

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«БИКОМПАКТНЫЕ РАЗНОСТНЫЕ СХЕМЫ ДЛЯ ОДНОМЕРНЫХ
КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ»

Выполнил студент
405 группы
Зверев Алексей Андреевич

Научные руководители:
к.ф.-м.н. Белов Александр Александрович

проф., д.ф.-м.н. Поляков Петр Александрович

Допущена к защите
Зав. кафедрой _____

МОСКВА

2021

Оглавление

Введение	2
1. Литературный обзор	4
1.1. Метод стрельбы	4
1.2. Метод Рунге	6
1.3. Спектральный метод	7
1.4. Трехточечные схемы	8
2. Бикомпактные схемы	10
3. Метод обратных итераций с переменным сдвигом	12
4. Метод сгущения сеток	15
5. Тестовая задача	16
6. Колебательные спектры	19
Выводы	21
Список использованных источников	22

ВВЕДЕНИЕ

Многие проблемы физики и техники сводятся к решению квантовомеханических задач на связанные состояния в потенциальной яме. Примерами являются вычисление статистических сумм молекул газов, расчеты уравнений состояния и спектров поглощения в веществе и т.д.

Численно расчет многомерных задач является исключительно трудоемким даже для современных суперкомпьютеров. Поэтому на практике многие задачи решают в одночастичном одномерном приближении. Общую многочастичную задачу приближенно сводят к движению одной частицы в заданном поле $U(\mathbf{r})$. Полученная задача описывается одночастичным уравнением Шредингера.

$$-\frac{1}{2M}\Delta\psi + U(\vec{r})\psi = E\psi \quad (1)$$

Здесь M — масса частицы. Трехмерную задачу (1) расщепляют по переменным так, чтобы зависимость от двух переменных вычислялась аналитически. Оставшееся уравнения для третьей координаты решают численно.

В данной работе рассматривается одномерное уравнение Шредингера в случае плоской симметрии

$$\psi'' + 2M(E - U(x))\psi = 0 \quad (2)$$

Примером является модельное описание межатомного взаимодействия с потенциалом Ленарда-Джонса

$$U(x) = C_1x^{2N} + C_2x^{-N} \quad (3)$$

Традиционно для численного расчета таких задач используют трехточечные разностные схемы, в которых вторую производную аппроксимируют второй разностью

$$\psi'' \simeq \frac{1}{h^2}(\psi_{2k+1} - \psi_{2k} + \psi_{2k-1}) \quad (4)$$

Здесь ψ_k — сеточные значения волновой функции. Такие схемы пригодны для непрерывных и гладких потенциалов. Однако во многих реальных задачах потенциал имеет разрывы или изломы. В этом случае точность трехточечных схем резко ухудшается.

В данной работе построена новая бикомпактная схема, пригодная для негладких и разрывных потенциалов. Проведены тестовые расчеты задачи о прямоугольной потенциальной яме конечной глубины. Показаны преимущества бикомпактных схем. Проведены прикладные расчеты задачи о потенциале (3) с параметром $N = 6$. Исследована точность оценок колебательного спектра, полученных Н.Н.Калиткиным [1]. Показано, что эти оценки имеют отличную точность: например, для молекулы H_2 погрешности первых пяти уровней не превосходят 1%.

1. Литературный обзор

1.1. Метод стрельбы

Метод стрельбы был исторически первым и до 1950-х годов практически единственным численным методом нахождения спектров уравнения Шредингера. Позднее появились конкурирующие методы. В западной литературе новые варианты метода стрельбы разрабатывались вплоть до конца 1990-х годов и применяются до сих пор [2, 3].

Для простоты изложим этот метод на примере простейшего случая уравнения (1) (потенциал зависит только от одной пространственной координаты x)

$$\psi_{xx} + 2M[E - U(x)]\psi(x) = 0 \quad (5)$$

на отрезке $0 \leq x \leq X$ с краевыми условиями $\psi(0) = \psi(X) = 0$. Заменяем дифференциальное уравнение второго порядка эквивалентной системой двух дифференциальных уравнений первого порядка

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dx} &= v \\ \frac{dv}{dx} &= -2M[E - U(x)]\psi(x) \end{aligned} \quad (6)$$

Для этой системы поставим задачу Коши с начальными условиями $\psi(0) = 0$, $v(0) = c \neq 0$, где c есть некоторая произвольно выбранная константа, и вместо неизвестного собственного значения E выберем некоторое нулевое приближение $E^{(0)}$. Численно проинтегрируем полученную задачу Коши от левой границы $x = 0$ до правой границы $x = X$. Полученное решение обозначим $\psi^{(0)}(x)$, $v^{(0)}(x)$. В общем случае $\psi^{(0)}(X) \neq 0$, то есть правое краевое условие не выполнено.

Выберем другое нулевое приближение для собственного значения $E^{(1)}$ и повторим указанную процедуру. Опять получим некоторое нарушение правого граничного условия. Будем менять начальные приближения $E^{(s)}$ до тех пор, пока не получим $\psi^{(s)}(X) \approx 0$ с требуемой точностью. Это и будет решением исходной задачи.

Если полученное решение $\psi(x)$ имеет $n - 1$ нуль внутри отрезка $[0, X]$, то оно соответствует n -му собственному значению E_n . В силу

линейности задачи значение константы с неизвестно. После нахождения решения значение с определяется нормировкой.

Интегрирование задачи Коши можно выполнять стандартными методами, множество которых описано в мировой литературе [4]. Существуют несложные явные методы Рунге-Кутты, из которых классическая схема Кутты соединяет простоту записи и высокую точность $O(h^4)$, где h – шаг сетки. Существует множество схем и более высокого порядка точности. Например, Хартри использовал схемы 6-го и даже 8-го порядка точности [5]. Для большинства таких схем имеются готовые пакеты прикладных программ. Во многие из этих пакетов встроена процедура выбора шага h , предназначенная для получения заданной точности. Все это способствовало широкому применению метода стрельбы. Заметим, однако, что эти программы хорошо работают, если отрезок интегрирования конечен (точнее, не слишком велик).

Первой серьезной трудностью метода стрельбы является построение итерационного процесса для $E^{(s)}$. Предложено большое количество таких процессов. Для частных классов потенциалов некоторые алгоритмы дают приемлемые результаты. Однако до сих пор ни один из них не обеспечил гарантированной сходимости не только к E_n с заданным номером n , но и вообще к какому-либо собственному значению.

Эта трудность имеет следующее объяснение. Дифференциальное уравнение (1) линейно относительно ψ , однако в целом задача на собственные значения является нелинейной благодаря наличию слагаемого $E\psi$. Кроме того, даже в лучших случаях сходимость итерационного процесса оказывается довольно медленной. Причина в том, что алгоритм стрельбы является процессом типа простых итераций: по $E^{(0)}$ вычисляется $\psi^{(0)}$, затем по $\psi^{(0)}$ вычисляется $E^{(1)}$ и т.д. При простых итерациях даже вблизи корня сходимость является линейной, то есть довольно медленной. Вдали же от корня она гарантирована лишь в исключительных случаях.

В неограниченной области, если $X = \infty$, то возникает серьезная проблема. Во-первых, численное интегрирование задачи Коши реально можно вести только до некоторого конечного значения x .

Во-вторых, для E_n , принадлежащих дискретному спектру,

асимптотика волновой функции при $x \rightarrow \infty$ имеет вид $\psi \sim \exp(\pm \sqrt{U(\infty) - E_n x})$. Одно из этих решений неограниченно убывает и соответствует правому краевому условию. Второе же неограниченно возрастает. Даже если начать численный расчет задачи Коши с точным значением E_n , то ошибки аппроксимации и ошибки округления приводят к «подмешиванию» неограниченно возрастающего решения.

Поэтому при достаточно большом значении x волновая функция выйдет за пределы представимых на компьютере чисел, и расчет сорвется. Это обстоятельство сильно затрудняло расчет на машинах первых поколений, где максимальные порядки чисел были небольшими. Однако и на современных компьютерах эта трудность делает алгоритмы не вполне надежными и препятствует автоматизации расчета.

1.2. Метод Ритца

В ряде работ (см., например, [6, 7]) предлагалось использовать метод Ритца. Выбирают некоторый набор базисных функций и вычисляют матричные элементы гамильтониана. Для полученной матрицы решают алгебраическую задачу на собственные значения. Предполагается, что низшие собственные значения матрицы будут близки к низшим собственным значениям гамильтониана, а соответствующие линейные комбинации базисных функций будут аппроксимировать волновые функции.

Однако в данном методе возникает ряд трудностей. Во-первых, необходимо выбрать такие базисные функции, чтобы любая их линейная комбинация удовлетворяла краевым условиям задачи.

Во-вторых, на хорошую точность решения можно надеяться только в том случае, если удастся найти такие базисные функции, которые будут качественно близки к собственным функциям задачи. Поэтому на практике метод работоспособен, только если потенциал достаточно близок к тем потенциалам, для которых известно точное решение. Такие потенциалы назовем стандартными. Тогда в качестве базиса выбирают

систему волновых функций стандартного потенциала, и можно надеяться на аппроксимацию искомой волновой функции небольшим числом членов.

Если потенциал имеет сложный вид, то может потребоваться большое число членов разложения. Например, в методе молекулярных орбиталей [8–12] в квантовой химии хороших стандартных потенциалов не найдено, поэтому приходится использовать тысячи базисных функций. Заметим, что в этом методе оценить точность нахождения волновой функции практически невозможно даже для потенциалов, близких к стандартным.

Во-третьих, решение алгебраической задачи на собственные значения при огромных размерностях матрицы требует нетривиальных подходов.

Тем не менее, метод молекулярных орбиталей широко применяется при синтезе молекулярных соединений (в частности, лекарств). Он позволяет отбраковать невыгодные по свойствам соединения и синтезировать только те вещества, для которых предварительные расчеты предсказывают перспективные свойства.

1.3. Спектральный метод

В литературе описан еще один подход, основанный на переходе к нестационарному уравнению Шредингера (см., например, [13]). В нем рассматривают эволюцию волнового пакета вдоль «вещественного» времени, и на каждом шаге вычисляют корреляционную функцию, равную скалярному произведению текущего решения на начальное условие. После того, как выполнены все шаги, вычисляют Фурье-образ этой корреляционной функции. Последний содержит набор резонансных пиков, которые соответствуют уровням. Для нахождения волновой функции стационарных состояний делают Фурье преобразование решения нестационарной задачи по переменной t .

Этот метод имеет следующие недостатки. Во-первых, как и в предыдущем методе, неясен выбор начального волнового пакета. Поэтому заранее неизвестно, какие уровни удастся найти. Во-вторых, анализ спектра корреляционной функции может быть проблематичен. Минимальное разрешение по энергии обратно пропорционально полному

времени расчета. Если время недостаточно велико, а несколько уровней оказываются близко расположенными, то они сольются. В-третьих, метод имеет высокую трудоемкость. Таким образом, этот метод нельзя считать удачным.

1.4. Трехточечные схемы

Конечно-разностные подходы являются наиболее перспективным современным направлением. Уже в предыдущих разделах при реализации различных подходов к решению задач на собственные значения часто используют те или иные разностные схемы.

Однако при конечно-разностном подходе разностные схемы непосредственно являются и способом постановки, и методом решения таких задач. При этом дифференциальные уравнения и граничные условия приближенно заменяются конечноразностными соотношениями. Тем самым, спектральная задача для дифференциальных систем приближенно заменяется некоторой системой сеточных уравнений. Рассмотрим такие подходы, ограничиваясь наиболее употребительными разностными схемами.

Рассмотрим плоскую задачу (5) на конечном отрезке $[0, X]$ с простейшими краевыми условиями $\psi(0) = 0, \psi(X) = 0$. Введем на отрезке $[0, X]$ сетку, для простоты равномерную $x_k = kh, h = X/K, K$ — число интервалов сетки. Беря простейшую замену второй производной второй разностью и учитывая краевые условия, получим следующую систему уравнений:

$$-\frac{1}{2M}(\psi_{k+1} - 2\psi_k + \psi_{k-1}) + h^2 V(x_k)\psi_k = h^2 E_n \psi_k, \quad 1 \leq k \leq K + 1 \quad (7)$$

$$\psi_0 = 0, \psi_K = 0$$

Легко видеть, что система (7) является алгебраической проблемой на собственные значения трехдиагональной матрицы. Она может быть записана в виде $A\psi = \lambda\psi$, где $\lambda = h^2 E_n$ - собственное значение, собственный вектор есть $\psi = \{\psi_k, 1 \leq k \leq K - 1\}$. Порядок матрицы есть $K - 1$. Такая матрица имеет $K - 1$ собственное значение

\tilde{E}_n , которые будут приближением к низшим $K - 1$ собственным значениям дифференциального оператора. При этом первому состоянию соответствует то значение \tilde{E}_1 , для которого приближенный волновой вектор $\tilde{\psi}_1$ не будет иметь смен знака компонент. Если волновой вектор имеет $n - 1$ смену знака, то \tilde{E} соответствует n -му собственному значению E_n .

2. Бикомпактные схемы

Гладкость решения $\psi(x)$ на две единицы превышает гладкость потенциала $U(x)$. В тщательно построенных физических моделях $U(x)$ обычно оказывается достаточно гладким. Однако существуют более грубые модели, например, прямоугольная потенциальная яма, в которых $U(x)$ даже разрывно в некоторых точках x_* . В этих точках $\psi(x)$ и $\psi'(x)$ будут непрерывными, а $\psi''(x)$ будут разрывными. Расчет таких задач описанными выше схемами не обеспечивает второго порядка точности, а теоретические оценки погрешности являются не асимптотически точными, а лишь мажорантными. Это резко ухудшает точность вычислений. Избежать этих трудностей можно, используя два правила.

Во-первых, следует использовать только так называемые специальные сетки, в которых в каждую особенность потенциала x_* следует ставить какой-то узел сетки. Остальные узлы могут быть расставлены произвольно. Внутри любого интервала такой сетки потенциал непрерывен. Обычно при этом предполагают его достаточно гладким.

Во-вторых, надо строить так называемые бикомпактные схемы. Бикомпактными называют схемы, использующие только два соседних узла сетки и построенные с помощью законов сохранения [14, 15]. Идея таких схем восходит к газодинамической схеме Годунова [16].

Построим простейшую бикомпактную схему в случае плоской симметрии. Из структуры уравнения Шредингера видно, что величины $\psi(r)$ и $\psi'(r)$ непрерывны в каждой точке, включая границы сред. Поэтому их можно выбрать в качестве узловых величин.

Запишем одномерное уравнение (5) в виде системы двух уравнений первого порядка (6). Проинтегрируем каждое уравнение по интервалу $[x_{k-1}, x_k]$. Производные интегрируются точно, а для остальных интегралов используем квадратуры типа трапеций и средних точности $O(h^2)$. Получим

$$\begin{aligned}\psi_k - \psi_{k-1} &= \frac{1}{2}h_{k-1/2}(v_{k-1} + v_k) \\ v_k - v_{k-1} &= Mh_{k-1/2}(U_{k-1/2} - E)(\psi_{k-1} + \psi_k)\end{aligned}\tag{8}$$

Это двухточечная схема с двумя неизвестными сеточными функциями. Она имеет непривычный вид, и для ее решения неприменим традиционный метод прогонки. Однако можно привести эту схему к традиционной трехточечной форме, одновременно исключая неизвестную функцию $v(x)$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{2}{h_{k-1/2}} - Mh_{k-1/2}U_{k-1/2} \right) \psi_{k-1} - \\
& - \left(\frac{2}{h_{k-1/2}} + \frac{2}{h_{k+1/2}} + Mh_{k-1/2}U_{k-1/2} + Mh_{k+1/2}U_{k+1/2} \right) \psi_k + \\
& + \left(\frac{2}{h_{k+1/2}} - Mh_{k+1/2}U_{k+1/2} \right) \psi_{k+1} = \\
& = M (h_{k-1/2}\psi_{k-1} + (h_{k-1/2} + h_{k+1/2})\psi_k + h_{k+1/2}\psi_{k+1}) E
\end{aligned} \tag{9}$$

Как и ранее, из граничных условий следует $\psi_0 = 0, \psi_k = 0$.

Разностная схема свелась к обобщенной задаче на собственные значения матрицы

$$A\psi = -EB\psi. \tag{10}$$

Здесь A и B являются трехдиагональными симметричными матрицами. Такая схема позволяет решать задачи с разрывными потенциалами $U(x)$. Эту схему можно записывать как для ограниченной области, так и для неограниченной.

3. Метод обратных итераций с переменным сдвигом

В предыдущих разделах разностная схема представляла собой обобщенную алгебраическую задачу на собственные значения матрицы $A\psi = \lambda B\psi$. Для традиционных схем матрица B единичная, для бикомпактной схемы она трехдиагональная симметричная. Матрица A в обоих случаях трехдиагональная симметричная. Поэтому в обоих случаях разностный спектр является вещественным, а собственные функции вещественны и ортогональны.

Для этой задачи возможны различные формулировки. Первая — задача нахождения всех собственных значений и собственных функций; она называется полной проблемой собственных значений.

Вторая — нахождение одного или нескольких (как правило, низших) собственных значений и собственных функций; она называется частичной проблемой собственных значений. Третья — нахождение границ спектра.

Первая и третья проблемы не представляет физического интереса, так как только низшие собственные значения матрицы близки к соответствующим физическим величинам. Поэтому нам нужна только частичная проблема собственных значений, причем для небольшого числа первых уровней. Наиболее эффективным решением этой задачи является метод обратных итераций с переменным сдвигом [17]. Если для большинства методов сходимость линейная, то для этого метода доказана квадратичная сходимость, а для задач с ортогональным собственным базисом — даже кубическая. В задачах квантовой механики матрица обычно эрмитова, то есть базис ортогонален. Изложим современную формулировку этого метода.

Пусть требуется найти какое-нибудь собственное значение. Выберем некоторое нулевое приближение $E^0, \psi^{(0)} = \{\psi_k^{(0)}, 1 \leq k \leq K-1\}$. Алгоритм перехода от s -го к $(s+1)$ -му приближению заключается в следующем. Сначала вычислим новую волновую функцию, решая линейную систему

$$(A - \lambda^{(s)}B)\psi^{(s+1)} = B\psi^{(s)} \quad (11)$$

Затем вычислим уточненное собственное значение

$$\lambda^{(s+1)} = \lambda^{(s)} + \delta\lambda, \quad \delta\lambda = \frac{(B\psi^{(s)}, B\psi^{(s+1)})}{(B\psi^{(s+1)}, B\psi^{(s+1)})} \quad (12)$$

В ходе итераций норма вектора ψ быстро возрастает: $\|\psi^{(s+1)}\| \sim \|\psi^{(s)}\|/(\lambda - \lambda^{(s)})$. Поэтому после выполнения (12) вектор $\psi^{(s+1)}$ целесообразно поделить на $\|\psi^{(s+1)}\|$.

Трудоемкость одной итерации невысока: требуется решить одну линейную систему с трехдиагональной матрицей и вычислить два скалярных произведения. Поэтому метод имеет очень малую трудоемкость. Сходимость имеет место с любого начального приближения. Если сравнительно близко к выбранному нулевому приближению лежит какое-то собственное значение матрицы, то метод сходится к нему очень быстро: точность порядка ошибок округления достигается за 2-4 итерации.

Выбор $\psi^{(0)}$ обычно слабо влияет на сходимость. Опасна только одна ситуация. В задачах квантовой механики собственные функции различных состояний нередко бывают четными или нечетными. Если при поиске волновой функции выбрать начальное приближение противоположной четности, то итерации сойдутся к решению, четность которого совпадает с четностью начального приближения. Чтобы избежать такой ситуации, достаточно задавать в качестве компонент $\psi^{(0)}$ случайные числа.

Напомним, что решение алгебраической проблемы собственных значений является для нас вспомогательной задачей. Основная задача заключается в нахождении спектра дифференциального оператора. Для повышения точности мы используем сгущение сеток. Полезен следующий прием, называемый мультисеточным методом [18]. При удвоении сетки мы берем в качестве начальных последние значения λ и ψ , вычисленные на предыдущей сетке. При этом значения ψ с предыдущей сетки определяют новое начальное приближение $\psi^{(0)}$ только в четных узлах удвоенной сетки. В нечетных узлах удвоенной сетки следует находить значения $\psi^{(0)}$ линейной интерполяцией. При таком выборе обычно уже одна-две итерации обеспечивают сходимость.

Заметим также, что по мере приближении итераций к собственному значению матрицы обусловленность линейной системы (11) быстро

ухудшается. Чтобы ошибки округления не исказили численного решения, нужно останавливать расчет при сравнительно большом значении $\Delta\lambda$. Например, при вычислениях с 16 десятичными знаками целесообразно поставить условие $|\delta\lambda/\lambda| \leq 10^{-5}$. К сожалению, собственная функция $\psi^{(s+1)}$ при этом будет известна только с точностью 10^{-5} .

4. Метод сгущения сеток

Разностная схема (7) имеет аппроксимацию $O(h^2)$. Для невырожденных собственных значений дифференциальная задача является корректно поставленной. В этом случае погрешность также будет $O(h^2)$. В этом случае асимптотически точное значение погрешности как собственных значений, так и волновой функции можно вычислять методом Ричардсона [4, 19–21].

Для этого уменьшим шаг сетки h вдвое. Получится матрица порядка $2K - 1$. Выберем на удвоенной сетке такой собственный вектор $\tilde{\psi}$, который имеет столько же перемен знака, что и волновой вектор на предыдущей сетке. Тогда оба приближенных вектора $\tilde{\psi}_K$ и $\tilde{\psi}_{2K}$ и собственных значения \tilde{E}_K и \tilde{E}_{2K} будут соответствовать одному и тому же собственному значению E_n . Погрешность собственного значения на более подробной сетке есть

$$\delta\tilde{E}_{2K} = \frac{E_{2K} - E_K}{2^q - 1} \quad (13)$$

где $q = 2$ есть порядок точности схемы. Аналогично вычисляется погрешность волновой функции в четных узлах подробной сетки, которые совпадают с узлами предыдущей сетки.

5. Тестовая задача

Рассмотрим задачу о прямоугольной потенциальной яме конечной глубины

$$U(x) = \begin{cases} 0, & |x| < a \\ V_0, & |x| > a \end{cases} \quad (14)$$

Этот потенциал приведен на рис. 1. В точках $x = \pm a$ потенциал испытывает разрыв. Точное решение этой задачи известно. Оно имеет вид [22]

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (15)$$

где собственные значения есть корни уравнений

$$ka \operatorname{tg}(ka/2) = \sqrt{\frac{2mU_0a^2}{\hbar^2} - (ka)^2}, \quad (16)$$

$$-ka \operatorname{ctg}(ka/2) = \sqrt{\frac{2mU_0a^2}{\hbar^2} - (ka)^2}$$

Точное решение для первого уровня приведено на рис. 2.

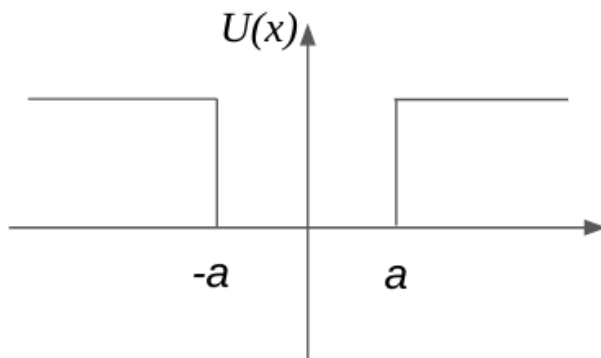


Рис. 1 Потенциал $U(x)$

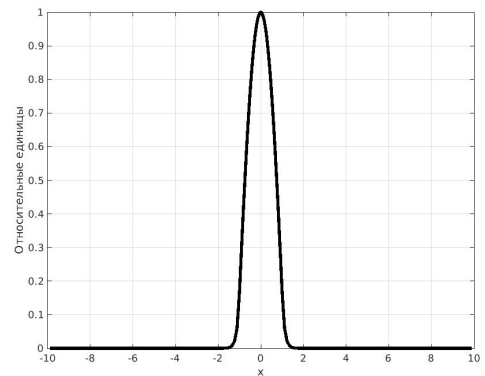


Рис. 2 Точное решение (15)

Были проведены численные расчеты этой задачи по бикомпактной схеме и по трехточечной. Погрешность каждого расчета определялась определялась двумя способами:

1. Как разность численного и точного решений
2. По методу сгущения сеток

Полученные погрешности собственного значения для 1-го уровня даны на рис. 3. По вертикали отложен десятичный логарифм погрешности, по горизонтали — логарифм числа шагов. Степенному характеру сходимости соответствует прямая линия с наклоном $-p$, где p — порядок точности.

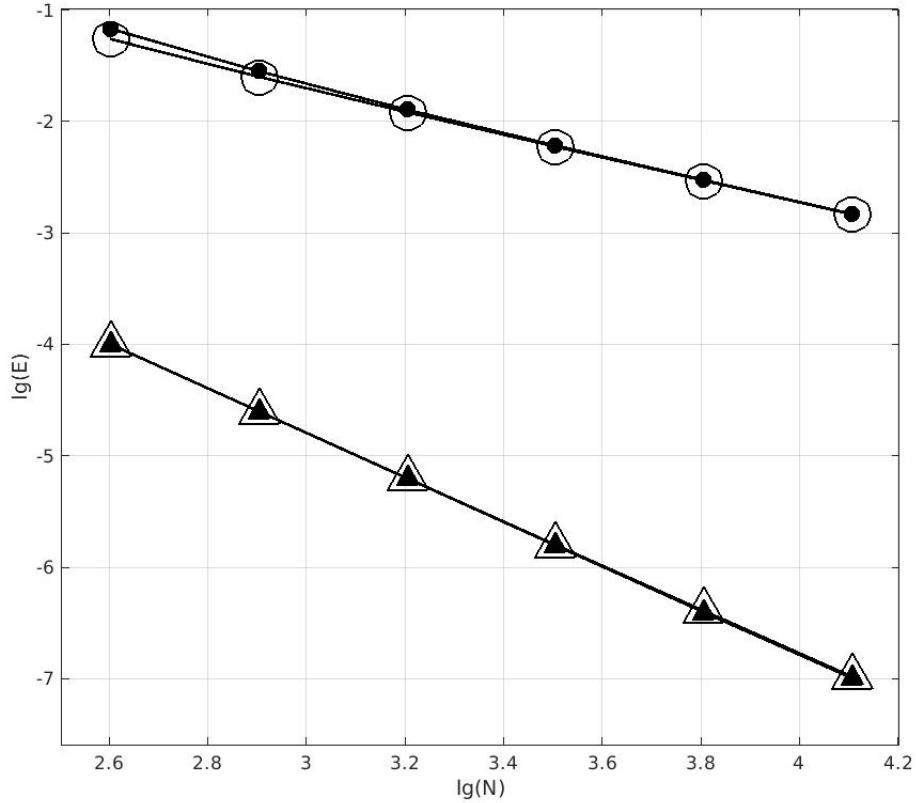


Рис. 3 Погрешность в тесте (14).

○ — трехточечная схема, Δ — бикомпактная.

Светлые маркеры — погрешность относительно точного решения, темные — оценки по методу сгущения сеток. Поэтому степенному характеру сходимости $\epsilon = \underline{O}(h^p) = \underline{O}(N^{-p})$.

По графику видно, что бикомпактная схема дает значительный выигрыш по точности по сравнению с трехточечной схемой. В пределах графика на рис. 3 это преимущество составляет от 100 до 1000 раз. Бикомпактная схема сходится со вторым порядком точности, а трехточечная — с первым. Поэтому по мере сгущения сеток преимущество бикомпактной схемы будет увеличиваться. На рис. 3 видно также, что оценки точности по методу сгущения сеток практически совпадают с фактическими погрешностями. Напомним,

что оценки асимптотически точны(т.е чем подробнее сетка, тем ближе оценка к фактической погрешности). Проведенные расчеты убедительно показывают преимущества бикомпактной схемы по сравнению с трехточечной.

6. Колебательные спектры

В данной работе рассмотрена задача о потенциале (3) с параметром $N = 6$. Этот потенциал описывает межатомное взаимодействие в двухатомной молекуле. Например, для молекулы H_2 параметры потенциала

$$U(x) = U_0 \left[\left(\frac{na}{x-b} \right)^{2n} - 2 \left(\frac{na}{x-b} \right)^n \right], \quad b < x < +\infty, \quad n > 0 \quad (17)$$

равны $U_0 = 0.1746$, $a = 0.9864$, $b = -4.517$. Этот потенциал приведен на рис. 4.

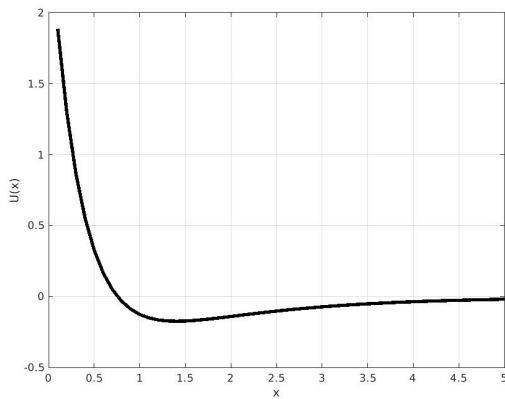


Рис. 4 Потенциал (3) для молекулы H_2

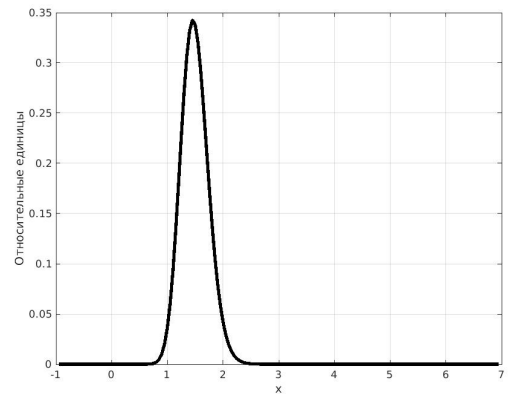


Рис. 5 Волновая функция для $n = 1$

Н.Н. Калиткин получил приближенную квазиклассическую формулу для уровней потенциала (17)

$$E_n \approx U_0 \left[1 - \left[1 - \frac{n-2}{2n} \frac{\omega}{U_0} \left(k + \frac{1}{2} \right) \right]^{2n/(n-2)} \right] \quad (18)$$

Мы провели численный расчет этой задачи. Были найдены первые пять уровней молекулы H_2 . Точность расчета контролировалась по методу сгущения сеток. Найденные собственные значения на достаточно подробной сетке использовались для проверки точности формулы (18). Полученные результаты приведены в табл. 1. Здесь ΔE — относительная

погрешность сеточного расчета, δE — погрешность формулы Калиткина.

$$\delta E = \frac{E - E_k}{E_k} \quad (19)$$

№ уровня	E , эв	ΔE , %	δE , %
1	0.2645	0.009	0.3
2	0.7646	0.013	0.39
3	1.2279	0.018	0.55
4	1.6556	0.023	0.69
5	2.0486	0.026	0.82

Табл. 1 Расчет задачи о колебательном спектре H_2

Видно, что для рассмотренных уровней погрешность формулы Калиткина не превосходит 1%! Поэтому ее можно уверенно использовать для расчета статистических сумм двухатомных молекул.

ВЫВОДЫ

Квантово-механические задачи с негладкими и разрывными потенциалами представляют серьезную трудность для численного расчета. Точность классических трехточечных схем в таких задачах резко ухудшается. В данной работе впервые предложена бикомпактная схема для задачи на собственные значения для одномерного уравнения Шредингера. Пусть введена специальная сетка, у которой все точки разрыва или излома потенциала являются узлами. Бикомпактной называется двухточечная схема, выражающая для сеточных функций законы сохранения. Такая схема сходится с теоретическим порядком точности (второй) даже в случае разрывного потенциала.

Проведены расчеты тестовой задачи с известным точным решением. Они показывают, что бикомпактная схема существенно превосходит по точности и надежности классическую трехточечную схему.

Проведены расчеты прикладной задачи о колебательном спектре двухатомной молекулы, описываемом потенциалом 6-12. Для этого спектра Н.Н. Калиткин построил квазиклассическое приближение в 1996 году. В данной работе результаты численного расчета использовались для проверки количественной точности формулы Калиткина. На примере молекулы H_2 показано, что погрешность формулы Калиткина не превосходит 1%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Калиткин Н. Н. О колебательных уровнях двухатомных молекул // ДАН. 1996. Т. 348. № 4, С. 471-474.
2. Fack V., DeMeyer H., Vanden Berghe G. Some finite difference methods for computing eigenvalues and eigenvectors of special two-point boundary value problems // J. Comput. Appl. Math. 1987. Vol. 20, P. 211-217
3. Simos T.E. An extended Numerov-type method for the numerical solution of the Schrodinger equation // Comput. Math. Appl. 1997. Vol. 33, P. 67-78.
4. Хайпер Э., Нерсет С., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Нежесткие задачи. М.: Мир, 1990.
5. Хартри Д.Р. Расчеты атомных структур. М.: ИЛ, 1960
6. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes, 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992
7. Golub G.H., Van Loan C.F. Matrix Computation, 3rd ed. The Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1996
8. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969.
9. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1970.
10. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972.
11. Дяткина М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей. М.: Наука, 1975.
12. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
13. Feit M. D., Fleck J. A., Jr., Steiger A. Solution of the Schrodinger equation by a spectral method // J. Comput. Phys. 1982. Vol. 47, P. 412-433.

14. Калиткин Н. Н., Корякин П. В. Бикомпактные схемы и слоистые среды // ДАН. 2007. Т. 419. № 6, С. 744-748.
15. Калиткин Н. Н., Корякин П. В. Одномерные и двумерные бикомпактные схемы в слоистых средах // Матем. моделирование, 2009. Т. 21, № 8, С. 44-62.
16. Годунов С. К. Разностный метод численного расчета разрывных решений уравнений гидродинамики // Матем. сб., 47(89):3 (1959), 271–306
17. Уилкинсон Дж. Х. Алгебраическая проблема собственных значений. М.: Наука, 1970.
18. Калиткин Н.Н. Решение задач на собственные значения методом дополненного вектора // ЖВМиМФ. 1965. Т. 5, № 6, С 1107-1115
19. Richardson L. F., Gaunt J. A. The differed approach to the limit // Phil. Trans. A. 1927. Vol. 226, P.299-349
20. Марчук Г. И., Шайдуров В. В. Повышение точности решений разностных схем. М.:Наука, 1979, 320 с.
21. Калиткин Н. Н., Альшин А. Б., Альшина Е. А., Рогов Б. В. Вычисления на квазиравномерных сетках – М.: Физматлит, 2005
22. Шпольский Э.В. Атомная физика, т.1,2. М.: Наука, (1974)