

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»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»).

Научный руководитель: **Ковалишин Алексей Анатольевич**,
доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН,
НИЦ «Курчатовский институт»,
заместитель директора по ядерным технологиям

Официальные оппоненты: **Гусев Александр Александрович**,
доктор физико-математических наук,
Лаборатория информационных технологий
им. М.Г. Мещерякова ОИЯИ,
ведущий научный сотрудник

Чаусов Денис Николаевич,
доктор физико-математических наук, доцент,
Центр биофотоники ИОФ РАН,
заведующий лабораторией фотоники
и органической электроники

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем механики
им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук

Защита состоится «12» октября 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.237.01 при ИПМ им. М.В. Келдыша РАН по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПМ им. М.В. Келдыша РАН <https://keldysh.ru/council/3/D00202403/defence3.htm>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 24.1.237.01,
кандидат физ.-мат. наук

Корнилина М.А.

Общая характеристика работы

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-Фока¹, теория функционала плотности², метод конфигурационного взаимодействия³,

¹*Pople, J. A.* Nobel Lecture: Quantum chemical models / J. A. Pople // Rev. Mod. Phys. 1999. Т. 71. С. 1267—1274; *Фок, В. А.* Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел / В. А. Фок // Успехи физических наук. 1967. Т. 93. С. 342—363.

²*Kohn, W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter — wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. 1999. Т. 71. С. 1253—1266.

³*Shavitt, I.* The Method of Configuration Interaction / I. Shavitt // Methods of Electronic Structure Theory / под ред. Н. Ф. Schaefer. Springer US, 1977. С. 189—275; *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. Р. Lawley. John Wiley & Sons, 1987. С. 1—62.

методы теории возмущений и связанных кластеров⁴, теория возмущений Меллера-Плессе⁵ и другие. Под стохастическими методами понимаются различные вариации квантового Монте-Карло, основными из которых в мировой практике считаются вариационное и диффузионное Монте-Карло⁶.

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

⁴*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.

⁵*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.

⁶Quantum Monte Carlo simulations of solids / W. M. C. Foulkes [и др.] // Rev. Mod. Phys. 2001. Т. 73. С. 33–83.

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 электронов⁷, или применение чебышевских методов для ускорения поиска собственных значений⁸ 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 знака⁹). В вариационном 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

⁷octopus: a first-principles tool for excited electron-ion dynamics / M. A. L. Marques [и др.] // Computer Physics Communications. 2003. Т. 151. С. 60—78; PARSEC — the pseudopotential algorithm for real-space electronic structure calculations: recent advances and novel applications to nanostructures / L. Kronik [и др.] // physica status solidi (b). 2006. Т. 243. С. 1063—1079.

⁸Parallel self-consistent-field calculations via Chebyshev-filtered subspace acceleration / Y. Zhou [и др.] // Phys. Rev. E. 2006. Т. 74. С. 066704; 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.

⁹Quantum Monte Carlo simulations of solids / W. M. C. Foulkes [и др.] // Rev. Mod. Phys. 2001. Т. 73. С. 33—83.

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 программно-го 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.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируются цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена разработанному варианту метода Монте-Карло численного решения интегрального стационарного уравнения Шредингера. Во вступительной части дается краткое описание основных из существующих методов квантового Монте-Карло¹⁰ и их недостатков. Далее приводится краткое изложение основных положений и алгоритмических особенностей метода Монте-Карло для задач переноса нейтронов. Описано применение данного метода к так называемому однопрупповому диффузионному приближению¹¹, когда предполагается, что пространственное распределение плотности нейтронного потока описывается диффузионным приближением уравнения переноса, все нейтроны имеют одинаковую скорость и рассеяние изотропно.

Во второй части главы выполнено преобразование стационарного уравнения Шредингера к виду кинетического уравнения Больцмана в диффузионном приближении. Соответствующее интегральное уравнение будет иметь вид:

$$k\Psi(\tilde{\mathbf{r}}) = \int_{\mathbb{R}^{3N}} G(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}') k_0(\tilde{\mathbf{r}}') \Psi(\tilde{\mathbf{r}}') d\tilde{\mathbf{r}}', \quad (1)$$

где $k = \sqrt{\frac{E_0}{E}}$ — собственное значение, E_0 — постоянная Ридберга; $\Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \in \mathbb{R}^{3N}$ — волновая функция системы; $G(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}') = |\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}'|^{1 - \frac{3N}{2}} K_{\frac{3N}{2} - 1}(|\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}'|)$, $K_{\frac{3N}{2} - 1}(|\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}'|)$ — функция Макдональда порядка $\frac{3N}{2} - 1$, N — количество электронов;

¹⁰Quantum Monte Carlo simulations of solids / W. M. C. Foulkes [и др.] // Rev. Mod. Phys. 2001. Т. 73. С. 33—83; *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; *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.

¹¹*Белл, Д.* Теория ядерных реакторов / Д. Белл, С. Глестон. Атомиздат, 1974; *Фейнберг, С. М.* Теория ядерных реакторов. Т. 1. Элементарная теория реакторов / С. М. Фейнберг, С. Б. Шихов, В. Б. Троянский. Атомиздат, 1978.

$d\tilde{\mathbf{r}} = (\tilde{r}')^{3N-1} d\tilde{r} d\Omega'$; $k_0 = \left(\sum_{i=1}^N \frac{2Z}{|\tilde{\mathbf{r}}_0 - \tilde{\mathbf{r}}_i|} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{2}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j|} \right)$, $\tilde{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{a_0} \sqrt{\frac{E}{E_0}}$, $i = \overline{0, N}$, $\mathbf{r}_0 \in \mathbb{R}^3$ — радиус-вектор ядра, $\mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3$ — радиус-вектор i -ого электрона, a_0 — радиус Бора.

В этой форме уравнение Шредингера можно трактовать как уравнение диффузии $3N$ -мерных частиц в поглощающей среде с размножением и использовать для его решения алгоритм, подобный тому, что используется при решении соответствующей задачи для нейтронных систем. Отличие заключается в функции Грина, вид которой теперь зависит от количества электронов, и орте направлений, который теперь определяется как равномерно распределенный по $(3N - 1)$ -мерной сфере.

Метод Монте-Карло не позволяет интегрировать всю область определения волновой функции в случае знакопеременного ядра интегрального оператора (проблема знака¹²). Однако, если бы была известна узловая поверхность точной волновой функции, то, выделяя область знакопостоянства (так называемую фундаментальную область функции одного знака) с правильной границей и решая уравнение по предложенному алгоритму в этой области, можно было бы получить сколь угодно близкое к точному решение во всем пространстве.

На практике используются узлы пробной волновой функции в виде произведения или линейной комбинации произведений детерминантов Слэтера, что вносит неконтролируемую погрешность, а также является очень неудобным для реализации метода Монте-Карло. Интуитивно понятно, что узловая поверхность должна обладать каким-то свойством экстремальности. Теорема об экстремальном свойстве границы известна¹³, но ее доказательство основано на вариационном принципе и не дает представления о причинах появления этой экстремальности. В третьей части главы приведено доказательство этой теоремы, основанное на свойстве непрерывности волновой функции. Следствия из этого кажутся более полезными для практических приложений. Дополнительно стоит отметить, что приведенное доказательство справедливо не только для основного состояния системы, но и для возбужденных тоже.

¹²Quantum Monte Carlo simulations of solids / W. M. C. Foulkes [и др.] // Rev. Mod. Phys. 2001. Т. 73. С. 33—83.

¹³Fixed-node quantum Monte Carlo for molecules / P. J. Reynolds [и др.] // J. Chem. Phys. 1982. Т. 77. С. 5593.

Далее излагается способ построения фундаментальной области. Поскольку фундаментальные области однозначно определяются самим уравнением Шредингера¹⁴, логично было бы осуществить поиск их структуры в нем. Запишем стационарное уравнение Шредингера для N электронов с одинаковым значением проекции спина в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i(\mathbf{r}) \Psi = E\Psi, \quad (2)$$

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. Однако практическая реализация этого условия в $3N$ -мерном пространстве оказывается затруднена. Следующее предположение, которое оказалось справедливым по крайней мере для s -электронов, — это замена ε_i на V_i , то есть полной парциальной энергии на потенциальную. Это кажется разумным и с точки зрения теоремы Хоэнберга-Кона¹⁵, которая позволяет установить взаимоднозначное соответствие потенциала и точной волновой функции. Отсюда логично предположить, что структура нулей волновой функции также определяется потенциалом.

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

$$\begin{aligned} V_1 &< V_2 < \dots < V_{N^+}, \\ V_{N^++1} &< V_{N^++2} < \dots < V_{N^++N^-}, \end{aligned} \quad (3)$$

где V_i есть парциальные потенциалы, введенные по формуле

¹⁴ *Ceperley, D. M.* Fermion nodes // *J Stat Phys.* 1991. Т. 63. С. 1237—1267.

¹⁵ *Kohn, W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter — wave functions and density functionals // *Rev. Mod. Phys.* 1999. Т. 71. С. 1253—1266.

$$V_i = \alpha \frac{2Z}{r_i} - \beta \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1-\alpha}{N} \sum_{j=1}^N \frac{2Z}{r_j} - \frac{1-\beta}{N} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k>j}^N \frac{2}{r_{jk}}. \quad (4)$$

Здесь α и β — 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 .

Все пространство \mathbb{R}^{3N} является объединением Ω_k , $k = \overline{1, N^+!N^-!}$ фундаментальных областей, которые получаются из (3) всеми возможными перестановками. Граница подобласти Ω_1 есть $\Gamma_1 \in \mathbb{R}^{3N-1}$, которая определяется следующими равенствами:

$$\begin{aligned} V_i &= V_{i+1}, \quad i = \overline{1, N^+ - 1}; \\ V_i &= V_{i+1}, \quad i = \overline{N^+ + 1, N - 1}. \end{aligned} \quad (5)$$

После введения парциальных потенциалов по формуле (4) возникает вопрос определения коэффициентов α и β . Из (3) следует, что при задании фундаментальной области играют роль только первые два слагаемых (4). Поделим неравенства (3) на α , тогда с учетом $\gamma = \frac{\beta}{\alpha}$:

$$V_i = \frac{2Z}{r_i} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (6)$$

При варьировании γ 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 $1s2s \ ^3S$ He разработанный метод воспроизводит значение границы $r_1 = r_2$, которое ранее было получено аналитически в работах других исследователей¹⁶. Также ранее получено численно¹⁷, что узел

¹⁶*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; 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.*

¹⁷*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; 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.*

$r_1 = r_2$ является правильным и для Li. Варьируя параметр γ с шагом 0.1, на достаточной статистике был получен экстремум при $\gamma = 0$ (Рисунок 1), что приводит к значению границы $r_1 = r_2$ для Li.

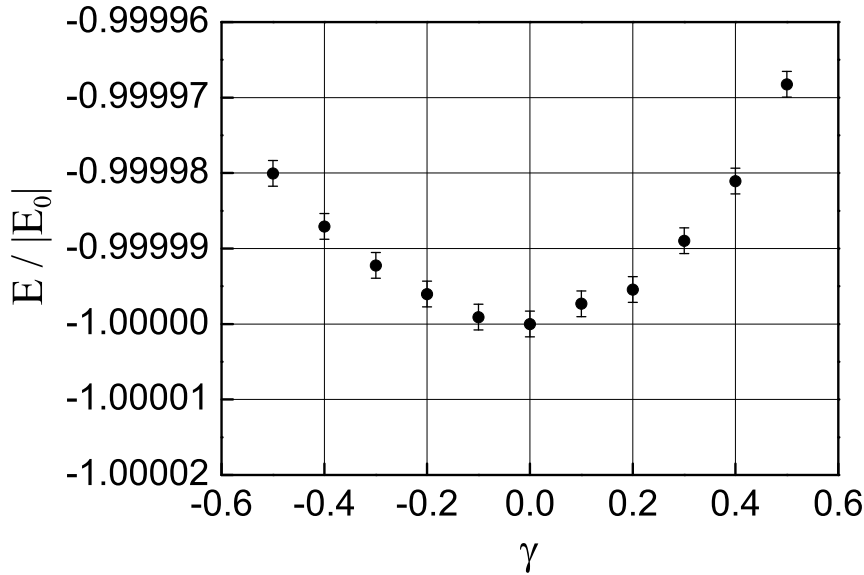


Рис. 1 — Зависимость решения $E / |E_0|$ атома Li от параметра γ , где E_0 — значение полной энергии E при $\gamma = 0$.

Согласно (3), фундаментальная область для Be задается следующими неравенствами:

$$\begin{aligned} \frac{2Z}{r_1} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}}^4 \frac{1}{r_{1j}} &< \frac{2Z}{r_2} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 2}}^4 \frac{1}{r_{2j}}; \\ \frac{2Z}{r_3} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 3}}^4 \frac{1}{r_{3j}} &< \frac{2Z}{r_4} - \gamma \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 4}}^4 \frac{1}{r_{4j}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Варьируя параметр γ с шагом 0.1, на достаточной статистике был получен экстремум при $\gamma = -0.2$ (Рисунок 2). 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 других исследователей¹⁸ представлено доказательство теоремы о том, что основное состояние атома Be имеет границу, отличную от

¹⁸Bressanini, 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; 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.

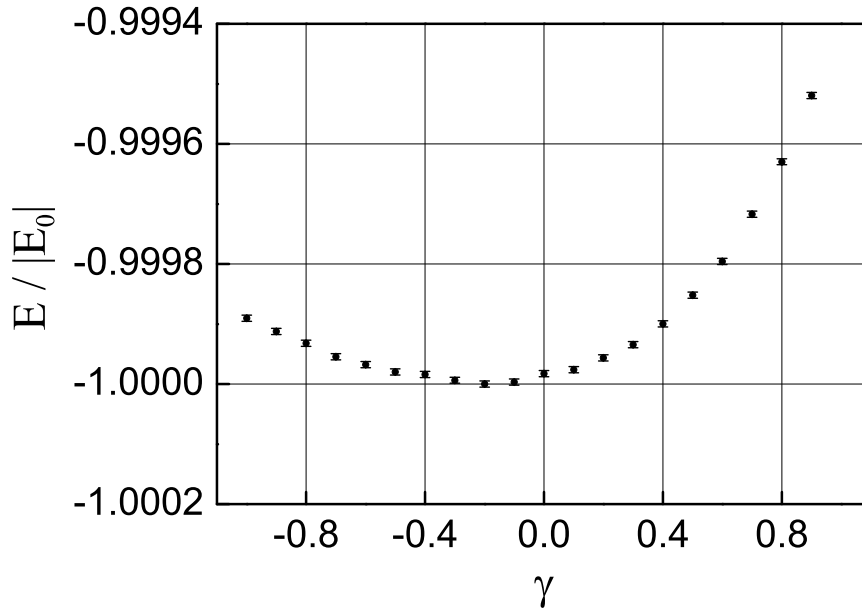


Рис. 2 — Зависимость решения $E / |E_0|$ атома Be от параметра γ , где E_0 — значение полной энергии E при $\gamma = -0.2$.

«хартри-фоковской» $r_1 = r_2, r_3 = r_4$, а область знакопостоянства односвязна. С этой точки зрения полученные результаты подтверждают выводы других работ, но для связности области знакопостоянства получено другое значение. Этот результат требует дополнительной проработки.

Похожий результат (экстремум по γ расположен в диапазоне от -0.3 до -0.1) был получен для $1s^2 2s^2 \text{ B}^+, 1s^2 2s^2 3s \text{ } ^2S \text{ B}, 1s^2 2s^2 3s \text{ } ^2S \text{ C}^+$.

В конце главы обсуждается реализация разработанного алгоритма в форме программного модуля, приводятся результаты верификации для s -электронных систем.

Во **второй главе** дается описание созданного асимптотически точного в смысле шага расчетной сетки метода и соответствующего алгоритма решения уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма, вычислительная сложность которого сопоставима со сложностью алгоритмов, реализующих метод базисных наборов. В данной главе 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.

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

$$\Delta\psi_k(\mathbf{r}) - J(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) + K(\mathbf{r},\psi_k) = E_k\psi_k(\mathbf{r}), \quad k = \overline{1,N}, \quad (8)$$

где:

$\psi_k(\mathbf{r})$ — орбитальная функция координат в трехмерном пространстве электрона под номером k , собственная функция задачи (8), N — число электронов в системе;

E_k — энергия k -ого электрона в Ридбергах, взятая с обратным знаком, собственное значение задачи (8);

$J(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ — 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 (8) для каждого k -ого электрона на каждом m -ом шаге итераций по самосоглашению:

$$H\psi_k^{(m)} = E_k\psi_k^{(m)}, \quad (9)$$

где $H \in \mathbb{R}^{L \times L}$, $\psi_k \in \mathbb{R}^L$, L — размерность задачи (число расчетных узлов после дискретизации уравнения (8)). 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 (9) решается много раз на одной итерации цикла по самосоглашению. Также для данной задачи развит подход спектральных фильтров на основе полиномов Чебышева¹⁹, однако эффективность построенного фильтра зависит от выбора границ фильтрации. Использование простого сдвига спектра не дает существенного выигрыша из-за плохой обусловленности задачи.

¹⁹ 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.

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 разработаны²⁰ алгоритмы и приемы преобразования спектра для обеспечения устойчивости и лучшей сходимости итерационных методов. Проводя аналогию с уравнением диффузии нейтронов, члены J и E_k в (8) 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:

$$-\Delta\psi_k(\mathbf{r}) + J(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) + E_k\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{k_{eff}} (U(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) + K(\mathbf{r},\psi_k)). \quad (10)$$

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 (8) осуществляется последовательно, начиная с основного состояния. Это ключевое положение асимптотической теории диффузии нейтронов, а k_{eff} носит название эффективного коэффициента размножения. Очевидно, что уравнение (10) будет совпадать с уравнением (8) при $k_{eff} = 1$. Построение эффективных устойчивых методов решения уравнений вида (10) хорошо известно²¹. В основе лежит итерационный процесс, когда после решения уравнения (10) значение E_k меняется так, чтобы получить $k_{eff} = 1$. Затем процедура решения (10) 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 (8). 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. Такой

²⁰ Шихов, С. Б. Вопросы математической теории реакторов. Линейный анализ / С. Б. Шихов. Атомиздат, 1973; Крянев, А. В. Вопросы математической теории реакторов: Нелинейный анализ / А. В. Крянев, С. Б. Шихов. Энергоатомиздат, 1983.

²¹ Марчук, Г. И. Численные методы в теории переноса нейтронов / Г. И. Марчук, В. И. Лебедев. Атомиздат, 1981.

подход позволяет значительно ускорить вычисления за счет отказа от методов диагонализации.

В конце главы обсуждается реализация разработанного алгоритма в форме программного модуля, приводятся результаты верификации для одномерной (в случае центрально-симметричных систем) и трехмерной сетки.

Третья глава посвящена исследованию достаточно близкого к точному решения уравнения Шредингера для легких атомов, полученного разработанным методом Монте-Карло, с целью создания математической модели учета межэлектронных кулоновских корреляций в методе Хартри-Фока. Как известно²², межэлектронные корреляции являются основным источником ошибок для детерминистских методов решения уравнения Шредингера. Поэтому их учет является важным для уточнения существующих подходов.

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. Представим близкую к точной двухчастичную функцию плотности электронов с противоположным значением проекции спина $\rho(\mathbf{r}_1^\uparrow, \mathbf{r}_2^\downarrow) = \rho(r_1, r_2, \mu_{12})$ в виде:

$$\rho(r_1, r_2, \mu_{12}) = \frac{\rho(r_1, r_2, \mu_{12})}{\bar{\rho}(r_1, r_2)} \bar{\rho}(r_1, r_2) = \xi(r_1, r_2, \mu_{12}) \bar{\rho}(r_1, r_2), \quad (11)$$

где $\bar{\rho}(r_1, r_2) = \int_{-1}^1 \rho(r_1, r_2, \mu_{12}) d\mu_{12}$, $\mu_{12} = \frac{(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_1 r_2}$.

Главный вывод, который можно сделать из проведенного анализа: порядка 95% ошибки в энергии корреляции электронов с противоположным значением проекции спина в методе Хартри-Фока можно учесть, если ограничиться первыми двумя членами разложения двухчастичной функции плотности по полиномам Лежандра от μ_{12} :

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

²² Pople, J. A. Nobel Lecture: Quantum chemical models / J. A. Pople // Rev. Mod. Phys. 1999. Т. 71. С. 1267—1274; Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter — wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. 1999. Т. 71. С. 1253—1266; 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.

Расчеты методом Монте-Карло показали, что вид корреляционной функции $a(r_1, r_2)$ является универсальным по крайней мере для He, Li, Be и им подобным ионам:

$$a(r_1, r_2) = -\exp\left\{-\frac{p}{r_2^q}\right\} \left(-2 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 + 3 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2\right), \quad r_1 \leq r_2, \quad (13)$$

где p и q — параметры. Кроме того, с помощью метода Монте-Карло получено, что для пары p -электронов $a(r_1, r_2)$ есть функция вида (13).

Программные модули, описание которых дается в первых двух главах, объединены в программный комплекс, предназначенный для решения многоэлектронных задач с учетом межэлектронных кулоновских корреляций. На основании полученного из модуля Монте-Карло вида корреляционной функции рассчитаны поправки к энергиям ионизации для валентных электронов всех элементов таблицы Менделеева. Полученные результаты демонстрируют, что введенные таким образом достаточно простые поправки, учитывающие корреляцию, позволили уточнить метод Хартри-Фока до почти химической точности менее 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. Источник этой ошибки был определен как исключительная особенность, связанная с пространственной зависимостью первого члена разложения, которая может быть уточнена введением дополнительных поправок. Значительно удалось уменьшить ошибку и для атомов с валентными f -электронами.

В четвертой главе исследуется, какие взаимные конфигурации электронов на частично-заполненных оболочках удовлетворяют постулату Дирака²³ быть собственной функцией оператора квадрата полного орбитального момента многоэлектронной системы $\hat{\mathbf{L}}^2$. Согласно основным положениям квантовой механики, состояние многоэлектронного атома описывается решением многочастичного уравнения Шредингера. Дополнительно на волновую функцию накладываются несколько ограничений. Во-первых, она должна

²³ Dirac, P. A. M. The Principles of Quantum Mechanics / P. A. M. Dirac. Oxford Univ. Press, 1930.

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 $\hat{\mathbf{L}}^2$. 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 $\hat{\mathbf{L}}^2$ для отдельного электрона²⁴. 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 $\hat{\mathbf{L}}^2$.

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 $\hat{\mathbf{L}}^2$. Минимум энергии системы достигается именно на этой конфигурации. Такая же ситуация наблюдается 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

²⁴ Ландау, Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Наука, 1974.

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 Хунда²⁵ 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.

В **заключении** приведены основные результаты работы:

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

²⁵ *Hund, F. Linienspektren und periodisches System der Elemente / F. Hund. Berlin Heidelberg New York: Springer, 1927.*

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.

Публикации автора по теме диссертации

В рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК

1. 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.
2. *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.
3. *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.

4. *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.
5. *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.

В материалах конференций

6. *Даньшин, А. А.* Разработка вычислительных алгоритмов и программ для решения стационарного уравнения Шредингера методом Монте-Карло / А. А. Даньшин // Юбилейная XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа. НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Сборник тезисов. — 2017. — С. 185.
7. *Даньшин, А. А.* Алгоритм решения уравнений Хартри-Фока и Кона-Шэма без использования базисных наборов / А. А. Даньшин // Секция «Вычислительная математика и кибернетика» XXIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022». — 2022.
8. *Даньшин, А. А.* Частичное решение проблемы знака в квантовом Монте-Карло / А. А. Даньшин, К. А. Кузаков // Ломоносовские чтения 2022. Секция Физики. Физический факультет МГУ, Москва, Сборник тезисов докладов. — 2022. — С. 136—138.