

Návody na cvičenia z predmetu

Počítačová fyzika

(letný semester 2006)

25. apríla 2006; posledná (malá) úprava: 10. novembra 2017

1 Úvod

Pohybovou rovnicou sveta atómov, molekúl, fotónov atď. je *Schrödingerova rovnica* [1]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi . \quad (1)$$

Špeciálnym a veľmi dôležitým prípadom jej riešení sú stacionárne riešenia. Aby sme ich našli, uvažujme rovnicu pre vlastné funkcie a vlastné hodnoty hamiltoniánu:

$$\hat{H}\Phi = \lambda\Phi . \quad (2)$$

Φ je vlastná funkcia (jedna z mnohých), ktorá nezávisí od času. λ je príslušná vlastná hodnota. Zkonštruujeme funkciu

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda t}\Phi . \quad (3)$$

Dosadením tejto funkcie do Schrödingerovej rovnice zistíme, že táto funkcia je jej riešením. Teda rovnica (2), zatiaľ chápaná len ako nejaká matematická rovnica pre vlastnú sústavu (funkcií a hodnôt), má výnimočné postavenie v tom, že jej vlastné funkcie po vynásobení faktorom $e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda t}$ sú riešeniami Schrödingerovej rovnice (1). Dokonca tým dosadením zisťujeme, že pre takýto typ riešení sa Schrödingerova rovnica zjednodušuje na tvar rovnice (2). Z tohto dôvodu a aj preto, že (2) neobsahuje čas, nazývame rovnicu (2) *bezčasová Schrödingerova rovnica*. Riešenia tvaru (3) nazývame *stacionárne stavy*. Na ich určenie teda stačí riešiť bezčasovú Schrödingerovu rovnicu. To bude náplňou týchto cvičení.

Ešte k vlastnej hodnote λ : jej fyzikálny význam spočíva v tom, že to je vlastná energia hamiltoniánu prislúchajúca vlastnému stavu Φ . Teda

$$\lambda = E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau , \quad (4)$$

kde integrovanie ide cez celý priestor alebo tú jeho časť, kde sa popisované častice môžu vyskytnúť. $d\tau$ je stručné označenie objemového elementu; v prípade jednej častice je $d\tau = dxdydz = d^3r$.

Bezčasová Schrödingerova rovnica má nekonečne veľa riešení. My budeme hľadať asi len to, ktoré prislúcha najnižšej energii - *základný stav*. Ten sa v prírode aj v experimentoch vyskytuje najčastejšie, takže je najdôležitejší (a ráta sa *pomerne* jednoducho).

2 Riešenie bezčasovej Schrödingerovej rovnice

Hľadanú neznámu funkciu, povedzme že závislú od priestorových premenných $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, stručne značených \vec{r} , zapíšeme ako lineárnu kombináciu nejakých známych (vo všeobecnosti komplexných) funkcií $f_1(\vec{r}), f_2(\vec{r}), \dots, f_M(\vec{r})$:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M c_j f_j(\vec{r}) , \quad (5)$$

kde c_j sú neznáme komplexné koeficienty, ktoré treba určiť. Súbor funkcií $f_j(\vec{r})$ nazývame *báza*. Dosadením navrhnutého tvaru riešenia do (2) postupne dostávame

$$\sum_{j=1}^M c_j \hat{H} f_j(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M c_j E f_j(\vec{r}) ;$$

po vynásobení zľava funkciou $f_i^*(\vec{r})$ a po preintegrovaní cez všetky premenné nám vyjde

$$\sum_{j=1}^M c_j \underbrace{\int f_i^*(\vec{r}) \hat{H} f_j(\vec{r}) d\tau}_{H_{ij}} = \sum_{j=1}^M E c_j \underbrace{\int f_i^*(\vec{r}) f_j(\vec{r}) d\tau}_{S_{ij}} . \quad (6)$$

Zaviedli sme vhodné označenia pre integrály. Vidno, že H_{ij} možno chápať ako prvky nejakej $M \times M$ matice, podobne aj S_{ij} . Maticu S nazývame *prekryvovou maticou*, keďže vyjadruje, ako sa bázové funkcie „prekrývajú“ v priestore. Teda bezčasovú Schrödingerovu rovnicu (ktorá je diferenciálnou rovnicou, lebo v hamiltoniáne vystupujú derivácie podľa priestorových premenných) sme transformovali na sústavu algebraických rovníc

$$\sum_{j=1}^M H_{ij} c_j = \sum_{j=1}^M E S_{ij} c_j , \quad \forall i = 1, \dots, M , \quad (7)$$

čiže

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1M} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2M} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ H_{M1} & H_{M2} & \dots & H_{MM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_M \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1M} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2M} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ S_{M1} & S_{M2} & \dots & S_{MM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_M \end{pmatrix} \quad (8)$$

Je to tzv. zovšeobecnený problém vlastných vektorov (c) a hodnôt (E). V prípade, že by prekryvová matica S bola jednotková, prešla by rovnica (8) na štandardnú úlohu hľadania vlastných vektorov a hodnôt. V každom prípade však matice H a S sú hermitovské, teda $H_{ji}^* = H_{ij}$ a podobne pre S .

Tvar Hamiltonovej matice H aj prekryvovej matice S samozrejme závisí (pre daný hamiltonián) len a len od voľby bázy. Aké bázové funkcie je vhodné voliť? V každom prípade také, aby sa hľadaná vlastná funkcia dala v tejto báze [viď (5)] dostatočne presne vyjadriť. Zrejme bude treba buď veľa funkcií v báze (vysoké M) alebo veľmi šikovne navrhnutý tvar bázových funkcií (jedna z nich veľmi podobná hľadanému riešeniu; potom už ďalších netreba veľa). Ak chceme, aby problém bol výpočtovo nenáročný, šikovne si teda zvolíme bázové funkcie a máme len M neznámych konštánt c_j . Nesmierne zložitý počiatočný problém (2), kde je neznámych nesmierne veľa (sú to hodnoty vlastnej vlnovej funkcie $\Phi(\vec{r})$ vo všetkých bodoch priestoru alebo aspoň vo veľkom konečnom počte uzlov priestoru nasekaného na veľmi malé kúsky), sme teda voľbou šikovnej bázy zredukovali na problém, kde je neznámych len M , čo môže byť celkom malé číslo (povedzme jednotky až desiatky) ¹.

3 Zovšeobecnený diagonalizačný problém

Ideme riešiť maticovú rovnicu (8). Na pomoc si zoberieme Numerické recepty [2]. Hneď na začiatok poznamenajme, že **budeme predpokladať takú bázu, v ktorej sú všetky tie maticové prvky H_{ij} a S_{ij} reálne**, čiže tieto matice sú *symetrické* (čo je špeciálny prípad hermitovosti). Reálne bázové funkcie v prípade atómu neznamenujú žiadne obmedzenie všeobecnosti alebo presnosti riešenia.

Riešenie má niekoľko krokov:

¹Nie vždy však tvar bázových funkcií volíme tak, aby ich bolo čo najmenej. To totiž prináša istý kompromis s presnosťou, aj keď často nie zlý kompromis. Mnohokrát sa však hodí používať radšej „menej šikovnú“, teda väčšiu bázu, ktorá je na oplátku spoľahlivejšia. Takouto bázou je (v jednom rozmere) napr. súbor funkcií $1, \cos x, \sin x, \cos 2x, \sin 2x, \dots$

- 1.) Choleského rozklad matice S na súčin dolnej a hornej trojuholníkovej matice
- 2.) transformácia pôvodného zovšeobecného diagonalizačného problému na zvyčajný diagonalizačný problém
- 3.) riešenie tohto problému niektorou zo štandardných metód, napr. Jacobiho metódou

Takže poďme to rozobrať podrobnejšie.

3.1 Choleského rozklad na súčin trojuholníkových matíc

S hocijakou štvorcovou maticou S sa dá spraviť tzv. LU rozklad [2] na súčin poddiagonálnej matice L a naddiagonálnej matice U , pričom na ich diagonálach sú vo špeciálnosti nenulové hodnoty, L (od slova Lower) má všetky prvky nad diagonálou nulové a U (od Upper) zase samé nuly pod diagonálou. Teda $S = LU$. V prípade, že matica S je navyše symetrická a kladne definitná, matica U sa dá nájsť ako $U = L^T$, čo dáva Choleského rozklad:

$$S = LL^T . \quad (9)$$

Prvky matice L sa rátaajú nasledovne:

$$L_{ii} = \left(S_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik}^2 \right)^{1/2} , \quad (10)$$

$$L_{ji} = \frac{1}{L_{ii}} \left(S_{ij} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik} L_{jk} \right) , \quad j = i + 1, i + 2, \dots, M . \quad (11)$$

(Ak vychádza horná hranica sumy nižšia ako dolná, t.j. pre $i = 1$, treba sumu považovať za nulovú.) Naddiagonálne prvky matice L sú podľa definície nulové. Nakoniec, aby sme elementy L vedeli zrátať, musíme ich, ako sa dá zistiť, počítat v správnom poradí; najprv $L_{11} = \sqrt{S_{11}}$, potom L_{21} , potom L_{31} , atď.

3.2 Transformácia zovšeobecného problému na zvyčajný diagonalizačný problém

Zopakujeme, že máme riešiť problém (8), čiže

$$Hc = ES c . \quad (12)$$

Veľmi jednoducho by sme ho mohli transformovať na zvyčajný diagonalizačný problém vynásobením zľava maticou inverznou k S :

$$(S^{-1}H)c = Ec .$$

Teda by stačilo nájsť vlastnú sústavu matice $S^{-1}H$. Takto to však nebudeme robiť. Je to trochu náročnejšie, lebo matica $S^{-1}H$ už nie je symetrická. Avšak v prípade, že aspoň matice H a S sú symetrické a matica S ešte navyše kladne definitná, čo v našom prípade naozaj všetko platí, je možné úlohu transformovať na problém diagonalizácie symetrickej matice s využitím Choleského rozkladu $S = LL^T$. Dostávame teda [2]

$$Hc = ELL^Tc .$$

Vynásobením zľava maticou L^{-1} máme

$$L^{-1}Hc = EL^Tc .$$

Medzi H a c vložíme jednotkovú maticu zapísanú ako $I = (L^T)^{-1}L^T$:

$$L^{-1}H(L^T)^{-1}L^Tc = EL^Tc .$$

Označíme

$$F \equiv L^{-1}H(L^T)^{-1} \tag{13}$$

a máme

$$F(L^Tc) = E(L^Tc) . \tag{14}$$

Matica F je symetrická. (Skúsiť dokázať.)² Takže máme už jednoduchší diagonalizačný problém pre tie isté vlastné hodnoty E ako bol ten pôvodný problém a pre vlastné vektory $L^T.c$. Ešte ako efektívne nájsť maticu F ? V dvoch krokoch:

a) ozn. $H(L^T)^{-1} \equiv Y \implies LY^T = H$, čo je sústava lineárnych algebraických rovníc pre neznámu Y^T . Túto sústavu vyriešime ľahko, lebo L je trojuholníková matica.

b) Máme teda zatiaľ $F = L^{-1}Y \implies LF = Y$, čo je opäť ten istý typ problému, z ktorého F už ľahko nájdeme.

3.3 Jacobiho metóda diagonalizácie reálnej symetrickej matice

Je v numerických receptoch [2], nebudeme to tu podrobnejšie rozpisovať.

²Pre každú nesingulárnu štvorcovú maticu platí $(A^{-1})^T = (A^T)^{-1}$. To sa dá ukázať dosť ľahko a potom aj to, že matica F je symetrická.

4 Aplikácia na atóm vodíka

Aj keď môže pripadať dosť trápne riešiť atóm vodíka numerickou metódou, ako prvé zoznámenie sa s praktickými metódami elektrónovej štruktúry v ich najjednoduchšej podobe je to užitočné.

Hamiltonov operátor

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (15)$$

Úlohou je nájsť stacionárne riešenia bezčasovej Schrödingerovej rovnice (2). Hneď aj uvedme, že presné analytické riešenia sú [1]

$$\Phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r, \vartheta) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (16)$$

kde $R_{nl}(r)$ sú radiálne funkcie a $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ sú guľové funkcie. Celé čísla $n = 1, 2, 3, \dots$, $l = 0, 1, \dots, n-1$ a $|m| \leq l$. Uvedieme len najnižšie funkcie.

$$R_{10}(r) = \left(\frac{1}{a_1}\right)^{3/2} e^{-r/a_1}, \quad (17)$$

kde $a_1 = \hbar^2/(me'^2)$ je Bohrov polomer atómu vodíka.

$$Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (18)$$

Vlastné energie sú

$$E_n = -\frac{m_e e'^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (19)$$

Značenie $e' = e^2/(4\pi\epsilon_0)$.

V programe budeme používať *atómové jednotky*, v ktorých jednotkou náboja je náboj protónu (teda $e = 1$), jednotkou hmotnosti je hmotnosť elektrónu (teda $m_e = 1$), jednotkou dĺžky je Bohrov polomer a_1 , kladie sa $\hbar = 1$ a $\epsilon_0 = 1/(4\pi)$. Potom vychádza, že základný stav atómu vodíka má energiu $-1/2$. Atómová jednotka energie sa nazýva aj Hartree a je to energia $-m_e e'^4/\hbar^2$.

4.1 Báza

Ako bázu použijeme funkcie Gaussovho typu. Gaussova funkcia je

$$g(x) = e^{-x^2}. \quad (20)$$

Funkciami Gaussovho typu (skrátane gaussiánmi) nazveme funkcie tvaru [3] (pre jednoduchosť ich uvádzame centrované v počiatku súradnicovej sústavy)

$$g(\vec{r}) = \mathcal{N} x^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} , \quad (21)$$

kde \mathcal{N} je nateraz nepodstatná normovacia konštanta. l, m, n sú nezáporné celé čísla a ζ je kladná konštanta. Dá sa ukázať, že hocijaká funkcia premenných x, y, z sa dá vyjadriť ako lineárna kombinácia gaussiánov. Teda gaussiány tvoria úplnú bázu; dokonca „nadúplnú“ (teda nejaká funkcia sa dá vyjadriť ako ich lineárna kombinácia nie jedným spôsobom ale mnohými), čo je trochu vidno aj z toho, že nie sú ortogonálne.

Pre naše účely nateraz vystačíme len s maličkou podmnožinou všetkých gaussiánov. Pre jednoduchosť sa totiž najprv budeme zaujímať len o základný stav atómu vodíka. Ten má guľovo symetrickú vlnovú funkciu. Vid' (16). Preto vystačíme s gaussiánmi závislými len od veľkosti r . Budeme ich značiť

$$g_{n\alpha}(r) = \mathcal{N}_{n\alpha} r^{n-1} e^{-\zeta_\alpha r^2} . \quad (22)$$

$n = 1, 2, 1, \dots, n_{\max}$ nám má pripomínať hlavné kvantové číslo; preto je tam nárokom mocnina $n - 1$, aby číslovanie šlo od jednotky, tak ako hlavné kvantové číslo. Koefficienty ζ_α sú kladné čísla, ktoré si musíme zvoliť nejak skusmo. Pre poriadok ich indexujeme indexom $\alpha = 1, 2, \dots, \alpha_{\max}$. Normovacie konštanty $\mathcal{N}_{n\alpha}$ by sme mohli vyberať tak, aby

$$\int g_{n\alpha}^2(r) d^3r = 1 . \quad (23)$$

Normovanie na jednotku však nie je nevyhnutné - vid' časť 2, z ktorej vidno, že bázové funkcie síce musia byť normovateľné, ale normovať na jednotku ich naozaj nemusíme a **v programe alebo aj v analytickom výpočte môžeme pre jednoduchosť mať konštanty $\mathcal{N}_{n\alpha}$ rovné 1**. Pre konštrukciu (vyčíslenie) matice S a matice H musíme mať nielen bázové funkcie, ale aj zdefinovať si ich poradie. To môže byť ľubovoľné, ale samozrejme je vhodné to poradie zdefinovať nejak prakticky. Najprv nám pôjde len o jednoduché naprogramovanie, takže môžeme bázové funkcie voliť a očíslovať napr. takto:

$$g_{11}, g_{12}, \dots, g_{1\alpha_{\max}}, g_{21}, \dots, g_{2\alpha_{\max}}, \dots, g_{n_{\max}\alpha_{\max}} . \quad (24)$$

Takáto báza má teda $n_{\max}\alpha_{\max} \equiv M$ funkcií, čiže matice budú (štvorcové) o rozmeroch $M \times M$. Pre stručnosť zápisu si zdefinujeme aj združený index

$$i \equiv (m, \alpha) \quad (25)$$

[alebo aj v značníc $j \equiv (n, \beta)$] a potom bázové funkcie sú jednoducho g_1, g_2, \dots, g_M . Ešte raz, aby neboli pochybnosti: vzťah medzi (m, α) a indexom i

je taký, že i vyjadruje poradie bábovej funkcie v rade (24). V programe ten vzťah získame najjednoduchšie takto:

```
i = 0;
for (m=1; m<=nmax; m++) for (al=1; al<=alfamax; al++) {
    i++;
}
```

A ak potrebujeme dvojité cyklus (teda cez i aj j), tak

```
i = 0;
for (m=1; m<=nmax; m++) for (al=1; al<=alfamax; al++) {
    i++;
    j = 0;
    for (n=1; n<=nmax; n++) for (be=1; be<=alfamax; be++) {
        j++;
    }
}
```

Združený index sa nám zíde najmä pri zápise maticových prvkov, kde by sme inak museli písať napr. $S_{m\alpha, n\beta}$, čo teraz stručne zapíšeme S_{ij} .

4.2 Výpočet elementov prekryvovej matice

Podľa (6) a (22)

$$S_{m\alpha, n\beta} \equiv S_{ij} = \int g_{m\alpha}(r)g_{n\beta}(r)d^3r . \quad (26)$$

Dosadením a transformovaním do sférických súradníc vychádza

$$\boxed{S_{ij} = 4\pi\mathcal{N}_{m\alpha}\mathcal{N}_{n\beta}I_{m+n}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta)} , \quad (27)$$

$$(28)$$

kde sme zaviedli označenie

$$\boxed{I_n(a) \equiv \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx} . \quad (29)$$

$$(30)$$

Tento integrál vieme po použití per-partés rekurzívne zrátať, pričom vychádza

$$I_n = \frac{n-1}{2a} I_{n-2} \quad (31)$$

$$(32)$$

Potrebuje k tomu ešte prvé dva integrály. Tie sú

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

a

$$I_1 = \frac{1}{2a} .$$

Potom

$$I_{2k-1} = \frac{(2k-2)!!}{2^k a^k}$$

a

$$I_{2k} = \frac{\sqrt{\pi}(2k-1)!!}{2^{k+1} a^{k+1/2}} ,$$

pre $k = 1, 2, 3, \dots$

Poznámka (praktická): V programe nepoužívajte pre výpočet integrálov $I_n(a)$ tieto explicitné vzťahy; omnoho efektívnejšie je zo známych hodnôt integrálov $I_0(a)$ a $I_1(a)$ určiť tie vyššie priamo pomocou rekurentného vzťahu (32).

Dalej môžeme ešte určiť normovacie konštanty $\mathcal{N}_{n\alpha}$ napr. z podmienky (23). Vychádzajú

$$\mathcal{N}_{n\alpha} = \frac{2^{2n-1/2} \zeta_\alpha^{n+1/2}}{\pi^{3/2} (2n-1)!!} . \quad (33)$$

Poznámka (praktická): V programe radšej použijeme inú definíciu ľubovoľných konštánt $\mathcal{N}_{n\alpha}$: nech sú všetky rovné 1, aby sme mali menej práce. Je však možné, že použitím podmienky (23) by sme na oplátku dosiahli numerickejšie kód.

4.3 Výpočet maticových elementov hamiltoniánu

Podľa (6) a (22) [viď aj značenie (25) združených indexov]

$$H_{m\alpha, n\beta} \equiv H_{ij} = \int g_{m\alpha}(r) \hat{H} g_{n\beta}(r) d^3r , \quad (34)$$

kde hamiltonián je daný vzťahom (15). Ešte si ho rozdelíme na operátory kinetickej a potenciálnej energie:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (35)$$

a máme teda aj pre maticové elementy rozdelenie

$$H_{ij} = T_{ij} + V_{ij} . \quad (36)$$

Najprv vybavíme potenciálnu energiu. Tá sa ráta úplne podobne ako S. Vychádza

$$V_{ij} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\mathcal{N}_{m\alpha}\mathcal{N}_{n\beta}4\pi I_{m+n-1}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta) \quad (37)$$

$$(38)$$

Pozor na konštantu: v programe budeme pracovať v atómových jednotkách a v nich je $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$.

Trochu ťažšie je to s maticou kinetickej energie. Ale ak si spomenieme na vyjadrenie Laplaceovho operátora vo sférických súradniciach [1], ide aj toto pomerne jednoducho. Laplaceov operátor je

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta,\varphi}^2 , \quad (39)$$

kde výlučne uhlovo závislý operátor

$$\nabla_{\vartheta,\varphi}^2 = \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} . \quad (40)$$

Kedže pracujeme len s radiálne závislými funkciami, druhý člen operátora (39) po derivovaní podľa uhlových premenných vyrobí nulu. Ostáva teda len príspevok z prvého člena. Ten vychádza

$$\begin{aligned} T_{ij} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \mathcal{N}_{m\alpha} \mathcal{N}_{n\beta} \int r^{m-1} e^{-\zeta_\alpha r^2} \vec{\nabla}^2 \left(r^{n-1} e^{-\zeta_\beta r^2} \right) d^3r = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \mathcal{N}_{m\alpha} \mathcal{N}_{n\beta} \int r^{m-1} e^{-\zeta_\alpha r^2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{n-1} e^{-\zeta_\beta r^2} \right) \right] d^3r = \end{aligned}$$

(teraz per-partés)

$$= \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathcal{N}_{m\alpha} \mathcal{N}_{n\beta} 4\pi \int_0^\infty dr \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{m-1} e^{-\zeta_\alpha r^2} \right) r^2 \left(r^{n-1} e^{-\zeta_\beta r^2} \right) .$$

Derivácie roznásobíme (trochu prácne ale nie zložité) a dostaneme členy s už známymi integrálmi typu (30). Výsledok bude

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathcal{N}_{m\alpha} \mathcal{N}_{n\beta} 4\pi \mathcal{I} , \quad (41)$$

(42)

kde

$$\begin{aligned} \mathcal{I} = & (m-1)(n-1)I_{m+n-2}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta) - 2(n-1)\zeta_\alpha I_{m+n}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta) + \\ & -2(m-1)\zeta_\beta I_{m+n}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta) + 4\zeta_\alpha\zeta_\beta I_{m+n+2}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta) . \end{aligned} \quad (43)$$

(V programe dáme $\hbar = 1$ a aj $m_e = 1$). Funkcie ako napr. $I_{m+n}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta)$ sú opäť len integrály typu (30). Integrály I_{m+n} a I_{m+n+2} vieme použitím (32) vyjadriť pomocou I_{m+n-2} . Potom dostávame ešte jednoduchšie vyjadrenie

$$\mathcal{I} = \left\{ (m-1)(n-1) - [(n-1)\zeta_\alpha + (m-1)\zeta_\beta] \frac{m+n-1}{\zeta_\alpha + \zeta_\beta} + (m+n+1)(m+n-1) \frac{\zeta_\alpha\zeta_\beta}{(\zeta_\alpha + \zeta_\beta)^2} \right\} I_{m+n-2}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta) . \quad (44)$$

5 Aplikácia na molekulu s jedným elektrónom

Teória z častí 1, 2 a 3 platí pre jednoelektrónový problém všeobecne, teda aj pre (jeden) elektrón v hocijakom vonkajšom poli - napr. aj v elektrostatickom poli viacerých atómových jadier.

Len stručne napíšeme výsledné vzťahy pre maticové elementy z jednoduchých gaussiánov, ktoré sme si odvodili na cvičení. Gaussove funkcie teraz budeme značiť

$$\begin{aligned} g_A(\vec{r}) &= \exp[-\alpha(\vec{r} - \vec{A})^2] \\ g_B(\vec{r}) &= \exp[-\beta(\vec{r} - \vec{B})^2] , \end{aligned} \quad (45)$$

kde $g_A(\vec{r})$ je bázová funkcia lokalizovaná okolo bodu \vec{A} a obdobne $g_B(\vec{r})$ okolo bodu \vec{B} . Platí, že súčin dvoch gaussiánov je opäť gaussián:

$$\begin{aligned} \exp[-\alpha(\vec{r} - \vec{A})^2] \exp[-\beta(\vec{r} - \vec{B})^2] = \\ \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\vec{A} - \vec{B})^2\right] \exp[-(\alpha + \beta)(\vec{r} - \vec{P})^2] \end{aligned} \quad (46)$$

kde \vec{P} je centrum súčinného gaussiánu,

$$\vec{P} = \frac{\alpha\vec{A} + \beta\vec{B}}{\alpha + \beta}. \quad (47)$$

Prekryvová matica:

$$S_{AB} = \left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\vec{A} - \vec{B})^2\right]. \quad (48)$$

Matica kinetickej energie:

$$T_{AB} = \frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} \left[3 - \frac{2\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\vec{A} - \vec{B})^2\right] S_{AB} \quad (49)$$

Matica Coulombovej interakcie pre jadro v bode \vec{C} obsahujúce Z_C protónov:

$$V_{AB}^C = -Z_C \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha+\beta} |\vec{P}-\vec{C}|)}{|\vec{P}-\vec{C}|} S_{AB}, \quad (50)$$

Poznámka: Pre aplikáciu na H_2^+ vystačíme s gaussiánmi centrovanými na jadrách. Dve jadrá znamenajú dve centrá Coulombovej interakcie, čiže budú dva rôzne vektory \vec{C} značiace súradnice jadier. Centrá \vec{A}, \vec{B} gaussiánov ztotožníme s centrami \vec{C} Coulombovej interakcie. Ale je možné uvažovať aj o báзовých funkciách s centrom mimo jadier, napr. Gaussovú väzbovú funkciu, čo je jednoduchý gaussián typu s centrovaný v mieste povedzme uprostred chemickej väzby; v prípade H_2^+ presne v polovici medzi jadrami. ³

6 Praktické poznámky k bázam (spracované podľa [3] a [4])

6.1 Základné pojmy

- **minimálna báza:** jedna báзовá funkcia pre každý obsadený atómový orbitál; napr. pre atóm kyslíka je minimálna báza tvorená báзовými funkciami $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$ a $2p_z$.

³Používajú sa aj tzv. plávajúce gaussiány [3], ale to je niečo trochu iné; pri tom sa optimalizuje poloha centra gaussiánu a aj šírka.

- **double zeta báza:** dve bazové funkcie pre každý (zvyčajne obsadený) atómový orbitál.
- **rozšírená báza:** viac ako dve bazové funkcie pre každý atómový orbitál; zvyčajne obsahuje aj bazové funkcie pre neobsadené orbitály (tzv. **polarizačné funkcie**); označenie napr. DZ+P. Často sa však používajú aj pojmy **triple zeta**, **quadruple zeta** a **quintuple zeta**.
Príklad: DZ+P pre atóm vodíka je $(2s1p)$, čo znamená dve funkcie typu s , jednu funkciu typu p_x , jednu typu p_y a jednu typu p_z .
Príklad: DZ+P pre atóm kyslíka (ktorý má konfiguráciu $1s^2, 2s^2, 2p^6$, čiže obsadené hladiny zahŕňajú dva rôzne orbitály typu s a po jednom zo série (p_x, p_y, p_z) je $(4s2p1d)$, čo znamená štyri bazové funkcie typu s , po dve bazové funkcie typu p_x, p_y a p_z a jednu sadu bazových funkcií $d(xy, xz, yz, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$.
Príklad: DZ+P pre molekulu vody je $(4s2p1d/2s1p)$, kde pred lomítkom je báza pre kyslík a za lomítkom pre vodík.

6.2 Kontrahované gaussovské bázy

Príklad: Molekula NH_3 . Konfigurácia dusíka je $1s^2, 2s^2, 2p^5$. Vhodnou bázou je $(7s3p/3s)$. Obsahuje 7 rôznych s funkcií na atóme N, po 3 rôzne funkcie typov p_x, p_y, p_z tiež na N a 3 rôzne s funkcie na každom atóme H. Teda celkovo 16 primitívnych gausiánov len na dusíku a 3 na každom vodíku. Superpozíciu 7 gausiánov na N (bázu $7s$) nahradíme len dvomi zloženými bazovými funkciami. Zaznačíme to $(7s) \rightarrow (12345)(67)$ alebo stručnejšie

$$(7s) \rightarrow [2s] .$$

Podobne kontrahujeme aj každú trojicu rôznych p_x na dusíku na jednu kontrahovanú funkciu typu p_x , čo zaznačíme $(3p) \rightarrow [1p]$. No a obdobne na každom vodíku: $(3s) \rightarrow [1s]$. Výsledná kontrakcia pôvodnej bázy pre NH_3 sa zapíše

$$(7s3p/3s) \rightarrow [2s1p/1s] .$$

Občas sa používa aj iné značenie, vzťahujúce bázy k jednotlivým atómom. Napr. pre dusík $\text{N}(7s3p/2s1p)$ a pre vodík $\text{H}(3s/1s)$, kde pred lomítkom je nekontrahovaná báza a za lomítkom kontrahovaná. Ešte iné značenie je $\text{N}(7s3p)/[2s1p]$ a $\text{H}(3s)/[1s]$.

6.3 Aproximácia Slaterových orbitálov lineárnou kombináciou gaussovských funkcií

Nech sa pre každú funkciu STO použije rovnaký počet (N) gaussiánov a orbitály ns a np nech majú pre svoje gaussiány rovnaké rovnaké hodnoty exponentov $\gamma_{n,k}$ v nasledovnom zmysle:

$$\begin{aligned}\Phi'_{1s}(1, r) &= \sum_k^N d_{1s,k} g_{1s}(\gamma_{1s,k}, r) \\ \Phi'_{2s}(1, r) &= \sum_k^N d_{2s,k} g_{1s}(\gamma_{2s,k}, r) \\ \Phi'_{2p}(1, r) &= \sum_k^N d_{2p,k} g_{2p}(\gamma_{2s,k}, r)\end{aligned}$$

Takáto kontrahovaná báza sa značí ako

STO-NG .

Je to pomerne jednoducho zkonštruovaná báza (minimálna STO báza) a dáva dosť zlé výsledky. Na zlepšenie je potrebné zväčšiť flexibilitu bázy, teda spraviť dekontrakciu valenčnej šupky. Napr. pre bázu STO-4G pre atómy Li až F zmiernime kontrakciu z $(8s4p)/[2s/1p]$ na $(8s4p)/[3s2p]$.

Zo skupiny podobne rozštiepených báz sa používa napr. báza

4-31G .

Význam jednotlivých znakov:

4 že každý orbitál vnútornej šupky je reprezentovaný jedinou kontrahovanou funkciou o 4 primitívnych gaussiánoch (tak isto ako u STO-4G).

- oddeľuje vnútorné a valenčné šupky.

31 že orbitály ns a np valenčnej šupky sú nahradené (dekontrahované) funkciami ns' a np' o troch primitívnych gaussiánoch a funkciami ns'' a np'' (čo sú primitívne gaussiány).

Takáto kontrakcia sa značí aj (4, 3, 1; 3, 1).

Bázy ako 4-31G, teda s rozštiepenou valenčnou šupkou, však už majú málo spoločné so Slaterovou bázou.

Keď chceme vyššiu presnosť ako 4-31G, môžeme použiť napr. 6-31G. (Vnútoraná šupka je reprezentovaná jednou kontrahovanou funkciou o 6 primitívnych gaussiánoch). Táto báza má však flexibilitu valenčnej šupky takú istú ako 4-31G, takže často neprináša žiadne významné zlepšenie.

6.4 Polarizačné funkcie

(Vid' aj odsek 6.1). Napr. báza

$$6-31G^* ,$$

kde hviezdička znamená, že ku báze 6-31G bol pridaný jeden súbor jednoduchých gaussiánov typu d (teda jedna kompletná šupka d) na atómy Li až F. Ak je aj druhá hviezdička, ako napr. v báze

$$6-31G^{**} ,$$

tak bola pridaná polarizačná funkcia p na atómy vodíka. Namiesto dvojhviezdičkového značenia, ktoré môže byť mätúce, sa niekedy používa aj explicitnejšie: 6-31G(d,p).

6.5 Príklad bázy

Je to 6-31G* báza pre Cl a H [4]. SP znamená, že koeficienty boli hľadané tak, že sa fitovali (metódou najmenších štvorcov) nie separátne na s a p , ale spolu. Prvý stĺpec sú exponenty, druhý rozvojové koeficienty. Báza bola optimalizovaná pre teóriu hustotového funkcionálu, konkrétne BLYP funkcionál.

```
c1 0
S   6 1.00
    0.2518010000D+05  0.1832959848D-02
    0.3780350000D+04  0.1403419883D-01
    0.8604740000D+03  0.6909739426D-01
    0.2421450000D+03  0.2374519803D+00
    0.7733490000D+02  0.4830339599D+00
    0.2624700000D+02  0.3398559718D+00
SP  6 1.00
    0.4917650000D+03 -0.2297391417D-02
    0.1169840000D+03 -0.3071371894D-01
    0.3741530000D+02 -0.1125280694D+00
    0.1378340000D+02  0.4501632776D-01
    0.5452150000D+01  0.5893533634D+00
    0.2225880000D+01  0.4652062868D+00
SP  3 1.00
    0.3186490000D+01 -0.2518280280D+00
    0.1144270000D+01  0.6158925141D-01
    0.4203770000D+00  0.1060184328D+01
SP  1 1.00
    0.1426570000D+00  0.1000000000D+01
```

```
D 1 1.00
    0.7500000000D+00 0.1000000000D+01
****
h 0
S 3 1.00
    0.1873113696D+02 0.3349460434D-01
    0.2825394365D+01 0.2347269535D+00
    0.6401216923D+00 0.8137573261D+00
S 1 1.00
    0.1612777588D+00 0.1000000000D+01
```

Literatúra

- [1] J. Pišút, L. Gomolčák, V. Černý: *Úvod do kvantovej mechaniky* (Alfa, 2. vydanie, Bratislava 1983).
- [2] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery: *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press 1997). Dostupné cez <http://www.nr.com>.
- [3] P. Čársky, M. Urban: *Ab initio výpočty v chemii* (SNTL Nakladatelství technické literatury, Praha 1985).
- [4] http://www.gaussian.com/g_ur/k_gen.htm