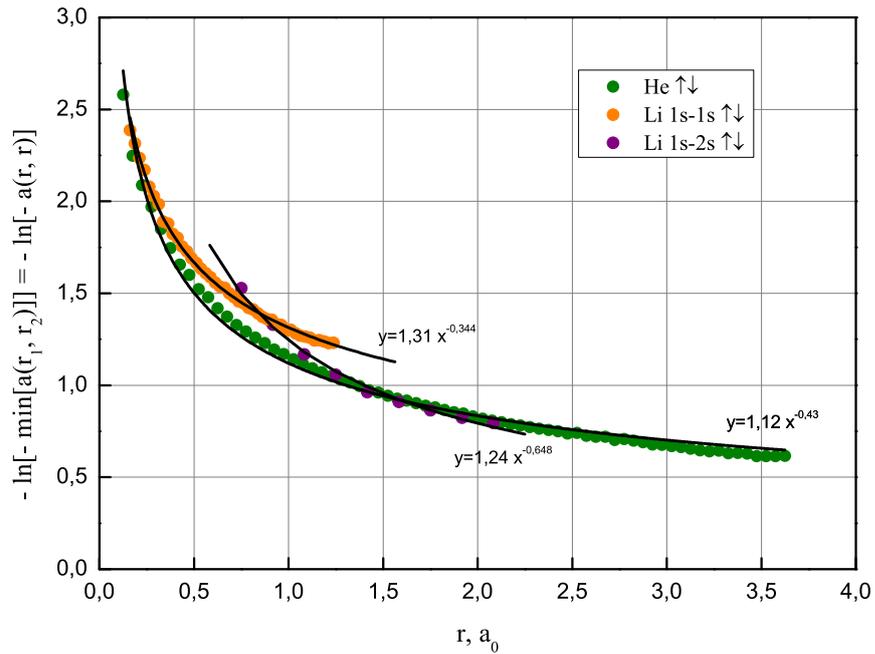


Рисунок 3.6 — Аппроксимация функции  $\min[a(r_1, r_2)] = a(r, r)$ , полученной методом квантового Монте-Карло для атома He и Li.

Для функции  $A(x)$  в области  $0 \leq x \leq 1$  должны выполняться следующие условия, три из которых очевидны:

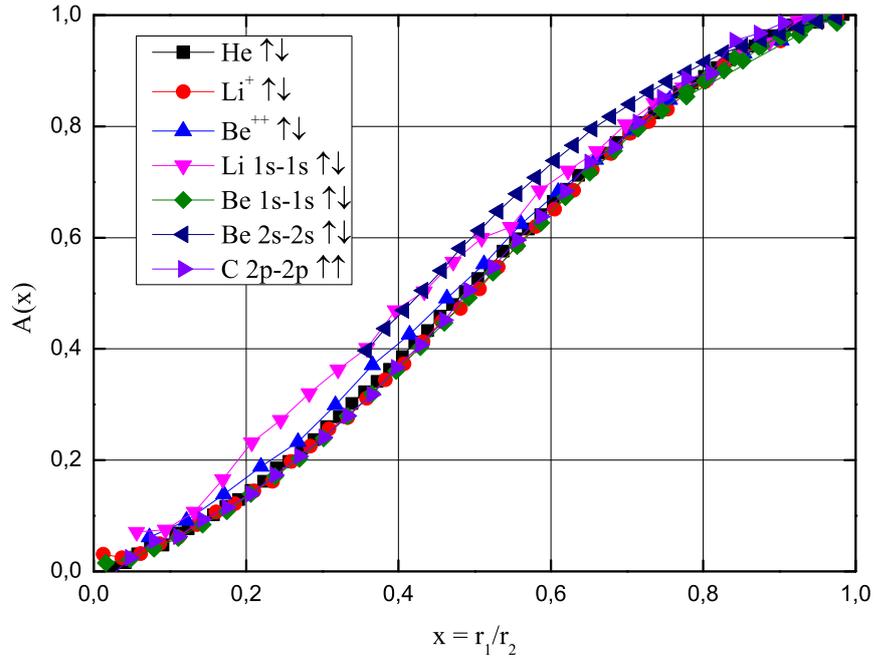


Рисунок 3.7 — Функция  $A(x)$  при различных значениях  $x$  для пар электронов с соответствующим значением проекции спина.

$$\begin{aligned}
 A(0) &= 0, \\
 A(1) &= 1, \\
 \left. \frac{dA}{dx} \right|_{x=1} &= 0, \\
 \left. \frac{dA}{dx} \right|_{x=0} &= 0,
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

а четвертое есть следствие анализа рассчитанной  $A(x)$  (Рисунок 3.7).

Выбирая из анализа данных вид зависимости в виде  $A(x) = \sum_{i=0}^3 c_i x^i$  и используя условия (3.10), получим:

$$A(x) = -2x^3 + 3x^2. \tag{3.11}$$

Таким образом, общий вид корреляционной функции:

$$a(r_1, r_2) = -\exp\left\{-\frac{p}{r_2^q}\right\} \left(-2 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 + 3 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2\right), \quad r_1 \leq r_2. \tag{3.12}$$

### 3.3 Применение корреляционных функций

С учетом (3.5) функционал  $E$  можно представить как:

$$E = E_{HF} + \delta E_c^{\uparrow\uparrow} + \delta E_c^{\downarrow\downarrow} + \delta E_c^{\uparrow\downarrow}, \quad (3.13)$$

где  $E_{HF}$  — функционал метода Хартри-Фока;  $\delta E_c^{\uparrow\uparrow}$ ,  $\delta E_c^{\downarrow\downarrow}$ ,  $\delta E_c^{\uparrow\downarrow}$  — корреляционные поправки для пар электронов с соответствующим значением проекции спина.

Корреляционные поправки  $\delta E_c^{\uparrow\uparrow}$  и  $\delta E_c^{\downarrow\downarrow}$  для пар электронов с одинаковым направлением спина являются поправками второго порядка, так как в первом порядке корреляция в движении этих пар учитывается посредством обменного взаимодействия в  $E_{HF}$ . Наиболее значимой поправкой будет  $\delta E_c^{\uparrow\downarrow}$ , которая в соответствии с (3.5), (3.6) и (3.7) определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta E_c^{\uparrow\downarrow} = & \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} F_{ij}^{\uparrow\downarrow}(r_1, \Omega_1, r_2, \Omega_2) \times \\ & \times \mu a(r_1, r_2) r_1^2 dr_1 \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 r_2^2 dr_2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi_2, \\ F_{ij}^{\uparrow\downarrow}(r_1, \Omega_1, r_2, \Omega_2) = & \frac{\psi_i^2(r_1) \psi_j^2(r_2) Y_i^2(\Omega_1) Y_j^2(\Omega_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \mu_{12}}}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Вид корреляционной функции  $a(r_1, r_2)$ , полученный методом КQМС, является универсальным по крайней мере для He, Li, Be и им подобных ионов. Так, расчеты методом Монте-Карло показали, что вид полинома (3.11) является общим для любых пар электронов с противоположно направленным спином в атомах He, Li, Be (Рисунок 3.7). Кроме того, с помощью метода Монте-Карло получено, что для пары  $p$ -электронов с одинаковым значением проекции спина  $A(x)$  тоже есть полином вида (3.11) (Рисунок 3.7). Далее можно предположить, что этот вид  $A(x)$  остается общим для всех элементов. Что касается вида (3.9) функции  $\min(a(r_1, r_2)) = a(r, r)$ , то он также является общим для пар электронов с противоположно направленным спином в атомах He, Li, Be, но с разными значениями параметров  $p$  и  $q$  (Рисунок 3.8).

Используя полученный в результате дополнительных исследований вид  $a(r_1, r_2)$ , а именно:

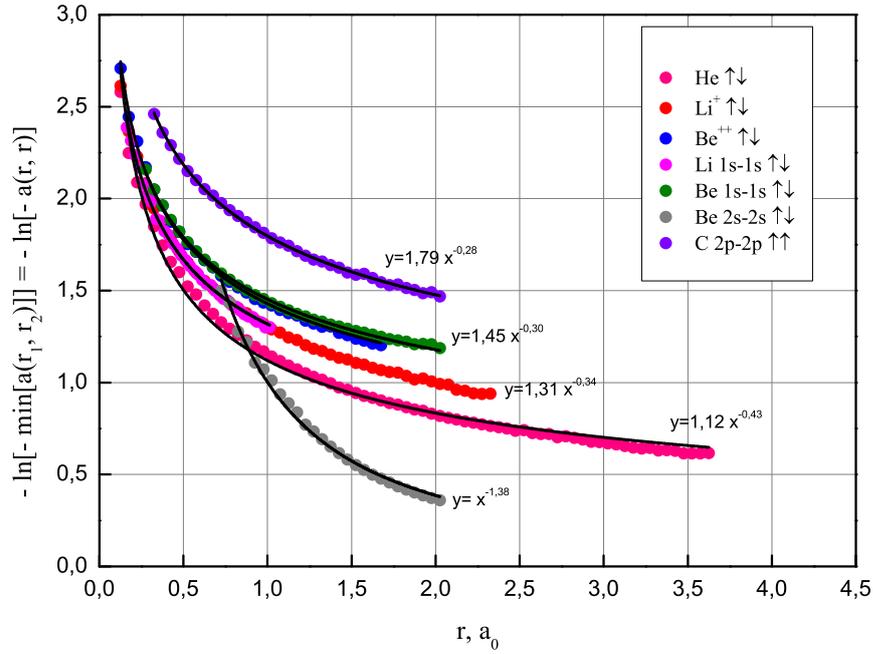


Рисунок 3.8 — Аппроксимация функции  $\min[a(r_1, r_2)] = a(r, r)$ , полученной методом квантового Монте-Карло.

$$a(r_1, r_2) = -\exp\left\{-\frac{0.05Z^{1.7}}{r_2^{1.7\ln(Z)-2.7}}\right\} \left(-2\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 + 3\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2\right), r_1 \leq r_2. \quad (3.15)$$

где  $Z$  — заряд ядра, для элементов таблицы Менделеева получены результаты, представленные на Рисунке 3.9. Поправки, рассчитанные по формуле (3.14), могут быть вычислены в рамках теории малых возмущений: величина поправок совпадает с точностью до долей процента вне зависимости от того, используются ли для вычисления плотностей в формуле (3.14) орбитальные функции классического метода Хартри-Фока, или же в уравнения метода Хартри-Фока введен дополнительный член, полученный в результате применения вариационного принципа к функционалу  $E = E_{HF} + \delta E_c^{\uparrow\downarrow}$ . Поправка к энергии ионизации в рамках теории малых возмущений может быть рассчитана по формуле:

$$\delta I_i = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_i^{\uparrow 2}(\mathbf{r}_1) \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}_2) a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mu d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (3.16)$$

где  $\varphi_i^{\uparrow}$  — орбитальная функция валентного электрона под номером  $i$  с проекцией спина  $+\frac{1}{2}$ .

Рисунок 3.9 демонстрирует, что введенные таким образом достаточно простые поправки, учитывающие корреляцию, позволили уточнить метод

Хартри-Фока до почти химической точности 0.1 эВ практически без увеличения вычислительных затрат. Однако, такое уточнение наблюдается на  $s$ - и  $p$ -электронах до момента, когда начнут заполняться  $d$ -оболочки. Исключение составляют элементы с полностью заполненными оболочками с валентными  $s$ -электронами: He, Be, Mg. Но источник этой ошибки был определен выше как исключительная особенность, связанная с пространственной зависимостью  $a_0$ , которая может быть уточнена введением дополнительных поправок. Значительно удалось уменьшить ошибку и для атомов с валентными  $f$ -электронами.

С момента, когда начинают заполняться  $d$ -оболочки, метод Хартри-Фока может приводить к значениям энергии ионизации меньше экспериментальных (например, для  $N = 51, 71$  и далее на Рисунке 3.9). При этом учет межэлектронных корреляций может только понизить энергию валентных электронов. Это будет предметом дальнейших исследований.

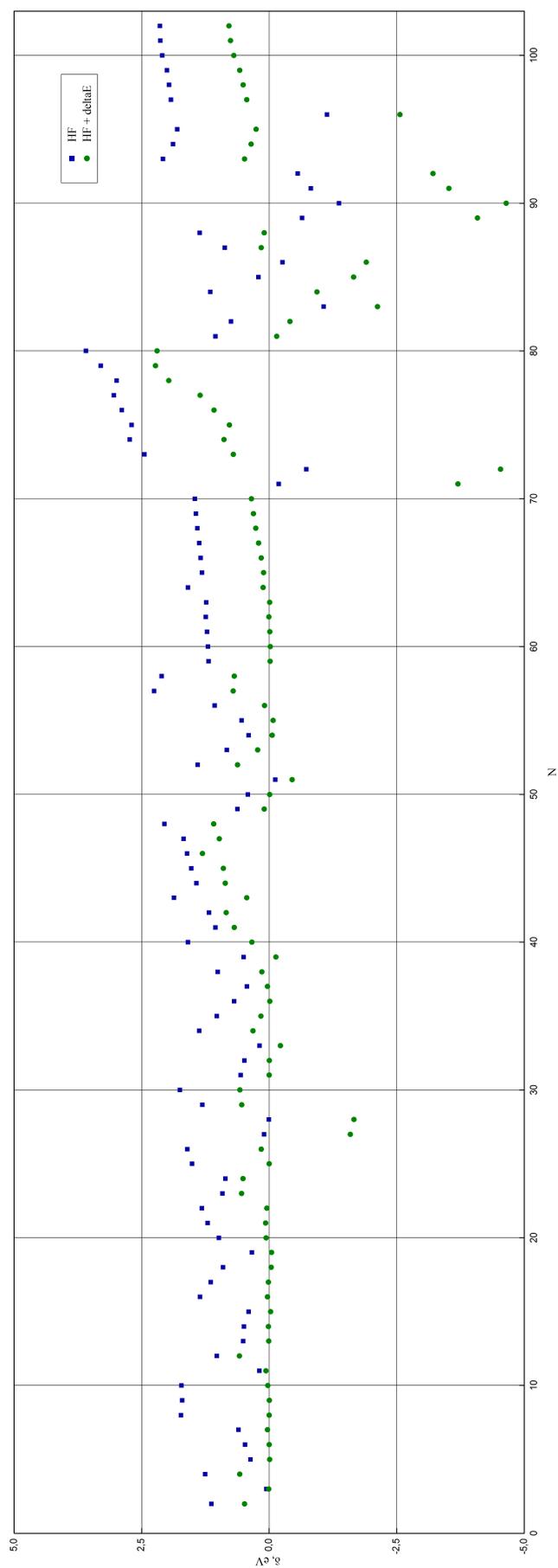


Рисунок 3.9 — Величина ошибки в энергии валентного электрона для расчета метода Хартри-Фока и метода Хартри-Фока с поправками вида (3.16) в зависимости от номера элемента  $N$ .

### 3.4 Программный комплекс

Программные модули, описание которых дается в Главе 1 и 2, объединены в программный комплекс, структура которого представлена на Рисунке 3.10. Модуль квантового Монте-Карло, с одной стороны, выполняет самостоятельный расчет доступных многоэлектронных систем. С другой стороны, на основе полученного решения в пределах этого модуля выполняется расчет корреляционных функций, которые впоследствии используются другим модулем для расчета корреляционных поправок к решению, полученному детерминистскими методами.

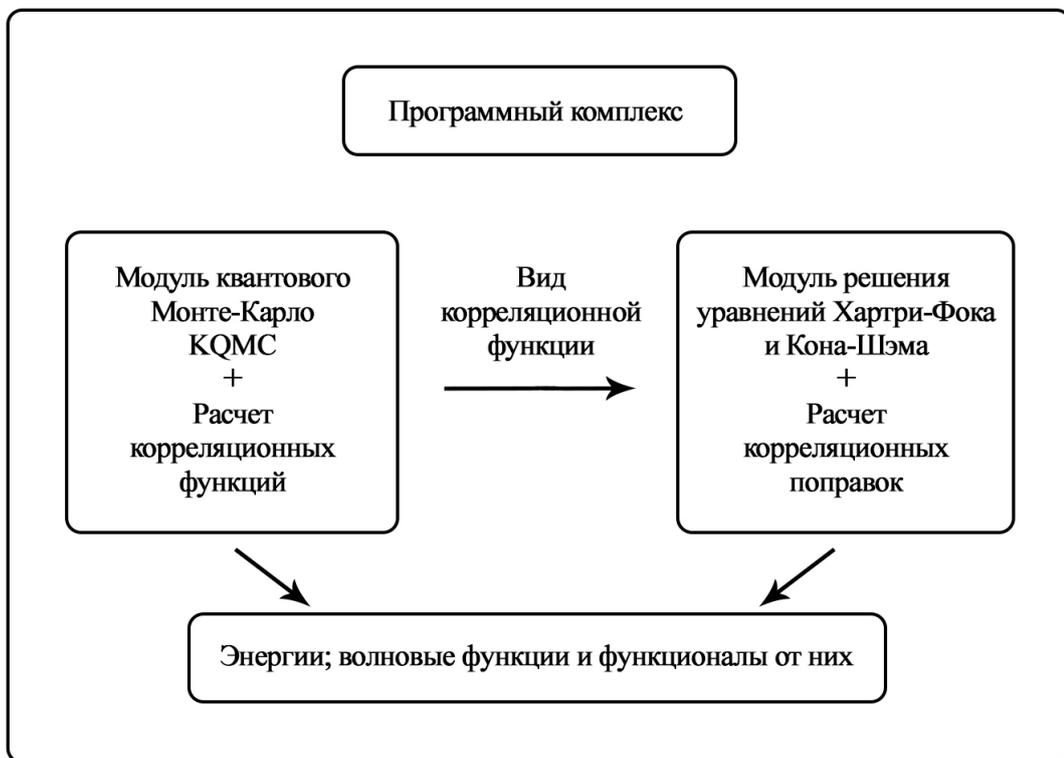


Рисунок 3.10 — Структура программного комплекса.

## Глава 4. О правилах заполнения атомных оболочек и свойствах атомного гамильтониана

С момента первых формулировок принципов квантовой механики прошло практически 100 лет. С тех пор вычислительные возможности для исследований возросли многократно. Между тем, некоторые методические аспекты до сих пор остаются на уровне 30-х годов прошлого века, в том числе правила заполнения атомных оболочек, известные как правила Хунда [78; 79].

Согласно основным положениям квантовой механики, состояние многоэлектронного атома описывается решением многочастичного уравнения Шредингера. Дополнительно на волновую функцию накладываются несколько ограничений. Во-первых, она должна быть антисимметричной относительно перестановок координат электронов с одинаковым значением проекции спина. Во-вторых, она должна быть собственной функцией оператора проекции полного орбитального момента системы  $\hat{L}_z$  на ось  $z$ . И, в-третьих, волновая функция должна быть собственной функцией оператора квадрата орбитального момента  $\hat{L}^2$ .

Согласно первому положению, поиск решения уравнения Шредингера осуществляется в виде произведения детерминантов Слэтера, построенных на орбитальных функциях, используя для этого классический метод Хартри-Фока. В качестве угловой зависимости орбитальных функций берутся сферические функции, которые являются собственными функциями оператора  $\hat{L}^2$  для отдельного электрона [54]. Построенная таким образом волновая функция автоматически является собственной функцией оператора  $\hat{L}_z$  при любой взаимной конфигурации электронов на оболочках. Однако, не каждая такая конфигурация является собственной функцией оператора квадрата полного орбитального момента многоэлектронной системы  $\hat{L}^2$ . Исследование того, какие взаимные конфигурации электронов на частично-заполненных оболочках удовлетворяют постулату Дирака [80] о необходимости волновой функции быть собственной функцией оператора  $\hat{L}^2$ , является целью настоящей главы.

## 4.1 Предварительные замечания

Решение уравнения Шредингера методом Хартри-Фока для атомов на трехмерной сетке с использованием детерминистских подходов требует значительных вычислительных затрат. В виду сферической симметрии задачи (центральной симметрии потенциала) допустим переход к одномерной радиальной сетке путем разделения переменных:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = f_i(r)Y_l^m(\Omega), \quad (4.1)$$

где  $\varphi_i(\mathbf{r})$  — орбитальная волновая функция  $i$ -ого электрона,  $l$  и  $m$  — его орбитальное и магнитное квантовое число, соответственно.

Это предположение следует из следующего соображения. В пространстве волновых функций действует алгебра Ли, порожденная ортогональной группой матриц [70]. Истинное решение можно представить суммой произведений базисных функций неприводимых представлений этой алгебры, умноженных на некоторые функции радиуса. При этом волновая функция системы должна удовлетворять условию кососимметричности относительно перестановок частиц с одинаковым значением проекции спина, поэтому она представляется в виде произведения детерминантов Слэтера, построенных из одноэлектронных волновых функций. Также волновая функция должна быть собственной функцией оператора квадрата орбитального момента количества движения  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и оператора его проекции на ось  $z$   $\hat{L}_z$ .

Потому качеством приближения служит как близость полученного для приближения экстремума гамильтониана модели, так и удовлетворение требования быть собственной функцией оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$ . Так как это есть модельное решение, то не очевидно, что приближение не приводит к расщеплению собственных функций оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и экстремумов гамильтониана. Численный эксперимент показал совпадение этих свойств на модели.

Будем рассматривать оболочки с переменным числом электронов. Очевидно, что волновая функция полностью заполненной оболочки будет являться собственной функцией оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$  с собственным значением «0». Волновая функция оболочки с одним электроном также будет являться собственной функцией оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$  с собственным значением, равным собственному значению

электронной орбитали. Таким образом, в первую очередь интерес представляют те конфигурации, где электроны могут быть расположены на оболочке не единственным образом. Например, 2 электрона на  $p$  оболочке; 2, 3 электрона на  $d$  оболочке; 2, 3, 4, 5 электронов на  $f$  оболочке, а также все возникающие комбинации этих вариантов, имеющие место прежде всего для переходных металлов, лантаноидов и актиноидов.

## 4.2 $p$ -оболочки

Рассмотрим элементы, содержащиеся на незамкнутых оболочках только  $p$ -электроны. В этом случае  $l = 1$ , а  $m$  может принимать значения  $-1, 0, 1$ . Для удобства вычислений будем работать со сферическими гармониками в вещественной форме:

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, Y_1^1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi, Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi. \quad (4.2)$$

Здесь будет представлять интерес только случай с двумя неспаренными  $p$ -электронами. Понятно, что энергия системы не будет зависеть от ориентации одного электрона, так же, как и для трех электронов, когда оболочка замкнута. Для двух электронов [54]:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = \widehat{\mathbf{L}}_1^2 + \widehat{\mathbf{L}}_2^2 + 2\widehat{\mathbf{L}}_1\widehat{\mathbf{L}}_2, \quad (4.3)$$

где 1 и 2 — номера частиц, а

$$\begin{aligned} \widehat{L}_k^x &= i \left( \sin\varphi_k \frac{\partial}{\partial\theta_k} + \operatorname{ctg}\theta_k \cos\varphi_k \frac{\partial}{\partial\varphi_k} \right), \\ \widehat{L}_k^y &= i \left( -\cos\varphi_k \frac{\partial}{\partial\theta_k} + \operatorname{ctg}\theta_k \sin\varphi_k \frac{\partial}{\partial\varphi_k} \right), \\ \widehat{L}_k^z &= -i \frac{\partial}{\partial\varphi_k}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Обозначим соответствующий определитель Слэтера матрицы размерности  $2 \times 2$  как:

$$D_{nk}^{ms}(\boldsymbol{\Omega}_i, \boldsymbol{\Omega}_j) = Y_n^m(\boldsymbol{\Omega}_i) Y_k^s(\boldsymbol{\Omega}_j) - Y_n^m(\boldsymbol{\Omega}_j) Y_k^s(\boldsymbol{\Omega}_i). \quad (4.5)$$

Очевидно, что для  $\widehat{\mathbf{L}}_1^2$  и  $\widehat{\mathbf{L}}_2^2$  определитель вида  $D_{11}^{mm'}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2)$ ,  $m \neq m'$  будет собственной функцией с собственным значением, равным 2.

С учетом:

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{L}}_k Y_1^0(\boldsymbol{\Omega}_k) &= i \begin{pmatrix} -Y_1^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ Y_1^1(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \widehat{\mathbf{L}}_k Y_1^1(\boldsymbol{\Omega}_k) &= i \begin{pmatrix} 0 \\ -Y_1^0(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ Y_1^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_k) \end{pmatrix}, \\ \widehat{\mathbf{L}}_k Y_1^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_k) &= i \begin{pmatrix} Y_1^0(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ 0 \\ -Y_1^1(\boldsymbol{\Omega}_k) \end{pmatrix}, \\ \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 Y_1^0(\boldsymbol{\Omega}_1) Y_1^1(\boldsymbol{\Omega}_2) &= Y_1^0(\boldsymbol{\Omega}_2) Y_1^1(\boldsymbol{\Omega}_1), \\ \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 Y_1^0(\boldsymbol{\Omega}_1) Y_1^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_2) &= Y_1^0(\boldsymbol{\Omega}_2) Y_1^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_1), \\ \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 Y_1^1(\boldsymbol{\Omega}_1) Y_1^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_2) &= Y_1^1(\boldsymbol{\Omega}_2) Y_1^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_1),\end{aligned}\tag{4.6}$$

для детерминантов Слэтера с возможными комбинациями магнитных чисел:

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{11}^{01}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -D_{11}^{01}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2), \\ \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{11}^{0-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -D_{11}^{0-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2), \\ \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{11}^{1-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -D_{11}^{1-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2).\end{aligned}\tag{4.7}$$

Таким образом, детерминант Слэтера  $D_{11}^{mm'}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2)$ ,  $m \neq m'$ , построенный на любой комбинации  $p$ -функций, является собственной функцией оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  с собственным значением 2:

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{L}}^2 D_{11}^{mm'}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= \left( \widehat{\mathbf{L}}_1^2 + \widehat{\mathbf{L}}_2^2 + 2\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 \right) D_{11}^{mm'}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) = \\ &= (2 + 2 - 2) D_{11}^{mm'}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) = 2D_{11}^{mm'}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2).\end{aligned}\tag{4.8}$$

Собственное значение оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  связано со значением орбитального углового момента как  $\mathbf{L}^2 = L(L + 1)$  [54]. Для любой комбинации  $p$ -функций значение орбитального углового момента  $p$ -оболочки с двумя электронами будет равно 1 ( $L(L + 1) = 2 \Rightarrow L = 1$ ). Это совпадает с экспериментально измеренным значением  $L$  для атомов, содержащих два  $p$ -электрона на незамкнутых оболочках [47].

### 4.3 d-оболочки

Для детерминантов Слэтера, построенных для  $d$ -оболочек, получены аналогичные соотношения. Для  $l = 2$ :

$$\begin{aligned}
 Y_2^{-2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi, Y_2^{-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi, \\
 Y_2^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), Y_2^1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi, \\
 Y_2^2 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi.
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

С учетом:

$$\begin{aligned}
 \widehat{\mathbf{L}}_k Y_2^{-2}(\boldsymbol{\Omega}_k) &= i \begin{pmatrix} Y_2^1(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ -Y_2^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ -2Y_2^2(\boldsymbol{\Omega}_k) \end{pmatrix}, \\
 \widehat{\mathbf{L}}_k Y_2^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_k) &= i \begin{pmatrix} \sqrt{3}Y_2^0(\boldsymbol{\Omega}_k) + Y_2^2(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ Y_2^{-2}(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ -Y_2^1(\boldsymbol{\Omega}_k) \end{pmatrix}, \\
 \widehat{\mathbf{L}}_k Y_2^0(\boldsymbol{\Omega}_k) &= i\sqrt{3} \begin{pmatrix} -Y_2^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ Y_2^1(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ 0 \end{pmatrix}, \\
 \widehat{\mathbf{L}}_k Y_2^1(\boldsymbol{\Omega}_k) &= i \begin{pmatrix} -Y_2^{-2}(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ -\sqrt{3}Y_2^0(\boldsymbol{\Omega}_k) + Y_2^2(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ Y_2^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_k) \end{pmatrix}, \\
 \widehat{\mathbf{L}}_k Y_2^2(\boldsymbol{\Omega}_k) &= i \begin{pmatrix} -Y_2^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ -Y_2^1(\boldsymbol{\Omega}_k) \\ 2Y_2^{-2}(\boldsymbol{\Omega}_k) \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

для детерминантов Слэтера с возможными комбинациями:

$$\begin{aligned}
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{02}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= 0, \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{0-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= 0, \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{1-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -D_{22}^{1-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - 2D_{22}^{2-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2), \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{01}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -3D_{22}^{01}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - \sqrt{3}(D_{22}^{-1-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) + D_{22}^{12}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2)), \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{0-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -3D_{22}^{0-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) + \sqrt{3}(D_{22}^{-12}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - D_{22}^{1-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2)), \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{12}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -D_{22}^{12}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - D_{22}^{-1-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - \sqrt{3}D_{22}^{01}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2), \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{1-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -D_{22}^{1-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - \sqrt{3}D_{22}^{0-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - D_{22}^{2-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2), \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{-12}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -D_{22}^{-12}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) + \sqrt{3}D_{22}^{0-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) + D_{22}^{1-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2), \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{-1-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -D_{22}^{-1-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - \sqrt{3}D_{22}^{01}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - D_{22}^{12}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2), \\
\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{22}^{2-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= -4D_{22}^{2-2}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) - 2D_{22}^{1-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2).
\end{aligned} \tag{4.11}$$

Как видно, для двух электронов собственной функцией оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  будет детерминант Слэтера, построенный для двух пар магнитных чисел:  $(0, 2)$  и  $(0, -2)$ . Другие комбинации не являются собственной функцией оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$ , и для них значение энергии выше.

Для трех электронов на  $d$ -оболочке:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = \widehat{\mathbf{L}}_1^2 + \widehat{\mathbf{L}}_2^2 + \widehat{\mathbf{L}}_3^2 + 2\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 + 2\widehat{\mathbf{L}}_2 \widehat{\mathbf{L}}_3 + 2\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_3. \tag{4.12}$$

Исходя из результатов расчета, заранее скажем, что существуют только 2 комбинации магнитных чисел, которые позволяют получить собственную функцию оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  для трех электронов на  $d$ -оболочке:  $(2, 1, -1)$  и  $(-2, -1, 1)$ . Рассмотрим детерминант, построенный для комбинации магнитных чисел  $(2, 1, -1)$ :

$$D_{222}^{21-1}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2, \boldsymbol{\Omega}_3) = \begin{vmatrix} Y_2^2(\boldsymbol{\Omega}_1) & Y_2^2(\boldsymbol{\Omega}_2) & Y_2^2(\boldsymbol{\Omega}_3) \\ Y_2^1(\boldsymbol{\Omega}_1) & Y_2^1(\boldsymbol{\Omega}_2) & Y_2^1(\boldsymbol{\Omega}_3) \\ Y_2^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_1) & Y_2^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_2) & Y_2^{-1}(\boldsymbol{\Omega}_3) \end{vmatrix}. \tag{4.13}$$

Каждое слагаемое в детерминанте Слэтера является собственной функцией оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  одного электрона с собственным значением, равным 6. При действии оператора скалярного произведения моментов детерминант можно разложить по столбцу, номер которого не задействован в скалярном произведении, и воспользоваться тем, что выражения для результата действия оператора

скалярного произведения моментов разных частиц получены выше. Вычислим результат действия оператора скалярного произведения моментов:

$$\begin{aligned}
& \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 [Y_2^2(\Omega_3) D_{22}^{1-1}(\Omega_1, \Omega_2) - \\
& - Y_2^1(\Omega_3) D_{22}^{2-1}(\Omega_1, \Omega_2) + Y_2^{-1}(\Omega_3) D_{22}^{21}(\Omega_1, \Omega_2)] = -D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) - \\
& - \{2Y_2^2(\Omega_3) D_{22}^{2-2}(\Omega_1, \Omega_2) + Y_2^1(\Omega_3) (\sqrt{3} D_{22}^{-10}(\Omega_1, \Omega_2) + D_{22}^{-21}(\Omega_1, \Omega_2)) + \\
& + Y_2^{-1}(\Omega_3) (D_{22}^{-2-1}(\Omega_1, \Omega_2) + \sqrt{3} D_{22}^{10}(\Omega_1, \Omega_2))\}, \\
& \widehat{\mathbf{L}}_2 \widehat{\mathbf{L}}_3 D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = \widehat{\mathbf{L}}_2 \widehat{\mathbf{L}}_3 [Y_2^2(\Omega_1) D_{22}^{1-1}(\Omega_2, \Omega_3) - \\
& - Y_2^1(\Omega_1) D_{22}^{2-1}(\Omega_2, \Omega_3) + Y_2^{-1}(\Omega_1) D_{22}^{21}(\Omega_2, \Omega_3)] = -D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) - \\
& - \{2Y_2^2(\Omega_1) D_{22}^{2-2}(\Omega_2, \Omega_3) + Y_2^1(\Omega_1) (\sqrt{3} D_{22}^{-10}(\Omega_2, \Omega_3) + D_{22}^{-21}(\Omega_2, \Omega_3)) + \\
& + Y_2^{-1}(\Omega_1) (D_{22}^{-2-1}(\Omega_2, \Omega_3) + \sqrt{3} D_{22}^{10}(\Omega_2, \Omega_3))\}, \\
& \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_3 D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = -\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_3 [Y_2^2(\Omega_2) D_{22}^{1-1}(\Omega_1, \Omega_3) - \\
& - Y_2^1(\Omega_2) D_{22}^{2-1}(\Omega_1, \Omega_3) + Y_2^{-1}(\Omega_2) D_{22}^{21}(\Omega_1, \Omega_3)] = -D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) + \\
& + \{2Y_2^2(\Omega_2) D_{22}^{2-2}(\Omega_1, \Omega_3) + Y_2^1(\Omega_2) (\sqrt{3} D_{22}^{-10}(\Omega_1, \Omega_3) + D_{22}^{-21}(\Omega_1, \Omega_3)) + \\
& + Y_2^{-1}(\Omega_2) (D_{22}^{-2-1}(\Omega_1, \Omega_3) + \sqrt{3} D_{22}^{10}(\Omega_1, \Omega_3))\}.
\end{aligned} \tag{4.14}$$

После раскрытия выражений в фигурных скобках и суммирования:

$$(\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 + \widehat{\mathbf{L}}_2 \widehat{\mathbf{L}}_3 + \widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_3) D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = -3D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3). \tag{4.15}$$

Для соответствующих комбинаций  $d$ -функций собственное значение оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  для системы с тремя электронами на  $d$ -оболочке равно 12:

$$\begin{aligned}
& \widehat{\mathbf{L}}^2 D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = (\widehat{\mathbf{L}}_1^2 + \widehat{\mathbf{L}}_2^2 + \widehat{\mathbf{L}}_3^2 + \\
& + 2\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_2 + 2\widehat{\mathbf{L}}_2 \widehat{\mathbf{L}}_3 + 2\widehat{\mathbf{L}}_1 \widehat{\mathbf{L}}_3) D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = \\
& = (6 + 6 + 6 - 6) D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = 12D_{222}^{21-1}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3),
\end{aligned} \tag{4.16}$$

а значение орбитального момента  $d$ -оболочки с тремя электронами будет равно 3 ( $L(L+1) = 12 \Rightarrow L = 3$ ). Это совпадает с экспериментально измеренным значением  $L$  для атомов, содержащих три  $d$ -электрона на незамкнутых оболочках [47].

Таким образом, для  $d$ -оболочек в случае двух электронов имеются 2 из 10 комбинаций магнитных чисел, для которых детерминант Слэтера матрицы

размерности  $2 \times 2$  является собственной функцией оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$ :  $(2, 0)$  и  $(-2, 0)$ . Для трех электронов на  $d$ -оболочке соответствующий детерминант Слэтера будет собственной функцией оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$  для электронов с магнитными числами  $(2, 1, -1)$  и  $(-2, -1, 1)$ .

#### 4.4 f-оболочки, d-f-оболочки

Аналогичные выкладки были проведены для  $f$ -оболочек и комбинации  $d$ - и  $f$ -оболочек с использованием соответствующих орбитальных одночастичных сферических функций. Возможные комбинации приведены в Таблице 6.

Таблица 6 — Комбинации магнитных чисел  $m$  для элементов с неспаренными электронами на  $f$  и  $d$ - $f$ -оболочках, для которых соответствующий детерминант Слэтера является собственной функцией оператора  $\widehat{\mathbf{L}}^2$ .

Число неспаренных $f$ -электронов	Число неспаренных $d$ -электронов	Значения магнитного числа $m$ для $f$ -электронов	Значения магнитного числа $m$ для $d$ -электронов
2	-	2,0	-
3	-	3,1,-1	-
4	-	2,0,-2,-3	-
5	-	-3,-2,-1,1,3	-
1	1	3	0
1	2	0	2,0

## 4.5 Результаты расчетов

Используя программный модуль, в котором реализован алгоритм метода классического Хартри-Фока, были проведены расчеты атомов, которые содержат интересующие комбинации электронов на незаполненных оболочках. Расчеты проводились для всех возможных вариантов магнитных чисел электронов. Результаты расчетов наиболее показательных конфигураций приведены в Таблице 7, Таблице 8 и Таблице 9.

Таблица 7 — Результаты численного расчета элементов с неспаренными  $d$ -электронами.

Элемент	Конфигурация	Магнитное число $m$ для неспаренных $d$ -электронов	Энергия (эВ)
Ti	$3d^2$	2,0	23120.88045
		2,-2	23119.63146
		1,-1	23120.56363
		2,1	23120.56508
		2,-1	23120.56389
		1,0	23119.94022
V	$3d^3$	2,1,-1	25693.64316
		1,0,-1	25692.25219
		2,0,-2	25693.29878
		2,1,0	25693.29516
		2,-1,0	25693.29518
		2,-2,1	25692.59982
Co	$3d^7$	2,1,-1	37634.19545
		1,0,-1	37632.49362
		2,0,-2	37633.764
		2,1,0	37633.7644
		2,-1,0	37633.76309
		2,-2,1	37632.91215
Ni	$3d^8$	2,0	41049.87855
		2,-2	41048.04078
		1,-1	41049.42409
		2,1	41049.41846
		2,-1	41049.41758
		1,0	41048.5007

Таблица 8 — Результаты численного расчета элементов с неспаренными  $d$  –  $f$ -электронами.

Элемент	Конфигурация	Магнитное число $m$ для неспаренных $d$ -электронов	Магнитное число $m$ для неспаренных $f$ -электронов	Энергия (эВ)
Ce	$4f5d$	0	0	233147.0031
		0	1	233146.8921
		0	2	233146.9412
		0	3	233147.1602
		1	1	233146.9238
		1	2	233146.9986
		1	3	233147.0113
		1	0	233146.9217
		1	-1	233147.0312
		1	-2	233147.0489
		1	-3	233147.0499
		2	1	233147.0681
		2	2	233147.063
		2	3	233146.866
		2	0	233147.1261
		2	-1	233147.0872
		2	-2	233146.9579
2	-3	233146.866		
Ce <sup>+</sup>	$4f5d^2$	2,0	1	233143.6043
		2,0	2	233143.6343
		2,0	3	233143.6858
		2,0	0	233143.7533
		2,0	-1	233143.6186
		2,0	-2	233143.5254
		2,0	-3	233143.6858
		2,-2	1	233143.0913
		2,-2	2	233142.9282
		2,-2	3	233142.6969
		2,-2	0	233143.1515
		1,-1	1	233143.3893
		1,-1	2	233143.5791
		1,-1	3	233143.556
1,-1	0	233143.3305		
2,1	1	233143.4101		

Продолжение таблицы 8

Элемент	Конфигурация	Магнитное число $m$ для неспаренных $d$ -электронов	Магнитное число $m$ для неспаренных $f$ -электронов	Энергия (эВ)
		2,1	2	233143.574
		2,1	3	233143.3759
		2,1	0	233143.5061
		2,1	-1	233143.5068
		2,1	-2	233143.448
		2,1	-3	233143.3759
		2,-1	1	233143.4278
		2,-1	2	233143.5925
		2,-1	3	233143.5596
		2,-1	0	233143.5104
		2,-1	-1	233143.4954
		2,-1	-2	233143.4646
		2,-1	-3	233143.4278
		1,0	1	233143.0179
		1,0	2	233143.1114
		1,0	3	233143.3092
		1,0	0	233143.035
		1,0	-1	233143.0919
		1,0	-2	233143.1177
		1,0	-3	233143.3092

Таблица 9 — Результаты численного расчета элементов с неспаренными  $f$ -электронами.

Элемент	Конфигурация	Магнитное число $m$ для неспаренных $f$ -электронов	Энергия (эВ)
Pr	$4f^36s^2$	-3,-2,-1	242789.901
		-3,-2,0	242790.4905
		-3,-2,1	242789.9014
		-3,-2,2	242789.1943
		-3,-2,3	242788.054
		-3,-1,0	242789.43
		-3,-1,1	242790.61
		-3,-1,2	242789.9011

Продолжение таблицы 9

Элемент	Конфигурация	Магнитное число $m$ для неспаренных $f$ -электронов	Энергия (эВ)
		-3,-1,3	242788.7468
		-3,0,1	242789.4306
		-3,0,2	242790.4905
		-3,0,3	242788.7351
		-3,1,2	242789.9015
		-2,-1,0	242788.8575
		-2,-1,1	242789.4353
		-2,-1,2	242788.7195
		-2,0,1	242788.8567
		-2,0,2	242789.9033
		-1,0,1	242787.8162
Nd	$4f^46s^2$	0,1,2,3	252661.8914
		-1,1,2,3	252662.5077
		-1,0,2,3	252661.891
		-1,0,1,3	252661.1551
		-1,0,1,2	252659.9377
		-2,1,2,3	252661.3899
		-2,0,2,3	252662.6349
		-2,0,1,3	252661.8916
		-2,0,1,2	252660.6627
		-2,-1,2,3	252661.3897
		-2,-1,1,3	252662.5079
		-2,-1,1,2	252660.6509
		-2,-1,0,3	252661.8912
		-3,1,2,3	252660.7921
		-3,0,2,3	252661.411
		-3,0,1,3	252660.6432
		-3,-1,2,3	252660.7934
		-3,-1,1,3	252661.8977
		-3,-2,2,3	252659.6886
Pm	$4f^56s^2$	-3,-2,-1,0,1	262766.3625
		-3,-2,-1,0,2	262766.7461
		-3,-2,-1,0,3	262766.0921
		-3,-2,-1,1,2	262766.7399
		-3,-2,-1,1,3	262766.7476
		-3,-2,-1,2,3	262765.2008

Продолжение таблицы 9

Элемент	Конфигурация	Магнитное число $m$ для неспаренных $f$ -электронов	Энергия (эВ)
		-3,-2,0,1,2	262766.7445
		-3,-2,0,1,3	262766.0918
		-3,-2,0,2,3	262766.5035
		-3,-1,0,1,2	262766.3626
		-3,-1,0,1,3	262765.6912
		-2,-1,0,1,2	262764.4358
Er	$4f^{12}6s^2$	3,2	340151.2133
		3,1	340151.6663
		3,0	340151.655
		3,-1	340151.6662
		3,-3	340148.9363
		2,1	340150.8816
		2,0	340151.6723
		1,-2	340150.8816
		2,-2	340150.3912
		1,0	340149.8308
		1,-1	340151.3895
		3,-2	340151.2135

#### 4.6 Анализ результатов

В расчетах использовались все возможные комбинации магнитных чисел. Для всех атомов наблюдается следующее: минимум энергии достигается на тех комбинациях магнитных чисел электронов, для которых детерминант, составленный из соответствующих сферических гармоник, является собственной функцией оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$ . Например, для атома празеодима, который содержит три электрона на  $f$ -оболочке, имеется 19 возможных конфигураций магнитных квантовых чисел для трех электронов (кроме симметричных версий, например (3, 2, 1) для (-3, -2, -1)), и только две конфигурации, которые являются собственной функцией оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$  (Таблица 6). Минимум энергии системы достигается именно на этой конфигурации (Таблица 9). Такая же ситуация на-

блюдается абсолютно для всех рассчитанных атомов. Учитывая, что количество элементов конечно, и для всех показано, что минимум энергии достигается на конфигурациях, являющимися собственными функциями оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$ , делается вывод о том, что постулат Дирака (собственная функция атома должна быть собственной функцией оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ) является следствием из свойств гамильтониана, а не независимым дополнительным утверждением. Дополнительно получено, что второе правило Хунда некорректно определяет магнитные квантовые числа электронов, хотя это правило позволяет правильно определить полный орбитальный момент атома. Например, в книге Хунда [78] для двух неспаренных  $p$ -электронов показано, что допускаются только два значения соответствующих магнитных чисел  $m_1 = 1$  и  $m_2 = 0$ , которые приводят к правильному «максимально возможному» значению  $L = 1$ :  $m_1 + m_2 = 1 + 0 = 1$ . Как следует из выкладок, приведенных в данной главе, такая комбинация является не единственной; возможны и другие комбинации:  $(-1, 0)$  и  $(-1, 1)$ . В остальных рассмотренных случаях второе правило Хунда и вовсе приводит к неверным комбинациям значений магнитных чисел электронов. Хотя, собственное значение оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$ , которое получается в расчетах и дает правило Хунда, совпадает.

## Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработан вариант метода Монте-Карло численного решения интегрального стационарного уравнения Шредингера, и соответствующий этому методу параллельный алгоритм, который реализован в форме программного модуля. Созданный программный модуль верифицирован на известных решениях модельных задач и экспериментальных данных для  $s$ -электронных систем. Пользуясь свойством непрерывности волновой функции, доказана теорема об экстремальном свойстве фундаментальной области, обобщающая известные доказательства для основных состояний в том числе на случай возбужденных состояний. На основе данной теоремы и вычислений по созданной программе численно получены неявные уравнения узловых поверхностей для  $s$ -электронных систем. Полученные результаты, с одной стороны, соответствуют известным положениям для  $1s2s$   ${}^3S$  He и Li, с другой стороны, приводят к новым формулировкам для Be,  $1s^22s^23s$   ${}^2S$  В. Дополнительно, результаты вычислений методом Монте-Карло позволили определить общий вид корреляционной функции для пар электронов с разным значением проекции спина.

2. Разработан асимптотически точный в смысле шага расчетной сетки метод и соответствующий алгоритм решения уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма без использования базисных наборов. Созданный алгоритм реализован в форме программного модуля и верифицирован на доступных значениях энергий элементов таблицы Менделеева из работ, в которых фактически был достигнут хартри-фоковский предел в результате вычислений на основе метода базисных наборов. Предварительное тождественное преобразование спектра конечно-разностного оператора позволило сразу находить решение для основного состояния системы, что привело к значительному ускорению за счет отказа от методов диагонализации. Данный метод делает идею сеточной аппроксимации решения конкурентоспособной с точки зрения скорости вычислений по сравнению с широко используемыми подходами на основе метода базисных наборов.

3. Разработана математическая модель учета межэлектронных кулоновских корреляций в методе Хартри-Фока. Программные модули объединены в программный комплекс, предназначенный для решения многоэлектронных задач с учетом корреляций на основании созданной модели. Вычислены

корреляционные поправки к энергиям ионизации для элементов таблицы Менделеева. Введенные таким образом поправки позволили уточнить метод Хартри-Фока до почти химической точности менее 0.1 эВ для  $s$ - и  $p$ -электронов до момента, когда начнут заполняться  $d$ -оболочки. Значительно удалось уменьшить ошибку и для атомов с валентными  $f$ -электронами.

## Список литературы

1. *Pople, J. A.* Nobel Lecture: Quantum chemical models / J. A. Pople // Rev. Mod. Phys. — 1999. — Т. 71. — С. 1267—1274.
2. *Фок, В. А.* Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел / В. А. Фок // Успехи физических наук. — 1967. — Т. 93. — С. 342—363.
3. *Kohn, W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter — wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. — 1999. — Т. 71. — С. 1253—1266.
4. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Т. 136. — В864—В871.
5. *Kohn, W.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — Т. 140. — А1133—А1138.
6. *Shavitt, I.* The Method of Configuration Interaction / I. Shavitt // Methods of Electronic Structure Theory / под ред. Н. F. Schaefer. — Springer US, 1977. — С. 189—275.
7. *Werner, H. J.* Matrix-Formulated Direct Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multiconfiguration Reference Configuration-Interaction Methods / H. J. Werner // Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2, Volume 69 / под ред. К. P. Lawley. — John Wiley & Sons, 1987. — С. 1—62.
8. *Cramer, C. J.* Essentials of Computational Chemistry / C. J. Cramer. — John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
9. *Bartlett, R. J.* Many-Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Theory for Electron Correlation in Molecules / R. J. Bartlett // Annual Review of Physical Chemistry. — 1981. — Т. 32. — С. 359—401.
10. *Krishnan, R.* Contribution of triple substitutions to the electron correlation energy in fourth order perturbation theory / R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople // The Journal of Chemical Physics. — 1980. — Т. 72. — С. 4244—4245.

11. Quantum Monte Carlo simulations of solids / W. M. C. Foulkes [и др.] // Rev. Mod. Phys. — 2001. — Т. 73. — С. 33—83.
12. octopus: a first-principles tool for excited electron-ion dynamics / M. A. L. Marques [и др.] // Computer Physics Communications. — 2003. — Т. 151. — С. 60—78.
13. PARSEC — the pseudopotential algorithm for real-space electronic structure calculations: recent advances and novel applications to nano-structures / L. Kronik [и др.] // physica status solidi (b). — 2006. — Т. 243. — С. 1063—1079.
14. Parallel self-consistent-field calculations via Chebyshev-filtered subspace acceleration / Y. Zhou [и др.] // Phys. Rev. E. — 2006. — Т. 74. — С. 066704.
15. Zhou, Y. Chebyshev-filtered subspace iteration method free of sparse diagonalization for solving the Kohn-Sham equation / Y. Zhou, J. R. Chelikowsky, Y. Saad // Journal of Computational Physics. — 2014. — Т. 274. — С. 770—782.
16. *Калиткин, Н. Н.* Численные методы / Н. Н. Калиткин. — Наука, 1978.
17. *von der Linden, W.* A quantum Monte Carlo approach to many-body physics / W. von der Linden // Physics Reports. — 1992. — Т. 220. — С. 53—162.
18. *Wells, B. H.* Green's Function Monte Carlo Methods / B. H. Wells // Methods in Computational Chemistry: Volume 1 Electron Correlation in Atoms and Molecules / под ред. S. Wilson. — Boston, MA : Springer US, 1987. — С. 311—350.
19. The Extension of the Monte Carlo Method for Neutron Transfer Problems Calculating to the Problems of Quantum Mechanics / A. A. Danshin [и др.] // Lobachevskii Journal of Mathematics. — 2018. — Т. 39. — С. 513—523.
20. *Danshin, A. A.* The Development of a Parallel Algorithm and Program for Solving the Stationary Many-Body Schrodinger Equation by the Monte Carlo Method on the Example of S States of Atomic Systems / A. A. Danshin // Procedia Computer Science. — 2018. — Т. 136. — С. 154—163.
21. *Соболь, И. М.* Численные методы Монте-Карло / И. М. Соболь. — Наука, 1973.
22. *Золотухин, В. П.* Оценка критических параметров реакторов методом Монте-Карло / В. П. Золотухин, Л. В. Майоров. — Энергоатомиздат, 1984.

23. *Белл, Д.* Теория ядерных реакторов / Д. Белл, С. Глесстон. — Атомиздат, 1974.
24. *Фейнберг, С. М.* Теория ядерных реакторов. Т. 1. Элементарная теория реакторов / С. М. Фейнберг, С. Б. Шихов, В. Б. Троянский. — Атомиздат, 1978.
25. *Лебедев, В. И.* Функциональный анализ и вычислительная математика / В. И. Лебедев. — Физматлит, 2005.
26. *Курант, Р.* Уравнения с частными производными / Р. Курант. — Мир, 1964.
27. *Майоров, Л. В.* Оценки смещения результатов при расчете реакторов и хранилищ ядерного топлива методом Монте-Карло / Л. В. Майоров // Атомная энергия. — 2005. — Т. 99. — С. 243—256.
28. *Давыдов, А. С.* Квантовая механика / А. С. Давыдов. — Наука, 1973.
29. *Watson, G. N.* A Treatise on the Theory of Bessel Functions / G. N. Watson. — Cambridge Univ. Press, 1922.
30. *Виноградов, И. М.* Математическая энциклопедия / И. М. Виноградов. — Советская энциклопедия, 1977.
31. *Паули, В.* Релятивистская теория поля элементарных частиц / В. Паули. — Наука, 1947.
32. *Shimura, G.* Introduction to the Arithmetic Theory of Automorphic Functions / G. Shimura. — Princeton University Press, 1971.
33. *Hurwitz, A.* Funktionentheorie / A. Hurwitz, R. Courant. — Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York, 1964.
34. *Голубев, В. В.* Однозначные аналитические функции. Автоморфные функции / В. В. Голубев. — Физматгиз, 1961.
35. *Ceperley, D. M.* Fermion nodes / D. M. Ceperley // J Stat Phys. — 1991. — Т. 63. — С. 1237—1267.
36. *White, R. J.* Analytic approach to electron correlation in atoms / R. J. White, F. H. Stillinger Jr // The Journal of Chemical Physics. — 1970. — Т. 52. — С. 5800—5814.
37. Fixed-node quantum Monte Carlo for molecules / P. J. Reynolds [и др.] // J. Chem. Phys. — 1982. — Т. 77. — С. 5593.

38. *Klein, D. J.* Nodal hypersurfaces and Anderson's random-walk simulation of the Schrödinger equation / D. J. Klein, H. M. Pickett // J. Chem. Phys. — 1976. — Т. 64. — С. 4811.
39. *Bressanini, D.* Unexpected Symmetry in the Nodal Structure of the He Atom / D. Bressanini, P. J. Reynolds // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Т. 95. — С. 110201.
40. *Luchow, A.* First-row hydrides: Dissociation and ground state energies using quantum Monte Carlo / A. Luchow, J. B. Anderson // J. Chem. Phys. — 1996. — Т. 105. — С. 7573.
41. *Yan, Z. C.* Energies and oscillator strengths for lithiumlike ions / Z. C. Yan, M. Tambasco, G. W. F. Drake // Phys. Rev. A. — 1998. — Т. 57. — С. 1652.
42. *Соболь, И. М.* Метод Монте-Карло / И. М. Соболь. — Наука, 1968.
43. *Пытьев, Ю. П.* Курс теории вероятностей и математической статистики для физиков / Ю. П. Пытьев, И. А. Шишмарев. — Издательство Московского университета, 1983.
44. *Bressanini, D.* What do we know about wave function nodes? / D. Bressanini, D. M. Ceperley, P. J. Reynolds // Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods — Part II. — 2001. — С. 3—11.
45. *Bressanini, D.* Implications of the two nodal domains conjecture for ground state fermionic wave functions / D. Bressanini // Phys. Rev. B. — 2012. — Т. 86. — С. 115120.
46. *Marsaglia, G.* Toward a universal random number generator / G. Marsaglia, A. Zaman, W. W. Tsang // Stat. Probab. Lett. — 1990. — Т. 9. — С. 35—39.
47. A. Kramida [и др.]. — 2020. — NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2021, February 18]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
48. Determination of the ionization and dissociation energies of the hydrogen molecule / J. Liu [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 2009. — Т. 130. — С. 174306.
49. Theory and application of explicitly correlated Gaussians / J. Mitroy [и др.] // Rev. Mod. Phys. — 2013. — Т. 85. — С. 693—749.
50. *Seth, P.* Quantum Monte Carlo study of the first-row atoms and ions / P. Seth, P. L. Ríos, R. J. Needs // The Journal of Chemical Physics. — 2011. — Т. 134. — С. 084105.

51. Calculations of energies of the hydrogen molecular ion / H. Li [и др.] // Phys. Rev. A. — 2007. — Т. 75. — С. 012504.
52. *Gasiorowicz, S.* Quantum Physics / S. Gasiorowicz. — John Wiley & Sons, New York, 1996.
53. *Bethe, H. A.* Quantum mechanics of one- and two-electron atoms / H. A. Bethe, E. E. Salpeter. — Springer, Berlin, Heidelberg, 1957.
54. *Ландау, Л. Д.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Наука, 1974.
55. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / M. C. Payne [и др.] // Rev. Mod. Phys. — 1992. — Т. 64. — С. 1045—1097.
56. *Kresse, G.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. — 1996. — Т. 54. — С. 11169—11186.
57. *Koch, W.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. C. Holthausen. — Wiley-VCH, 2000.
58. *Martin, R. M.* Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods / R. M. Martin. — Cambridge University Press, 2004.
59. *Beck, T. L.* Real-space mesh techniques in density-functional theory / T. L. Beck // Rev. Mod. Phys. — 2000. — Т. 72. — С. 1041—1080.
60. Three real-space discretization techniques in electronic structure calculations / T. Torsti [и др.] // physica status solidi (b). — 2006. — Т. 243. — С. 1016—1053.
61. *Chelikowsky, J. R.* Finite-difference-pseudopotential method: Electronic structure calculations without a basis / J. R. Chelikowsky, N. Troullier, Y. Saad // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Т. 72. — С. 1240—1243.
62. *Даньшин, А. А.* Способ преобразования спектра оператора в уравнениях Хартри-Фока и Кона-Шэма / А. А. Даньшин, А. А. Ковалишин // Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления. — 2023. — Т. 509. — С. 23—27.
63. *Шихов, С. Б.* Вопросы математической теории реакторов. Линейный анализ / С. Б. Шихов. — Атомиздат, 1973.
64. *Крянев, А. В.* Вопросы математической теории реакторов: Нелинейный анализ / А. В. Крянев, С. Б. Шихов. — Энергоатомиздат, 1983.

65. *Марчук, Г. И.* Численные методы в теории переноса нейтронов / Г. И. Марчук, В. И. Лебедев. — Атомиздат, 1981.
66. *Самарский, А. А.* Численные методы / А. А. Самарский, А. В. Гулин. — Наука, 1989.
67. *Gabay, D.* Optimizing kernel methods for Poisson integrals on a uniform grid / D. Gabay, A. Voag, A. Natan // Computer Physics Communications. — 2017. — Т. 215. — С. 1–6.
68. *Мессиа, А.* Квантовая механика / А. Мессиа. — Наука, 1979.
69. *Danshin, A. A.* On the rules for filling electron shells and the properties of the atomic Hamiltonian / A. A. Danshin, M. I. Gurevich, A. A. Kovalishin // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2021. — Т. 54. — С. 135001.
70. *Wigner, E. P.* Group theory / E. P. Wigner. — Academic Press, 1959.
71. *Градштейн, И. С.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. — Физматгиз, 1963.
72. *Самарский, А. А.* Теория разностных схем / А. А. Самарский. — Наука, 1977.
73. Hartree-Fock and Roothaan-Hartree-Fock energies for the ground states of He through Xe / C. F. Bunge [и др.] // Phys. Rev. A. — 1992. — Т. 46. — С. 3691–3696.
74. *Koga, T.* Roothaan-Hartree-Fock wave functions for atoms with  $Z \leq 54$  / T. Koga, H. Tatewaki, A. J. Thakkar // Phys. Rev. A. — 1993. — Т. 47. — С. 4510–4512.
75. *Koga, T.* Roothaan-Hartree-Fock wave functions for atoms from Cs through U / T. Koga, A. J. Thakkar // Phys. Rev. A. — 1993. — Т. 48. — С. 4775–4777.
76. *Tew, D. P.* Electron correlation: The manybody problem at the heart of chemistry / D. P. Tew, W. Klopper, T. Helgaker // J. Comput. Chem. — 2007. — Т. 28. — С. 1307–1320.
77. *Danshin, A. A.* High-Performance Computing in Solving the Electron Correlation Problem / A. A. Danshin, A. A. Kovalishin // Lecture Notes in Computer Science. — 2022. — Т. 13708. — С. 140–151.
78. *Hund, F.* Linienspektren und periodisches System der Elemente / F. Hund. — Berlin Heidelberg New York: Springer, 1927.

79. *Kutzelnigg, W.* Hund's rules / W. Kutzelnigg, J. D. Morgan // *Z Phys D — Atoms, Molecules and Clusters.* — 1996. — T. 36. — C. 197–214.
80. *Dirac, P. A. M.* *The Principles of Quantum Mechanics* / P. A. M. Dirac. — Oxford Univ. Press, 1930.