

ИПМ им.М.В.Келдыша РАН

К 95-летию С.П.Курдюмова

К 95-летию со дня рождения С.П. Курдюмова



Горизонты математического моделирования и теория самоорганизации К.Э. Плохотников

О статистическом генераторе решений уравнения Шредингера

Рекомендуемая форма библиографической ссылки

Плохотников К.Э. О статистическом генераторе решений уравнения Шредингера // Горизонты математического моделирования и теория самоорганизации. К 95-летию со дня рождения С.П. Курдюмова. — М.: ИПМ им. М.В.Келдыша, 2024. — С. 91-103. https://doi.org/10.20948/k95-4 https://keldysh.ru/e-biblio/k95/4.pdf

О статистическом генераторе решений уравнения Шредингера

К.Э. Плохотников

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова; Финансовый университет при Правительстве РФ

Аннотация. В статье изложена процедура генерации решений уравнения Шредингера методом статистических испытаний или методом Монте-Карло. В качестве демонстрационной квантовой системы, иллюстрирующей данный генератор, выступают кластеры воды: гексамер $6(H_2O)$, додекамер $12(H_2O)$ и тетрадекамер $14(H_2O)$. Генератор решений уравнений Шредингера выводится из предложенного автором ранее алгоритма, основанного на пересечении конечно-разностного и Монте-Карло подходов, а также апробированных на кластерах воды способах пространственного сведения центров рассеяния ядер частиц и центров рассеяния электронов произвольной квантовой системы. В результате такого сведения оказалось возможным построить алгоритм генерации неограниченного количества различных пространственных конструкций облаков рассеяния ядер частиц и электронов при одной и той же энергии диссоциации квантовой системы.

Ключевые слова: генератор решений уравнения Шредингера, численные методы, обыкновенные дифференциальные уравнения, метод Монте-Карло, средние позиции частиц квантовой системы, кластер воды.

On the Statistical Generator of Solutions to the Schrodinger Equation

K.E. Plokhotnikov

Faculty of Physics M.V. Lomonosov Moscow State University Financial University under the Government of the Russian Federation

Abstract. The article describes the procedure for generating solutions to the Schrodinger equation by statistical testing or the Monte Carlo method. As a demonstration quantum system illustrating this generator, clusters of water: hexamer $6(H_2O)$, dodecamer $12(H_2O)$ and tetradecamer $14(H_2O)$. The generator of solutions to the Schrödinger equations is derived from the algorithm proposed by the author earlier, based on the intersection of the finite-difference and Monte Carlo approaches, as well as methods of spatial reduction of scattering centers of particle nuclei and scattering centers of electrons of an arbitrary

quantum system, tested on water clusters. As a result of this information, it turned out to be possible to construct an algorithm for generating an unlimited number of different spatial structures of scattering clouds of particle nuclei and electrons at the same dissociation energy of a quantum system.

Keywords: Schrodinger equation solution generator, numerical methods, ordinary differential equations, Monte Carlo method, average positions of quantum system particles, water cluster.

1. Введение

Представленная ниже статья приводится в сокращенном виде, полный вариант статьи опубликован в работе автора [1].

Ранее в работах автора предложен численный подход к решению уравнения Шредингера [2,3]. Данный подход возник на пересечении конечно-разностного и Монте-Карло методов, он оказался высоко эффективным с точки зрения малости затрат машинного времени по сравнению с рядом других численных методов расчета квантовых систем [4-9]. Для эффективного использования рассматриваемого метода решения уравнения Шредингера необходимо знать средние позиции $\mathbf{a}_1,...,\mathbf{a}_m$ каждой из mчастиц квантовой системы. Для поиска в пространстве средних позиций частиц был предложен другой метод [10], который основан на теореме вириала и сводился к многократному решению уравнения $U(\mathbf{b}_1,...,\mathbf{b}_m) = 2E_{\Sigma}$ относительно набора векторов $\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_m$ с последующим усреднением, где $U(\bullet)$ – кулоновская потенциальная энергия, E_{Σ} – энергия диссоциации квантовой системы. В дальнейшем обе методики были использованы для определения позиций ядер кислорода и водорода в различных кластерах воды [11]. Из последней работы стало понятно, как построить генератор решений уравнения Шредингера методом Монте-Карло.

Отметим, что при моделировании димера воды [12,13] и иных мультимеров с помощью квантомеханических методов [14–16], а также методов молекулярной динамики [17,18] характерно сохранение целостности отдельных молекул воды в кластере. Это обстоятельство придает особый статус водородным связям, которые, с одной стороны, выступают в качестве универсального «клея», скрепляющего кластер в единое целое, с другой, они обеспечивают сохранение целостности каждой молекулы воды в кластере. В предлагаемой методике моделирования произвольного кластера воды не предполагается использовать специальные мероприятия по сохранению целостности отдельных молекул воды в кластере, поэтому роль водородных связей становится второстепенной. Это замечание не исключает возможность воспроизводства с помощью указанной методики, например, стандартной геометрии молекулы воды, что и было сделано в работе автора [11]. Кроме того, там же найдена допустимая геометрия гексамера воды в форме октаздра, которая обнаружена и описана в эксперименте с помощью туннельного микроскопа высокого разрешения [19].

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

2. Идентификация средних позиций частиц квантовой системы

В качестве демонстрационной квантовой системы возьмем кластер воды, состоящий из *n* молекул воды. Мультимер воды $n(H_2O)$ состоит из 13*n* частиц, позиции которых в пространстве обозначим радиус-векторами $O_1,...,O_n$ для ядер кислорода, $\mathbf{p}_1,...,\mathbf{p}_{2n}$ – для ядер водорода, $\mathbf{e}_1,...,\mathbf{e}_{10n}$ – для электронов. Запишем кулоновскую потенциальную энергию U мультимера воды, т.е.

$$U = \sum_{1=i< j=n}^{\infty} \frac{64}{|\mathbf{O}_{i} - \mathbf{O}_{j}|} + \sum_{1=i< j=2n}^{\infty} \frac{1}{|\mathbf{p}_{i} - \mathbf{p}_{j}|} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{2n} \frac{8}{|\mathbf{O}_{i} - \mathbf{p}_{j}|} + \sum_{1=i< j=10n}^{\infty} \frac{1}{|\mathbf{e}_{i} - \mathbf{e}_{j}|} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{10n} \frac{8}{|\mathbf{O}_{i} - \mathbf{e}_{j}|} - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j=1}^{10n} \frac{1}{|\mathbf{p}_{i} - \mathbf{e}_{j}|}.$$
(1)

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

$$\dot{\mathbf{O}}_{i} = -\alpha f \frac{\partial f}{\partial \mathbf{O}_{i}}, \ i = 1, ..., n; \ \dot{\mathbf{p}}_{i} = -\alpha f \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_{i}}, \ i = 1, ..., 2n; \ \dot{\mathbf{e}}_{i} = -\alpha f \frac{\partial f}{\partial \mathbf{e}_{i}}, \ i = 1, ..., 10n, (2)$$

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

В системе уравнений (2) – $3 \times 13n = 39n$ уравнений. Для численного решения системы уравнений (2) необходимо выбрать начальные позиции частиц **O**₁(0),...,**O**_n(0),**p**₁(0),...,**p**_{2n}(0),**e**₁(0),...,**e**_{10n}(0). Во всех дальнейших расчетах начальные позиции выбирались равномерно случайно из куба $[-L,L]^3$, где L – некоторый характерный размер.

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





Рис.1а. Вариант №1 расчета уравнений (2) для поиска средних позиций частиц гексамера воды

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

На рис. 1 приведены результаты пары расчетов системы уравнений (2) в виде средних позиций всех частиц квантовой системы для случая, когда начальные позиции ядер кислорода и водорода выбирались случайными из куба $[-L, L]^3$ и от расчета к расчету не менялись. Начальные же позиции электронов от расчета к расчету каждый раз выбирались равномерно случайными из того же куба. Всего в каждом из вариантов проводилось по *S* расчетов на интервале интегрирования [0,*T*]. Считалось, что n = 6, L = 5, $S = 10^3$, т.е. рассматривался гексамер воды. Найденные в *S* расчетах позиции частиц $\mathbf{O}_1,...,\mathbf{e}_{10n}$ далее усреднялись согласно формулам: $\frac{1}{S'}\sum_{S'}\mathbf{O}_1,..., \frac{1}{S'}\sum_{S'}\mathbf{e}_{10n}$, где S' – число расчетов из всей совокупности *S*.

Рис. 1 демонстрирует, что расположения центров рассеяния ядер кислорода и водорода в пространстве могут быть выбраны случайными. Средние позиции электронов с учетом рис. 1 совпадают и сосредоточены в начале координат.

3. Построение генератора решений уравнения Шредингера

При построении генератора решений уравнения Шредингера методом Монте-Карло исходим из следующего общего рассуждения, применимого к произвольной квантовой системе. Данное рассуждение будем называть "процедурой пространственного сведения" средних позиций положительно зараженных ядер частиц и средних позиций электронов квантовой системы.

Пусть в квантовой системе имеются ядра атомов в количестве n_+ , положительные заряды которых q_i , $i = 1, ..., n_+$. Соответственно, исходя из того, что квантовая система электрически нейтральна, в ней имеются в наличии $n_- = \sum_{i=1}^{n_+} q_i$ электронов. Свяжем центр рассеяния каждого из электронов \mathbf{e}_j , $j = 1, ..., n_-$ с центром рассеяния одного из ядер q_i с вероятностью $w_i = \frac{q_i}{\sum_{i=1}^{n_+} q_i} = \frac{q_i}{n_-}$, $i = 1, ..., n_+$. Для позиционирования центра рассе-

яния каждого из электронов разыгрываем равномерно случайное число ξ из отрезка [0,1]. Считаем, что центр рассеяния текущего электрона относится к центру рассеяния ядра с зарядом q_1 , когда $0 \le \xi < w_1$, относится к центру рассеяния ядра с зарядом q_i , когда $\sum_{j=1}^{i-1} w_j \le \xi < \sum_{j=1}^{i} w_j$, $i = 2,...,n_+$.

Для кластера воды процедура пространственного сведения ядер частиц и электронов упрощается. Полагая векторы $O_1,...,e_{10n}$ средними позициями частиц, запишем процедуру совпадения позиции *i*-го электрона с позицией одного из ядер частиц по формуле

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

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

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

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

матрицу $Q = \varepsilon N e_N / 2 - \varepsilon o_N / 2 + \operatorname{diag}(U_i),$ 2. Составим где $\varepsilon = -2E_{\Sigma} / N$ – неотрицательный параметр, обеспечивающий выполнение условий теоремы вириала применительно к рассматриваемой молекулярной системе, e_N – единичная матрица размером $N \times N$, o_N – специальная матрица размером $N \times N$, все элементы которой единицы, diag (U_i) – диагональная матрица размером N×N, на диагонали которой значения потенциальной энергии молекулы в точках r_i , i = 1, ..., N. Потенциальная энергия система подсчитывается ПО стандартной формуле: $U_{i} = U(r_{i}) = U(\mathbf{r}_{1,i},...,\mathbf{r}_{m,i}) = \sum_{i,k=1,j< k}^{m} q_{j}q_{k} / |\mathbf{r}_{j,i} - \mathbf{r}_{k,i}|.$

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

4. Процедуру в части пунктов 1) – 3) повторим *M* раз, считая, что радиусы-векторы $r_i = (\mathbf{r}_{1,i},...,\mathbf{r}_{m,i})$, i=1,...,N каждый раз выбираются согласно схеме вида: $\mathbf{r}_{k,i} = \mathbf{a}_k + \eta_{\exp}(\sigma L \sqrt{\mu_k}) \mathbf{n}_{k,i}$, k=1,...,m; i=1,...,N, где \mathbf{a}_k , k=1,...,m – так называемые центры рассеяния (средние позиции) квантовых частиц; σ – некоторый неотрицательный подгоночный коэффициент; *L* – характерный размер задачи; $\eta_{\exp}(\sigma L \sqrt{\mu_k})$ – экспоненциально распределенная случайная величина с показателем $\sigma L \sqrt{\mu_k}$, $\mathbf{n}_{k,i}$, k=1,...,m, i=1,...,N – векторы единичной длины равномерно случайно направленные по всем направлениям в пространстве; $\mu_k = m_e / m_k$, k=1,...,m.

На рис. 2 приведены итоги применения численного алгоритма решения уравнения Шредингера методом Монте-Карло и процедуры пространственного сведения ядер частиц и электронов (3) путем построения облаков рассеяния квантовых частиц гексамера воды в двух случаях, когда размер исходного ящика мал, L = 0.1 (рис. 2а) и велик, L = 25 (рис.2 б). Выбиралось следующее значение числа субчастиц $N = 10^3$.

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

распределения центров рассеяния на рис. 26 иллюстрирует обратную ситуацию, в которой кластер воды практически диссоциирован на отдельные атомы кислорода и водорода.





Рис. 2а. Облака рассеяния частиц гексамера воды при *L* = 0.1

Рис. 26. Облака рассеяния частиц гексамера воды при *L* = 25

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

Для анализа всех решений осталось определить характеристику, которая учитывает в целом геометрию распределения ядер кислорода, водорода и электронного облака. В каждом Монте-Карло эксперименте найдем максимальное парное расстояние R_+ между ядрами кислорода и водорода и, соответственно, максимальное парное расстояние R_- между электронами. Проведем усреднение этих расстояний по отобранному набору Монте-Карло экспериментов и составим отношение $R_{\mp} = \frac{1}{M'} \sum_{M'} R_- / \frac{1}{M'} \sum_{M'} R_+$. На базе серии вычислительных экспериментов была найдена подходящая регрессионная зависимость $R_{\mp} = R_{\mp}(L) \cong 0.829 + 2.269 / L - 0.131 / L^2$, $L \in [0.1, 25]$.

На рис.3а приведены графики обеих регрессионных зависимостей $\sigma(L)$ и $R_{\mp}(L)$ соответственно. Из графика на рис.3а видно, что при $L \rightarrow 0$

параметры $\sigma(L), R_{\mp}(L) \to +\infty$. Обратим внимание на те минимальные значения параметра *L*, при которых размеры скоплений ядер кислорода и водорода сравнимы с размерами скоплений электронов. Резкое рассогласование между этими размерами происходит при *L* < 5, когда отношение $R_{\mp}(L)$ начинает резко расти. На рис.36 приведено одно из возможных решений уравнения Шредингера при *L* = 5.

Отметим, что схема сведения центров рассеяния ядер частиц и электронов в (3) не единственно возможная. Центры рассеяния электронов можно, например, размещать на прямых, соединяющих произвольную пару частиц или помещать в пределах треугольника, в вершинах которого находятся ядра частиц. Можно говорить также о произвольном тетраэдре, в вершинах которого помещены ядра частиц и т.д. вплоть до финальной и уже одной-единственной фигуры, в вершины которой помещены все ядра частиц, когда незаполненные вершины отсутствуют.





Рис. За. Графики регрессионных зависимостей $\sigma(L)$, $R_{\pm}(L)$

Рис. 36. Облака рассеяния частиц гексамера воды при *L* = 5

Назовем схему сведения центров рассеяния ядер частиц и электронов (3) одночастичной схемой. Схему сведения центров рассеяния электронов между прямыми, соединяющими пару ядер частиц – бинарной или двухчастичной схемой. Аналогично схему, в которой центры рассеяния электронов помещаются в пределах треугольника, в вершинах которого находятся ядра частиц, – трехчастичной схемой. Наконец, финальную схему с максимальным числом охваченных ядер в рамках одной-единственной конфигурации – максимально частичной схемой.

4. Иные схемы сведения ядер частиц и электронов

Рассмотрим более подробно бинарную схему сведения ядер частиц и электронов квантовой системы.

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

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

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

Отдельно проведенное численное исследование плотности распределения векторов \mathbf{r} на прямой, соединяющей векторы $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ показало, что оно монотонно возрастает в направлении к ядру, у которого заряд больше. Кроме того, полагалось, что вероятность случайного выбора одной из пар

 $(q_i, q_j), 1 = i < j = 3n$ ядер частиц равна величине $\frac{q_i + q_j}{\sum_{1 = i < j = 3n} (q_i + q_j)} =$

 $=\frac{q_i + q_j}{10n(3n-1)}$, т.е. вероятность выбора пары растет с ростом ее суммарного заряда.



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



Рис. 46. Облака рассеяния частиц гексамера воды для трехчастичного формата сведения ядер частиц и электронов

На рис. 4а приведено одно из возможных решений уравнения Шредингера, описывающего гексамер воды с бинарным форматом (4) сведения ядер частиц и электронов. Пример расчетной реализации трехчастичной схемы сведения центров рассеяния ядер частиц и электронов приведен на рис. 46. Рассмотрим формат сведения ядер частиц и электронов квантовой системы с помощью схемы максимальной частичности. Выберем равномерно случайно в кубе $[-L, L]^3$ радиусы-векторы средних позиций $\mathbf{O}_1, ..., \mathbf{O}_n, \mathbf{p}_1, ..., \mathbf{p}_{2n}$ ядер частиц кластера воды. Пусть при переходе от одного эксперимента Монте-Карло к другому выбранные позиции ядер частиц не меняются, тогда как средние позиции электронов $\mathbf{e}_1, ..., \mathbf{e}_{10n}$ вычисляются путем решения уравнения

$$g = g(\mathbf{e}_{1},...,\mathbf{e}_{10n}) = \sum_{1=i< j=10n} \frac{1}{|\mathbf{e}_{i} - \mathbf{e}_{j}|} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{10n} \frac{8}{|\mathbf{O}_{i} - \mathbf{e}_{j}|} - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j=1}^{10n} \frac{1}{|\mathbf{p}_{i} - \mathbf{e}_{j}|} + g_{0} = 0,$$
(5)

где константа g_0 находится по формуле

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

Как и во втором разделе, уравнение (5) будем решать путем минимизации функции $g^2/2$, т.е. путем решения задачи $g^2/2 \rightarrow \min$. Для поиска минимума составим уравнения градиентного спуска $\dot{\mathbf{e}}_i = -\alpha g \frac{\partial g}{\partial \mathbf{e}_i}$, i=1,...,10n, где α – некоторый неотрицательный коэффициент, точка над величинами позиций электронов обозначает производную по переменной, которая обеспечивает градиентный спуск.

На рис. 5а приведен пример численной реализации указанной схемы расчета для гексамера воды. На рис. 5б приведен иной пример численной реализации схемы расчета для додекамера воды, т.е. в кластере, состоящем из 12 молекул воды.

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



-> Рис. 5а. Облака рассеяния частиц Р гексамера воды при сведении ядер до частиц и электронов в формате максимальной частичности



Рис. 56. Облака рассеяния частиц додекамера воды при сведении ядер частиц и электронов в формате максимальной частичности

На рис. 6а приведен расчет додекамера воды в форме кольца, когда ядра атомов кислорода располагаются на внутренней окружности, радиуса 3, а ядра протонов на внешней окружности, радиуса 5. При этом центры рассеяния валентных электронов, по два от каждого атома кислорода и по одному от каждого атома водорода, располагаются равномерно случайно в пределах кольца, т.е. согласно формату предельной частичности.





Рис. 6б. Облака рассеяния в тетрадекамере моды в задаче о концентраторе протонов

На рис. 66 приведен расчет кластера, состоящего из 14-и молекул воды, который, в соответствие с принятой номенклатурой, можно назвать тетрадекамером. Задача состояла в том, чтобы построить «концентратор протонов». Для построения концентратора протонов составлена конструкция в виде куба со стороной 7.8, в вершины которого помещались восемь ядер кислорода. Также в центры каждой из шести граней куба были помещены по одному ядру атома кислорода. В центр гранецентрированного куба помещались центры рассеяния всех 28-и протонов. Все электроны кластера, включая электроны атомов водорода, сводились с ядрами атомов кислорода в рамках одначастичной схемы. С точки зрения вычислительного эксперимента построенные облака рассеяния частиц демонстрируют сосредоточение (концентрацию) центров рассеяния всех ядер водорода, т.е. протонов в начале координат (скопление протонов в виде красных звезд).

5. Заключение

В работе представлен генератор решений уравнения Шредингера в виде статистической или Монте-Карло процедуры. То, что уравнение Шредингера, как уравнение в частных производных, имеет бесконечное количество решений вполне естественно. В рамках предложенной статистической процедуры генерации решений центры рассеяния ядер частиц квантовой системы могут быть заданы случайно в пределах некоторого ящика, тогда как центры рассеяния электронов необходимо расположить в рамках одной из возможных схем сведения (одночастичной, двухчастичной и пр.) или в рамках их некоторой комбинации.

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

Литература

- 1. Плохотников К.Э. О статистическом генераторе решений уравнения Шредингера// Математическое моделирование. 2022, 34(12), 75-90; *Plokhotnikov K.E.* On the statistical generator of solutions to the Schrödinger equation // Math. Mod. Comp. Sim. 2023, 15(4), 591-600.
- 2. Плохотников К.Э. Об одном методе численного решения уравнения Шредингера // Математическое моделирование. 2019, 31(8), 61-78; *Plokhotnikov K.E.* About one method of numerical solution of Schrödinger's equation // Math. Mod. Comp. Sim. 2020, 12(2), 221-231.
- 3. *Plokhotnikov K.E.* Solving the Schrodinger equation on the basis of finitedifference and Monte-Carlo approaches // J. Appl. Math. Phys. 2021, 9(2), 328-369.

- 4. *Ожигов Ю.И*. Конструктивная физика. М. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2010. 424 с.
- 5. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519 с.
- 6. *Kim Jeongnim, Baczewski Andrew T., Beaudet Todd D., et al.* QMCPACK: An open source ab initio quantum Monte Carlo package for the electronic structure of atoms, molecules and solids // J. Phys. Cond. Mat., 2018, 30(19).
- 7. *Хартри Д.* Расчеты атомных структур / Под ред. В.А. Фока. М.: Издво иностр. лит., 1960. – 271 с.
- 8. *Kohn W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals // Reviews of Modern Physics. 1999, 71(5), 1253-1266.
- 9. Веденяпин В.В., Казакова Т.С. и др. Уравнение Шредингера как самосогласованное поле // ДАН, 2018, 480(3), 270-272.
- 10. Плохотников К.Э. Численный метод реконструкции средних позиций квантовых частиц в молекулярной системе // Математическое моделирование. 2020, 32(9), 20-34; *Plokhotnikov K.E.* Numerical method for reconstructing the average positions of quantum particles in a molecular system // Math. Mod. Comp. Sim. 2021, 13(3), 372-381.
- 11. Плохотников К.Э. Об одном численном методе нахождения позиций ядер водорода и кислорода в кластере воды // Матем. моделирование, 2022, 34(4), 43-58.
- 12. Третьяков М.Ю., Кошелев М.А., Серов Е.А., Париин В.В., Одинцова Т.А., Бубнов Г.М. Димер воды и атмосферный континуум // УФН, 2014, 184(11), 1199-1215.
- 13. *Mukhopadhyay A., Xantheas S.S., Saykally R.J.* The water dimer II: Theoretical investigations // Chemical Physics Letters, 2018, 700, 163-175.
- 14. Xantheas Sotiris S., Burnham Christian J. and Harrison Robert J. Development of transferable interaction models for water. II. Accurate energetics of the first few water clusters from first principles // J. of Chem. Phys. 2002, 116(4), 1493-1499.
- 15. *Jun Cui, Hanbin Liu, and Kenneth D. Jordan*. Theoretical Characterization of the (H₂O)₂₁ Cluster: Application of an *n*-body Decomposition Procedure // J. Phys. Chem. B. 2006, 110(38), 18872-18878.
- 16. *Ignatov Ignat, Mosin Oleg.* Structural Mathematical Models Describing Water Clusters // Mathematical Theory and Modeling. 2013, 3(11), 72-87.
- 17. Ansari N., Dandekar R., Caravati S., Sosso G.C. & Hassanali A. High- and low-density patches in simulated liquid water // J. Chem. Phys., 2018, 149, 204507.
- 18. *Yitian Gao, Hongwei Fang & Ke Ni*. A hierarchical clustering method of hydrogen bond networks in liquid water undergoing shear flow // Scientific Reports, 2021, 11, 9542.
- 19. *Michaelides A., Morgenstern K.* Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces // Nature Materials, 2007, 6, 597-601.