

ПРОБЛЕМА СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ В КВАНТОВОХИМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛ

Д. Е. Копылов, А. В. Аргучинцев, А. Б. Трофимов

В работе рассматривается подход к поиску собственных пар матрицы в рамках общей концепции алгоритма Дэвидсона. Методы данного типа применяются в квантовохимическом моделировании спектров электронных переходов молекул, где возникает необходимость поиска значительного числа собственных значений и собственных векторов симметричных вещественных разреженных матриц с диагональным преобладанием сверхбольшой размерности.

В теоретическом плане для расчета спектра необходимо найти решения стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle,$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона или оператор полной энергии системы, $|\Psi\rangle$ – волновые функции (используются обозначения Дирака), E – скаляр, описывающий уровни энергии. Для этого в большинстве приближенных квантовохимических методов Гамильтон и вектор-функции представляются в некотором базисе [1] и осуществляется переход к задаче на собственные значения

$$H\bar{\psi} = E\bar{\psi},$$

где H – $n \times n$ матрица, $\bar{\psi}$ – n -мерный вектор. На практике вычислительные сложности возникают по причине чрезвычайно большой размерности таких матриц ($\sim 10^7 - 10^9$ и более). В памяти матрицы хранятся не полностью: отдельно храниться главная диагональ, а ненулевые элементы хранятся как тройки, состоящие из двух целочисленных индексов и вещественного значения элемента. При работе с такими матрицами рационально проводить только операцию умножения матрицы на вектор. Стоит отметить, что на практике не всегда требуется находить все собственные пары. В частности, рассматриваются задачи, когда необходимо найти собственные значения из середины спектра (известно, как могут выглядеть их собственные векторы).

Для решения такого рода задач перспективными считаются методы класса Дэвидсона. Методы являются итерационными. Опишем одну итерацию метода.

Шаг 1. Для некоторого подпространства, натянутого на ортонормированные вектор-столбцы матрицы S_k , проводим процедуру Рэлея -

Ритца [2] и находим собственные пары (Θ_i, y_i) $i = \overline{1, p}$. Также для каждого вектора находим невязку r_i .

Шаг 2. Если $\|r_i\| > \varepsilon \sim 10^{-3}$, то считаем новый вектор

$$\widetilde{s}_{ki} = (\Theta_i I - M)^{-1} r_i,$$

где I – единичная матрица, M – специально подобранная матрица. Ортонормируя к остальным векторам из S_k , получаем вектор s_{ki}^* . Если $\frac{\|s_{ki}^*\|}{\|\widetilde{s}_{ki}\|} > \tau \sim 10^{-3}$, то добавляем этот вектор к векторам из S_k .

Проделав этап 2 для всех $i = \overline{1, p}$, мы получаем новую матрицу S_{k+1} , тем самым заканчивая одну итерацию метода.

В классической реализации методе Дэвидсона в качестве матрицы M берется главная диагональ матрицы H .

На данном этапе исследования составлена программная реализация классического метода Дэвидсона на языке FORTRAN. Программа дает не правильные результаты для относительно небольшой тестовой матрицы размера 900×900 . С использованием программы удается находить несколько собственных значений из середины спектра. Полная диагонализации матрицы была проведена с помощью метода Якоби.

На следующем этапе планируется видоизменить метод и программу таким образом, чтобы увеличить их эффективность в случае необходимости поиска большого числа собственных пар, что является критически важным при расчете спектров электронных переходов в рамках методов, разрабатываемых в лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем, где выполняется данная работа.

Литература

1. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001. – С. 8–16
2. Парлетт Б. Симметричная проблема собственных значений. Численные методы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – С. 232–233