УДК 519.6+539.194

Г. В. Квитко, Э. Л. Кузин, Д. В. Шоть

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА С ПОЛИНОМИАЛЬНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ (Часть I)

В части I статьи численно реализовано фундаментальное решение задачи Коши; решена спектральная задача для одномерного уравнения Шрёдингера с потенциалом в виде полинома $P_m(x)$ $(m \leqslant 6)$. Расчеты применены для модельных адиабатических потенциалов с двумя минимумами, характерных для протона в соединениях с внутримолекулярными водородными связями.

The fundamental solution of a Cauchy problem and the spectral task for a one-dimensional Schrodinger equations with potential in the form of polynomials $P_m(x)$ $(m \le 6)$ is solved. Numerical calculations are applied to modelling adiabatic potentials with two minima characteristic for a proton in compounds with intramolecular hydrogen bonds.

Ключевые слова: уравнение Шрёдингера, протон, задача Коши, функция Грина, спектр, метод Ритца, адиабатический потенциал, численное решение.

Key words: Schrodinger equations, proton, Cauchy problem, Green's function, specter, Ritz method, adiabatic potential, fundamental solution.

Введение

Нахождение спектра, равно как и решение нестационарной задачи для ангармонических осцилляторов, — хорошо известная проблема квантовой физики. Сформулированная еще в работах создателей квантовой механики в рамках теории возмущений, она не потеряла своей актуальности и в настоящее время. Несмотря на то что ее изучению отводится важное место в любом учебнике по квантовой механике, а также посвящено значительное число статей, включающих как некоторые эвристические рассуждения, так и строгие математические результаты, эта тема еще далека от полного понимания. Известно, например, что в ряде задач квантовой теории поля, квантовой химии и физики твердого тела возникает ситуация, когда уже нельзя ограничиваться асимптотическим разложением по малому параметру $\hbar$ и потому приходится прибегать к нетрадиционным численным методам [1].

Рассматриваемая задача имеет чисто теоретический интерес, в этом плане можно отметить, например, работу [2], где предложена регулярная аналитическая процедура нахождения спектра уравнения Шрёдингера с вырожденным полиномиальным потенциалом типа x^{2m}, а также и чисто практический вычислительный интерес, возникающий при численном решении конкретных задач квантовой физики [3]. Нас в большей степени будет интересовать именно вторая практическая сторона этого вопроса, связанная — в перспективе — с проблемой математического моделирования изомерных превращений, происходящих в соединениях с внутримолекулярными водородными связями — прототропных таутомерах [4; 5]. Ключевую роль в таких явлениях играют процессы, обусловленные поведением протона в потенциальном поле между некоторыми центрами (атомами), участвующими в образовании водородной связи.

Данные эксперимента показывают, что эффективный потенциал, в поле которого движется протон, имеет вид ямы с двумя ярко выраженными минимумами, разделенными потенциальным барьером. Причем иногда этот потенциал таков, что полностью исключает возможность использования теории возмущений. В простейшем одномерном случае вид этого потенциала можно аппроксимировать, например, полиномом $P_m(x)$ $(m > 4)$.

Настоящая работа не связана с непосредственным исследованием динамики процесса таутомерного превращения, а лишь предлагает один из возможных вариантов описания колебательного движения протона в модельных потенциалах, соответствующих начальной или конечной формам таутомера.

Ясно, что практическое решение уравнения Шрёдингера с такими потенциалами, как правило, требует применения каких-либо численных способов. Сведения о методах и схемах численного решения уравнения Шрёдингера до 1990 г. можно найти книге [6], новейшие достижения обсуждаются в работах [7; 8], описание методов, с которыми работают физики, содержится в [9].

1. Постановка задачи и выбор метода решения

В данной работе решается задача Коши для базового уравнения квантовой физики — нестационарного уравнения Шрёдингера:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x,t);\quad \psi(x,0) = f(x),\ x\in R,\quad (1-2)$$

где $\psi(x,t)\in L^2(R,dx)$, $t\in R^1_+$; m — масса квантовой частицы (протон); $\hbar$ — постоянная Планка; i — мнимая единица.

Волновая функция $\psi(x,t)$ содержит в себе всю информацию о квантовой системе, а квадрат ее модуля $|\psi(x,t)|^2$, согласно принципам квантовой механики, имеет смысл плотности вероятности обнаружения системы с заданными свойствами в точке (x, t). Поэтому она нормирована на единицу:

$$\int |\psi(x,t)|^2\, dx = 1. \quad (3)$$

Наша цель — получить численное решение уравнения (1) для потенциалов $V(x)$, имеющих вид полиномов

$$V(x) = \sum_{k=0}^{n} v_k x^k \quad (4)$$

и по возможности исследовать влияние конфигурации выбираемого потенциала и начальных условий на получаемые решения.

В данной работе численно реализовано фундаментальное решение $\psi(x, t)$ задачи Коши $(1-2)$ с произвольным потенциалом, $V(x)$ полученное для достаточно широкого класса функций $f(x)$:

$$\psi(x,\,t) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} G(x,\,\xi,\,t) f(\xi)\, d\xi\,, \tag{5}$$

где $G(x, \xi, t)$ — функция Грина.

В случае задач с дискретным спектром, а именно такой спектр возникает в задачах с потенциалами рассматриваемого вида, функция Грина имеет следующий вид [10]:

$$G(x,\,\xi,\,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(x)\varphi_n(\xi)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n\, t\right). \tag{6}$$

Здесь $\varphi_n(x)$ — собственные функции, а E_n — собственные значения оператора Гамильтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{7}$$

в задаче на собственные значения (стационарном уравнении Шрёдингера):

$$\hat{H}\varphi_n(x) = E_n\,\varphi_n(x)\,. \tag{8}$$

Для $\varphi_n(x)$ выполнены условия нормировки на единицу типа (3) и требования: $\varphi_n(x) \to 0$ при $x \to \pm\, L$, где L — величина соответствующая характерному размеру исследуемой системы.

В качестве начальной функции $f(x)$ (исключительно для удобства) был взят так называемый гауссов волновой пакет с центром $(q,\,p)$ и полушириной $\sigma > 0$:

$$f(x\,|\,\sigma,q,p) = \left(\hbar\,\sigma\,\pi\right)^{-1/4}\exp\left\{-\frac{\left(x-q\right)^2}{2\hbar\sigma} + i\,\frac{p}{\hbar}(x-q)\right\}. \tag{9}$$

Функция (9) удовлетворяет условию нормировки (3). Центр пакета $(p,\,q)$ определяют средние значения операторов координаты $\hat{X} = x$ и импульса $\hat{p} = -i\hbar\cdot\partial/\partial x$. Особенностью гауссовых волновых пакетов является то, что они представляют собой такие квантовые состояния, которым соответствует минимум соотношения неопределенностей Гейзенберга между координатой и импульсом.

2. Результаты численных расчетов

При отыскании решений $\psi(x,\,t)$ задачи Коши (1—2), помимо технологии численно реализующей фундаментальное решение (5), был использован и традиционный классический сеточный метод — применена двухслойная неявная разностная схема Кранка — Николсона [11]. Обычно при решении нестационарного уравнения Шрёдингера переход на следующий временной слой определяется с помощью какой-либо аппроксимации оператора эволюции: $U_d(t) = \exp\left(-i\cdot H_d\, t/\hbar\right)$, где H_d — некоторый сеточный аналог оператора Гамильтона H. В этом плане схема Кранка — Николсона может быть интерпретирована как аппроксимация Паде экспоненты:

$$U_d(t) = \left(E_d - i \cdot H_d\, t / 2\hbar\right)^{-1} \cdot \left(E_d + i \cdot H_d\, t / 2\hbar\right) + O(t^2),$$

где E_d — единичный оператор, действующий в пространстве сеточных функций. Известно [11], что если оператор H_d — эрмитов (как в рассматриваемой задаче), то схема Кранка — Николсона — эрмитова, абсолютно устойчива и сохраняет L^2-норму решений. При использовании этой схемы для численного решения задачи Коши был учтен ряд жестких ограничений, в частности критерий устойчивости Неймана и необходимые требования, обеспечивающие применимость матричной прогонки.

На рисунке приведены сравнительные графики (контурные), показывающие поведение модуля решения $\psi(x, t)$ задачи Коши (1—2), которые получены на основе сеточного метода Кранка — Николсона (*а*) и на основе описанной выше технологии, численно реализующей фундаментальное решение (*б*). Расчеты проводились для одного и того же потенциала $V_4(x)$ со следующими параметрами:

— размер базиса $N = 100$;

— характерные параметры потенциала: $V_1 = 0$, $V_2 = 5000$, $V_3 = 50$ (в см$^{-1}$) заданы в экстремальных точках: $x1 = -0{,}5$, $x2 = 0{,}0$, $x3 = 0{,}5$ (в Å);

— параметры начальной функции (волнового пакета): $q = 0$, $p = 0{,}1$, $\sigma = 0{,}005$;

— частота базисного гармонического осциллятора: $\omega_0 = 2 \cdot 10^{15} c^{-1}$.

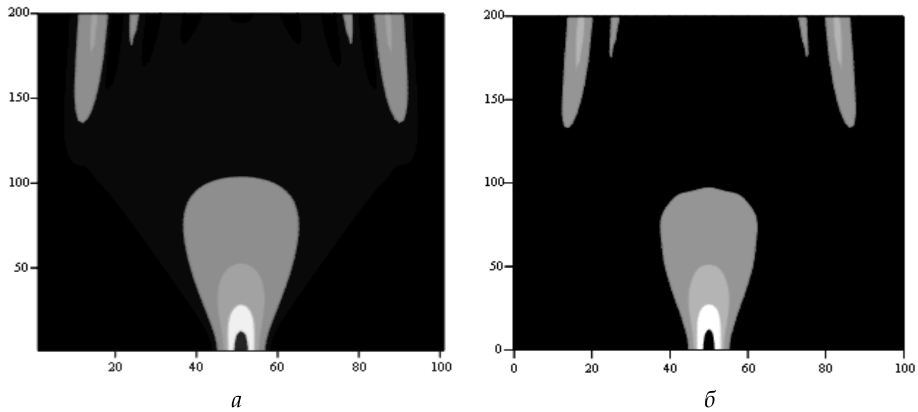

Рис. Модуль решения $\psi(x, t)$ уравнения Шрёдингера (1) для потенциала $V_4(x)$:
а — по схеме Кранка — Николсона; *б* — на основе фундаментального решения

Из приведенного рисунка четко видно хорошее совпадение результатов, полученных по двум различным технологиям.

Основная цель данной работы состояла, главным образом, в том, чтобы показать возможности предлагаемого метода решения уравнения Шрёдингера и проиллюстрировать его на некоторых практических примерах. Проведение планомерных и детальных исследований численных решений, получаемых на основе рассмотренной технологии, как для спектральной задачи, так и для задачи Коши — это цель следующей специальной работы, планируемой в рамках развития математической (квантово-статистической) модели внутримолекулярных таутомерных превращений, предложенной в работах [4; 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту №08-01-00-431.

Список литературы

1. *Арсеньев А. А.* Оценка функции Грина оператора Шрёдингера // Теоретическая и математическая физика. 1998. Т. 115, №1. С. 85—91.
2. *Вшивцев А. С., Норин Н. В., Сорокин В. И.* Решение спектральной задачи для уравнения Шрёдингера с вырожденным полиномиальным потенциалом четной степени // Теоретическая и математическая физика. 1996. Т. 109, №1. С. 85—91.
3. *Brickmann J., Zimmermann H.* Lingerig Time of Proton in Well of Double-Minimum Potential of Hidrogen Bonds // The Journal of Chemical Physics. 1966. Vol. 50, N 4. P. 1608—1618.
4. *Квитко Г. В., Кузин Э. Л., Новиков В. И.* Квантовая статистическая модель внутримолекулярного таутомерного превращения // Теоретическая и экспериментальная химия. 1975. Т. 11, №6. С. 754—761.
5. *Квитко Г. В., Кузин Э. Л., Шоть Д. В.* Математическая модель внутримолекулярного таутомерного превращения и процессы релаксации протона // Вестник Российского государственного университета им. И. Канта. 2009. Вып. 10. С. 104—111.
6. *Цикон Х, Фрезе Р., Кирш В., Саймон Б.* Операторы Шрёдингера. М., 1990.
7. *Treves F.* Parametrics for a class of Schrodinger equation // Commun. Pure Appl. Math. 1995. Vol. 48, N. 1. P. 13—78.
8. *Craig W., Kappler T., Straus W.* Microlocal dispersive smoothing for the Schrodinger equation // Commun. Pure Appl. Math. 1995. Vol. 48, N. 8. P. 769—860.
9. *Barvinsky A. O., Osborn T. A., Gusev Yu. V.* A phase-space technique for the perturbation expansion of Schrodinger propagators // J. Math. Phys. 1995. Vol. 36, N 1. P. 30—61.
10. *Polyanin A. D.* Handbook of Linear Partial Differential Equations for Engineers and Scientists, Chapman & Hall/CRC, 2002. URL: http://eqworld.ipmnet.ru/en / solutionslpde/ lpde108.pdf
11. *Самарский А. А.* Теория разностных схем. М., 1977.

Об авторах

Геннадий Васильевич Квитко — канд. физ.-мат. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, e-mail: gkvitko.univ@gmail.com.

Эдуард Леонидович Кузин — канд. хим. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, e-mail: eduard_kuzin@mail.ru.

Дмитрий Владимирович Шоть — асп., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, e-mail: d. schott@triumph-adler.ru.

Authors

Dr Gennady Kvitko — assistant professor, I. Kant Baltic Federal University, e-mail: gkvitko.univ@gmail.com

Dr Eduard Kuzin — assistant professor, I. Kant Baltic Federal University, e-mail: eduard_kuzin@mail.ru

Dmitry Shott — PhD student, I. Kant Baltic Federal University, e-mail: d.schott@triumph-adler.ru.