

АППРОКСИМАЦИЯ ОПЕРАТОРА ПЕРЕХОДА В НЕСТАЦИОНАРНЫХ КВАНТОВЫХ ЗАДАЧАХ

Ю. Н. МОРОКОВ

Институт вычислительных технологий СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: quant@ict.nsc.ru

The Feynman's approximation at small time intervals for the quantum propagator of time-dependent quantum system is not uniquely possible. The condition of the approximation of the Schrodinger equation leaves a large arbitrariness in selection of the weight coefficients for different space points. In particular, it is possible to choose them as a set of delta-functions that corresponds to the difference approximation of the Schrodinger equation. It's possible to use this arbitrariness to increase the efficiency of algorithms of the Quantum Monte Carlo method and to raise a question on local behavior of the real trajectories of quantum particles.

За последние два десятилетия качественно изменилась ситуация с теоретическим изучением квантовых свойств молекул и конденсированных фаз [1, 2]. Пакеты квантовохимических программ стали непременным атрибутом практически всех теоретических и экспериментальных групп, имеющих дело с изучением таких объектов.

Проблемы численного моделирования квантовых свойств молекулярных систем связаны со спецификой математической структуры квантовой механики. Наиболее существенной особенностью этой структуры является большая размерность задачи при рассмотрении даже малого числа частиц. В нерелятивистском приближении n -частичная квантовомеханическая система описывается волновой функцией $\Psi(x, t)$, зависящей от времени t и вектора x , составленного из $3n$ пространственных координат частиц. При этом волновая функция является решением нестационарного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(x) \Psi \quad (1)$$

с заданными краевыми условиями. В записи (1) предполагается, что все частицы имеют одинаковую массу m (например, система электронов в молекуле, рассматриваемой в адиабатическом приближении), а лапласиан и потенциальная энергия системы U определены на $3n$ -мерном конфигурационном пространстве.

Для случая тождественных частиц (например, электронов) на волновую функцию Ψ накладываются дополнительные условия симметрии (или антисимметрии) относительно перестановок координат частиц. Это усложняет процедуру нахождения решения, особенно для многочастичных систем (см., например, [3, 4]).

В настоящее время в квантовой химии наиболее широко применяются два подхода. Первый подход, называемый неэмпирическим (*ab initio*), использует либо однодетерминантное приближение Хартри-Фока с возможным учетом корреляционных эффектов по теории возмущений, либо многодетерминантное представление волновой функции [1]. Второй подход — метод функционала плотности [2]. В основе обоих подходов лежат идеи, в основном сформулированные более тридцати лет назад. Развитие квантовохимического моделирования в последние два десятилетия шло, главным образом, за счет повышения эффективности алгоритмов и программ, а также роста мощности используемой в широкой практике расчетов вычислительной техники. Оба эти фактора не могут даже в ближайшей перспективе являться основой для дальнейшего успешного развития квантовой химии. Поэтому актуальным является развитие новых моделей и алгоритмов.

Параллельно с упомянутыми подходами развивается группа методов, объединяемая термином “квантовые методы Монте Карло” [5]. Уже сейчас эти методы позволяют получать наиболее точные результаты в многочастичных задачах, требующих детального учета корреляций [5]. В перспективе же методы этой группы могут составить серьезную альтернативу традиционным квантовохимическим методам также и в массовых практических расчетах. Большинство из квантовых методов Монте-Карло основано на

представлении искомых функций в виде интегралов по траекториям с соответствующим стохастическим моделированием этих траекторий.

Для нахождения безузловых решений стационарного уравнения Шредингера используется, например, вариант, называемый диффузионным методом Монте-Карло, основанный на подходе мнимого времени [5]. При этом, квантовая задача решается с помощью моделирования диффузионного движения частиц с учетом процессов их уничтожения и рождения. Такой подход оказывается возможным благодаря тому, что при формальном переходе в нестационарном уравнении Шредингера (1) к чисто мнимому времени ($t \rightarrow -it$) оно превращается в уравнение диффузии. Этот подход применим и для приближенного нахождения возбужденных состояний, если априори задать положение узловых поверхностей в конфигурационном пространстве и решать диффузионную задачу отдельно для каждой из областей знакопостоянства волновой функции. Для задания узловых поверхностей обычно используют приближенные решения, найденные другими методами (например, методом функционала плотности). Таким образом, задача сводится к вариационному уточнению волновой функции с фиксированной конфигурацией узловых поверхностей (см., например, [6]). Возможно дальнейшее итерационное уточнение положения узловых поверхностей. На этом пути достигнуты серьезные успехи в моделировании фермионных систем, представляющих наибольший интерес для задач квантовой химии [5].

Несмотря на несомненные успехи, подход мнимого времени все-таки не отражает реального поведения квантовых систем. Процессы убывания и рождения системы частиц, которые необходимо включать в алгоритм при наличии внешнего потенциального поля или взаимодействия между частицами, не имеют никакого отношения к физической реальности. Описание нестационарного поведения квантовых систем в рамках такого подхода невозможно. Более того, неочевидно, что диффузионный метод Монте-Карло дает наиболее оптимальные алгоритмы для решения стационарных квантовых задач.

Сам факт того, что в природе в каждой молекуле электроны в процессе своего движения прекрасно справляются с решением квантовой задачи, можно рассматривать как своеобразное доказательство существования эффективных алгоритмов (пока еще неизвестных нам), основанных на моделировании реального движения электронов. Реальная же динамика движения электронов неявно отражена в нестационарном уравнении Шредингера (1).

Движение системы квантовых частиц можно ассоциировать с существованием функции $x(t)$ (траектории), определенной для всех моментов времени t на интересующем нас временном интервале. В настоящее время квантовая механика не дает ответа на вопрос о том, как движется квантовая частица, несмотря на продолжающееся обсуждение этой проблемы в литературе (см., например, [7]). То есть, нам неизвестен алгоритм движения реальных квантовых частиц, в соответствии с которым мы могли бы находить значение $x(t + \tau)$ в момент времени $t + \tau$ по известному значению $x(t)$ в момент времени t .

Задачей данной работы является анализ возможностей разработки алгоритмов движения квантовых частиц, которые были бы строго совместимы с уравнением (1), и, в то же время, допускали бы физически разумную интерпретацию такого движения.

Важным шагом на пути к пониманию движения квантовых частиц была фейнмановская формулировка квантовой механики, в которой волновая функция представляется в виде интеграла по траекториям $x(t)$ [8].

Временная эволюция волновой функции представляется интегральным уравнением

$$\Psi(x, t + \tau) = \int dy K(x, t + \tau; y, t) \Psi(y, t) \quad (2)$$

с соответствующим ядром $K(x, t + \tau; y, t)$, которое часто называют пропагатором. Интегрирование осуществляется по рассматриваемой области конфигурационного пространства.

В фейнмановском подходе для малых временных интервалов τ пропагатор записывается в виде [8]

$$K(x, t + \tau; y, t) = \frac{1}{A(\tau)} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} S(x, y, \tau)\right), \quad (3)$$

где $A(\tau)$ — нормировочный множитель, и $S(x, y, \tau)$ — классическое действие для перемещения системы частиц из точки y в точку x за время τ .

Разложение подынтегральных функций в (2) в ряды с учетом малости τ позволяет показать, что приближенное выражение (3) после подстановки в (2) дает приближенное значение $\Psi(x, t + \tau)$, которое отличается от точного значения на величину второго порядка малости [8]. Поэтому для любого конечного τ пропагатор будет записываться в виде фейнмановского интеграла по всем траекториям, начинающимся в точке y в момент времени t и заканчивающимся в точке x в момент времени $t + \tau$. При этом S в показателе подынтегральной экспоненты будет представлять собой классическое действие вдоль неклассической

(неэкстремальной) траектории. Проблема обоснования предельного перехода от малых τ к конечному интервалу времени обсуждается, например, в работе [9].

В отличие от стохастического моделирования траекторий движения броуновских частиц (подход мнимого времени) прямое моделирование перемещения частиц для реального времени [10] включает суммирование сильно осциллирующих знакопеременных вкладов от разных траекторий. Методы, разработанные в рамках подхода реального времени [10], основаны на сглаживании осцилляций подынтегрального выражения в континуальном интеграле Фейнмана. В простейшем варианте эта идея иллюстрируется следующим тождеством для однократного интеграла [11]

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f_{\delta}(x), \quad f_{\delta}(x) = \frac{1}{\delta} \int_{x-\delta/2}^{x+\delta/2} dz f(z). \quad (4)$$

В работе [12], например, было предложено преобразование интеграла Фейнмана в континуальный интеграл с экспоненциальным убывающим модулем подынтегрального выражения. Преобразованный интеграл может быть вычислен стандартными алгоритмами метода Монте-Карло, применяемыми для расчета многомерных интегралов от действительных функций [13]. Эта схема, как и (4) являются примерами использования неоднозначности записи подынтегрального выражения.

Рассмотрим более подробно вопрос о неоднозначности аппроксимации пропагатора для малых временных интервалов, поскольку он важен для построения алгоритмов движения квантовых частиц. Интегральное преобразование (2) является разложением функции $\Psi(x, t + \tau)$ на временном слое $t + \tau$ по значениям функции $\Psi(y, t)$ в разных пространственных точках y на временном слое t . При этом весовыми коэффициентами являются соответствующие значения пропагатора. Число таких коэффициентов в общем случае является бесконечным (по числу разных точек y). В то же время, условие аппроксимации уравнения Шредингера в окрестности точки (x, t) дает лишь конечное, сравнительно небольшое число уравнений, связывающих эти коэффициенты. Таким образом, большинство из коэффициентов разложения могут быть выбраны в значительной степени произвольными.

В качестве иллюстрации рассмотрим самый простой пример — разложение на простом трехточечном шаблоне с шагом h при наличии лишь одной пространственной переменной. В этом случае пропагатор представляет из себя сумму трех дельта-функций, взятых с соответствующими весами. Итак, запишем разложение (2) в виде

$$\Psi(x, t + \tau) = \sum_{k=0, \pm 1} c_k \Psi(x - u\tau + kh, t). \quad (5)$$

Здесь мы учли еще одну степень свободы — возможность введения скорости сноса (дрейфа) u , которую для простоты будем считать постоянной.

Функции Ψ , входящие в (5), разложим в ряд по параметру τ относительно точки (x, t) , предполагая $h^2 = O(\tau)$.

$$\begin{aligned} \Psi(x, t + \tau) &= \Psi + \tau \Psi_t + O(\tau^2), \\ \Psi(x - u\tau + kh, t) &= \Psi + (kh - u\tau) \Psi_x + \frac{1}{2} (kh)^2 \Psi_{xx} + O(\tau^{3/2}), \quad k = 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (6)$$

Подставляя эти разложения в (5) и сравнивая с уравнением (1), получаем следующие выражения для искомых параметров разложения c_k

$$\begin{aligned} c_{-1} &= \frac{1}{2} \left(\frac{i\hbar\tau}{m\hbar^2} - \frac{u\tau}{h} \right) \exp \left(-\frac{i\tau}{\hbar} U(x) \right), \\ c_0 &= \left(1 - \frac{i\hbar\tau}{m\hbar^2} \right) \exp \left(-\frac{i\tau}{\hbar} U(x) \right), \\ c_1 &= \frac{1}{2} \left(\frac{i\hbar\tau}{m\hbar^2} + \frac{u\tau}{h} \right) \exp \left(-\frac{i\tau}{\hbar} U(x) \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Для диффузионной модели “мнимого времени” ($\tau \rightarrow -i\tau$) при фиксации соотношения между пространственными и временными шагами $\tau/h^2 = m/\hbar$ мы получаем $c_0 = 0$. То есть, в этом случае можно обойтись двухточечным пространственным шаблоном. Такая дискретная схема широко используется при моделировании диффузионных процессов. В модели “реального времени” минимальным является трехточечный шаблон.

Соотношения (7) для c_k можно переписать в виде

$$c_k = N p_k \exp \left[i \left(\alpha_k - \frac{\tau}{\hbar} U(x) \right) \right], \quad (8)$$

явно выделив относительные вероятности p_k для переходов $(x - u\tau + kh, t) \rightarrow (x, t + \tau)$ и соответствующие набегания фаз,

$$p_0 = \frac{1}{N} \sqrt{1 + a^2}, \quad p_{-1} = p_1 = \frac{1}{2N} \sqrt{a^2 + b^2}, \quad tg(\alpha_{\pm 1}) = \pm a/b, \quad tg(\alpha_0) = -a,$$

где введены обозначения

$$a = \frac{\hbar \tau}{m \hbar^2}, \quad b = \frac{u \tau}{\hbar}, \quad N = \sqrt{1 + a^2} + \sqrt{a^2 + b^2}.$$

Нормировочный множитель N в (8) при постоянном шаге h не влияет на вид зависимости волновой функции от пространственной переменной, поэтому при моделировании движения частиц по траекториям его можно игнорировать. Более того, на каждом временном шаге можно все α_k сместить на одну и ту же величину, включив соответствующий фазовый множитель в N . При необходимости волновую функцию можно всегда перенормировать.

Эта простая дискретная схема аппроксимирует нестационарное уравнение Шредингера. Она строится на легко моделируемом базисном движении диффузионного типа и, в общем-то, не выходит за рамки стандартного подхода метода Монте-Карло для решения краевых задач для дифференциальных уравнений [13]. Достоинством схемы является то, что в процессе движения частиц достаточно следить только за фазой взвешиваемой функции (как и в фейнмановском подходе). Проблему локализации движения частиц (например, при моделировании стационарных состояний в инфинитной области) можно решить, вводя зависимость дрейфовой скорости u от x . Однако в этой схеме сохраняется проблема суммирования знакопеременных вкладов, поэтому с вычислительной точки зрения она далека от оптимальности.

С одной стороны, степени свободы, связанные с неоднозначностью аппроксимации пропагатора для малых временных шагов, могут быть использованы для повышения эффективности алгоритмов квантовых методов Монте-Карло, примером чего являются преобразования, предложенные в работах [11, 12]. С другой стороны, можно надеяться, что детальное изучение возможностей, заложенных в этих степенях свободы, может пролить свет на вопрос о локальном поведении траекторий реальных квантовых частиц, тем самым открыв возможность их численного моделирования.

Пример рассмотренной схемы позволяет предположить, что реальное движение квантовых частиц можно представить в виде некоторого базисного движения диффузионного типа (с дрейфом) с хорошо определенной вероятностной мерой. На фоне этого базисного движения имеет место осциллирующее поведение некоторых внутренних параметров частиц, зависящее от параметров базисного движения (например, действия вдоль траектории) и каким-то образом проявляющееся во взаимодействии частиц с внешним полем. Такую схему можно ассоциировать с разложением пропагатора на два множителя, первый из которых определяет вероятностную меру базисного движения, а второй — взвешиваемую функцию, связанную с внутренними осцилляциями частицы. Примером такого разбиения является приведенная выше запись (8). Подобное разложение подынтегральной функции на подходящие множители широко используется в методе Монте-Карло в различных схемах выборки по важности (см., например, [5, 10, 13, 14, 15]) и может рассматриваться в качестве еще одной дополнительной степени свободы для построения алгоритмов движения квантовых частиц.

Список литературы

- [1] Pople J.A. Nobel Lecture: Quantum chemical models // Reviews in Modern Physics. 1999. Vol. 71, No. 5. P. 1267–1274.
- [2] Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals // Reviews in Modern Physics. 1999. Vol. 71, No. 5. P. 1253–1266.
- [3] Шевкунов С.В. Обменная симметрия в системе нерелятивистских фермионов со спином 1/2 в фейнмановском представлении квантовой статистики // Журн. экспериментальной и теоретической физики. 2000. Т. 118, № 1. С. 36–55.

- [4] GUBERNATIS J.E. AND GUERRERO N. Random walk beyond Hartree-Fock // *Computer Physics Communications*. 2000. Vol. 128, № 1–2. P. 201–209.
- [5] CEPERLEY D.M. AND MITAS L. Quantum Monte Carlo Methods in Chemistry, in *New Methods in Computational Quantum Mechanics // Advances in Chemical Physics*, XCIII, eds. Prigogine I. and Rice S.A., (John Willey & Sons, Inc., NY 1996). P. 1–38.
- [6] SOKOLOVA S., LUCHOW A., AND ANDERSON J.B. Energetics of carbon clusters C_{20} from all-electron quantum Monte-Carlo calculations // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 323, No. 3–4. P. 229–233.
- [7] SKOROVGATOV G.A. AND SVERTILOV S.I. Quantum mechanics can be formulated as a non-Markovian stochastic process // *Physical Review A* 1999. Vol. 58, No. 5. P. 3428–3432.
- [8] ФЕЙНМАН Р. Хибс, Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968.
- [9] ДЕЗИН А.А. Уравнение Шредингера и динамика Фейнмана. *Дифференциальные уравнения*. 1997. Т. 33, № 1. С. 96–106.
- [10] МАК С.Н. AND EGGER R. Monte Carlo Methods for Real-Time Path Integrals, in *New Methods in Computational Quantum Mechanics // Advances in Chemical Physics*, XCIII, eds. Prigogine I. and Rice S.A., (John Willey & Sons, Inc., NY 1996). P. 1–38.
- [11] ВИНОГРАДОВ А.П., ФИЛИНОВ В.С. Метод Монте-Карло для расчетов интегралов от комплекснозначных функций и интегралов Фейнмана // *Докл. Акад. наук СССР*. 1981. Т. 261, № 2. С. 333–337.
- [12] ФИЛИНОВ В.С. Построение метода Монте-Карло для вычисления интегралов Фейнмана // *Журн. вычислит. математики и мат. физики*. 1986. Т. 26, № 1. С. 35–49.
- [13] ЕРМАКОВ С.М., МИХАЙЛОВ Г.А. Статистическое моделирование. М.: Наука, 1982.
- [14] МИХАЙЛОВ Г.А. Оптимизация весовых методов Монте-Карло. М.: Наука, 1986.
- [15] ИВАНОВ В.М., КОРЕНЕВСКИЙ М.Л., КУЛЬЧИНСКИЙ О.Ю. Адаптивные схемы метода Монте-Карло повышенного порядка точности // *Док. Акад. наук РАН*. 1999. Т. 367, № 5. С. 590–593.