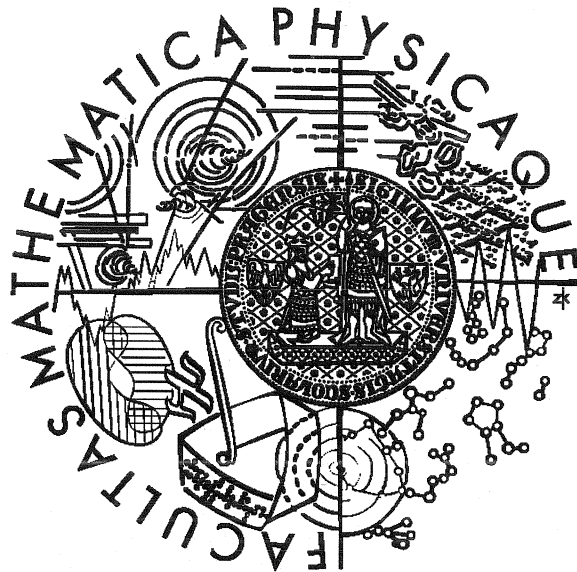


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jakub Višňák

**Integrální chyba řešení Schrödingerovy rovnice pro vybrané
systémy**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: Prof. RNDr. Lubomír Skála, DrSc.

Studijní program: *Obecná Fyzika*

2007

Poděkování

Na tomto místě by sem chtěl poděkovat Prof. RNDr. J. Čížkovi, DrSc., konzultantovi této práce, který mi doporučil velmi kvalitní literaturu, zabývající se dolními odhady energie, Prof. RNDr. Lubomírovi Skálovi, DrSc. za doporučení ohledně korektur a rozsahu práce a Mgr. Jaroslavovi Zamastilovi, Ph.D. za výklad náročnější problematiky Inner Projection a mnoho praktických rad ohledně uvedených výpočtů, Doc. RNDr. Milošovi Zahradníkovi, CSc. pak za četné konzultace a rady, sdělené také na teoretickém semináři KCHFO, kde jsem přednesl první výsledky týkající se Tempelovy a Weinsteinovy meze pro anharmonické oscilátory. Rád bych poděkoval také Mgr. Milanovi Šimánkovi za pomoc s výpočetní technikou a poskytnutí několika desítek hodin strojového času na výpočetním clusteru teoretického oddělení KCHFO. Několik desítek hodin CPU času mi bylo také poskytnuto v počítačové laboratoři Karlov, za což děkuji RNDr. Pavlovi Zakouřilovi, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 10.8.2007

Jakub Višňák

Obsah

Kapitola 1	Motivace	8
Kapitola 2	Úvod	9
2.1	Kvantová mechanika a problém vlastních čísel při výpočtu stacionárních stavů..	9
2.1.1	Postulát o vlnové funkci.....	9
2.1.2	Postulát o operátorech a kvantování	10
2.1.3	Postulát o nestacionární Schrödingerově rovnici	11
2.1.4	Postulát o Pauliho principu	11
2.2	Ritzův variační teorém	12
2.3	Motivace, funkcionál střední kvadratické odchylky energie	17
2.3.1	Definice integrální chyby a její základní vlastnosti	19
2.3.2	Lokální chyba a lokální chyba potenciálu vážená hustotou pravděpodobnosti nalezení	20
2.3.3	Nelinearita funkcionálu střední kvadratické odchylky vzhledem k vlnové funkci	21
2.3.4	Nelinearita funkcionálu střední kvadratické odchylky vzhledem k integračnímu oboru, linearita funkcionálu chyby.	21
2.4	Studované fyzikální systémy.....	22
2.4.1	Anharmonické oscilátory	22
2.4.1.1	Lineární harmonický oscilátor (LHO)	22
2.4.1.1.1	Algebraická technika hledání stacionárních stavů	23
2.4.1.1.2	Diferenciální technika hledání stacionárních stavů [2]	25
2.4.1.1.3	Řešení a jejich vztah k Hermitovým polynomům	27
2.4.1.1.4	Oscilační věta a věta o uzlech orthogonálních polynomů	30
2.4.1.1.5	Orthogonální polynomy a jejich aplikace v kvantové mechanice, parita řešení	31
2.4.1.2	Anharmonický oscilátor	33
2.4.1.2.1	Fyzikální aplikace anharmonických oscilátorů	34
2.4.1.2.2	Použité báze a jejich vzájemné výhody a nevýhody. 34	
2.4.1.2.2.1	Báze vlastních stavů LHO.....	35
2.4.1.2.2.2	Asymptotika přesných řešení anharmonického oscilátoru v nekonečnu a okolo počátku.....	37
2.4.1.2.2.3	Báze typu „ $x^n \exp(-\xi x ^k)$ “	38
2.4.1.2.2.4	Orthogonální polynomy s vahou $\exp(-\xi x ^k)$	42
Kapitola 3	Rešerše	46
3.1	Používané horní a dolní meze a odhady energií.....	46
3.1.1	Weinsteinova dolní mez.....	46
3.1.2	Templova dolní mez.....	47
3.1.3	Stevensonova dolní mez.....	48
3.1.4	Vztah Weinsteinovy meze k Stevensonově mezi a k Tempelově mezi	48
3.1.5	Vztah Stevensonovy a Templovy meze	49
3.1.6	INNER Projection	50

3.1.6.1	Motivace.....	50
3.2	V literatuře uvedené výsledky pro anharmonické oscilátory a jejich srovnání s hodnotami, které jsem vypočetl.....	54
3.2.1	Horní a dolní meze pro hodnoty energie základního stavu kvartického oscilátoru pro konečné hodnoty β	55
3.2.2	Horní a dolní meze ke koeficientu hlavního členu asymptotického rozvoje energie základního stavu vzhledem k $\beta \rightarrow \infty$	64
Kapitola 4 Integrální chyba a Tempelova metoda dolní vazby pro energii pro anharmonické oscilátory		66
4.1	Zaokrouhlovací chyba a její minimalizace (pro bázi vlastních stavů LHO).....	66
4.2	Numericky stabilní algoritmus vyčíslování maticových elementů a jeho implementace do programu Mathematica.....	81
4.3	Numerické výsledky a jejich hodnocení	84
Kapitola 5 Elektronový obal atomu helia a další elektronové systémy.....		116
5.1	Technika výpočtu integrální chyby pro obecný n-elektronový atom za použití STO i GTO báze atomových orbitalů.	116
5.1.1	Tvar a reprezentace hamiltoniánu, Rydbergovy atomové jednotky.....	116
5.1.2	Tvar operátoru H^2 pro víceelektronový atom.....	118
5.1.3	Tvar a reprezentace vlnové funkce, Slaterovy determinanty.....	119
5.1.4	Zobecněná Slater-Condonova pravidla.....	121
5.1.5	Multipólový rozvoj $1/r_{12}$ a jeho aplikace pro výpočet atomových integrálů	123
Kapitola 6 Shrnutí a plány do budoucna.....		123
6.1	Shrnutí.....	123
6.2	Historie práce a její smysl.....	124
6.3	Co bych rád ještě spočetl.....	126
Kapitola 7 Dodatek A – Důkaz správnosti vzorce (2.16).....		126

Název práce: *Integrální chyba řešení Schrödingerovy rovnice pro vybrané systémy*
Autor: *Jakub Višňák*
Katedra (ústav): *Katedra chemické fyziky a optiky*
Vedoucí diplomové práce: *Prof. RNDr. Lubomír Skála, DrSc.*
e-mail vedoucího: *skala@karlov.mff.cuni.cz*

Abstrakt: *Integrální chybu řešení (stacionární) Schrödingerovy rovnice definuji jako kvadrát vzdálenosti levé strany této rovnice od pravé (pro normalizovanou přibližnou vlnovou funkci). Tato veličina charakterizuje kvalitu přibližné vlnové funkce objektivněji, než běžně používané kritérium „Energie s rostoucí bází již příliš neklesá“ a navíc figuruje ve vzorcích pro výpočet všech tří obvyklých dolních mezí pro hodnotu vlastních energií (Weinsteinova mez, Templova mez, Stevensonova mez). Obě výše uvedené vlastnosti ukazují na perspektivnost používání integrální chyby v kvantové chemii. Výpočet výše uvedených tří mezí má poměrně malou algoritmickou složitost za předpokladu, že jsou použity analytické výrazy pro elementy operátoru \hat{H}^2 , které jsou zde odvozeny pro anharmonické oscilátory, částečně odvozeny pro víceelektronové atomy (v Slaterově i Gaussově bází). Velmi efektivní dolní i horní meze poskytuje metoda inner projection a její optimalizovaná iterativní verze, tato metoda nevyžaduje předběžnou znalost přibližné vlnové funkce (na rozdíl od mezí Weinsteinova, Tempela a Stevensona), avšak její konvergenci je možné podstatně urychlit vhodnou „startovací“ horní mezí pro energii (používá zde variační hodnotu energie.) V této práci jsou provedeny výpočty výše zmíněných veličin pro několik nejnižších stavů kvartického anharmonického oscilátoru (zde je mimo jiné podrobně diskutován vliv zaokrouhlovací chyby na výpočet a odvozeny vztahy pro rychlost poklesu energie s bází, je diskutována asymptotika zvolených bází) a částečně odvozeny analytické vzorce pro výpočet maticových elementů operátoru \hat{H}^2 pro dvou a víceelektronové atomy.*

Klíčová slova: *Weinsteinova mez, Templova mez, Stevensonova mez, Löwdin Inner Projection*

Title: *Integral error of the solution of the Schroedinger equation for selected systems*

Author: *Jakub Višňák*

Department: *Department of Chemical Physics and Optics*

Supervisor: *Prof. RNDr. Lubomír Skála, DrSc.*

Supervisor's e-mail address: *skala@karlov.mff.cuni.cz*

Abstract: *I define the integral error of the solution of the (stationary) Schroedinger equation as a square of the distance of the left hand side and the right hand side of this equation (for the normalized trial wave function). This quantity characterises quality of the trial wave function in a more objective way than commonly used criterion „Energy doesn't decrease too much with the increasing size of the manifold“. This quantity also figures in the formulae for the evaluation of all three common lower bound for the exact eigenenergy. (Weinstein lowerbound, Tempel lowerbound, Stevenson lowerbound). Calculation of these three bounds requires relatively low CPU time if analytical and numerical stable formulae for the matrix elements of the \hat{H}^2 operator are used. This formulae were derivated here for the anharmonic oscillators and some many-electron atoms (both for the Slater Type Orbitals and the Gauss Type Orbitals bases). Very tight lower and upper bound gives the Inner Projection and specially its optimized iterative version. Inner projection doesn't assume preliminary knowledge of the trial function (in contrast to the Weinstein, Tempel and Stevenson bounds), although its convergency could be rapidly accelerated by a good choice of the „starting“ input upper bound for the energy (I use mostly the variational energy for this purpose). In this thesis there are done calculations of the below listed bounds for a few lowest states of the quartic anharmonic oscillator (discussion of the rounding errors and the rate of the energy convergency is included) and derived analytic formulae useful for calculations on the many-electron atoms.*

Keywords: *Weinstein bound, Tempel bound, Stevenson bound, Löwdin Inner Projection*

Kapitola 1 Motivace

Stacionární Schrödingerova rovnice

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (1)$$

je základní rovnicí pro studium stacionárních stavů mikrosystémů. Její řešení, tedy vlnové funkce Ψ_n , splňující podmínku kvadratické integrability

$$\Psi_n \in L^2(\mathbb{R}^{3N}) \quad (2)$$

(N je počet částic studovaného mikrosystému) a energetické hladiny E_n , poskytují o daném mikrosystému (kterému je přiřazen hamiltonián \hat{H} v příslušné aproximaci, ve které má význam problém řešit a ve které je problém (vlastních stavů), alespoň přibližně, řešitelný) zásadní informaci. Schrödingerova rovnice však, s výjimkou několika velmi jednoduchých systémů, (jako je harmonický oscilátor, nebo atom vodíku v nerelativistické aproximaci a některé další) není přesně řešitelná.

Přibližné metody řešení Schrödingerovy rovnice (např. Ritzova variační metoda, nebo poruchové metody), které jsou základem metod řešení Schrödingerovy rovnice pro mnohačásticové elektrostaticky interagující systémy bodových částic (molekuly) používaných v kvantové chemii (Hartree-Fockova metoda, post Hartree-Fock metody (konfigurační interakce, MPn, MC SCF, Coupled Clusters, MBPT)) poskytují pouze odhad energie, který konverguje k přesné hodnotě (ne nutně, poruchové rozvoje mohou být i divergentní, přesto se používají) s rostoucí velikostí použité báze.

Energie vypočtená pomocí variačních metod představuje dle Ritzova variačního teorému (viz podkapitola kapitoly Úvod - „Ritzův variační teorém“) horní mez k přesné hodnotě energie. Ze zmenšujícího se rozdílu mezi hodnotami horních odhadů energie (variačních energií) však není možné usuzovat na přesnou hodnotu energie. Přesná energie (pro daný hamiltonián) je v takovém případě spekulativní hodnotou.¹

Tato práce se zabývá studiem dolních i horních mezí pro hodnotu přesné energie a technikou charakterizace kvality přibližných vlnových funkcí (tj. přibližných řešení (1)) na základě hodnoty funkcionálu $ch^2[\Psi]$ („integrální chyby řešení“) definovaného vztahem

$$ch^2[\Psi] = \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\hat{H}\Psi - E\Psi|^2 d^3N\vec{r} \quad (3)$$

kde E je střední hodnota energie definovaná vztahem

$$E \equiv \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi^* \hat{H} \Psi d^3N\vec{r} \quad (4)$$

Současná znalost dolních i horních mezí pro energie opravňuje exaktnější úvahy o možné hodnotě přesné energie. Cílem mezí pro energie je, aby byly snadno spočítatelné (např. rychleji, nebo srovnatelně rychle, než variační výpočet energie) a poměrně přesné (tj. aby rozdíl mezi horní mezí a dolní mezí konvergoval s rostoucí bází velmi rychle k nule (např. rychleji, nebo srovnatelně rychle, s konvergencí variační energie ke své limitní

¹ V této souvislosti je vhodné připomenout případ divergence harmonické řady. Řada $\sum_{k=1}^{\infty} 1/k$ diverguje do $+\infty$, ačkoliv rozdíly mezi částečnými součty této řady (tj. $s_k - s_{k-1} = 1/k$) jsou stále menší a menší. Klesají však příliš pomalu (divergenci snadno nahlédneme např. použitím integrálního kritéria).

hodnotě). Výše uvedené dva požadavky není reálně splnit zároveň. Proto studuji jak meze, které poskytují rychlý, hrubý výpočet (např. Templova mez), tak meze, jejichž výpočet vyžaduje (často opakovaně) provádět maticové operace náročné na čas (inverze matice o rozměru kardinality báze v každé iteraci metody OIP (Optimized Inner Projection), ale jsou velmi přesné (metody RIP (Renormalized Inner Projection) a OIP)).

Chybový funkcionál (3) je součástí tří „klasických“ dolních mezí pro energie (Weinsteinovy, Templovy, Stevensonovy) a umožňuje klasifikovat „míru chyby“ řešení. Mohl by tedy sloužit k posouzení např. v jaké obalsti hyperploch potenciální energie (PES) je přibližná elektronová vlnová funkce horší aproximací skutečné elektronové části vlnové funkce a zaměřit se tak lépe na tuto „podezřelou“ oblast, nebo obecně k verifikaci jakéhokoliv přibližného řešení.

Kapitola 2 Úvod

2.1 Kvantová mechanika a problém vlastních čísel při výpočtu stacionárních stavů

Uvádím zkrácenou, pro případ účelu práce však postačující, formulaci axiomů nerelativistické kvantové mechaniky. V dalším textu bude projekční operátor na charakteristický podprostor operátoru \hat{A} příslušný vlastnímu číslu a označován jako \hat{I}_a .

2.1.1 Postulát o vlnové funkci

Každý, statisticky čistý stav², je-li vázaným stavem fyzikálního systému N částic³ pohybujících se v Eukleidovském prostoru, je reprezentován pomocí nenulového prvku $|\Psi\rangle$ ze (separabilního komplexního) Hilbertova prostoru $L^2(\mathbb{R}^{3N})_\sigma$, tedy direktního součinu vektorového prostoru všech kvadraticky integrovaných komplexních funkcí $3N$ reálných proměnných ($L^2(\mathbb{R}^{3N})$) s prostorem spinových stavů L_σ . Skalární součin lze v takovém prostoru definovat vztahem

$$\langle \varphi | \Psi \rangle = \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{3N}} \bar{\varphi}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d^3N \vec{x}}_{\text{Skalární součin prostorových částí stavových vektorů}} \cdot \underbrace{\{ \sigma_{i,j} \}_\varphi | \{ \sigma_{i,j} \}_\Psi \}}_{\text{sk.s. spinových částí}} \quad (5)$$

Skalární součin prostorových částí stavových vektorů sk.s. spinových částí

² Statisticky „smíšené“ stavy jsou popsateľné pomocí množiny stavových vektorů pro čisté stavy a množiny odpovídajících čísel μ_i z intervalu $\langle 0; 1 \rangle$ pro které platí $\sum_i \mu_i = 1$ (pak $\text{Tr } \hat{W} = 1$) a vyjadřují pravděpodobnost s jakou se systém nachází v čistém stavu $|\Psi_i\rangle$. Místo těchto dvou množin je vhodné použít formalismus matice hustoty a smíšený stav popsat operátorem $\hat{W} = \sum_i \mu_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|$. Indexy i mohou náležet do spočetné (v případě vázaných stavů) i do nespočetné indexové množiny, pak je třeba uvedené výrazy zobecnit. Možné výsledky měření veličiny A jsou pro stavy popsané operátorem \hat{W} nadále dány vlastními čísly operátoru \hat{A} , ale vzorec pro pravděpodobnosti naměření konkrétní hodnoty a je pozměněn na

$$p(A = a) = \frac{\text{Tr } \hat{W} \hat{I}_a}{\text{Tr } \hat{W}} \quad (7)$$

³ Pro popis jiných než vázaných stavů je třeba prostor distribučně rozšířit o všechny temperované distribuce nad prostorem komplexních funkcí \mathbb{R}^{3N} proměnných „normalizovatelné k delta distribuci“. V uvedené práci nejsou tyto stavy sledovány, ani používány.

\mathbb{L}_σ je v nerelativistické kvantové mechanice direktním součinem⁴ $(2\sigma_i + 1)$ -dimenzionálních lineárních prostorů nad tělesem komplexních čísel (6) se standardně definovaným skalárním součinem, σ_i značí celkový spin i -té částice v atomových jednotkách ($\hbar = 1$)

$$\mathbb{L}_\sigma = \bigotimes_{i \in \{1, 2, \dots, N\}} \mathbb{C}^{(2\sigma_i + 1)} \quad (6)$$

2.1.2 Postulát o operátorech a kvantování

Množina možných výsledků měření libovolné pozorovatelné fyzikální veličiny \hat{A} („Observable“) je identická se spektrem operátoru \hat{A} přiřazenému této veličině, jehož definiční obor je hustý v Hilbertově prostoru stavů zmíněného v 1. axiomu. Operátor \hat{A} musí být hermitovský⁵ a má-li jemu odpovídající fyzikální veličina klasickou analogii, lze jej zkonstruovat nalezením závislosti této veličiny na kanonických polohách x_j a hybnostech p_j , tedy nalezením funkce $A = A(x_j, p_j)$; odpovídající operátor \hat{A} bude stejnou (avšak operátorovou) funkcí operátorů polohy x_j a hybnosti p_j ⁶

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger = \hat{A}(\hat{x}_1, \hat{y}_1, \hat{z}_1, \hat{x}_2, \hat{y}_2, \hat{z}_2, \dots, \hat{x}_N, \hat{p}_{x,1}, \hat{p}_{y,1}, \dots, \hat{p}_{z,N}) \quad (8)$$

Možné výsledky měření A jsou tedy všechna řešení a rovnice pro vlastní čísla

$$\hat{A}|A = a\rangle = a|A = a\rangle \quad (9)$$

Pravděpodobnost změření dané hodnoty a ze spektra operátoru \hat{A} je dána kvadrátem normy stavového vektoru ortogonálně zprojektovaného na charakteristický podprostor operátoru \hat{A} odpovídající vlastnímu číslu a , děleno kvadrátem normy původního stavového vektoru⁷

$$p(A = a) = \frac{\langle \Psi | \hat{I}_a | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (10)$$

System se po naměření hodnoty a (veličiny A) nachází ve stavu popsáném vektorem $|\Psi\rangle$, zprojektovaným na charakteristický podprostor odpovídající vlastnímu číslu a operátoru \hat{A}

⁴ V případě nerelativistické kvantové mechaniky elektronů je $\sigma_i = 1/2$ pro všechny elektrony

⁵ Jeho spektrum pak obsahuje pouze množinu vlastních čísel, ty jsou všechna reálná. Z vlastních vektorů je možné vytvořit ortonormální bázi stavového prostoru.

⁶ Tento postup není možné použít k zjištění tvaru operátorů polohy \hat{x}_j a hybnosti \hat{p}_j a operátorů, které nemají klasickou analogii (spinové operátory). Zpravidla se v takovém případě postupuje tak, že se operátory definují pomocí vhodné komutační relace (tím jsou dány až na unitární transformaci) a dodefinují se zvolením reprezentace (např. v x -reprezentaci je operátor x -ové souřadnice identický s operátorem násobení nezávislou proměnnou x a (v důsledku požadavku platnosti komutační relace $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$) je operátor hybnosti \hat{p}_x až na unitární transformaci dán diferenciálním výrazem $\hat{p}_x = -i\hbar d/dx$.

⁷ Operátor \hat{I}_a je projekční operátor, nepřesně, charakterizovaný ve vztahu (13). Přesnější definice by u vektorů uváděla jako indexovou proměnnou další veličiny, které společně s veličinou A tvoří ÚMP (Úplnou množinu pozorovatelných)[1], tj. která umožňuje rozlišit vektory příslušející stejnému vlastnímu číslu. \hat{I}_a by pak byl sumací projektorů na jednotlivé vlastní vektory odpovídající vlastnímu číslu a operátoru \hat{A} , ale rozlišené indexem, který je charakterizuje jako vlastní vektory příslušející různým vlastním hodnotám a_i posloupnosti operátorů \hat{A}_i , které tvoří ÚMKO (úplnou množinu komutujících operátorů) [1]

$$|\Psi_{A=a}\rangle = \hat{I}_a |\Psi\rangle \quad (11).$$

2.1.3 Postulát o nestacionární Schrödingerově rovnici

Časový vývoj systému v čistém stavu je plně popsán (nestacionární) Schrödingerovou rovnicí⁸ (12) (pozn.: pro smíšené stavy lze odvodit ze Schrödingerovy rovnice tzv. Liouvillovu rovnici (13))

$$\hat{H} |\Psi\rangle = i \hbar \frac{d |\Psi\rangle}{d t} \quad (12)$$

$$\frac{d \hat{W}}{d t} = \frac{1}{i \hbar} [\hat{H}, \hat{W}] \quad (13)$$

2.1.4 Postulát o Pauliho principu

Vlnová funkce (prvek Hilbertova prostoru stavů, zmiňovaný v postulátu o vlnové funkci) musí být antisymetrická vzhledem k vzájemné výměně prostorových i spinových proměnných libovolných dvou částic stejného druhu s poločíselnými spiny (tj. vzájemné výměně dvou fermionů)

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) |\sigma_{z1}, \sigma_{z2}\rangle = - \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) |\sigma_{z2}, \sigma_{z1}\rangle \quad (14)$$

a symetrická vzhledem k vzájemné výměně prostorových i spinových proměnných dvou částic stejného druhu s celočíselnými spiny (tj. vzájemné výměně dvou bosonů).⁹

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) |\sigma_{z1}, \sigma_{z2}\rangle = \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) |\sigma_{z2}, \sigma_{z1}\rangle \quad (15)$$

Poznámka: „axiom“ běžně uváděný jako „4.postulát“ či „4.axiom“ říká, že střední hodnota pozorovatelné A je dána hodnotou funkcionálu $A[\Psi]$, který přiřazuje každému stavovému vektoru $|\Psi\rangle$ hodnotu (16). Tento „postulát“ však triviálně plyne z 2.axiomu (stačí rozepsat hermitovský operátor \hat{A} jako součet projektorů na charakteristické podprostory násobených příslušnými vlastními čísly(17)) a není tedy postulátem, ale větou.

$$\bar{A} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (16)$$

$$\hat{A} = \sum_{a \in \sigma} a \hat{I}_a, \quad \hat{I}_a = |A=a\rangle \langle A=a| \quad (17)$$

⁸ Operátor \hat{H} se nazývá Hamiltonův operator a odpovídá klasické hamiltonové funkci, která v klasické mechanice odpovídá zobecněné celkové energii systému, t značí časovou proměnnou. Stationární Schrödingerova rovnice (1) je rovnicí pro vlastní čísla hamiltoniánu \hat{H} . Za fyzikální lze považovat jen ty hamiltonovy operátory, které jsou hermiteovské a jejichž spektrum je zdola omezené.

⁹ Tj. skutečné fyzikální vázané, čisté stavy, náleží do prostoru stavových funkcí z $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})_\sigma$, které jsou náležitě (anti)symetrizovány.

2.2 Ritzův variační teorém

Věta 1 (Ritz)[1]

Nechť je \hat{H} fyzikálně přípustný hamiltonův operátor (je hermitovský a má zdola omezené spektrum), $|\Psi\rangle$ nechť je libovolný stavový vektor odpovídající stavu fyzikálního systému popsaného hamiltonovým operátorem \hat{H} . Pak platí nerovnost

$$\forall |\Psi\rangle \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3N}) : E_0 \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (18).$$

Tato nerovnost přechází v rovnost tehdy a právě tehdy, když je $|\Psi\rangle$ vlastním stavem hamiltoniánu \hat{H} příslušejícímu nejnižšímu vlastnímu číslu E_0 (vlastní čísla hamiltoniánu \hat{H} označuji E_j).

Důkaz¹⁰: Budeme předpokládat (bez újmy na obecnosti), že $|\Psi\rangle$ má jednotkovou normu. To lze, neboť \hat{H} je lineární operátor a výraz na pravé straně (15) tak očividně na normě vektoru $|\Psi\rangle$ nezávisí. Hamiltonián \hat{H} je hermitovský s definičním oborem hustým ve stavovém prostoru, proto lze z jeho vlastních vektorů vytvořit orthonormální bázi $\{|\Psi_i\rangle\}_{i \in I}$ a libovolný stav $|\Psi\rangle$ do ní rozvinout.

$$|\Psi\rangle = \sum_{i \in \{j: E_j \in \sigma(\hat{H})\}} \langle \Psi_i | \Psi \rangle |\Psi_i\rangle \quad (19).$$

Po dosazení do (18) obdržíme

$$\sum_{i \in \{j: E_j \in \sigma(\hat{H})\}} E_i |\langle \Psi_i | \Psi \rangle|^2 \geq E_0 \quad (20).$$

Výraz na levé straně (20) je tedy nekonečnou konvexní lineární kombinací (spočetně či nespočetně mnoha) hodnot E_j , kde $E_0 \leq E_j$ pro všechna j . Tím je dokázána nerovnost (18). Nerovnost (18) přechází v rovnost, právě když jsou koeficienty $\langle \Psi_i | \Psi \rangle$, stojící u hodnot E_i , pro které platí $E_0 < E_i$ všechny nulové, což nastává právě když platí rovnice uvedená zcela vlevo v (21).

$$E_0 = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \iff (\langle \Psi_i | \Psi \rangle = 0 \ \forall i: E_i > E_0) \iff \hat{H} |\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle \quad (21)$$

Věta 2 (Ritz) [1]

Bud' \mathcal{H}_N konečně rozměrný podprostor Hilbertova prostoru stavů $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3M})_\sigma$, \hat{P}_N bud' projekční operátor na něj. Restrikce fyzikálního hamiltoniánu \hat{H} na podprostor \mathcal{H}_N má pak tvar

$$\hat{H}_N = \hat{P}_N \hat{H} \hat{P}_N \quad (22),$$

bud' te ϵ_j ($j \in \{0, 1, 2, \dots, N-1\}$) vlastní čísla této restrikce, seřazená dle velikosti.

$$\epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \dots \leq \epsilon_{N-1} \quad (23)$$

¹⁰ Uvádím nepatrně odlišný důkaz než je v [1].

Je-li E_0, E_1, \dots, E_{N-1} prvních N vlastních čísel (každé započtené tolikrát, kolik je jeho degenerace) seřazených dle velikosti pak platí (25).

$$E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{N-1}, \quad (24)$$

Pak platí

$$E_j \leq \varepsilon_j \quad \forall j \in \{0, 1, \dots, N-1\}. \quad (25)$$

Důkaz [1]: Vzhledem k linearitě použitých operátoru, bude $|\varphi\rangle$ vždy označovat jednotkový vektor. Označme \mathcal{H}_N třídu všech N -rozměrných podprostorů $\mathcal{H}_N \subset \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3M})_\sigma$, označme speciálně $\mathcal{H}_N^{(0)} = \{|\Psi\rangle: \exists \{\mu_i\}_{i=0}^{N-1} \in \mathbb{C}^N: |\Psi\rangle = \sum_i \mu_i |\Psi_i\rangle, \hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle\} \in \mathcal{H}_N$. Jistě platí

$$\sup_{\substack{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_N^{(0)} \\ \langle \varphi | \varphi \rangle = 1}} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E_{N-1} \quad (26)$$

Pro libovolný prostor $\mathcal{H}_N \in \mathcal{H} \setminus \{\mathcal{H}_N^{(0)}\}$ pak platí

$$\sup_{\substack{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_N \\ \langle \varphi | \varphi \rangle = 1}} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq E_{N-1}, \quad (27),$$

neboť již nutně musí mít nenulový průnik s podprostorem obsahujícím vlastní vektor hamiltoniánu \hat{H} odpovídající vlastnímu číslu $E_N \geq E_{N-1}$. Tedy i pro libovolný prostor $\mathcal{H}_N \in \mathcal{H}_N$ platí (27).

Bázi vektorového prostoru $\mathcal{H}_N \in \mathcal{H}_N$ lze zvolit z vlastních vektorů restrikce hamiltoniánu \hat{H} , tedy \hat{H}_N . Postupem analogickým z důkazu předchozí věty ověříme, že platí

$$\sup_{\substack{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_N \\ \langle \varphi | \varphi \rangle = 1}} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \leq \varepsilon_{N-1}, \quad (28)$$

což po složení s (27) dokazuje tvrzení věty (22) pro $j = N-1$.

Pokud z \mathcal{H}_N odebereme vektor $|\varphi_{N-1}\rangle$ budou tvrzení (27) i (28) platit po záměně $N \rightarrow N-1$, což dokazuje tvrzení věty (22) pro $j = N-2$, tento postup lze opakovat, dokud jsou k dispozici vektory, které lze odebrat, tedy až do situace $N-1=1$, což znamená $j = 0$. QED

Lemma 3 („Minimalizace funkcionálu energie a vlastní čísla restrikce hamiltoniánu“):

Hledání lokálního extrému funkcionálu $E[|\Psi\rangle] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ s vedlejší podmínkou $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ na konečněrozměrném podprostoru \mathcal{H}_N Hilbertova prostoru $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3M})_\sigma$ je ekvivalentní problému hledání vlastních čísel restrikce hamiltoniánu \hat{H}_N na podprostor \mathcal{H}_N (což je ekvivalentní hledání vlastních čísel maticové reprezentace této restrikce \hat{H}_N).

Důkaz: $|\Psi\rangle$ lze rozvinout do nějaké (ne nutně ortonormální) báze $\{|\varphi_j\rangle\}_{j=0}^{N-1}$ podprostoru \mathcal{H}_N (rozvojové koeficienty značím c_j) a minimalizovat pak hodnotu $L[|\Psi\rangle] = E[|\Psi\rangle] - \lambda \langle \Psi | \Psi \rangle$, kde λ je Lagrangeův multiplikátor. Zavedme značení

$$\begin{aligned}
H_{ij} &= \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle = \int_{\mathbb{R}^{3N}} \bar{\Psi}_i(\vec{x}) \hat{H} \Psi_j(\vec{x}) d^{3N} \vec{x} \\
S_{ij} &= \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int_{\mathbb{R}^{3N}} \bar{\Psi}_i(\vec{x}) \Psi_j(\vec{x}) d^{3N} \vec{x}
\end{aligned} \tag{29}$$

Vznikne soustava rovnic¹¹

$$\frac{\partial}{\partial c_m^*} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* H_{ij} c_j - \lambda c_i^* S_{ij} c_j \right) = 0 \quad \forall m \in \{1, 2, \dots, N\} \tag{30}$$

respektive

$$\sum_{i=1}^N H_{mi} c_i = \lambda \sum_{i=1}^N S_{mi} c_i \quad \forall m \in \{1, 2, \dots, N\} \tag{31}$$

Tuto soustavu (31) lze zapsat v maticovém tvaru

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E} \tag{32}$$

kde \mathbf{H} je hamiltonova matice, \mathbf{S} překryvová matice, \mathbf{C} matice zobecněných vlastních (sloupcových) vektorů matice \mathbf{H} a \mathbf{E} je diagonální matice zobecněných vlastních čísel matice \mathbf{H} . Rovnice (32) se nazývá zobecněným problémem vlastních čísel.

Je-li použita báze \mathcal{H}_N , tedy množina $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^N$ ortonormální, pak je matice \mathbf{S} jednotková a zobecněný maticový vlastní problém (32) přechází ve standardní vlastní problém

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E} \tag{33}$$

vlastní vektory matice \mathbf{H} lze pak volit¹² jako ortonormální.

Transformaci (32) na problém typu (30) je možné provést například takto¹³: \mathbf{S} je pozitivně definitní (Neboť je maticovou reprezentací skalárního součinu, báze vektory uvažujeme nezávislé),

pak existují matice $\mathbf{S}^{-1/2}$ a $\mathbf{S}^{1/2}$ takové, že $\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} = \mathbf{S}^{1/2}$ a $\mathbf{S} = \mathbf{S}^{1/2} \cdot \mathbf{S}^{1/2}$. Vynásobením (32) zleva $\mathbf{S}^{-1/2}$ a substitucí $\mathbf{D} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C}$ obdržíme rovnici

$$(\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2}) \mathbf{D} = \mathbf{D} \mathbf{E} \tag{34}$$

kteřá odpovídá rovnici (33), matice, kterou je třeba zdiagonalizovat se označuje jako \mathbf{L} , $\mathbf{L} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2}$ je hermitovská.

Věta 4 („Hyperviriálový teorém“) [2]:

$\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) \exp(-i \omega t)$, kde $\omega = 2 \pi (E/h)$ buď vlnovou funkcí stacionárního stavu systému popsaného fyzikálním hamiltoniánem \hat{H} explicitně nezávislým na čase

¹¹ Hovořím o extremalizaci, prokazatelně minimální hodnoty je dosaženo jen pro nejnižší vlastní číslo, vlastní vektory (resp. zobecněné vlastní vektory) odpovídající vyšším vlastním číslům již mohou odpovídat jinému stacionárnímu bodu (např. uvažujeme-li dvouhladinový systém, pak nižší hladina odpovídá minimu a vyšší maximu)

¹² Vlastní vektory příslušné stejnému vlastnímu číslu vytvářejí vektorový prostor určité dimenze. Volbou myslím výběr vhodných reprezentantů takového prostoru.

¹³ Pochopitelně, lze postupovat přímočařeji a vynásobit rovnici (32) zleva \mathbf{S}^{-1} , tím vznikne rovnice tvaru (33), ale s obecně nehermitovskou maticí \mathbf{H} .

(tj. platí $\hat{H} \varphi = E \varphi$). Necht' $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$. Bud' \hat{A} časově explicitně nezávislý operátor na $L^2(\mathbb{R}^{3N})$. \mathbf{r} zastupuje všechny vnitřní souřadnice systému. Pak platí

$$\langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle = 0 \quad (35).$$

Poznámka: $\langle \hat{A} \rangle$ značí střední hodnotu operátoru \hat{A} ve stavu popsaném vlnovou funkcí Ψ (viz (37) a (16))

Důkaz:

$\Psi(\mathbf{r}, t)$ splňuje stacionární i nestacionární (36) Schrödingerovu rovnici

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}\Psi \quad (36).$$

Je-li \hat{A} explicitně časově nezávislý, platí pro jeho střední hodnotu $\langle \hat{A} \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{A}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) d^{3N}\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^{3N}} \varphi^*(\vec{r}) e^{i\omega t} \hat{A}(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) e^{-i\omega t} d^{3N}\vec{r} \\ \langle \hat{A} \rangle &= \int_{\mathbb{R}^{3N}} \varphi^* \hat{A} \varphi d^{3N}\vec{r} = \langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle \end{aligned} \quad (37),$$

Střední hodnota $\langle \hat{A} \rangle$ je tedy časově nezávislá a lze psát

$$0 = \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{A} \Psi d^{3N}\vec{r} + \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi^* \hat{A} \frac{\partial \Psi}{\partial t} d^{3N}\vec{r} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \quad (38).$$

Po dosazení z nestacionární Schrödingerovy rovnice (36) a z komplexně sdružené rovnice k této rovnici do vztahu (38) obdržíme tvrzení Hyperviriálového teorému (35).

QED

Důsledek 4.1 („Viriálový teorém“):

Za podmínek Věty 4 a při tvaru hamiltoniánu \hat{H}

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{q}}_i, \hat{\mathbf{p}}_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\hat{\mathbf{q}}_i) \quad (39),$$

kde první člen v (39) označíme jako

$$\hat{T} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} \quad (40),$$

platí

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} \mathbf{q}_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle = 2 \langle \hat{T} \rangle \quad (41).$$

Poznámka: q_i, p_i jsou kanonické souřadnice a impulzy.

Důkaz: přímý výpočet komutátoru $[\hat{H}, \hat{A}]$ za využití komutačních relací $[\hat{q}_i, \hat{p}_i] = i\hbar$.

Důsledek 4.2 („Viriálový teorém pro V jako homogenní“)

Je-li \hat{V} operátorem násobení funkcí V , která je homogenní stupně n ve všech svých proměnných q_i , pak za podmínek věty 4 platí

$$n \langle \hat{V} \rangle - 2 \langle \hat{T} \rangle = 0 \quad (42).$$

Důkaz: Použití Eulerova teorému pro funkci V

$$\sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = nV \quad (43)$$

a dosazení do (41).

Důsledek 4.3 („Vztahy mezi $\langle \hat{V} \rangle, \langle \hat{T} \rangle$ a E “)

Uvažujme předpoklady věty 4. Jelikož je φ vlastní funkcí \hat{H} odpovídající vlastnímu číslu E pak platí soustava rovnic

$$\begin{aligned} n \langle \hat{V} \rangle - 2 \langle \hat{T} \rangle &= 0 \\ \langle \hat{V} \rangle + \langle \hat{T} \rangle &= E \end{aligned} \quad (44).$$

Tyto rovnice lze vnímat jako obyčejné algebraické lineární rovnice pro $\langle \hat{T} \rangle$ a $\langle \hat{V} \rangle$. Je-li $n \neq -2$, pak má soustava rovnic pro každé reálné E právě jedno řešení

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{2E}{n+2} \quad \langle \hat{T} \rangle = \frac{nE}{n+2} \quad (45).$$

Za E lze tedy dosadit libovolné vlastní číslo z diskrétní části spektra \hat{H} (je třeba si uvědomit, že věta 4 a její důsledky platí pouze pro $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$, pro $\varphi \in L^{2*}(\mathbb{R}^{3N})$ obecně věta 4 neplatí).

Je-li $n = -2$, mohou existovat řešení pouze pro $E = 0$ a tvoří množinu $\{(\langle \hat{V} \rangle, \langle \hat{T} \rangle) \mid \langle \hat{V} \rangle = -\langle \hat{T} \rangle \leq 0\}$ (\hat{T} je pozitivně semidefinitní). Těmto řešením však neodpovídá žádné kvadraticky integrovatelné řešení. (V jedné dimenzi vede rovnice $(\hat{T} + a/x^2)\varphi(x) = 0$ na řešení ve tvaru mocninných funkcí, tedy nutně nikoliv z $L^2(\mathbb{R}^{3N})$).

Pro $n < -2$ má soustava (44) sice jednoznačné řešení pro každé reálné E , ale tvar potenciálu v takovém případě dovoluje pouze $E \leq 0$, což pro $n < -2$ znamená $\langle \hat{T} \rangle \leq 0$ a takové řešení je nutně nefyzikální a neodpovídá mu také žádné $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$.

Takto lze ukázat neexistenci vázaných stavů pro systémy s tvarem potenciální energie $V \sim r^{-s}$, kde $s \geq 2$.

Definice („Viriálový koeficient v “)

Viriálový koeficient v charakterizuje přibližné řešení $\varphi = \varphi(\mathbf{r}) \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$ problému $\hat{H}\varphi = E\varphi$, pro hermitovský, fyzikální hamiltonián \hat{H} je definován vztahem

$$\nu = \frac{\langle \hat{T} \rangle}{\langle \hat{V} \rangle} \quad (46),$$

kde středování probíhá ve stavu $|\varphi\rangle$.

Poznámka: Z viriálového teorému plyne pro systémy s potenciálem V ve tvaru homogenní funkce všech zobecněných souřadnic q_i řádu n , že je-li $\varphi(\mathbf{r})$ přesné řešení $\hat{H}\varphi = E\varphi$ pak platí pro viriálový koeficient definovaný vztahem (46) vztah

$$\nu = \frac{n}{2}. \quad (47)$$

Ačkoliv tvrzení uvedené v poznámce patrně není možné obrátit, běžně se používá odchylka hodnoty viriálového koeficientu $\nu[\varphi]$ pro přibližnou vlnovou funkci od hodnoty dané vztahem (47) jako „míra nesprávnosti řešení“, slouží však spíše k falzifikaci evidentně chybných řešení (ty mohou vzniknout např. v proceduře SCF dokongvergováním k jiné než požadované konfiguraci, špatnou podmíněností překryvové matice při řešení zobecněného vlastního problému, volbou velmi nevhodné báze, nebo výskytem fatálních zaokrouhlovacích chyb (je-li výpočet numericky nestabilní mohou i relativně malé zaokrouhlovací chyby v dílčích výpočtech vést k dalekosáhlým důsledkům pro počítanou veličinu (nejčastěji energii)), atd.). I poměrně „dobré“ hodnoty viriálového koeficientu při výpočtech elektronové struktury biatomických molekul (např. relativní odchylka od $-1/2$ řádu 10^{-4}) lze získat z Hartree-Fockových rovnic (jedná se tedy o řešení zcela zanedbávající dynamickou korelační energii !) při použití dvojnásobné báze (tedy poměrně malé báze) [3]

2.3 Motivace, funkcionál střední kvadratické odchylky energie

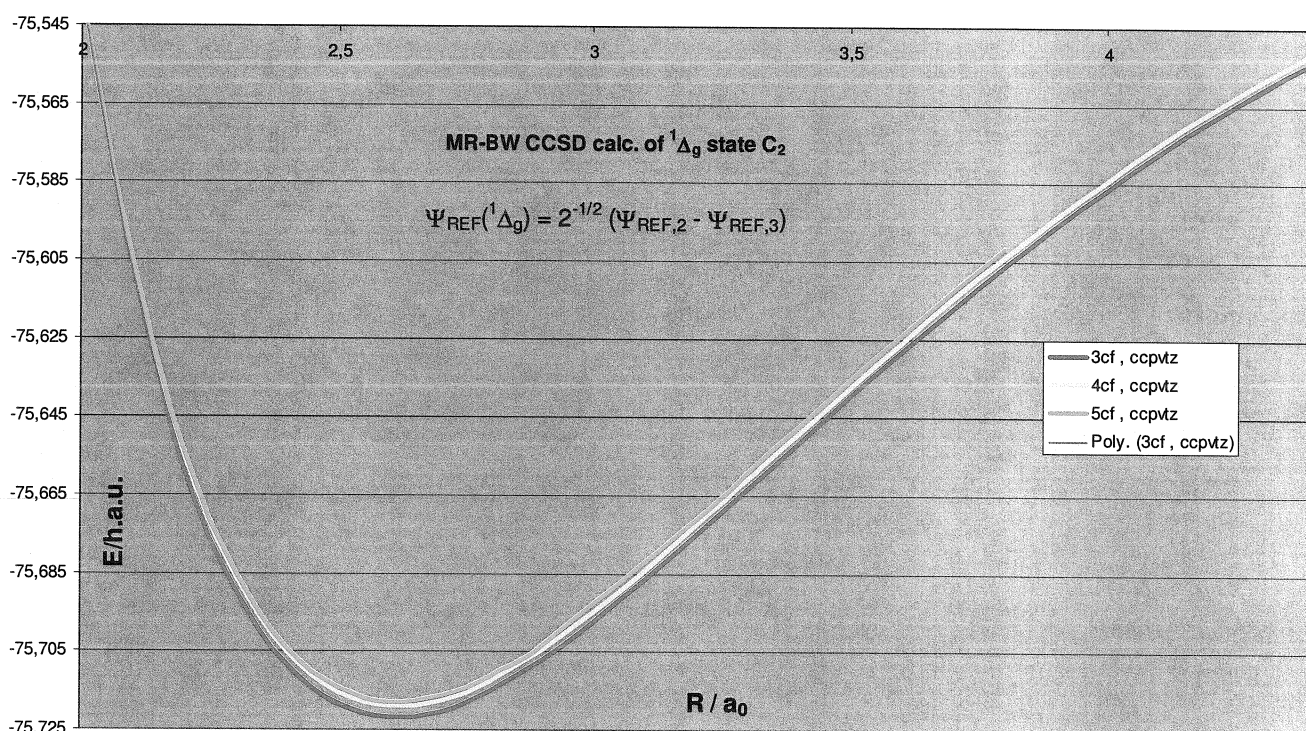
Při studiu kvantově-mechanických stacionárních stavů různých systémů (molekuly, atomová jádra, vázané stavy různých elementárních částic¹⁴) je třeba použít vhodné přibližné metody (pro začátek např. Hartree-Fockovy metody (HF), která se většinou používá převážně pro nalezení vhodné jednočásticové báze pro další post-HF výpočet. V případě atomů a molekul např. metodou konfigurační interakce (CI), nebo vázané klastry (Coupled Clusters (CC)). Tím získáme variační hodnotu přibližné energie $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ (pro normalizovanou vlnovou funkci). Je možné sledovat (často velmi pomalou) konvergenci této hodnoty vzhledem k rostoucí bázi k blíže neurčené limitní hodnotě přesné (v rámci daného fyzikálního modelu, tedy vzhledem k danému tvaru hamiltoniánu \hat{H}) energie. Z numericky zjištěných hodnot energie pro různé velikosti báze však není možné matematicky korektně určit limitu pro nekonečnou bázi. Také neznáme, jak moc se přibližným výpočtem zjištěná vlnová funkce odlišuje od přesné vlnové funkce.

Výpočet variační energie zahrnuje proces diagonalizace N -rozměrné matice (kde N je velikost báze), která má časovou náročnost $O(N^3)$, v horším případě (na výpočet maticových elementů pro vysoká N je často třeba stále více CPU-času) i $O(N^{3+e})$. Naopak

¹⁴ V posledních dvou případech může sloužit kvantová mechanika jen ke kvantitativnímu a přibližnému popisu, pro fyzikálně více oprávněný postup třeba použít kvantové teorie pole (QFT), v případě atomových jader tedy kvantové chromodynamiky (QCD).

výpočet integrální chyby (který umožňuje také výpočet Tempelovy, nebo Stevensonovy dolní meze) má časovou náročnost $O(N^2)$, respektive $O(N^{2+\delta})$. Velikost integrální chyby také může testovat kvalitu vlnové funkce i pro nevariační metody (např. MR-BW CCSD), kdy zjištěné přibližné hodnoty energie nemusejí být horní vazbou skutečných hodnot energie (viz Obr.1)

Obr.1: Disociační křivky molekuly C_2 vypočtené metodou MR-BW CCSD pro stav ${}^1\Delta_g$, s rostoucí velikostí báze vypočtená elektronová energie systému roste (MR-BW CCSD není variační metoda)



Poznámka k Obr.1: S rostoucí velikostí modelového prostoru energie ${}^1\Delta_g$ elektronického stavu molekuly C_2 roste, nikoliv klesá a to pro všechny mezijaderné vzdálenosti R . V základním stavu ${}^1\Sigma_g^+$ tato situace nastává pro větší hodnoty R , pro menší R je tomu naopak. K výpočtu byla použita metoda MR-BW CCSD [4], a_0 značí Bohrovův poloměr. Na svislé ose je vynesena celková elektronová energie molekuly C_2 . Červená křivka značená tučně (výpočet pro 3 konfigurace modelového prostoru v bázi atomových orbitalů pro atom uhlíku „ccptz“, respektive proložení vypočtených energií pro $R \geq 2,2 a_0$ s krokem $0,1a_0$ kubickým splinem) a tenká červená křivka (aproximace této závislosti polynomem šestého stupně vypočtené programem MS Excel) splývají pro všechny vzdálenosti $R \geq 2,2 a_0$. Pro menší vzdálenosti R , než je zmiňovaná hodnota $R^{15} = 2,2a_0$ je v grafu uvedena již jen tenká červená křivka.

¹⁵ Sledovaný „avoided crossing“ nastává až daleko za touto vzdáleností a navíc pro ${}^1\Sigma_g^+$ stavy, oblast křivky pro $R < 2,2a_0$ a pro stav ${}^1\Delta_g$ tak byla pro účel práce o avoided crossingu zcela irelevantní a nebyla počítána. Hodnota $R = 2,2a_0$ byla zvolena z toho důvodu, že při této hodnotě dochází k prohození energetických hladin

V legendě grafu uvedeného jako Obr.1 jsou uvedeny křivky „ncf, ccpvtz“ a „Poly.(3cf, ccpvtz)“, kde n značí počet funkcí modelového prostoru (tj. zohledňuje „velikost báze“), „Poly.“ Znamená polynomiální proložení (polynom šestého stupně).

2.3.1 Definice integrální chyby a její základní vlastnosti

Stacionární Schrödingerova rovnice má tvar

$$\hat{H} \Psi_u = E_u \Psi_u \quad (48),$$

kde Ψ_u je přesná vlnová funkce, E_u je přesná hodnota energie, u je soubor kvantových čísel a \hat{H} je použitý, bezspinový, fyzikální hamiltonián. **Vlnové funkce předpokládáme normalizované.**

Zkusme do této rovnice „dosadit“ přibližné řešení

$$\delta(\vec{r}_j) = \hat{H} \tilde{\Psi}_u - \tilde{E}_u \tilde{\Psi}_u \quad (49),$$

$\tilde{\Psi}_u$ je přibližná vlnová funkce, \tilde{E}_u je přibližná hodnota energie (vypočtená dle vztahu (50)), \hat{H} hamiltonián stejného tvaru jaký figuruje ve vztahu (48).

$$\tilde{E}_u = \langle \tilde{\Psi}_u | \hat{H} | \tilde{\Psi}_u \rangle \quad (50)$$

Rozdíl levé a pravé strany $\delta(\mathbf{r})$ závisí obecně na všech prostorových proměnných obsažených v hamiltoniánu \hat{H} (a tedy i v přibližné vlnové funkci $\tilde{\Psi}_u$) a má tedy charakter komplexní funkce $3n$ reálných proměnných¹⁶. Míru této chyby budu tedy charakterizovat normou této funkce v prostoru $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3n})$

$$ch^2 \equiv \int_{\mathbb{R}^{3n}} |\delta(\vec{r}_j)|^2 d^3n \vec{r} = \int_{\mathbb{R}^{3n}} |\hat{H} \tilde{\Psi}_u - \tilde{E}_u \tilde{\Psi}_u|^2 d^3n \vec{r} \quad (51)$$

Níže uvedenými úpravami (52,53) vztahu (51) obdržíme vzorec pro střední kvadratickou odchylku energie $(\Delta E)^2$.

$$\begin{aligned} ch^2 &= \int_{\mathbb{R}^{3n}} (\hat{H} \tilde{\Psi}_u - \tilde{E}_u \tilde{\Psi}_u) (\hat{H} \tilde{\Psi}_u - \tilde{E}_u \tilde{\Psi}_u) d^3n \vec{r} = \\ &= \int_{\mathbb{R}^{3n}} (\hat{H} \tilde{\Psi}_u)^* (\hat{H} \tilde{\Psi}_u) d^3n \vec{r} - 2 \tilde{E}_u \int_{\mathbb{R}^{3n}} \tilde{\Psi}_u^* (\hat{H} \tilde{\Psi}_u) d^3n \vec{r} + (\tilde{E}_u)^2 \end{aligned} \quad (52)$$

$$ch^2 = \langle \tilde{\Psi}_u | \hat{H}^2 | \tilde{\Psi}_u \rangle - \langle \tilde{\Psi}_u | \hat{H} | \tilde{\Psi}_u \rangle^2 = (\Delta E)^2 \quad (53)$$

V druhé rovnosti se využívá normalizovanosti přibližné vlnové funkce, hermicity hamiltoniánu a vztahu (50).

Lemma 5: $\Delta E[\Psi] \geq 0 \quad \forall |\Psi\rangle \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3n})$ a navíc: $\Delta E[\Psi] = 0 \Leftrightarrow \hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$,

Tedy „střední kvadratická odchylka energie ve stavu $|\Psi\rangle$ je nulová právě když je tento stav vlastním stavem energie“.

molekulových orbitalů (MO) $2\sigma^*$ a 2π , (pro $R < 2,2a_0$ je energeticky nižší 2π než $2\sigma^*$) což vede k nutnosti přepsat některé vstupní soubory používané k výpočtům.

¹⁶ $3n$ je počet vnitřních stupňů volnosti.

Důkaz: Z definice (51) vyplývá (vlnové funkce jsou vždy spojité, pro spojitý potenciál jsou dokonce dvakrát spojitě diferencovatelné, bázi pro výpočet přibližné vlnové funkce volíme vždy z třídy „dosatetěčněkrát“ spojitě diferencovatelných funkcí) nezápornost $\Delta E[\Psi] = (\text{ch}^2)^{1/2}$.

Platí-li $\hat{H}_u |\Psi_u\rangle = E_u |\Psi_u\rangle$, pak je nulový integrand v (51) a tedy $\Delta E[\Psi] = 0$. Je-li naopak nulový celý integrál v (51), vzhledem ke spojitosti a nezápornosti integrandu je nulový i samotný integrand a tedy $\hat{H}_u |\tilde{\Psi}_u\rangle = \tilde{E}_u |\tilde{\Psi}_u\rangle \Rightarrow |\tilde{\Psi}_u\rangle = |\Psi_u\rangle$ a $\tilde{E}_u = E_u$.

2.3.2 Lokální chyba a lokální chyba potenciálu vážená hustotou pravděpodobnosti nalezení

Dalším zajímavým kritériem správnosti přibližného řešení Schrödingerovy rovnice je odchylka potenciálu, který by na částici působil, pokud by vypočtená vlnová funkce byla přesnou vlnovou funkcí od skutečné hodnoty potenciálu.

Potenciál, který by na částici (resp. částice, pak je nutno za operátor kinetické energie dosadit součet operátorů kinetických energií jednotlivých částic) působil budu dále označovat \tilde{V} . Je dán vztahem,

$$\hat{T} \tilde{\Psi}_u(\vec{r}) + \tilde{V}(\vec{r}) \tilde{\Psi}_u(\vec{r}) = \tilde{E}_u \tilde{\Psi}_u(\vec{r}), \quad (52)$$

respektive

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \frac{\tilde{E}_u \tilde{\Psi}_u(\vec{r}) - \hat{T} \tilde{\Psi}_u(\vec{r})}{\tilde{\Psi}_u(\vec{r})} \quad (53)^{17}$$

Aby nebyly preferovány body ve který je odchylka potenciálů velká, ale pravděpodobnost nalezení částice v těchto bodech je malá, vynásobím tuto odchylku (resp. kvadrát její absolutní hodnoty) hustotou pravděpodobnosti nalezení $|\tilde{\Psi}_u|^2$ a tuto veličinu nazvu $\chi^2(\mathbf{r})$

$$\chi^2(\vec{r}) = |\tilde{V}(\vec{r}) - V(\vec{r})|^2 |\tilde{\Psi}_u(\vec{r})|^2 = |H \tilde{\Psi}_u(\vec{r}) - \tilde{E}_u \tilde{\Psi}_u(\vec{r})|^2 = |\delta(\vec{r})|^2 \quad (54).$$

Snadnou úpravou lze ukázat, že tato veličina je rovna integrandu v definici chyby ch (51), tedy platí druhá rovnost v (54) a také vztah

$$\text{ch}^2 = \int_{\mathbb{R}^{3n}} \chi^2(\vec{r}) d^{3n} \vec{r} \quad (55).$$

Veličina $\chi^2(\mathbf{r})$, respektive $\delta(\mathbf{r})$ umožňuje studovat lokální chybu řešení Schrödingerovy rovnice (např. v oblasti reakčních center, okolo atomových jader, v nekonečnu) a tedy pomoci při volbě vhodné báze pro daný systém.

Veličina ch^2 , respektive $\text{ch} \equiv (\text{ch}^2)^{1/2}$ figuruje ve 3 ze 4 významných dolních vazbách pro hodnotu energie, podrobněji viz Kapitola 3.

¹⁷ Uvedený přibližný potenciál není definován v bodech nespojitosti první derivace vlnové funkce, pokud tyto existují (kvůli výrazu $\hat{T} \tilde{\Psi}_u$) a v nulových bodech vlnové funkce $\tilde{\Psi}_u$. Tyto situace ovšem nastávají obvykle na množině nulové míry a pro další účely jsou tedy irelevantní.

2.3.3 Nelinearita funkcionálu střední kvadratické odchylky vzhledem k vlnové funkci

Funkcionál střední kvadratické odchylky energie má pro nenormalizovanou vlnovou funkci, respective stavový vektor $|\Psi\rangle$, tvar

$$ch^2[\Psi] = \Delta E^2[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}^2 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} - \left(\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right)^2 \quad (56)$$

Dosadíme-li za $|\Psi\rangle$ lineární kombinaci vlnových funkcí: $|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$, obdržíme vztah

$$ch^2[c_1, c_2, \dots] = \frac{\sum_i \sum_j (H^2)_{ij} c_i^* c_j}{\sum_i \sum_j S_{ij} c_i^* c_j} - \frac{\sum_i \sum_j H_{ij} H_{km} c_i^* c_k^* c_j c_m}{\sum_i \sum_j S_{ij} S_{km} c_i^* c_k^* c_j c_m} \quad (57)$$

Pro normalizované stavové vektory je funkcionál chyby ch rozdílem seskvilineární pozitivně definitní formy a bilineárně-biantilineární pozitivně semidefinitní formy v koeficientech c_i

$$ch^2[c_1, c_2, \dots] = \sum_i \sum_j (H^2)_{ij} c_i^* c_j - \sum_i \sum_j H_{ij} H_{km} c_i^* c_k^* c_j c_m \quad (58)$$

2.3.4 Nelinearita funkcionálu střední kvadratické odchylky vzhledem k integračnímu oboru, linearita funkcionálu chyby.

Jak již bylo řečeno v 1.3.2, někdy může být zajímavé sledovat chování chyby jen v určité oblasti, pak se mění integrační obor z celého R^{3n} pouze na určitou oblast Ω . V takovém případě je vhodné integrovat spíše výraz (54) (což vede na vztah (59)), než-li změnit integrační obor ve výrazu pro $(\Delta E)^2$ (52)) (což vede na vztah (60)).

$$ch^2[\Psi; \Omega] \equiv \int_{\Omega} |\hat{H}\Psi - \tilde{E}\Psi|^2 d^{3n}\vec{r} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} ch^2[\Psi; \Omega_1 \cup \Omega_2] &= \int_{\Omega_1 \cup \Omega_2} |\hat{H}\Psi - \tilde{E}\Psi|^2 d^{3n}\vec{r} \\ &= \int_{\Omega_1} |\hat{H}\Psi - \tilde{E}\Psi|^2 d^{3n}\vec{r} + \int_{\Omega_2} |\hat{H}\Psi - \tilde{E}\Psi|^2 d^{3n}\vec{r} \end{aligned} \quad (60)$$

Výraz (59) je "aditivní" vzhledem k integračnímu oboru (60), výraz

$$\Delta E^2[\Psi; \Omega] \equiv \int_{\Omega} \Psi^* \hat{H}^2 \Psi d\vec{r} - \left(\int_{\Omega} \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} \right)^2 \quad (61)$$

není aditivní vzhledem k integračnímu oboru (62). Toto zřejmé pozorování je velmi důležité při sledování, jaká procentuální část chyby sídlí v té které oblasti při použití daného hamiltoniánu a dané báze, jak bude později ukázáno u anharmonických oscilátorů.

$$\begin{aligned} \Delta E^2[\Psi; \Omega_1 \cup \Omega_2] &= \int_{\Omega_1 \cup \Omega_2} \Psi^* \hat{H}^2 \Psi d\vec{r} - \left(\int_{\Omega_1 \cup \Omega_2} \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} \right)^2 = \\ &= \Delta E^2[\Psi; \Omega_1] + \Delta E^2[\Psi; \Omega_2] - 2 \left(\int_{\Omega_1} \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} \right) \left(\int_{\Omega_2} \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} \right) \end{aligned} \quad (62)$$

Odtud je také vidět, že výrazy $\Delta E^2[\Psi; \Omega]$ a $\text{ch}^2[\Psi; \Omega]$ se identicky rovnají jen pokud je Ω sjednocením nosičů všech vlnových funkcí z daného prostoru stavů.

2.4 Studované fyzikální systémy

2.4.1 Anharmonické osilátory

Anharmonický lineární oscilátor je jedočasticový fyzikální systém, který je popsán bezspinovým hamiltonovým operátorem definovaným na ${}^{18}\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ tvaru

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 + \beta \hat{x}^{2p} \\ \hat{H}^{(x)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \beta x^{2p} \end{aligned} \quad (63)$$

m je hmota částice, \hbar je redukovaná Planckova konstanta ($\hbar = h/2\pi$), ω je vibrační frekvence, β je reálný kladný parametr a přirozené číslo $p > 1$ rozlišuje typ anharmonicky.

Anaharmonický oscilátor se označuje jako kvartický, respektive sextický, oktický nebo dekadický, pokud $p = 2$, respektive 3, 4 nebo 5.

Anharmonický lineární oscilátor je zobecněním lineárního harmonického oscilátoru ($\beta = 0$). Horní index „(x)“ značí, že je operátor uveden v x -reprezentaci [1], dále již označení reprezentace vynechávám a pracuji v x -reprezentaci.

2.4.1.1 Lineární harmonický oscilátor (LHO)

Hamiltonián v x -reprezentaci má tvar

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (64)$$

Je vhodné pracovat v bezrozměrných jednotkách

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad (65)$$

což převádí hamiltonián na tvar

$$\hat{H} = \hbar \omega \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2 \right), \quad (66)$$

odkud vidíme, že energetická jednotka je $\hbar\omega$, dále pokládám $\hbar\omega = 1$ a.u.

¹⁸ Respektive na husté podmnožině tohoto prostoru ($C^2(\mathbb{R}) \cap \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$), tento rozdíl bude v textu dále zamlčován.

2.4.1.1.1 Algebraická technika hledání stacionárních stavů

Vydeme ze vztahu (66) a všimneme si, že hamiltonián je dán součtem čtverců operátorů $\hat{p}_\xi = -i d/d\xi$ a ξ . To umožňuje provést jednu z níže uvedených faktorizací hamiltoniánu

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \left(\frac{1}{2} \hat{p}_\xi^2 + \frac{1}{2} \xi^2 \right) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{p}_\xi + i\xi) \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{p}_\xi - i\xi) \right) + \frac{i}{2} [\hat{p}_\xi, \xi] = \hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \\ \hat{H} &= \left(\frac{1}{2} \hat{p}_\xi^2 + \frac{1}{2} \xi^2 \right) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (-i\hat{p}_\xi + \xi) \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (i\hat{p}_\xi + \xi) \right) + \frac{i}{2} [\hat{p}_\xi, \xi] = \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2}\end{aligned}\quad (67)$$

Tím byl zavedeno označení (68). Značení je korektní, neboť uvedené operátory jsou na průniku svých definičních oborů ($\mathbb{L}^{2*}(\mathbb{R})$) skutečně jsou navzájem hermitovsKY sružené, jejich komutátor je 1 (69) a tedy jsou splněny předpoklady Lemmatu 6, uvedeného níže.

$$\begin{aligned}\hat{b}^\dagger &= i\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{p}_\xi + i\xi) = i \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) = i \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad \{\text{kreační}\} \\ \hat{b} &= -i\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{p}_\xi - i\xi) = -i \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) = -i \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad \{\text{anihilační}\}\end{aligned}\quad (68)$$

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = i[\hat{p}_\xi, \xi] = 1 \quad (69)^{19}$$

Faktorizace hamiltoniánu není jednoznačná a tedy ani volba tvaru kreačních a anihilačních operátorů není jednoznačná. V praxi se používají dvě sady těchto operátorů a to $\{\hat{a}, \hat{a}^\dagger\}$ [1] a $\{\hat{b}, \hat{b}^\dagger\}$ [2].

Spektrum hamiltoniánu pro LHO je množina

$$\left\{ n + \frac{1}{2}; n \in \mathbb{N}_0 \right\} \quad (70)$$

Dle tvrzení lemmatu 6 nalezneme vlastní ket vektory hamiltoniánu (66) dle vztahu

$$|k\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^k}{\sqrt{k!}} |0\rangle \quad [1], \quad (74)$$

¹⁹ Důkaz:

$$[\hat{p}_\xi, \xi] = -i \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] = -i \quad (71)$$

$$\left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] (\Psi(\xi)) = \frac{d(\xi \Psi(\xi))}{d\xi} - \xi \Psi(\xi) = 1 * \Psi(\xi) \quad \forall \Psi \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}) \cap C^1(\mathbb{R}) \quad (72),$$

$C^1(\mathbb{R})$ je hustá v $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$, tedy platí

$$\left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] = 1 \quad (73)$$

ket $|0\rangle$ nalezneme jako normalizované řešení obyčejné lineární diferenciální rovnice 1.řádu, která je navíc separabilní, čehož využijeme

$$\langle x | \hat{a} | 0 \rangle = 0$$

$$\left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \Psi_0(\xi) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Psi_0(\xi) = N e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (75)$$

Normalizační konstantu volíme bez újmy na obecnosti reálnou kladnou

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_0(x)|^2 dx = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_0(\xi)|^2 d\xi \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = |N|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \Rightarrow N = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \quad (76)$$

Jak je v [1] uvedeno, lze ukázat, že platí

$$\hat{a}^\dagger f(\xi) = -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{\xi^2}{2}} \frac{d}{d\xi} \left(f(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \right) \quad (77)$$

což spojeno s tvrzením z důsledku lemmatu 6 (74), poskytuje vztah

$$\Psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (78)$$

kde $H_n(x)$ jsou Hermitovy polynomy.

Lemma 6 [1, str.56]: „Nechť \hat{A} je operátor²⁰, který s operátorem k němu sdruženým vyhovuje komutační relaci

$$[\hat{A}, \hat{A}^\dagger] = m \quad (79)$$

kde m je zadané přirozené číslo²¹.

Potom vlastní hodnoty samosdruženého operátoru

$$\hat{N} \equiv \hat{A}^\dagger \hat{A} \quad (80)$$

jsou dány vzorcem

$$n_k = k m \quad (81)$$

kde k probíhá všechna celá nezáporná čísla“

Důkaz: viz [1].

Důsledek Lemmatu 6 a komutačních relací:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -\hat{a} \\ [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \end{aligned} \quad (82)$$

²⁰ na hilbertově prostoru H (na kterém může a nemusí sám tvořit ÚMKO, pokud tvoří, pak jsou všechna vlastní čísla nedegenerovaná, pokud nikoliv jsou všechna stejně degenerovaná)

²¹ V našem případě $m = 1$.

Z komutačních relací lze jejich aplikováním na vlastní vektor $|n\rangle$ operátoru \hat{N} získat vztahy

$$[\hat{N}, \hat{a}]|n\rangle = -\hat{a}|n\rangle = \hat{N}\hat{a}|n\rangle - \hat{a}\hat{N}|n\rangle \implies \hat{N}(\hat{a}|n\rangle) = (n-1)(\hat{a}|n\rangle)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger]|n\rangle = \hat{a}^\dagger|n\rangle = \hat{N}\hat{a}^\dagger|n\rangle - \hat{a}^\dagger\hat{N}|n\rangle \implies \hat{N}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = (n+1)(\hat{a}^\dagger|n\rangle), \quad (83)$$

kteří opravňují používání termínů „kreační“, respektive „anihilační“ operátor. Vyčíslením maticového elementu $\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle$,

$$(\alpha_-(n))^2 = \alpha_-(n)\alpha_+(n-1) = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n \quad (84)$$

třemi různými způsoby

$$\alpha_-(n) = \sqrt{n} \quad (85)^{22}$$

$$\alpha_+(n) = \alpha_-(n+1) = \sqrt{n+1} \quad (86).$$

pak obdržíme vzorec pro komplexní posloupnosti $\alpha_+(n)$ a $\alpha_-(n)$ ve vztazích

$$\hat{a}|n\rangle = \alpha_-(n)|n-1\rangle$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \alpha_+(n)|n+1\rangle \quad (87)$$

2.4.1.1.2 Diferenciální technika hledání stacionárních stavů [2]

Stacionární Schrödingerova rovnice pro LHO má tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (88)$$

tedy po zavedení bezrozměrných proměnných

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad \varepsilon \equiv \frac{E}{\hbar\omega} \quad (89)$$

přejde na tvar

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi(\xi)}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2 \psi(\xi) = \varepsilon \psi(\xi) \quad (90)$$

Hledanou vlnovou funkci navrhne jako součin řešení, které očekáváme v okolí nekonečna, tedy kvadraticky integrabilního „řešení“²³

²² Volba hodnoty a je jednoznačná až na fázi (multiplikační komplexní konstantu o jednotkové absolutní hodnotě).

²³ Není nikterak těžké ověřit, že $\exp(-\xi^2/2)$ rovnici $-\Psi''(\xi) + \xi^2\Psi(\xi) = 0$ neřeší. Nicméně řeší $-\Psi''(\xi) + \xi^2\Psi(\xi) = \Psi(\xi)$, což je v asymptotické oblasti $\xi \rightarrow \infty$ totéž. Matematicky zcela korektní je říci, že „hledáme řešení ve tvaru $\phi(\xi)\exp(-\xi^2/2)$ “.

$$\psi_{v \infty}(\xi) = N e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (91)^{24}$$

asymptotického tvaru Schrödingerovy rovnice

$$-\frac{d^2 \psi_{v \infty}(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2 \psi_{v \infty}(\xi) = 0 \quad (92)$$

a neznámé funkce $\phi(x)$

$$\psi(\xi) = \phi(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (93)$$

Po dosazení (93) do rovnice (90) obdržíme rovnici pro $\phi(x)$

$$\phi''(\xi) - 2\xi\phi'(\xi) + (2s - 1)\phi(\xi) = 0, \quad (94)$$

která je shodná s rovnicí pro Hermitovy polynomy $H_n(x)$

$$H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2n H_n(\xi) = 0, \quad (95)$$

pokud je n (78) přirozené, nebo nula.

$$2s - 1 = 2n \iff s = n + \frac{1}{2} \{n \in \mathbb{N}_0\} \iff n = s - \frac{1}{2} \quad (96)$$

V opačném případě řešení (96) roste do nekonečna dle formule

$$\phi_{n \notin \mathbb{N}_0}(\xi) \sim e^{\xi^2} \quad (97)^{25}$$

a hledaná vlnová funkce by tedy nebyla z $L^2(\mathbb{R})$.

$$\phi(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \in L^2(\mathbb{R}) \implies \exists n \in \mathbb{N}_0 : \phi(\xi) = N_n * H_n(\xi) \quad (98)$$

Normalizační konstantu N_n určíme z identity známé jako relace ortogonalit pro Hermitovy polynomy

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nm} \implies N_n = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \quad (99)^{26}$$

Hledané energie (v jednotkách $\hbar\omega = 1$) jsou dány vztahem (96, prostřední rovnost) a vlnové funkce vztahem (78).

²⁴ N je libovolná komplexní konstanta. „Řešení“ $\exp(+\xi^2/2)$ ignoruji vzhledem k divergenci integrálu z jeho druhé mocniny.

²⁵ Důkaz tvrzení (79) a (80) (které jsou pro kvantování energie naprosto zásadní!) se provede tak, že rovnici (77) řešíme řadou (restrikce množiny řešení na reálně analytické funkce je podložena hustotním argumentem) (obdržíme hypergeometrickou řadu) a odhadujeme podíl sousedních koeficientů této mocninné řady. Ukáže se, že se pro velké hodnoty indexu koeficientů blíží ke stejnému podílu, který má funkce $\exp(\xi^2)$. Je tedy nutné řadu „ořezat“ (tedy nulovat koeficienty s indexem vyšším než určitá hodnota), což lze jedině tehdy, je-li číslo „ n “ celé nezáporné.

²⁶ Podstatná část prvního faktoru v normalizačním koeficientu je důsledek toho, že Ψ normuji vzhledem k x , nikoliv vzhledem k ξ . Vlnová funkce pro 1D problém má rozměr $m^{-1/2}$. Po umocnění jejího modulu na 2 totiž musí mít takový rozměr, aby po integraci podle jednorozměrné Lebesguovy míry poskytla bezrozměrnou pravděpodobnost.

2.4.1.1.3 Řešení a jejich vztah k Hermitovým polynomům

Hermitovy polynomy jsou ortogonální bází $\mathbb{L}^2_\rho(\mathbb{R})$, kde váha ρ je dána vztahem $\omega(\xi) = e^{-\xi^2}$.

$$(100)$$

Lze je získat jako řešení rovnice (95), rekuretních vztahů

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2n H_{n-1}(\xi), \quad (101)$$

nebo

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2n H_{n-1}(\xi), \quad (102)$$

nebo pomocí Rodriguesovy formule [3]

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \left(\frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \right) \quad (103)$$

Vlastní funkce (78) hamiltoniánu pro LHO (64) vzhledem k neomezenosti a hermitičtému tohoto operátoru na $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ tvoří ortogonální bází (ve tvaru (78) dokonce orthonormální) prostoru $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$, což je plně v souladu s tvrzením uvedeným výše.

Pro úplnost je nutné dodat, že stacionární Schrödingerovu rovnici pro LHO

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 \right) |\Psi\rangle = \varepsilon |\Psi\rangle \quad (104)$$

je možné řešit také v p-representaci (viz Tabulka 1)

Tabulka 1: Srovnání tvaru operátorů \hat{x} a \hat{p} v x- a p-representaci

operátor	x-representace	p-representace
\hat{x}	$\hat{x} = x$	$\hat{x} = i\hbar \frac{d}{dp}$
\hat{p}	$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$	$\hat{p} = p$
$[\hat{x}, \hat{p}]$	$i\hbar$	$i\hbar$

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2} m \hbar^2 \omega^2 \frac{d^2}{dp^2} \right) \Psi^{(p)}(p) = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dp^2} + \frac{1}{2} M \Omega^2 p^2 \right) \Psi^{(p)}(p) = \varepsilon \Psi^{(p)}(p) \quad (105)$$

$$\frac{1}{M} \equiv m \omega^2 \quad \Omega \equiv \sqrt{\frac{1}{mM}} = \omega \quad \Rightarrow \quad \xi_p \equiv \sqrt{\frac{M\Omega}{\hbar}} p = \frac{1}{\sqrt{\hbar m \omega}} p \quad (106)$$

Pak mají nalezené vlnové funkce tvar

$$\Psi_n^{(p)}(p) = \frac{1}{\sqrt{\pi \hbar m \omega}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\frac{p}{\sqrt{\hbar m \omega}} \right) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{p}{\sqrt{\hbar m \omega}} \right)^2} \quad (107)$$

Jelikož je přechod mezi vyjádřením vlnové funkce v x-representaci a v p-representaci dán (v $\mathbb{L}^{2*}(\mathbb{R})$ distributivní) fourierovou transformací (důkaz viz²⁷)

$$\Psi^{(p)}(p') = \left(\mathcal{F}^{\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \frac{1}{\hbar} \right]} \Psi^{(x)} \right) (p') \quad (108)$$

platí tedy pro fourierovu transformaci součinu gaussovy exponenciály a hermitova polynomu vztah (110).

$$\frac{1}{\sqrt{m\omega}} H_n \left(\frac{p}{\sqrt{m\omega}} \right) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{p}{\sqrt{m\omega}} \right)^2} = \sqrt{m\omega} \left(\mathcal{F}^{\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, 1 \right]} \left(H_n(\sqrt{m\omega} x) e^{-\frac{1}{2} (\sqrt{m\omega} x)^2} \right) \right) \quad (109)$$

$$\sqrt{m\omega} \equiv \alpha > 0 \implies \mathcal{F}^{\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, 1 \right]} \left(H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2} (\alpha x)^2} \right) = \frac{1}{\alpha} H_n \left(\frac{x}{\alpha} \right) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\alpha} \right)^2} \quad (110)$$

Vzájemné vztahy mezi některými speciálními funkcemi [5,6,7,8,9,10]²⁸

Hermitovy polynomy jsou zvláštním případem tzv. hypergeometrických funkcí, což jsou analytická prodloužení řady

$$F(\alpha, \beta, \gamma; z) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n \quad (114)$$

s poloměrem konvergence rovným 1, kde koeficienty řady c_n jsou dány vztahem

$$c_n = \frac{1}{n!} \frac{(\alpha)_n (\beta)_n}{(\gamma)_n}, \quad (115)$$

kde $(\alpha)_n$ označuje tzv. "raising factorial" [5] komplexního čísla α

$$(\alpha)_n \equiv \alpha (\alpha + 1) (\alpha + 2) \dots (\alpha + n - 1) \quad (116)$$

na celou komplexní rovinu s řezem probíhajícím podél reálné osy od $z = 1$ do nekonečna.[1] Hypergeometrické funkce jsou odvozena pro řešení Gaussovy rovnice

²⁷ Vlnová funkce v p-representaci v bodě \vec{p}' je skalární součin stavového ket vektoru s bra eigenvektorem operátoru impulsu odpovídajícího vlastnímu číslu \vec{p}' . Do tohoto skalárního součinu je možné vložit relaci uzavřenosti (integrál přes projektory do charakteristických podprostorů operátoru polohy v distributivním rozšíření $\mathbb{L}^{2*}(\mathbb{R})$)

$$\Psi^{(p)}(p') = \langle p = p' | \Psi \rangle = \left\langle p = p' \left| \int_{-\infty}^{\infty} |x = x'\rangle \langle x = x'| d^1 \vec{x} \right| \Psi \right\rangle \quad (111)$$

Zřejmě platí

$$\langle p = p' | x = x'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i \frac{p' \cdot x'}{\hbar}} \quad \langle x = x' | \Psi \rangle = \Psi^{(x)}(x') \quad (112)$$

Po dosazení výše tedy:

$$\Psi^{(p)}(p') = \int_{-\infty}^{\infty} \langle p = p' | x = x'\rangle \langle x = x' | \Psi \rangle d^1 x' = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i \frac{p' \cdot x'}{\hbar}} \Psi^{(x)}(x') d^1 x' \quad (113)$$

²⁸ Citace 7-10 jsou původní citace uvedené v [5] a [6].

QED

$$\frac{d^2 w}{dz^2} + \frac{-\gamma + (1 + \alpha + \beta)z}{z(z-1)} \frac{dw}{dz} + \frac{\alpha\beta}{z(z-1)} w = 0 \quad (117)$$

Podrobně viz [1, Dodatek D]. Lze ukázat, že mezi Hermitovými polynomy a Kummerovou funkcí 2.druhu²⁹ (119) existuje vztah

$$H_n(z) = 2^{n/2} U\left(\frac{1-n}{2}, \frac{3}{2}; \frac{z^2}{2}\right) \quad (118)$$

Kummerova funkce 2.druhu splňuje

$$U(\alpha, \beta; z) = \frac{\pi}{\sin(\pi\beta)} \left(\frac{M(\alpha, \beta; z)}{\Gamma(1+\alpha-\beta)\Gamma(\beta)} - z^{1-\beta} \frac{M(1+\alpha-\beta, 2-\beta; z)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(2-\beta)} \right), \quad (119)$$

kde $M(\alpha, \beta; z)$ je Kummerova funkce 1.druhu, která je shodná s degenerovanou hypergeometrickou funkcí ${}_1F_1(\alpha, \beta; z)$. Taylorův rozvoj funkce ${}_1F_1(\alpha, \beta; z)$ konverguje pro všechna konečná z a má tvar

$$F_1(\alpha, \beta; z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \frac{(\alpha)_n}{(\beta)_n} z^n \quad (120)$$

Degenerovanou hypergeometrickou funkci lze definovat pomocí hypergeometrické funkce limitním přechodem

$$F(\alpha, \beta; z) \equiv \lim_{\beta \rightarrow \infty} F\left(\alpha, \beta, \gamma; \frac{z}{\beta}\right) \quad (121)$$

Zajímavý je rovněž vztah mezi Hermitovými a Laguerrovými polynomy, který má pro Hermitovy polynomy sudého stupně tvar³⁰

²⁹ Kummerovy funkce $M(\alpha, \beta; z)$ a $U(\alpha, \beta; z)$ jsou nezávislá řešení Kummerovy rovnice

$$z \frac{d^2 w}{dz^2} + (b-z) \frac{dw}{dz} - aw = 0 \quad (126)$$

³⁰ Ve zdroji [5] je zmiňována skutečnost, že existují dvě varianty Hermitových polynomů. Ty, které používají fyzikové a odpovídají Rodriguesově formuli

$$H_n^{\text{phys}}(z) = (-1)^n e^{z^2/2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2/2} \quad (127)$$

a ty, které se používají ve statistice a odpovídají Rodriguesově formuli

$$H_n^{\text{prob}}(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2} \quad (128)$$

Oba druhy Hermitových polynomů vztahuje relace

$$H_n^{\text{phys}}(z) = 2^{n/2} H_n^{\text{prob}}(\sqrt{2}z) \quad (129)$$

respektive inverzní relace

$$H_n^{\text{prob}}(z) = 2^{-n/2} H_n^{\text{phys}}\left(z/\sqrt{2}\right) \quad (130)$$

$$H_{2n}(z) = (-2)^n n! L_n^{(-1/2)}(z^2/2) \quad (122)$$

A pro Hermitovy polynomy lichého stupně tvar

$$H_{2n+1}(z) = -(-2)^{n+1} n! L_n^{(1/2)}(z^2/2), \quad (123)$$

což lze zapsat současně, jako

$$H_{2n+1}(z) = -(-2)^{n+1} n! z L_n^{(1/2)}(z^2/2) \quad (124)$$

Laguerrovy polynomy lze definovat pomocí degenerované hypergeometrické funkce ${}_1F_1(\alpha, \beta; z)$ vztahem

$$L_n^{(\alpha)}(z) \equiv \binom{n+\alpha}{n} F(-n, \alpha+1; z) \quad (125)$$

Podobné relace, jaké byly uvedeny pro Hermitovy polynomy a LHO platí i pro atom vodíku a Laguerrovy polynomy. Dokonce je možné nalézt transformaci, která převádí atom vodíku na LHO [11,12]

2.4.1.1.4 Oscilační věta a věta o uzlech orthogonálních polynomů

Věta 5 („Oscilační pro jednorozměrný případ“) [1, str..96]

Buďte $\{E_i\}_{i=0}^K$ vlastní čísla diskrétní části spektra hamiltoniánu \hat{H} definovaného na prostoru $\mathbb{L}^{2*}(\mathbb{R})$, $K \in \mathbb{N}_0 \cup \{\infty\}$. Necht' $E_i < E_j \quad \forall i < j$ (vlastní čísla diskrétní části jsou v jednorozměrném případě vždy nedegenerovaná). Potom platí:

1. Vlnová funkce Ψ_n odpovídající vlastnímu číslu E_n , $n \in \{0,1,\dots,K\}$ má v konečnu právě n nulových bodů.
2. Mezi libovolnými dvěma sousedními nulovými body $\Psi_n(x)$ leží právě jeden nulový bod funkce $\Psi_{n+1}(x)$ (pokud $0 \leq n < K$)

Poznámka: Lze dále ukázat, že absolutní hodnoty diskutových vlnových funkcí Ψ_n , $n \in \{0,1,\dots,K\}$ jsou pro dostatečně velké hodnoty $|x|$ omezeny shora funkcí $N_n \exp(-k_n |x|)$, kde N_n a k_n jsou konstanty.

Důkaz: Viz [1, str. 88-97]

Věta 6: („O souvislosti symetrie vlnové funkce a potenciální energie v jednorozměrném případě“) [1, str. 97,98]

V případě, že potenciální energie $V(x)$ (součást hamiltonánu $\hat{H} = \hat{T}(\hat{p}) + V(x)$) je invariantní vůči inverzi souřadnic³¹ ($V(-x) = V(x)$), pak řešení $\{\Psi_n(x)\}_{n=0}^K$ Schrödingerovy rovnice $\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n$ pro diskrétní část spektra \hat{H} jsou střídavě sudá a lichá, základní stav $\Psi_0(x)$ je sudý, tedy splňují $\Psi_n(x) = (-1)^n \Psi_n(-x)$. Kde $n \in \{0,1,\dots,K\}$.

Překvapivě, Hermitovy polynomy uvažované v [1], [2] a v této práci jsou vždy ty statistické, nikoliv fyzikální!

$$H_n(z) = H_n^{\text{prob}}(z) \quad (131)$$

³¹ A V jako funkce $V(x)$ má nanejvýš konečné skoky.

Důkaz: Řeší-li $\Psi \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ rovnici $(\hat{T}(\hat{p}) + V(x))\Psi(x) = E \Psi(x)$, pak ji řeší i $\Psi(-x) \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$. Patří-li E do diskrétní části spektra $\hat{H} = T(p) + V(x)$, pak je E nedegenerovaná, tedy $\Psi(x)$ a $\Psi(-x)$ jsou lineárně závislé, tj. $\Psi(-x) = \alpha \Psi(x)$, $\alpha \in \mathbb{C}$. Vzhledem k tomu, že $\Psi(-(-x)) = \Psi(x)$, platí $\Psi(x) = \alpha^2 \Psi(x) \quad \forall x \in \mathbb{R} \Rightarrow \alpha^2 = 1 \Rightarrow \alpha \in \{-1, 1\}$ a $\Psi(x) = -\Psi(-x)$ nebo $\Psi(x) = \Psi(-x)$. Vlastní funkce \hat{H} jsou tedy buďto sudé, nebo liché.

$\Psi_0(x)$ je sudá, neboť dle oscilační věty nemá v konečnu žádný nulový bod. Dále se musejí střídát lichá-sudá, jinak lze dojít za použití oscilační věty ke sporu.

Dodatek: („zúžení sudé potenciální energie na polopřímku $x > 0$ “) [1, str. 97,98]

Nechť má hamiltonián $\hat{H} = \hat{T}(\hat{p}) + V(x)$, kde $V(x) = V(-x) \quad \forall x \in \mathbb{R}$ tyto vlastní čísla odpovídající vázaným stavům: $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ a tyto vlastní funkce $\Psi_0(x), \Psi_1(x), \Psi_2(x), \dots$. Uvažujme hamiltonián \hat{H}_1 tvaru $\hat{H}_1 = \hat{T}(\hat{p}) + V_1(x)$, kde $V_1(x) = \infty \quad \forall x < 0$ a $V_1(x) = V(x) \quad \forall x \geq 0$. Pak platí následující:

jeho vlastní čísla $E^{(1)}_i$ jsou $E^{(1)}_i = E_{2i+1}$.

a vlastní funkce $\Psi^{(1)}_i(x) = 0 \quad \forall x \leq 0, \forall i$ a $\Psi^{(1)}_i(x) = \sqrt{2} \Psi_{2i+1}(x) \quad \forall x \geq 0, \forall i \in \mathbb{N}_0$:
 $2i+1 < K$

Poznámka: Abychom se vyhnuli úvaze o $V_1(x) = \infty$, lze ekvivalentně uvažovat \hat{H}_1 jako operátor na prostoru $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^+_0)$ všech kvadraticky integrabilních (zabýváme se pouze diskrétní částí spektra) funkcí $\varphi: \mathbb{R}^+_0 \rightarrow \mathbb{C}$, pro které platí $\varphi(0) = 0$.

Důkaz: Všechny vlastní funkce \hat{H}_1 jsou řešenými rovnice $\hat{H}\Psi = E\Psi$ pro nezáporná x .

$(\hat{T}(\hat{p}) + V_1(x))\Psi^{(1)}_i(x) = E^{(1)}_i \Psi^{(1)}_i(x) \Rightarrow (\hat{T}(\hat{p}) + V(x))\Psi^{(1)}_i(x) = E^{(1)}_i \Psi^{(1)}_i(x) \quad \forall x \geq 0$,
pokud provedeme

záměnu $x \rightarrow -x$ v poslední rovnici: $(\hat{T}(\hat{p}) + V(x))\Psi^{(1)}_i(-x) = E^{(1)}_i \Psi^{(1)}_i(-x) \quad \forall x \geq 0$,
tedy $\Psi^{(1)}_i$ jsou potom zároveň řešenými $\hat{H}\Psi = E\Psi$ i pro kladná x a v nule jsou hladké, pokud je rozšíříme na zápornou poloosu sudě, nebo liše.

Vlastní funkce \hat{H}_1 musejí splňovat $\Psi^{(1)}_i(0) = 0$ (jinak by zřejmě nebyly v nule spojité, jako funkce definované na celé reálné ose, hladkost v tomto případě již nelze zajistit, neboť funkce $V(x)$ má v nule nekonečný skok), tedy přichází v úvahu pouze liché rozšíření (sudé vlastní funkce \hat{H} nemají v nule nulový bod vzhledem k oscilační větě). Všechny vlastní funkce \hat{H}_1 jsou tedy lichými vlastními funkcemi \hat{H} .

Každá lichá vlastní funkce \hat{H} je vlastní funkcí \hat{H}_1 , tedy řešením rovnice: $(\hat{T}(\hat{p}) + V(x))\Psi(x) = E \Psi(x)$, $\Psi \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^+)$, $\Psi(0) = 0$, což je zřejmé.

Vlastní funkce \hat{H}_1 jsou tedy právě všechny liché vlastní funkce \hat{H} .

QED

2.4.1.1.5 Ortogonální polynomy a jejich aplikace v kvantové mechanice, parita řešení

Ukazuje se, že pro mnohé hamiltoniány, pro které je možné nalézt přesné řešení Schrödingerovy rovnice je možno tyto řešení vyjádřit ve tvaru součinu orthogonálního polynomu a rychle klesající exponenciály³² ($\exp(-\xi |x|)$, $\xi > 0$, nebo obecně $\exp(-\xi |x|^k)$, $\xi > 0$, $k \in \mathbb{N}$). Popis stavového prostoru jako $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$ se skalárním součinem $\langle \cdot, \cdot \rangle$ definovaným dle

$$\langle \Psi | \varphi \rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d^{3N} \vec{r} \quad \forall |\Psi\rangle, |\varphi\rangle \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3N}) \quad (132)$$

může být v takovém případě nahrazen prostorem $\mathbb{L}^2_\rho(\mathbb{R}^{3N})$, kde je skalární součin $\langle \cdot, \cdot \rangle_\rho$ definován vztahem (kde $\rho(\mathbf{r}) \in \mathbb{L}^1(\mathbb{R}^{3N})$)

$$\langle P | Q \rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^{3N}} \rho(\vec{r}) P^*(\vec{r}) Q(\vec{r}) d^{3N} \vec{r} \quad \forall |P\rangle, |Q\rangle \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R}^{3N}) \quad (133)$$

a $\rho(\mathbf{r})$ je druhou mocninou zmiňované rychle klesající exponenciály.

Vlastní funkce hamiltoniánu harmonického oscilátoru obsahují Hermitovy polynomy H_n , vlastní funkce hamiltoniánu pro atom vodíku obsahují zobecněné Lagerrovy polynomy L_n^a a Legendery polynomy (jako součást sférických harmonických funkcí $Y_{l,m}$, pokud vlastní funkce hledáme jako ostré stavy ÚMP (Úplné množiny pozorovatelných) E, L^2, L_z). Čebyševovy polynomy se vyskytují v řešeních některých molekul Hückellovou metodou.

Mnoho vlastností orthogonálních polynomů lze využít – například rekurentní vztahy a vztahy pro derivaci pro výpočet maticových elementů různých operátorů, Rodriguesovu formuli pro vlastní konstrukci těchto polynomů a některé důkazy, atd.

Bázové jednočásticové funkce pro přibližné variační řešení Schrödingerovy rovnice je vhodné používat také funkce tvaru $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = N_{n,l} Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{\beta(n)} \exp(-\xi_n r^{k(n)})$, nebo $\Psi_{a,b,c}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = G_a(\mathbf{x}) G_b(\mathbf{y}) G_c(\mathbf{z})$, kde $G_i(\mathbf{x}) = N_i x^{\beta(i)} \exp(-\xi_i |x|^{k(i)})$ a nebo $G_i(\mathbf{x})$ pro jednorozměrný případ. $\{Y_{l,m}(\theta, \phi)\}_{m=-l}^{+l} \}_{l=0}^{\infty}$ tvoří úplný a ortonormální systém funkcí $\mathbb{L}^2(\mathbb{S}^3)$, kde \mathbb{S}^3 značí sféru v \mathbb{R}^3 . $\{G_i(\mathbf{x})\}_{i=0}^{\infty}$ tvoří úplný systém funkcí v $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$, respektive $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^+)$, pokud $\xi_i = \xi > 0$, $\beta(i) = i$, $k(i) = k \in \mathbb{N}_0 \quad \forall i \in \mathbb{N}_0$. Pohodlné je, ale $G_i(\mathbf{x})$ předefinovat tak, aby tvořily i ortonormální systém, čehož se dosáhne např. Gram-Schmidtovou ortonormalizací systému funkcí $\{x_i\}_{i=0}^{\infty}$ v prostoru $\mathbb{L}^2(\mathbb{R}^+)_\rho$ s $\rho(\mathbf{x}) = \exp(-\xi |x|^k)$ obdržíme pro $\xi = 1$, $k = 1$ Lagerrovy polynomy (až na normalizační konstantu), pro $\xi = 1$, $k = 2$ pak v $\mathbb{L}^2_\rho(\mathbb{R})$ Hermitovy polynomy a pro $\xi = 1$, $k > 2$ v $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})_\rho$ jisté polynomy, které jsem v literatuře nikde nenalezl, ale mají dobré uplatnění pro anharmonické oscilátory a jim podobné systémy. Polynomy ortonormální s vahou $\exp(-\xi |x|^k)$ pro $\xi \neq 1$ lze získat z polynomů ortonormálních s vahou pro kterou platí $\xi = 1$ snadnou transformací.

Argument uvnitř exponenciály může mít i jiný tvar (například obecný polynom, nebo vhodná reálná funkce $f(\mathbf{x}) = -g(|x|)$, kde g je definovaná na kladné poloose $x \geq 0$ a splňující $\lim_{x \rightarrow +\infty} g(x) = +\infty$, kde růst je dostatečně rychlý (např. logaritmický nemusí postačovat ($\exp(-1/2 \ln |x|) = 1/|x|^{1/2} \notin \mathbb{L}^2((K; \infty))$)) Obyčejně se g volí tak, aby bázové vlnové

³² Exponent ξ může obecně záviset na kvantovém čísle (například u atomu vodíku je nepřímoúměrný hlavnímu kvantovému číslu, v takovém případě nelze volit $\rho(\mathbf{r}) = \exp(-1/2 \xi |x|)$, neboť váhová funkce nemůže být pro různé funkce různá!

funkce měly asymptoticky ($v \rightarrow \infty$) stejné chování jako přesné řešení, nebo aby měly stejné chování okolo počátku, jako má mít přesné řešení.

Parita řešení a hamiltonián jako blokově diagonální matice

V případě hamiltoniánů $\hat{H} = \hat{T}(\hat{p}) + \beta x^{2p}$ a $\hat{H} = \hat{T}(\hat{p}) + \sum_j \beta_j x^{2j}$, které byly studovány v této práci lze dle Věty 6 charakterizovat řešení dle jejich parity. Základní stav systémů popsaných výše uvedenými hamiltoniány má sudou paritu, excitované stavy jsou střídavě liché a sudé parity. Při výpočtu stavů o dané paritě lze používat jen báze funkce o stejné paritě (pro hamiltoniány s danou grupou symetrie je vždy vhodné použít symetricky adaptované báze funkce, zde je grupa symetrie dvouprvková (identita, inverze)), báze funkce s opačnou paritou do řešení nepřispívají. Ekvivalentně řečeno: pro bázi, jejíž funkce jsou vlastními stavy operátoru inverze (mají ostrou hodnotu parity) je maticová reprezentace hamiltoniánu blokově diagonální maticí o 2 blocích.

2.4.1.2 Anharmonický oscilátor

Jak již bylo uvedeno na začátku kapitoly, hamiltonián pro anharmonický oscilátor má v jednotkách SI tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 + \beta \hat{x}^{2p}$$

$$\hat{H}^{(x)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \beta x^{2p} \quad (134)$$

Horní index označuje reprezentaci. Dále budu pracovat jen v x-representaci a rozlišovací index bude vynecháván.

V relativních jednotkách x', ε

$$x' \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad \varepsilon \equiv \frac{E}{\hbar\omega} \quad (135)$$

pak má tvar

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2} x'^2 + \beta x'^{2p} \quad (136)^{33}$$

kde konstanta β je v relativních jednotkách (135).

Z hamiltoniánu pro anharmonický lineární oscilátor lze obdržet limitními přechody hamiltoniány následujících systémů (v závorce uveden použitý limitní přechod):

LHO ($p = 1$, nebo $\beta \rightarrow 0$ pro $p > 1$)

LHO symetricky uložený v krabici o šířce 2 rel.u. ($p \rightarrow \infty$)

Anharmonický oscilátor bez harmonického členu ($\hat{H} = -1/2 d^2/d\xi^2 + \beta \xi^{2p}$)

(energie se přeskáluje $\varepsilon \rightarrow \varepsilon/\beta$ a poté provede limitní přechod $\beta \rightarrow \infty$)

Nekonečně hluboká potenciálová jáma (předchozí případ + další předchod: $p \rightarrow \infty$)

³³ Dále již čárku u proměnné x neznám a předpokládám být proměnnou x vždy v relativních jednotkách, není-li řečeno jinak.

2.4.1.2.1 Fyzikální aplikace anharmonických oscilátorů

Anharmonické oscilátory nalézají uplatnění v kvarkové fyzice. Problém vlastních stacionárních stavů charmonia [13], mechanického systému popsaného hamiltoniánem

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \Delta - \frac{Z}{r} + \lambda r, \quad (137)$$

kde $\lambda > 0$ a $Z > 0$, který přibližně popisuje interakci kvarku a antikvarku v mezonu může být algebraickou transformací převeden na problém vlastních stavů anharmonického oscilátoru [14]. Dalším podobným systémem je charmonium, popsané hamiltoniánem

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \Delta - \frac{Z}{r} + \lambda r^2. \quad (138)$$

Velmi často se používá potenciálu obsahujícího jak lineární, tak kvadratický člen. Použití nerelativistického popisu je částečně oprávněno zvolením hodnoty m vyšší než je klidová hmotnost (jedná se o jakou si „střední hmotnost“), takový popis není exaktní, ale poskytuje relativně solidní numerické výsledky [15].

Další možnou aplikací je řešení problému vlastních vibračních stavů dvou i víceatomových molekul. Například při výpočtu vibračně-rotačního spektra (v kvantové chemii byly pro tyto účely vytvořeny programy LEVEL a Vibrational Analysis) biatomik se disociační křivka v blízkosti³⁴ energetického minima běžně prokládá polynomem 10.-12.řádu (Vibrational Analysis) a následně se řeší jednorozměrný problém s efektivním potenciálem ve tvaru tohoto polynomu (a obsahujícím ještě centrifugální člen).

Anharmonický oscilátor je také dobrým modelovým systémem pro kvantovou teorii pole [16]. Čím je harmonický oscilátor pro elektromagnetické pole ve vakuu, může být anharmonický oscilátor pro elektromagnetické pole v hmotném prostředí [17]. (alespoň v prvním přiblížení).

2.4.1.2.2 Použití báze a jejich vzájemné výhody a nevýhody

Pro výpočet integrální chyby řešení Schrödingerovy rovnice pro nějaký systém je třeba provést výpočet vhodnou přibližnou metodou, pomocí které obdržíme přibližné vlnové funkce. Zvolil jsem variační metodu. Báze ve kterých bylo tedy třeba diagonalizovat restrikcí hamiltonova operátoru na podprostor generovaný daným počtem prvních několika vektorů použité báze jsem použil dvě:

bázi vlastních stavů harmonického oscilátoru (tedy systému, který se od studovaného liší nepřítomností členu βx^{2p} v hamiltoniánu) a

neortogonální (ale také úplný) systém funkcí³⁵ $\{\mathbf{x}^n \exp(-\xi |\mathbf{x}|^k)\}_{n=0}^{\infty}$, kde $\xi > 0$ a

³⁴ Ne však „těsné blízkosti“, např. pro molekulu C_2 bylo zvoleno [4] $r_{\min} = 1,8a_0$ a $r_{\max} = 3,6a_0$ []

³⁵ Pro $k = 1$ tento zápis zahrnuje velmi oblíbený typ bazových funkcí STO (Slater Type Orbital) (pak $|\mathbf{x}| = r$, r je radiální souřadnice v \mathbb{R}^3 a $\xi = \xi_n$, jedná se o radiální části bazových částí, jako angulární část se volí sférické harmonické funkce $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, $0 \leq l < n$, $|m| \leq l$) používaný v atomové fyzice jako radiální části atomových orbitalů, pro $k = 2$ zahrnuje oscilátorovou bázi (bázi vlastních stavů LHO, tedy až na ortogonalizaci). Pro $k \leq 0$ by uvedený systém funkcí nebyl kvadraticky integrovatelný. Pro kladná, ale necelá

$k \in \mathbb{N}_0$ volené tak, aby buďto:

- energie základního stavu byla co nejnižší
- asymptotika báзовých funkcí v oblasti $x \rightarrow \infty$ odpovídala asymptotice přesného řešení.³⁶

Situace, kdy $\xi = \xi_n$ nebyla studována. S počtem použitých báзовých funkcí pro výpočet by vedla buďto k neúplnému systému „báзовých funkcí“ (a tedy chybné hodnotě energie i tvaru vlnové funkce), nebo k „přeúplnému“ systému „báзовých funkcí“ (a tedy značné numerické nestabilitě). Situace, kdy $k = 1$, $\xi_n = \text{konst./}n$ nastává u „báze“ vodíkových funkcí. Ta je ovšem neúplná. Hamiltonián atomu vodíku má kromě diskretní části ještě spojitou část, kterou by bylo nutné v takovém případě zahrnout do výpočtů.

2.4.1.2.2.1 Báze vlastních stavů LHO

Báze vlastních stavů LHO je pro variační výpočet anharmonického oscilátoru vnímána jako neoptimálnější. Možnost vyjádření operátoru polohy (a jeho mocnin) pomocí kreačních a anihilačních operátorů vede (vzhledem k platnosti formulí (85),(86) a ,(87)) na analytické výrazy pro maticové elementy hamiltoniánu anharmonického oscilátoru i jeho druhé mocniny³⁷, jejichž vyčíslení je navíc numericky stabilní.³⁸

Pro maticové elementy první mocniny operátoru polohy platí:

$$\langle x^1 \rangle_{mn} = \langle m | \hat{x} | n \rangle, \quad (139)$$

$$\langle m | \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\hat{b} - \hat{b}^\dagger \right) | n \rangle = \frac{i\sqrt{n} \delta_{m,n+1} - i\sqrt{n+1} \delta_{m,n-1}}{\sqrt{2}} \quad (140)$$

Pro maticové elementy k-té mocniny operátoru polohy lze odvodit vztah ve kterém bude figurovat konečný součet maticových elementů (k-1)-ní mocniny operátoru polohy, čímž obdržíme rekurentní formuli (použije se relace uzavřenosti pro system normovaných vlastních funkcí LHO, jakožto ortonormální báze $L^2(\mathbb{R})$)

$$\langle x^k \rangle_{mn} = \langle m | \hat{x}^k | n \rangle = \langle m | \hat{x}^{k-1} \hat{x} | n \rangle = \sum_{\nu=0}^{+\infty} \langle m | \hat{x}^{k-1} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{x} | n \rangle \quad (141)$$

k by měly báзовé funkce patrně nepřijemné chování okolo počátku, ale mohly by být použitelné. Tato situace nebyla studována.

³⁶ Očekávání je takové, že kritérium a) bude vhodné pro situaci kdy výpočet probíhá s malým počtem báзовých funkcí a kritérium b) bude vhodné pro výpočet s velkým počtem báзовých funkcí. Pro velké počty báзовých funkcí by sice měly být výsledky získané dle kritéria a) a b) v limitě ekvivalentní, avšak je patrné, že optimalizace ξ pro velké počty báзовých funkcí bude náročná na CPU-čas a navíc zdrojem značných numerických nestabilit.

³⁷ Obecně n-té mocniny, kde n je přirozené, nebo nula. Odhady chyb využívajících středních hodnot 3. a vyšších mocnin hamiltoniánu jsem se nezabýval.

³⁸ A (což souvisí s uvedeným) podstatně rychlejší. Výpis maticových elementů x^8 mezi prvními 11 vlastními funkcemi LHO trvá jen $t_1 = (0,2664 \pm 0,0001)$ s, pokud se použije explicitní vzorec, odvozený níže. Pokud se počítá pomocí rekurentní relace trvá výpočet již $t_2 = (9,870 \pm 0,003)$ s a pokud se maticový element počítá z definice v x-representaci, trvá výpočet dokonce $t_3 = (29,20 \pm 0,06)$ s. V posledním případě navíc doba výpočtu maticových elementů $\langle x^8 \rangle_{mn}$ významně roste s „m+n“. Uvedené hodnoty se vztahují na přesný výpočet (vyjde obecně odmocnina z racionálního čísla) v programu Mathematica 4.1 při vyhodnocování všech maticových elementů (při výpočtech energií již byly vyhodnocovány pouze ty diagonály, které jsou nenulové) na počítači Intel Pentium III 647 MHz, 256MB RAM. Hodnoty t_i stanovovány z 5 měření.

$$(x^k)_{mn} = \sum_{\nu=0}^{+\infty} (x^{k-1})_{m\nu} ((x^1)_{\nu,n+1} \delta_{\nu,n+1} + (x^1)_{\nu,n-1} \delta_{\nu,n-1}) \quad (142)$$

$$(x^k)_{mn} = (x^{k-1})_{m,n+1} (x^1)_{n+1,n} + (x^{k-1})_{m,n-1} (x^1)_{n-1,n}, \quad (143)$$

$$(x^k)_{mn} = i \frac{\sqrt{n} (x^{k-1})_{m,n-1} - \sqrt{n+1} (x^{k-1})_{m,n+1}}{\sqrt{2}}, \quad (144)$$

Tuto rekurenci je možné vyřešit alespoň v tom smyslu, že obdržíme následující vyjádření maticových elementů k-té mocniny operátoru polohy:

$$(x^{2k})_{m,n} = 2^{-k} \sum_{\mu=0}^k (-1)^\mu \sqrt{\frac{(n+2\mu)!}{n!}} P_{2k,2\mu}(n) \delta_{m,n+2\mu} + \text{h.c.o.d}$$

$$(x^{2k+1})_{m,n} = 2^{-k} \frac{(-1)^k i}{\sqrt{2}} \sum_{\mu=0}^k (-1)^\mu \sqrt{\frac{(n+2\mu+1)!}{n!}} P_{2k+1,2\mu+1}(n) \delta_{m,n+2\mu+1} + \text{h.c.} \quad (145)$$

kde $P_{i,j}(n)$ jsou polynomy stupně $(i-|j|)/2$, definované pro $i \in \mathbb{N}_0$ a $j \in \{-i, i+2, \dots, i-2, i\}$, následujících vlastností:

- 1) Mají kladné, celé koeficienty => žádné potíže s odčítáním stejně velkých, velkých čísel. Velká numerická stabilita (členy $(-1)^\mu$ přísluší různým maticovým elementům, v rámci jediného maticového elementu nedochází ke sčítání členů opačného znaménka)
- 2) Lze z nich snadno vytýkat, Hornerovo schéma pracuje vysoce efektivně.
- 3) $P_{i,j}(n)$ splňují rekurentní relace (viz níže).

$$P_{m,k}(n) = P_{m-1}(n+1) + n P_{m-1,k+1}(n-1), \quad (146)$$

$$P_{m,0}(n) = (n+1) P_{m-1,-1}(n+1) + n P_{m-1,1}(n-1) \\ = (n+1) P_{m-1,1}(n) + n P_{m-1,1}(n-1), \quad (147)$$

$$P_{m,m}(n) = P_{m,-m}(n) = 1, \quad (148)$$

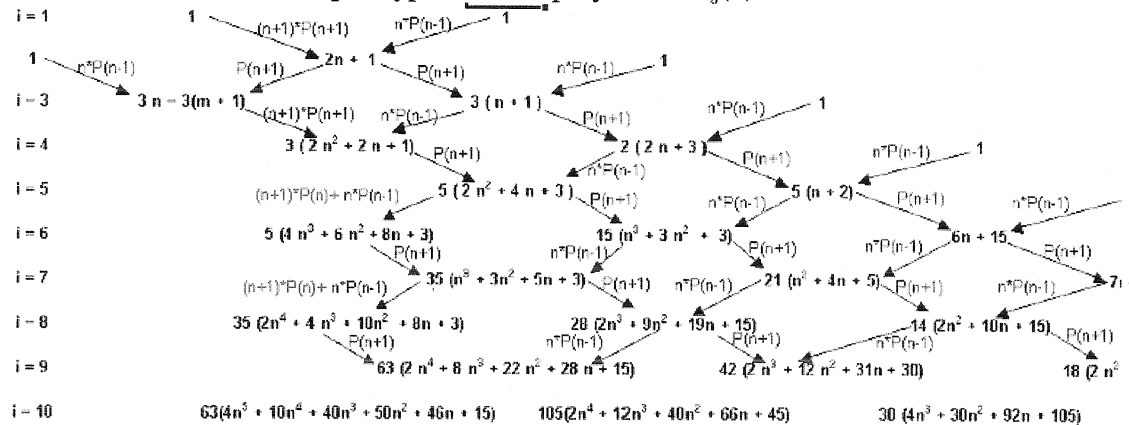
$$P_{m,-k}(n) = P_{m,k}(n-k), \quad (149)$$

které platí pro $\forall k, m \in \mathbb{N}, 0 < k < m$.

Struktura rekurentních relací pro oba indexy je nejlépe patrná z jejich jednoduchého grafického vyjádření

³⁹ h.c.o.d. = Hermitian conjugate of offdiagonal elements, tj. $m \leftrightarrow n$ & komplexní sdružení pro každý sčítanec, vyjma toho s $\delta_{n,n}$. h.c. = Hermitian conjugate, tj. $m \leftrightarrow n$ & komplexní sdružení pro každý sčítanec výrazu před touto zkratkou.

Obr.2: Rekurentní relace pro výpočet tvaru polynomů $P_{i,j}(n)$



Vyjádření maticových elementů v uzavřeném tvaru velmi urychluje výpočet jejich hodnoty. Viz poznámka pod čarou³⁰. Výpočet celé maticové reprezentace daného operátoru (všechny použité operátory lze jednoduše vyjádřit pomocí kombinace diagonální matice s vlastními čísly $(n+1/2)$, nebo jejich druhými mocninami na diagonále a mocnin operátoru polohy) má složitost $O(N^{1+\epsilon})$, kde $O(N)$ je za počet vyčíslovaných elementů (nenulové jsou jen v několika prvních diagonálách – další výhodou báze vlastních stavů LHO) a $0 < \epsilon \leq 1$ vyjadřuje fakt, že se vzorce pro vyšší hodnoty indexu „n“, resp. „m“ komplikují.

Diagonalizace má (pro pásové matice, které zde figurují) časovou náročnost $O(N^2)$ a pro velké báze je rychlost určujícím krokem výpočtu.

2.4.1.2.2 Asymptotika přesných řešení anharmonického oscilátoru v nekonečnu a okolo počátku

Pro nízké hodnoty x ($x \rightarrow 0$) platí (pro $p > 1$, tedy pro anharmonické oscilátory) $x^{2p}/x^2 = x^{2(p-1)} \rightarrow 0$. V okolí počátku přechází Schrödingerova rovnice pro anharmonický oscilátor v Schrödingerovu rovnici pro harmonický oscilátor a tedy lze očekávat, že i řešení budou mít v okolí počátku průběh typický pro vlastní funkce LHO, tedy $\sum_n c_n x^n \exp(-\xi x^2)$, čemuž dobře odpovídá chování funkcí z „báze vlastních stavů“ LHO, nikoliv však tak dobře chování funkcí typu $x^n \exp(-\xi |x|^k)$ pro $k \neq 2$.

V okolí nekonečen ($x \rightarrow \pm \infty$) naopak platí $x^2/x^{2p} \rightarrow 0$, ($p > 1$). Schrödingerova rovnice pro anharmonický oscilátor přechází v okolí nekonečen v Schrödingerovu rovnici pro anharmonický oscilátor bez harmonického členu a s nulovou pravou stranou (vlnová funkce musí v nekonečnu klesat rychle k nule)

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \Psi}{dx^2}(x) + \beta x^{2p} \Psi(x) = 0, \quad x > 0, \quad x \rightarrow \infty \quad (150)$$

Asymptotické chování jejich řešení bude mít patrně tvar $x^n \exp(-\xi |x|^k)$. Dosazení uvedeného tvaru (uvažujme $n = 0$)⁴⁰ obdržíme

⁴⁰ Pro $n > 0$ bude ve vzniklém výrazu celá řada mocnin x násobených $\exp(-\xi |x|^k)$, které jsou však nižší a tedy asymptoticky zanedbatelné vůči členu s $x^{2(k-1)}$, po zkrácení x^n obdržíme stejný vztah (150) jako máme pro $n = 0$. Oprávněnost uvažovat vlnové funkce v asymptotické oblasti ve tvaru $x^n \exp(-\xi |x|^k)$ může být nahlédnuta např. z WKB metody.

$$\Psi = e^{-\xi x^k} \Rightarrow \frac{d\Psi}{dx} = -k \xi x^{k-1} e^{-\xi x^k}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\Psi}{dx^2} = -k(k-1)\xi x^{k-2} e^{-\xi x^k} + k^2 \xi^2 x^{2(k-1)} e^{-\xi x^k}$$
(151)

Po zanedbání plynoucích z asymptotického odhadu

$$k > 0, \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^{k-2}}{x^{2(k-1)}} = 0 \Rightarrow \frac{1}{2} k^2 \xi^2 x^{2(k-1)} e^{-\xi x^k} = -\beta x^{2p} e^{-\xi x^k}$$
(152)

Tedy vztah mezi k a p , respektive ξ , β a p má tvar

$$2(k-1) = 2p \Rightarrow \underline{k = p + 1}$$

$$\frac{1}{2} k^2 \xi^2 = \beta \Rightarrow \underline{\xi = \frac{\sqrt{2\beta}}{k} = \frac{\sqrt{2\beta}}{p+1}}$$
(153)

Poznámka: Mám na mysli „asymptotické hodnoty“ ξ a k .

Pro $p > 1$, tedy platí „ $k \neq 2$ “ a dle prvního odstavce této části (1.4.1.3.1.2) nemá uvedený typ funkcí vhodný průběh okolo počátku

V praxi je nutno jednu z uvedených bází vybrat. Pro bázi vlastních funkcí LHO hovoří následující argumenty: 1) ortonormalita, 2) numerická stabilita výpočtu, 3) chování okolo počátku (jen pro velmi excitované stavy, respektive vysoké hodnoty β , respektive vysoké p je vlnová funkce lokalizována natolik podstatně „dále od počátku“, aby mělo větší význam použít bázi typu $x^n \exp(-\xi|x|^k)$).

Pro velké počty bázových funkcí musí stabilizační efekt její asymptotiky sice drtivě převážit (nad výhodami aplikace báze vlastních funkcí LHO), ale pro velké počty bázových funkcí roste numerická nestabilita značným způsobem (pro 16 bázových funkcí je ještě možné použít výpočet na 50 platných cifer v mezivýpočtech, pro 30 bázových funkcí už je třeba 5000 platných cifer a pro více bázových funkcí sem nebyl schopen dosáhnout na svém PC v matematice žádných publikovatelných výsledků,⁴¹ naproti tomu v bázi vlastních funkcí LHO jsem pro $\beta = 0,1$ bez větších potíží provedl výpočet pro 500 bázových funkcí při přesnosti jen na 1500 platných cifer v mezivýpočtech⁴²), což znemožňuje provést numerický test trvzení, kterým tento odstavec začíná.

I v bázi typu $x^n \exp(-\xi|x|^k)$ ovšem vycházejí maticové elementy \hat{H} a \hat{S} v analytickém tvaru a bylo potvrzeno, že existuje prahová hodnota β i p nad kterou jsou při konstantním počtu bázových funkcí dosahovány nižší hodnoty energie i integrální chyby při výpočtu v bázi $x^n \exp(-\xi|x|^k)$ než v bázi vlastních funkcí LHO.

2.4.1.2.2.3 Báze typu „ $x^n \exp(-\xi|x|^k)$ “

Uvedený systém (k , ξ pevné) je úplný (zatím bez exaktního důkazu). Ve smyslu derivace podle reálné proměnné platí:

⁴¹ Problém tedy spočívá spíše v rychlosti nárůstu nestability s velikostí báze. Existuje podezření, že jde o problém rázu technického, nikoliv principiálního a já nebyl schopen odjalt jeho skutečnou příčinu.

⁴² Vztah mezi počtem platných cifer a velikostí vychází z empiricky zjištěné závislosti mezi velikostí báze a hodnotou odchylky od „přesné“ hodnoty energie a bude ozřejměn v dalším textu

Věta (o hladkosti asymptotické báze): Označme $w_k(x) := \exp(-\xi |x|^k)$. ξ buď pevné kladné. Pak platí:

$w_k(x)$ je alespoň $(k-1)$ -krát spojitě diferencovatelná na celé reálné ose. Je-li k sudé, je dokonce nekonečně hladká. Uvažujeme-li regulární distribuce generované funkcemi $w_k(x)$ (označme $T_k, T_k(f) = \langle w_k | f \rangle$), pak (jako každá temperovaná distribuce) má T_k všechny derivace (ve smyslu distribucí).

Důkaz: Na hodnotě ξ zjevně nezáleží, pouze škáluje reálnou osu. Bez újmy na obecnosti $\xi = 1$. Dále si stačí rozmyslet, jak se derivuje složená funkce (154).⁴³

$$\begin{aligned} \frac{d e^{-f(x)}}{d x} &= -e^{-f(x)} f'(x) \\ \frac{d^2 e^{-f(x)}}{d x^2} &= e^{-f(x)} f'(x)^2 - e^{-f(x)} f''(x) \\ \frac{d^3 e^{-f(x)}}{d x^3} &= -e^{-f(x)} f'(x)^3 + 3 e^{-f(x)} f'(x) f''(x) - e^{-f(x)} f^{(3)}(x) \\ \frac{d^4 e^{-f(x)}}{d x^4} &= e^{-f(x)} f'(x)^4 - 6 e^{-f(x)} f'(x)^2 f''(x) + 3 e^{-f(x)} f''(x)^2 + 4 e^{-f(x)} f'(x) f^{(3)}(x) - e^{-f(x)} f^{(4)}(x) \\ &\dots \end{aligned}$$

$$\frac{d^m e^{-f(x)}}{d x^m} = e^{-f(x)} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_p, m} c_{i_1, i_2, \dots, i_p, m} \left(\frac{d^{i_1} f(x)}{d x^{i_1}} \right)^{j_1} \left(\frac{d^{i_2} f(x)}{d x^{i_2}} \right)^{j_2} \dots \left(\frac{d^{i_m} f(x)}{d x^{i_m}} \right)^{j_m}$$

$$i_w, j_w \in \mathbb{N}_0 \quad \forall w \in \{1, 2, \dots, p\} \implies i_w \leq m \quad \forall w \in \{1, 2, \dots, p\}$$

$$c_{i_1, i_2, \dots, i_p, m} \in \mathbb{Z} \quad \forall i_1, i_2, \dots \text{ pro která jsou definována}$$

(154)

Odtud je patrné, že v n -té derivaci $w_k(x)$ figuruje nanejvýš n -tá derivace $|x|^k$ a tedy platí: $|x|^k \in C^s \implies w_k(x) \in C^s$. Pokud uvážíme průběh funkcí $|x|^k$ vlevo i vpravo od nuly, obdržíme: $s = k - 1$ pro liché k a $s = \infty$ pro sudé.

$$|x|^{2k+1} \in C(\mathbb{R})$$

$$\frac{d}{d x} |x|^{2k+1} = (2k+1) x |x|^{2k-1} \in C(\mathbb{R}) \implies |x|^{2k+1} \in C^1(\mathbb{R}) \quad (k > 0)$$

$$\frac{d}{d x} x |x|^{2k-1} = (2k) |x|^{2(k-1)+1} \in C(\mathbb{R}) \implies |x|^{2k+1} \in C^{2 \cdot 1}(\mathbb{R})$$

...

$$\frac{d}{d x} x |x| = \frac{d}{d x} x |x|^{2(k-k)+1} = |x| \in C(\mathbb{R}) \implies |x|^{2k+1} \in C^{2k}(\mathbb{R})$$

$$\frac{d}{d x} |x| = \frac{d}{d x} |x|^{2(k-k)+1} = \text{sgn}(x), \quad x \neq 0 \implies |x|^{2k+1} \notin C^{2k+1}(\mathbb{R})$$

$$\implies |x|^{2k+1} \in C^{2k}(\mathbb{R})$$

(155)

⁴³ Domnívám se, že lze nalézt vzorec v uzavřeném tvaru pro n -tou derivaci, ale nikde jsem jej neviděl napsaný. Neměl jsem čas se jej pokoušet dlouhodoběji hledat.

$w_k(x)$ jsou integrabilní i kvadraticky, tím spíše pomalu rostoucí v nekonečnu, tedy generují regulární distribuce T_k . Každá regulární distribuce má všechny derivace (ve smyslu distribucí). Zde se bude jednat o regulární distribuce až do stupně derivace $k-1$ (pro k liché), poté o lineární kombinaci konečně mnoha derivací diracovy δ -distribuce. Pro k sudé budou všechny distributivní derivace regulárními distribucemi. **QED**

Věta a metatvrzení (o neortogonalitě):

Báze $\{x^n \exp(-\xi |x|^k)\}_{n=0}^{\infty}$ je neorthogonální a po Gramm-Schmidtově orthogonalizaci nemají rozvojové koeficienty (pro $k > 2$) žádný jednoduchý tvar.

Věta o analytičnosti maticových elementů \hat{H}, \hat{H}^2 a \hat{S} v asymptotické bázi:

Nechť jsou maticové elementy Hamiltonovy (H) a překryvové (S) matice dány vztahy

$$H_{ij} \equiv \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i(x) \hat{H} \Psi_j(x) dx = (1 - (-1)^{i+j+1}) \int_0^{\infty} \Psi_i(x) \hat{H} \Psi_j(x) dx$$

$$S_{ij} \equiv \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i(x) \Psi_j(x) dx = (1 - (-1)^{i+j+1}) \int_0^{\infty} \Psi_i(x) \Psi_j(x) dx$$

$$\Psi_i(x) \equiv N_i x^i e^{-\xi |x|^k} \tag{156}$$

(Poznámka: Hamiltonův operátor obsahuje⁴⁴ jen “sudé” operátory, tzn. je sudý, tedy převádí sudé funkce na sudé a liché na liché. Funkce Ψ_i jsou pro sudé i sudé a pro liché i liché, jsou tedy integrandy v H_{ij} i v S_{ij} sudé pro $i+j$ sudé a pro liché pro $i+j$ liché. To umožňuje používaný hilbertův prostor $L^2(\mathbb{R})$ rozložit na dva ortogonální direktní sčítance – charakteristické podprostory operátoru inverze)

Pak platí

$$\frac{\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle}{1} = \frac{(-j(j-1)l(i+j-2) + \xi k(2j+k-1)l(i+j+k-2) - \xi^2 k^2 l(i+j+2(k-1)) + l(i+j+2) + 2\beta l(i+j+2p))}{2\sqrt{l(2i)l(2j)}} \tag{157}^{45}$$

$$S_{ij} = \frac{l(i+j)}{\sqrt{l(2i)l(2j)}} = \frac{\Gamma(\frac{i+j+1}{k})}{\sqrt{\Gamma(\frac{2i+1}{k})\Gamma(\frac{2j+1}{k})}}$$

⁴⁴ Pro anharmonické oscillatory daného typu. Druhá derivace je sudá, neb je to druhá mocnina lichého operátoru, x^2 a x^{2p} jsou sudé evidentně.

⁴⁵ Postup výpočtu:

$$\hat{H} \Psi_j(x) = N_j \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} (x^j e^{-\xi |x|^k}) + \frac{1}{2} x^{j+2} e^{-\xi |x|^k} + \beta x^{j+2p} e^{-\xi |x|^k} \right)$$

$$\hat{H} \Psi_j(x) =$$

$$\frac{N_j e^{-\xi |x|^k}}{2} (-j(j-1)x^{j-2} + \xi k(2j+k-1)x^{j+k-2} - \xi^2 k^2 x^{j+2(k-1)} + x^{j+2} + 2\beta x^{j+2p}), \text{ kde bylo využito vztahu:}$$

Kde funkce $I(n)$ je dána vztahem

$$I(n) \equiv \int_0^{\infty} x^n e^{-2\xi x^k} dx = \left| \frac{\frac{t = \xi x^k}{x = t^{1/k} (2\xi)^{-1/k}}}{dx = t^{1/k-1} (2\xi)^{-1/k} dt} \right| = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{k}\right)}{(2\xi)^{\frac{n+1}{k}}} \quad (158)$$

Pro normalizační koeficienty N_j tedy platí vztah

$$N_j = \left(\int_0^{\infty} x^{2j} e^{-2\xi x^k} dx \right)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{I(2j)}} \quad (159)$$

Pro \hat{H}^2 lze analogicky odvodit

$$\begin{aligned} \langle \Psi_j | \hat{H}^2 | \Psi_i \rangle = & \\ & \frac{1}{4 \sqrt{I(2j)I(2i)}} \\ & (i\chi |(\mu-4) - (i+\chi)|(\mu) + |(\mu+4) \\ & - \theta((i+\chi)(k-1) + 2ij(2-i-j))|(\lambda-4) + \\ & 2\theta(\lambda-1)|(\lambda) \\ & + \theta^2(i+\chi-2(\lambda+2ij) + k(\lambda+\mu)+1)|(\lambda+k-4) \\ & - 2\theta^2 |(\lambda+k) - 2\theta^3(\lambda-1)|(\lambda+2k-4) + \theta^4 |(\lambda+3k-4) \\ & - 2(i+\chi)\beta |(\lambda+2p-2) + 4\beta |(\lambda+2p+2) \\ & + 4\theta(\lambda-1)\beta |(\lambda+2p-2) - 4\theta^2\beta |(\lambda+k+2p-2) \\ & + 4\beta^2 |(\lambda+4p)) \end{aligned} \quad (160)$$

Kde byla pro jednoduchost použita substituce

$$\begin{aligned} i(i-1) &\equiv \iota \\ j(j-1) &\equiv \chi \\ k\xi &\equiv \theta \\ i+j+k &\equiv \lambda \\ i+j &\equiv \mu \end{aligned} \quad (161)$$

Aby měly báze funkce asymptotiku přesného řešení musejí být parametry bázevých funkcí k a ξ v níže uvedeném vztahu (153) k parametrům hamiltoniánu pro anaharmonický oscilátor ($p = 2$ kvartický, $p = 3$ sextický, $p = 4$ oktický, atd.). Vztah (153) je odvozen v oddílu „Asymptotika přesných řešení anaharmonického oscilátoru v nekonečnu a okolo počátku“.

Asymptotickou bázi je vhodné používat pro velké hodnoty parametru β , případně pro významně excitované stavy (rozhodující pro použití je ale především hodnota parametru β překračující jistou kritickou hodnotu β_{krit} , která činí přibližně 10^4-10^6)

Úplnost báze typu $\{\Psi_n(\mathbf{x})\}_{n=0}^{\infty} = \{N_n x^n \exp(-\xi|x|^k)\}_{n=0}^{\infty}$

Pro $k = 1$ (zde se obvykle omezuje na kladnou poloosu) i $k = 2$ je možné nalézt jednoduché tvary ortogonálních polynomů $\{P_n(\mathbf{x})\}_{n=0}^{\infty}$, které s vahou $\rho(\mathbf{x}) = \exp(-2\xi|\mathbf{x}|^k)$ tvoří úplný ortogonální systém v $L^2_{\rho}(\mathbb{R})$, pak tedy jejich součiny $\{\varphi_n(\mathbf{x})\}_{n=0}^{\infty} = \{N_n P_n(\mathbf{x}) \exp(-2\xi|\mathbf{x}|^k)\}_{n=0}^{\infty}$ tvoří úplný ortonormální systém v $L^2(\mathbb{R})$ (respektive $L^2(\mathbb{R}^+)$ pro $k = 1$), což lze dokázat buďto přímým vyčíslením relací uzavřenosti

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}') \quad (165)$$

kde $\{\Psi_n(\vec{r})\}_{n=0}^{\infty}$ je úplný ortonormální systém v $L^2(\mathbb{R}^m)$, $\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ m -rozměrná Diracova δ -distribuce a $\vec{r}, \vec{r}' \in \mathbb{R}^m$, ve výše diskutovaném případě $m = 1$. Nebo na základě tvrzení, že ortonormální systém vlastních vektorů hermitovského operátoru na $L^2(\mathbb{R}^m)_{\rho}$ je v $L^2(\mathbb{R}^m)$ úplný. Takovým operátorem je pro $k = 1$ operátor \hat{T}_3 [18]

$$\hat{T}_3 = \frac{r}{2} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} + 1 \right), \quad (166)$$

kde operátor radiální složky impulsu \hat{p}_r má tvar

$$\hat{p}_r = -i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right). \quad (167)$$

Operátor \hat{T}_3 je známý z algebraického postupu řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku. Pro $k = 2$ je tímto operátorem hamiltonián pro lineární harmonický oscilátor

Pro $k > 2$ mám k dispozici pouze „meta důkaz“ (předpokládám, že reálně analytické funkce (na celém \mathbb{R}) $(\mathbb{R}A(\mathbb{R}))$ jedné proměnné $f(x): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ jsou, stejně jako C^{∞} funkce husté v $L^2_{\rho}(\mathbb{R})$ pro libovolnou spojitou a nezápornou hustotu $\rho(x): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^+_0$ a jelikož lze získat každou funkci z $\mathbb{R}A(\mathbb{R})$ jako stejnoměrně konvergující limitu posloupností mocniných funkcí, pak tvoří mocninné funkce bázi v $L^2_{\rho}(\mathbb{R})$ a tedy součiny $\{x^n \rho^{1/2}(x)\}_{n=0}^{\infty}$ tvoří bázi $L^2(\mathbb{R})$ [19] a numerické experimenty. Numerické experimenty spočívaly v tom, že jsem sledoval, zda-li platí

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{p=0}^m \langle q_n | c_p \rangle \langle c_p | q_n \rangle = 1 \quad (168)$$

kde $\langle q_n |$ jsou normalizované funkce $q_n(x) = N_n x^n \exp(-\xi x^2)$ a $\langle x | c_n \rangle = \sum_{j=0}^n C_j x^j \exp(-\sigma |x|^3)$ (N_n jsou normalizační konstanty, C_j jsou voleny tak, aby platilo $\langle c_m | c_n \rangle = \delta_{nm}$. Bez újmy na obecnosti bylo zvoleno $\sigma = \xi = 1$) pro „každé n “. Pro několik nejnižších hodnot n se daný výraz pro dostatečně velké hodnoty m skutečně lišil od 1 jen nepatrně⁴⁶

2.4.1.2.2.4 Orthogonální polynomy s vahou $\exp(-\xi|x|^k)$

Přepočty pro různé hodnoty dzeta

⁴⁶ Nejedná se, pochopitelně, o matematický důkaz, pouze o neúspěšný pokus o falsifikaci hypotézy, pro „bázi“ radiálních částí s-vlnových funkcí atomu vodíku lze vhodnou volbou $\langle q_n |$ (např. radiální část 2p-funkce, nyní tedy již $\langle q_n |$ neuvažují gaussovské) dosáhnout konvergence k hodnotě $0,6 < 1$. [13]

Lemma: Necht' $P_n(x)$ jsou ortogonální s vahou $\rho(x)$, pak pro váhu $\rho(\mu x)$ jsou ortogonální $P_n(\mu x)$, viz (169),(170) níže

$$\delta_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} P_n(x) P_m(x) \rho(x) dx = \mu \int_{-\infty}^{\infty} P_n(\mu y) P_m(\mu y) \rho(\mu y) d\mu y, \quad (169)$$

$$\delta_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sqrt{\mu} P_n(\mu y) \right) \left(\sqrt{\mu} P_m(\mu y) \right) \rho(\mu y) d\mu y \quad (170)$$

Důsledek: Položme $\mu = \xi^{1/k} > 0$. Potom postačuje budovat teorii ortogonálních polynomů s vahou $\rho(x) = \exp(-|x|^k)$, neboť pro $\rho_\xi(x) = \exp(-\xi|x|^k) = \rho(\mu x)$ jsou ortogonální polynomy $P_n(\xi^{1/k} x)$.

Tabulka 2: Prvních 6 ortogonálních polynomů s vahou $\exp(-|x|^3)$ funkcí $k = 3, k = 4, k = 20$ a $k = 1000$ – přesné hodnoty

n	Tvar polynomu $P_n(x)$ ortogonálního s vahou $\exp(- x ^3)$
0	1
1	x
2	$x^2 - \frac{1}{\Gamma(1/3)}$
3	$x^3 - \Gamma(5/3)x$
4	$x^4 + \frac{\Gamma(5/3) - \Gamma(1/3)\Gamma(7/3)}{\Gamma(1/3)\Gamma(5/3) - 1} x^2 + \frac{\Gamma(7/3) - \Gamma(5/3)^2}{\Gamma(1/3)\Gamma(5/3) - 1}$
5	$x^5 + \frac{2 - \Gamma(5/3)\Gamma(7/3)}{\Gamma(5/3)^2 - \Gamma(7/3)} x^3 + \frac{\Gamma(7/3)^2 - 2\Gamma(5/3)}{\Gamma(5/3)^2 - \Gamma(7/3)} x$

Tabulka 3: Přibližné hodnoty koeficientů sudých polynomů P_n ortogonálních s vahou $\exp(-|x|^3)$

n	$c_0^{(n)}$	$c_2^{(n)}$	$c_4^{(n)}$	$c_6^{(n)}$	$c_8^{(n)}$	$c_{10}^{(n)}$	$c_{12}^{(n)}$
2	-0,373282	1					
4	0,264869	-1,61231	1				
6	-0,262308	2,62914	-3,45288	1			
8	0,32461	-4,66746	9,64884	-5,80579	1		
10	-0,474741	9,06148	-26,0439	24,3135	-8,61971	1	
12	0,793519	-19,1263	71,306	-91,4963	49,9451	-11,8594	1
14	-1,48243	43,5732	-201,522	332,298	-247,734	90,1419	-15,4984

Poznámka: $c_0^{(0)} = c_{14}^{(7)} = 1$. Koeficienty odpovídají zápisu

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^n c_k^{(n)} x^k, \quad (171)$$

Všechny neuvedené koeficienty, nebo neuvedené hodnoty koeficientů polynomů $P_n(x)$ jsou identicky nulové.

Tabulka 4: Přibližné hodnoty koeficientů lichých polynomů P_n ortogonálních s vahou $\exp(-|x|^3)$

n	$c_1^{(n)}$	$c_3^{(n)}$	$c_5^{(n)}$	$c_7^{(n)}$	$c_9^{(n)}$	$c_{11}^{(n)}$	$c_{13}^{(n)}$
3	-0,373282	1					
5	0,264869	-1,61231	1				
7	-0,262308	2,62914	-3,45288	1			
9	0,32461	-4,66746	9,64884	-5,80579	1		
11	-0,474741	9,06148	-26,0439	24,3135	-8,61971	1	
13	0,793519	-19,1263	71,306	-91,4963	49,9451	-11,8594	1
15	-1,48243	43,5732	-201,522	332,298	-247,734	90,1419	-15,4984

Polynomy vyššího stupně, než jsou uvedeny v Tabulce 2 mají, zcela zásadním způsobem, složitější tvar svých koeficientů, proto nebyly uvedeny. Časová náročnost symbolické Gramm-Schmidty⁴⁷ ortogonalizace rychle narůstá s řádem nejvyššího uvažovaného polynomu, pro $n < 8$ probíhala na mém počítači méně než 1s, pro $n = 8$ již desítky sekund, pro vyšší hodnoty n déle než deset minut.

Z Tabulek 3 a 4 je patrné, že absolutní hodnoty koeficientů $c_k^{(n)}$ rychle narůstají s rostoucím n , znaménka se střídají v řádcích i sloupcích. Při použití polynomů $P_n(x)$ ortogonálních s vahou $\exp(-|x|^k)$, kde $k > 2$ hrozí vznik velkých numerických nestabilit, což brání použití asymptotické báze pro větší počet bázevých funkcí než je 40 (pro větší velikosti báze nestačila pro výpočet na mém PC operační paměť, nebo výpočet poskytoval nesmyslné hodnoty i pro počet platných číslic v mezi výpočtech rostoucí nade všechny meze).

Je možné omezit absolutní hodnoty výsledků Gramm-Schmidty ortogonalizace ortogonalizováním „normalizovaných“ mocninových funkcí vzhledem ke skalárnímu součinu s vahou $\exp(-|x|^k)$, tedy funkcí ve tvaru

$$\left\{ \sqrt{\frac{3}{\Gamma\left(\frac{2n+1}{3}\right)}} x^n \right\}_{n=0}^{\infty}, \quad (172)$$

což opravdu vede k menším absolutním hodnotám jednotlivých koeficientů $c_k^{(n)}$ v porovnání s těmi uvedenými v Tabulce 3, ale nikterak to nemůže zvrátit fakt, že např. podíl v absolutní hodnotě největšího koeficientu polynomu $P_n(x)$ a v absolutní hodnotě nejmenšího nenulového koeficientu stejného polynomu $P_n(x)$ (označme tento podíl R)

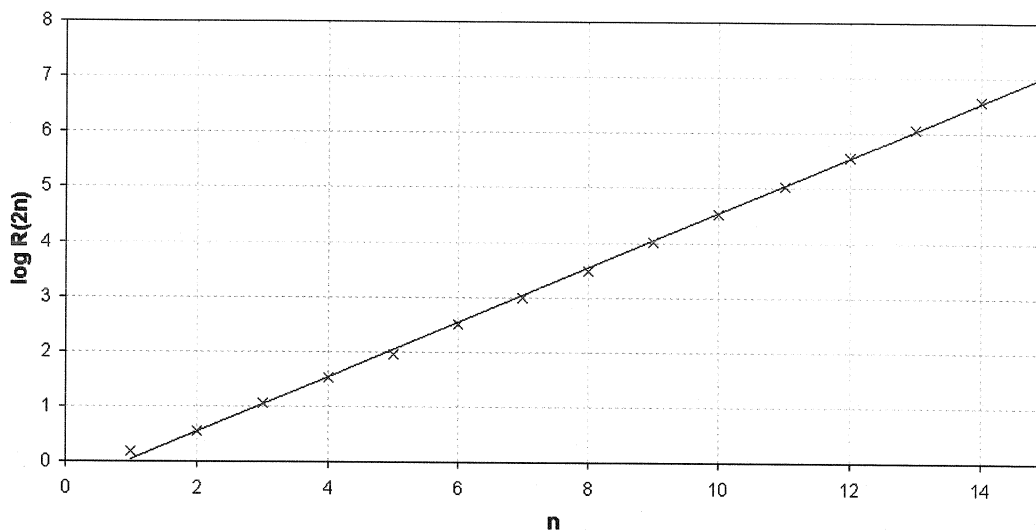
$$R(n) = \frac{\max |c_k^{(n)}|}{\min |d_k^{(n)}|}, \quad d_k^{(n)} \in \{c_k^{(n)} \mid c_k^{(n)} \neq 0, k \in \{0, 1, \dots, n\}\}, \quad (173)$$

roste exponenciálně (viz Graf 1). Poznámka: k ve vztahu (173) v Grafu 1 nemá nic společného s k ze tvaru $\rho(x)$, pro to druhé k platí $k = 3$.

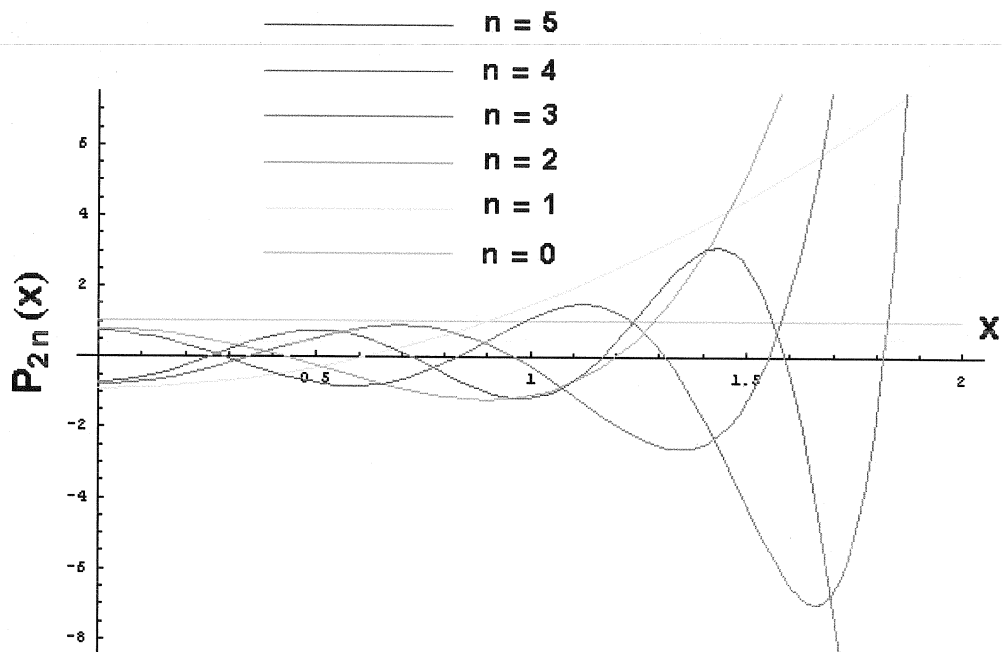
⁴⁷ V Mathematice označované jako „GramSchmidt“, tedy jen s jedním m.

Graf 1: Závislost $\log R(2n)$ na n .

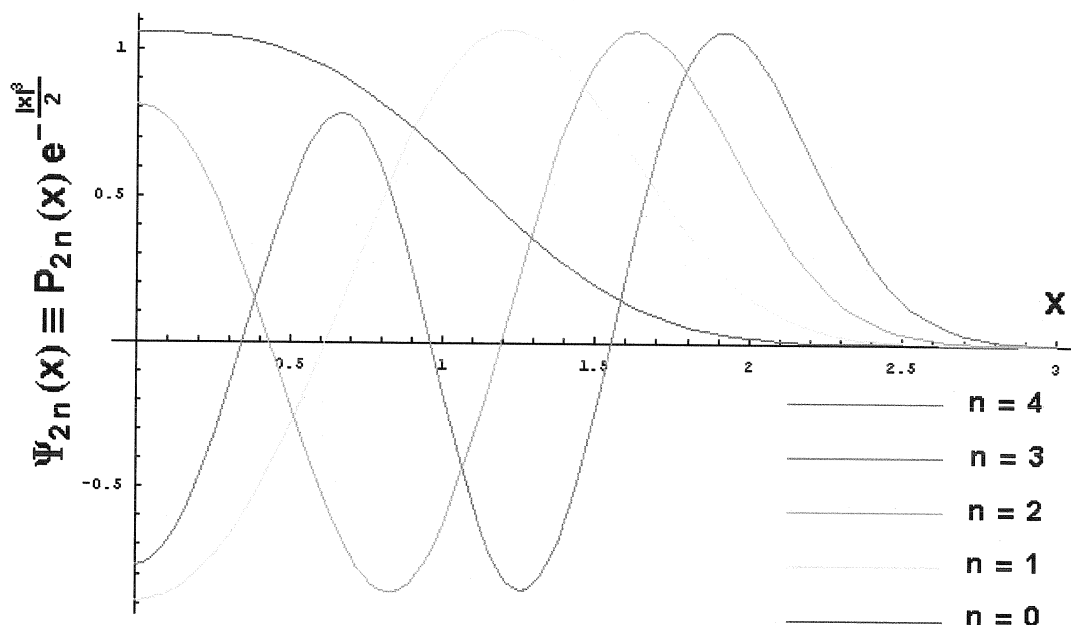
Závislost podílu v absolutní hodnotě největšího a v absolutní hodnotě nejmenšího (nenulového) koeficientu $c_k^{(2n)}$ polynomu $P_{2n}(x)$ na hodnotě n



Graf 2: Polynomy $P_{2n}(x)$ sudého stupně ortogonální s vahou $\exp(-|x|^3)$, průběh.



Graf 3: Průběh polynomů $P_{2n}(x)$ vynásobených odmocninou z váhové funkce.



Kapitola 3 Rešerše

3.1 Používané horní a dolní meze a odhady energií.

Integrální chyba ch figuruje ve 3 ze 4 užitečných dolních mezí pro energii (Weinstein lower bound, Tempel lower bound a Stevenson lower bound), tyto meze obsahují střední hodnotu operátoru \hat{H}^2 (obyčejně v takové kombinaci se střední hodnotou \hat{H} , která lze vyjádřit jako chybový funkcionál $ch^2[\Psi]$) a vyžadují určitou znalost rozložení vlastních čísel [20] (v případě Weinsteinovy chyby postačuje znalost hodnoty energie, která je bezpečně blíže p -tému vlastnímu číslu než $p+1$ -mu vlastnímu číslu, optimalizovaná Tempelova mez vyžaduje dolní mez pro neblíže vyšší vlastní číslo odpovídající vlnové funkci „o stejné symetrii“ [21] (tj. odpovídající stejným ostrým hodnotám veličin, které společně s energií tvoří ÚMP⁴⁸))

3.1.1 Weinsteinova dolní mez

Weinsteinova dolní mez pro p -té vlastní číslo (spektrum hamiltoniánu seřadíme dle velikosti) je dána vztahem (Weinstein 1934)[20]

$$E_p \geq E_{w,p} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - ch[\Psi], \quad (174)$$

kde přibližná vlnová funkce $|\Psi\rangle$ má takový charakter, že platí

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \leq \frac{1}{2} (E_p + E_{p+1}) \quad (175)$$

⁴⁸ Úplnou množinu pozorovatelných

To lze ekvivalentně vyjádřit tvrzením, že pro skutečnou hodnotu vlastního čísla E_p hamiltoniánu \hat{H} umístěnou nejbližší hodnotě $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ platí [22, str. A 358]

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - ch[\Psi] \leq E_p \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + ch[\Psi] \quad (176)$$

3.1.2 Templova dolní mez

Templova dolní mez je dána vztahem (Temple 1928) [20]

$$E_p \geq E_{T,p}(\alpha) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{(ch[\Psi])^2}{\alpha - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}, \quad (177)$$

kde parametr α splňuje následující nerovnost [20]

$$E_p \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \alpha \leq E_{p+1} \quad (178)$$

Je-li α příliš blízké hodnotě $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, je mez nepříliš optimální. Je tedy třeba α volit co nejbližší hodnotě E_{p+1} , avšak mít jistotu, že je ještě splněna nerovnost (178). K tomu je vhodné znát dobrou dolní mez pro E_{p+1} , pro jejíž zjištění bychom potřebovali dolní mez pro E_{p+2} , ... Dolní mez pro E_{p+k} , kde k je malé celé kladné, zpravidla 1, 2 nebo 3 proto volíme jako Weinsteinovu, ve které nefiguruje energie excitovaného stavu tak explicitně. Hodnotu $E_{T,p,k,OPT} = E_{T,p}(E_{T,p+1}(E_{T,p+2}(\dots E_{T,p+k-1}(E_{W,p+k})\dots)))$ označuji dále, jako optimalizovanou Templovu mez k -tého řádu. Obvykle platí, že zvýšením řádu nad 2 se již žádné podstatné optimalizace nedosáhne, lepší je zvýšit kvalitu zkusmé vlnové funkce $|\Psi\rangle$.

Důkaz vztahu (178) stačí zřejmě provést pro případ $\alpha = E_{p+1}$. Pro případ $p = 0$ jej lze nalézt v [21]. Uvažujme normalizovanou přibližnou vlnovou funkci základního stavu $|\Psi\rangle$. Tu lze rozvinout do báze vlastních stavů $|\phi_i\rangle$ operátoru \hat{H} ($\hat{H} |\phi_i\rangle = E_i |\phi_i\rangle$), které uvažujme ortonormální. Platí tedy

$$|\Psi\rangle = \sum_{i \in M} a_i |\phi_i\rangle \quad (179)$$

a

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1 \quad \forall i \in M \implies \sum_{i \in M} |a_i|^2 = 1 \quad (180)$$

Dále musí platit nerovnost

$$0 \leq \sum_{i \in M} |a_i|^2 (E_i - E_0) (E_i - E_1) = \langle \Psi | (\hat{H} - E_0) (\hat{H} - E_1) | \Psi \rangle \quad (181)$$

jako důsledek uspořádanosti vlastních čísel \hat{H} ($E_{i+1} \geq E_i \quad \forall i \in M$). M buď vhodná indexová množina, stejné kardinality jako spektrum \hat{H} .

Po úpravě vztahu (181) obdržíme nerovnost

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{(ch[\Psi])^2}{\alpha - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle} \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{(ch[\Psi])^2}{E_1 - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}, \quad (182)$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{(\text{ch}[\Psi])^2}{E_1 - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{\langle \Psi | \hat{H}^2 | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^2}{E_1 - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle} \leq E_0 \quad (183)$$

Z lemmatu 5 plyne, že rovnost ve vztahu (183) nastává když je $|\Psi\rangle$ přesnou vlastní funkcí odpovídající vlastnímu číslu E_p , protože pak $(\text{ch}[\Psi])^2 = 0$. Ze vztahu (181) však navíc plyne také, že rovnost ve vztahu (183) platí i pokud je $|\Psi\rangle$ lineární kombinací vlastních stavů odpovídajících vlastním číslům, jejichž velikost je rovna E_0 , nebo E_1 ,⁴⁹ protože pak $a_i = 0 \forall i \in \{j | j \in M, (E_j - E_0)(E_j - E_1) = 0\}$.

3.1.3 Stevensonova dolní mez

Stevenson (1938) ukázal, že platí nerovnost

$$E_p \geq E_s(\gamma) = \gamma - \sqrt{\gamma^2 - 2\gamma \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}^2 | \Psi \rangle}, \quad (184)$$

za předpokladu splnění nerovnosti [20]:

$$\gamma \leq \frac{1}{2} (E_p + E_{p+1}), \quad (185)$$

3.1.4 Vztah Weinsteinovy meze k Stevensonově mezi a k Tempelově mezi

V [20] je ukázáno, že pokud se volí $\gamma = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, přechází Stevensonova mez ve Weinsteinovu, což je patrné přímým dosazením $\gamma = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ do (184). Volba $\gamma \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ ve vzorci pro Stevensonovu mez (184) vede k prokazatelně lepší dolní mezi než je Weinsteinova mez (Walmsley 1967), tedy

$$\gamma \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \implies E_s(\gamma) \geq E_w. \quad (186)$$

Vztah na levé straně implikace v tvrzení (186) po zavedení vzdálenosti hladin $\Delta_p = E_{p+1} - E_p$ a užití vztahu (185) přechází v nerovnost⁵⁰

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_p \leq \frac{1}{2} \Delta_p \quad (187)$$

Z výrazů pro Weinsteinovu (174) a Templovu (177) mez obdržíme vztahy

⁴⁹ Pokud je provedena správná analýza symetrií, výpočty přibližných vlnových funkcí jsou prováděny v takové konečné výpočetní bázi, že maticová reprezentace operátoru \hat{H} je v této bázi blokově diagonální a tedy ji diagonalizujeme po blocích a všechny rozvoje vlnových funkcí probíhají pouze přes indexy dané jedním z těchto bloků. V uvedených blocích dochází k degeneraci vlastních čísel pouze zcela ojediněle („náhodná degenerace“). Při náhodné degeneraci lze očekávat, že Templova chyba bude poskytovat velmi neoptimální dolní mez, jak je patrné z jmenovatele zlomku ve vztahu (177).

⁵⁰ V [20] je argumentováno přibližnou náhradou γ hodnotou $\frac{1}{2} (E_p + E_{p+1})$ a přibližnou náhradou výrazu $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ hodnotou E_p a z toho vyplývá přibližná platnost nerovnosti (187). Když si ale uvědomíme, že pro parametr γ , pro který je platná Stevensonova mez platí (185), tedy $E_p + \frac{1}{2} \Delta_p \geq \gamma$. Požadavek, aby Stevensonova mez byla lepší než Weinsteinova vede k nerovnosti $\gamma \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. Společně tedy: $E_p + \frac{1}{2} \Delta_p \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, tedy vztah (187) platí přesně.

$$E_T(\alpha) - E_W = \frac{ch[\Psi]}{\alpha - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle} (\alpha - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + ch[\Psi]) \quad (188)$$

$$E_T(\alpha) - E_W = \frac{ch[\Psi]}{\alpha - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle} ((\alpha - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle) - (\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_W)) \quad (189)$$

vzhledem k nezápornosti $(ch[\Psi])^2$ dle lemmatu 5 a nezápornosti $\alpha - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, platí tvrzení

$$E_T(\alpha) > E_W \iff \alpha - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle > \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_W \quad (190)$$

Výraz (190) lze upravit za pomoci nerovnosti (178) pro horní odhad a pomocí E_{p+1} a platnosti Ritzova variačního teorému pro dolní odhad $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ pomocí E_p . To vede na tvar

$$\Delta_p \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_W = ch[\Psi] \quad (191)$$

Z uvedeného je patrné, že Weinsteinova mez je horší než Stevensonova a přibližně i Templova, kdykoliv je odchylka variační a skutečné energie menší než polovina vzdálenosti hladin Δ_p , jak uvádí vztah (187). Ten je však zároveň podmínkou použitelnosti Weinsteinovy chyby, lze tedy přibližně říci, že **„ E_W není nikdy preferovatelná, je-li platná“** [20, str. 1125].

3.1.5 Vztah Stevensonovy a Templovy meze

Schmid (1963) odvodil identitu

$$E_S(E_T + \alpha) = E_S(E_S + \alpha) = E_T(\alpha) \quad (192)$$

kde α splňuje (178). Zavedeme-li odchylky příslušné dolní meze od variační energie $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, označované níže $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \equiv \eta$

$$\Delta_S = \eta - E_S$$

$$\Delta_T = \eta - E_T \quad (193)$$

lze pro podíl těchto odchylek ukázat [20]:

$$\frac{\Delta_S}{\Delta_T} = \frac{\alpha - \eta}{2(\gamma - \eta)} \left(1 - \frac{ch^2}{4(\gamma - \eta)} + O(ch^4) \right) \simeq \frac{\alpha - \eta}{2(\gamma - \eta)} \quad (194)$$

Poměr Δ_S/Δ_T je konečný a do 1.řádu nezávislý na přesnosti zkusmé vlnové funkce Ψ (vstupující skrze η). Pro jakoukoli volbu α , splňující (178), a jakoukoli volbu γ , splňující (185), posloupnost výpočtů zkusmé vlnové funkce Ψ ve stále větší a větší bázi poskytuje stejnou rychlost konvergence Δ_S i Δ_T . Optimalizace hodnot α a γ vede k limitnímu přechodu

$$\frac{\Delta_S}{\Delta_T} \rightarrow 0 \quad (195)$$

Pro Weinsteinovu mez platí naopak

$$\frac{\Delta_S}{\Delta_T} \rightarrow \infty, \quad (196)$$

při stejné limitě.

3.1.6 INNER Projection

3.1.6.1 Motivace

Uvažujme standartní problém kvantové mechaniky – nalezení stacionárních stavů systému popsaného explicitně časově nezávislým fyzikálním (lineární hermitovský operátor se zdola omezeným spektrem) hamiltoniánem \hat{H} , tedy nalezení vlastních čísel a vlastních funkcí tohoto operátoru

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (197)$$

Stavový vektor $|\Psi\rangle$ hledíme v prostoru komplexních kvadraticky integrabilních funkcí $\mathbb{L}^2(M)$ definovaných na varietě M (v našem případě bude vždy $M = \mathbb{R}^k$, $k \in \mathbb{N}$), případně v jeho distributivním rozšíření $\mathbb{L}^{2,*}(M)$ obsahujícím navíc všechny temperované distribuce normalizovatelné k diracově delta distribuci δ (198)

$$|\Psi\rangle \in \mathbb{L}^{2,*}(M) = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2. \quad (198)$$

Stavový prostor zmiňovaný v předchozí definici zapišme jako direktní součet („ortogonální rozklad“) dvou Hilbertových prostorů H_1 a H_2 . H_1 je jednodimenzionální, napnutý okolo „referenční funkce“ (nebo „referenčního vektoru“), která je normalizovaným prvkem $\mathbb{L}^2(M)$.

$$\mathcal{H}_1 = \{|\varphi\rangle \mid \exists c \in \mathbb{C} : |\varphi\rangle = c|\Psi_0\rangle\}, \quad (199)$$

$$|\Psi_0\rangle \in \mathbb{L}^2(M), \quad \langle\Psi_0|\Psi_0\rangle = 1, \quad (200)$$

$$\dim \mathcal{H}_1 = 1, \quad \dim \mathcal{H}_2 = \infty. \quad (201)$$

Hledaný stavový vektor lze tedy zapsat ve tvaru (202), kde suma „přes $a > 0$ “ může znamenat sumu pouze přes spočetně mnoho prvků (pokud v (197) uvažujeme $|\Psi\rangle \in \mathbb{L}^2(M)$), nebo přes nespočetnou množinu mající diskretní část (\mathbf{c}_a , $\mathbf{a} \in N_0$) i spojitou část (\mathbf{c}_a , $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^k$) (pokud v (197) uvažujeme $|\Psi\rangle \in \mathbb{L}^{2,*}(M)$). Pro koeficienty \mathbf{c}_a platí: $\langle\Psi_a|\Psi\rangle = \mathbf{c}_a \in \mathbb{C}$.

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{\mathbf{a} > \mathbf{0}} \mathbf{c}_a |\Psi_a\rangle. \quad (202)$$

Poznámka: $|\Psi_a\rangle$ pro $\mathbf{a} > \mathbf{0}$ necht' tvoří orthonormální bázi prostoru H_2 .

$|\Psi_a\rangle$ pro $\mathbf{a} \geq \mathbf{0}$ tedy tvoří orthonormální bázi $\mathbb{L}^2(M)$ (pak \mathbf{a} probíhá spočetnou indexovou množinu a platí $\langle\Psi_a|\Psi_b\rangle = \delta_{ab}$), nebo $\mathbb{L}^{2,*}(M)$ (pak \mathbf{a} probíhá nespočetnou množinu a platí $\langle\Psi_a|\Psi_b\rangle = \delta_{ab}$ pro $|\Psi_a\rangle$ a $|\Psi_b\rangle$ z (případné) diskretní části báze a $\langle\Psi_x|\Psi_y\rangle = \delta^{(k)}(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ pro $|\Psi_x\rangle$ a $|\Psi_y\rangle$ ze spojitě části báze, $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^k$, $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^k$, $\delta^{(k)}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) := \delta(x_1-y_1)\delta(x_2-y_2)\dots\delta(x_k-y_k)$, $\delta(x-a)(\varphi(x)) := \varphi(a)$)

Vzhledem k linearitě operátoru \hat{H} obdržíme po dosazení $|\Psi\rangle$ do (197) vztah

$$\mathbf{c}_0 \hat{H} |\Psi_0\rangle + \sum_{a>0} \mathbf{c}_a \hat{H} |\Psi_a\rangle = E (\mathbf{c}_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a>0} \mathbf{c}_a |\Psi_a\rangle) \quad (202)$$

V některé literatuře [22] se uvažuje tzv. „intermediální normalizace“ stavového vektoru $|\Psi\rangle$ - stav systému je v kvantové mechanice popsán stavovým vektorem jednoznačně až na libovolný, nenulový komplexní faktor, řeší-li rovnici (197) vektor $|\Psi\rangle$, řeší ji i $k|\Psi\rangle$, kde $k \in \mathbb{C}$ (případ, kdy $k = 0$ je triviální a tudíž jej neuvažujeme⁵¹), tedy lze volit normu $|\Psi\rangle$ libovolně a to umožňuje (pokud je $\mathbf{c}_0 = \langle \Psi_0 | \Psi \rangle \neq 0$) volit $\langle \Psi_0 | \Psi \rangle = 1$. Zde uvažuji obecněji $\mathbf{c}_0 \in \mathbb{C}$

Vynásobením rovnice (202) zleva bra-vektorem $\langle \Psi_0 |$ obdržíme vztah (203), vynásobením rovnice postupně všemi možnými bra-vektory $\langle \Psi_a |$ a úpravou obdržíme systém rovnic (204):

$$H_{00} \mathbf{c}_0 + \sum_{a>0} H_{0a} \mathbf{c}_a = E \mathbf{c}_0 \quad (203)$$

$$H_{b0} \mathbf{c}_0 + \sum_{a>0} H_{ba} \mathbf{c}_a = E \mathbf{c}_b \quad \forall b > 0, b \in I \quad (204)$$

tento systém lze chápat jako sadu (spočetně či nespočetně nekonečně mnoha) lineárních rovnic pro (spočetně či nespočetně) nekonečně mnoho neznámých komplexních koeficientů $\mathbf{c}_a, a>0$ při zadaných hodnotách \mathbf{c}_0 a E .⁵²

Pokud řešení (203) existuje, je jím vektor \mathbf{c} (z prostoru izomorfního H_2)

$$\vec{\mathbf{c}} = \left\{ \frac{1}{\alpha \hat{O} + \hat{P} (\hat{1} E - \hat{H}) \hat{P}} \right\}_{a,b>0} \quad \vec{H}_0 \mathbf{c}_0 \equiv \left\{ \hat{P} \frac{1}{\alpha \hat{O} + \hat{P} (\hat{1} E - \hat{H}) \hat{P}} \hat{P} \right\} \vec{H}_0 \mathbf{c}_0 \quad (205)$$

kde používám označení

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{c}} &\equiv (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots)^T && \text{pro případ } L^2(\mathcal{M}) \\ \vec{\mathbf{c}} &\equiv (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_\infty, \{\mathbf{c}'(\alpha)\}_{\alpha \in \mathbb{R}^k})^T && \text{pro případ } L^{2,*}(\mathcal{M}) \\ \vec{H}_0 &\equiv (H_{10}, H_{20}, \dots)^T && \text{rozlišení pro } L^2(\mathcal{M}) \text{ a } L^{2,*}(\mathcal{M}) \text{ analogicky} \end{aligned} \quad (206)$$

\hat{P} je projekční operátor na H_2 , $\hat{1}$ je identický operátor na $L^{2,*}(\mathcal{M})$

$$\begin{aligned} \hat{P} &\equiv \sum_{a>0} |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a| \\ \hat{P} + \hat{O} &= \hat{1} \end{aligned} \quad (207)$$

$\{A\}^a$ značí maticovou reprezentaci operátoru \hat{A} vzhledem k bázi $|\Psi_a\rangle$, tedy $\{A\}^a_{ab} = \langle \Psi_a | \hat{A} | \Psi_b \rangle \equiv A_{ab}$.

$\hat{O} = |\Psi_0\rangle \langle \Psi_0|$ je projekční operátor na referenční stavový vektor, $\alpha \in \mathbb{C}$, $\alpha \neq 0$, ten (jeho maticovou reprezentaci) je nutno přičíst k maticové reprezentaci operátoru na levé

⁵¹ Nulový vektor nepopisuje žádný stav

⁵² Velmi důležitý předpoklad je, že E není prvkem spektra \hat{H} různým od E v rovnici (197), tedy vlastním číslem příslušným vektoru $|\Psi\rangle$ (obvykle se jedná o základní stav a nejnižší vlastní číslo \hat{H}). Pokud není tento předpoklad splněn, nemají níže uvedené výrazy smysl.

straně (203)⁵³, aby výraz (204) byl definován. Výrazy, které z (204) vylpynou již tento člen nepotřebují (nezávisejí na hodnotě α a jsou definované i pro $\alpha = 0$), tedy se později pokládá $\alpha = 0$.

Symbolická notace, konzistentní s [22] je

$$c_b = \sum_{a > 0} \left(\frac{1}{E - H} \right)_{ab} H_{b0} c_0 \quad (208)$$

Úpravou vztahu (204) a dosazením z (208) obdržíme vztah

$$(E - H_{00}) c_0 = \sum_{a > 0} \sum_{b > 0} H_{0a} \left(\frac{1}{E - H} \right)_{ab} H_{b0} c_0 \quad (209)$$

Bude-li $c_0 \neq 0$, plynou z (209) vztahy

$$E = H_{00} + \sum_{a > 0} \sum_{b > 0} H_{0a} \left(\frac{1}{E - H} \right)_{ab} H_{b0}$$

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{a > 0} \sum_{b > 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a \rangle \langle \Psi_a | \frac{1}{E - \hat{H}} | \Psi_b \rangle \langle \Psi_b | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (210)$$

a po úpravě

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} + \hat{H} \hat{P} \frac{1}{E - \hat{H}} \hat{P} \hat{H} | \Psi_0 \rangle \equiv f(E)$$

$$E = f(E) \quad (211)$$

Poslední vztah naznačuje možnost nalézt nejmenší vlastní číslo \hat{H} metodou postupných aproximací dle Banachovy věty o pevném bodě, ukáže-li se být $f(E)$ kontrakcí, tj. $|f'(E)| < 1$ na nějakém intervalu. Dá se snadno ukázat, že f má tyto vlastnosti:

Věta : Vlastnosti funkce $f(E)$ z motivace k Inner projection.

- (1) je definovaná $\forall E \in (\sigma(\hat{H}) \setminus E')$, kde E' je „ E z rovnice (197)“, tedy platí $\hat{H}|\Psi\rangle = E'|\Psi\rangle$
- (2) $\lim_{E \rightarrow -\infty} f(E) = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$
- (3) $f'(E) < 0$ na celém definičním oboru f .

Důkaz:

(1) je zřejmé. Na (2) se aplikuje Lebesguovo lemma a pro důkaz (3) označme vektor $|\phi_E\rangle$,

⁵³ Protože $O_{ab} = \delta_{a0}\delta_{b0}$ a tedy $O_{ab}c_a = 0 \forall a > 0$, přičtu tak nulu a tedy se jedná o ekvivalentní operaci s rovnicí.

$$|\phi_E\rangle = \frac{1}{E - \hat{H}} \hat{P} \hat{H} |\Psi_0\rangle \quad (212)$$

jeho norma je nutně nenulová (pokud $|\Psi_0\rangle$ nezvolíme jako vlastní vektor \hat{H} (vlastní vektory \hat{H} hledáme, tedy je neznáme!), operátor $(E - \hat{H})^{-1}$ je regulární všude, kde je definován a tedy je vektor $|\phi_E\rangle$ (212) součinem regulárního operátoru a nenulového vektoru, tedy je nenulový) a tedy platí,

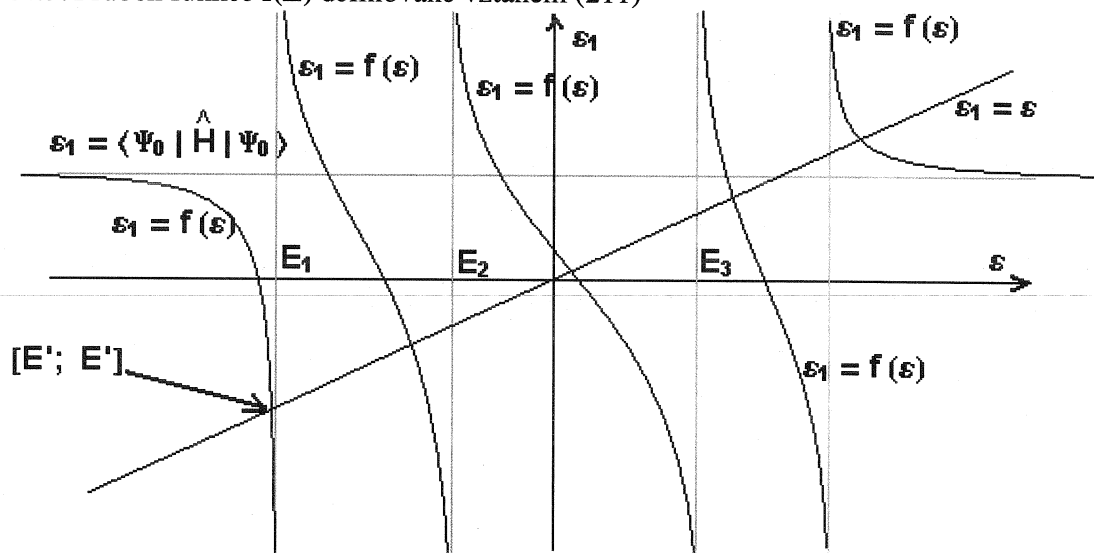
$$f'(E) = -\langle \phi_E | \phi_E \rangle < 0, \quad (213)$$

všude, kde je výraz definován.

QED

Průběh funkce $f(E)$ je uveden na Obr.3.

Obr.3: Průběh funkce $f(E)$ definované vztahem (211)



Uvažujme nyní hamiltonián \hat{H} ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (214)$$

kde \hat{H}_0 je fyzikální hamiltonián, jehož vlastní funkce jsou známy a \hat{V} je pozitivně definitní lineární hermitovský operátor.

Uvažujme $|\Psi_a\rangle$ jako postupně všechny vlastní funkce (resp. vektory) operátoru \hat{H}_0 příslušné vlastním číslům E_a

$$\hat{H}_0 |\Psi_a\rangle = E_a |\Psi_a\rangle. \quad (215)$$

Vlastní čísla E_a a vlastní vektory $|\Psi_a\rangle$ nechť jsou seřazené tak, aby platilo: $|a| < |b| \Rightarrow E_a \leq E_b$. Vlastní číslo E_0 nechť je jednonásobné, tj. $E_a > E_0 \forall a \neq 0$.

Poznámka: Je-li operátor \hat{V} „dostatečně malý“ vzhledem k \hat{H}_0 a \hat{H} , lze předpokládat, že $|\Psi\rangle$, vlastní funkce \hat{H} příslušná nejmenšímu vlastnímu číslu E' , bude „blízká“ $|\Psi_0\rangle$, vlastní

funkci \hat{H}_0 , příslušné vlastnímu číslu E_0 , které se nebude o mnoho lišit od E' . Předpoklad, že $c_0 = \langle \Psi_0 | \Psi \rangle \neq 0$ je tedy oprávněný. Předpoklad, že $E' > E_0$, který byl zmiňován výše je také oprávněný.

Po dosazení (214) a (215) do (211) obdržíme

$$E = E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V} + \hat{V} \hat{P} \frac{1}{E - \hat{H}_0 - \hat{V}} \hat{P} \hat{V} | \Psi_0 \rangle \quad (216)$$

Použitím operátorové identity

$$\frac{1}{\hat{A} - \hat{B}} = \frac{1}{\hat{A}} + \frac{1}{\hat{A}} \hat{B} \frac{1}{\hat{A} - \hat{B}} \quad (217)$$

lze získat vztah

$$E = E_0 + \sum_{i,j}^* V_{0i} (A^{-1})_{ij} V_{j0} \quad (218)$$

kde $i, j \in \{0, 1, \dots, K-1\}$, K je pevně zvolená „velikost výpočetní báze“, V_{ij} jsou maticové elementy operátoru V mezi vlastními stavy $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ operátoru \hat{H}_0 , které tvoří onu „výpočetní bázi“. Hvězdička označuje sčítání přes i, j od 0 do $K-1$. A_{ij} jsou maticové elementy $K \times K$ čtvercové matice A definované vztahem

$$A_{ij}(\varepsilon) = V_{ij} - \sum_{k \neq 0} \frac{V_{ik} V_{kj}}{\varepsilon - E_0} \quad (219)$$

Dle výše uvedeného odvození by ovšem mělo být $K = +\infty$ a $\varepsilon = E$. Pro dolní a horní meze se za ε dosazuje vhodná vstupní mez (horní, resp. dolní, viz níže) a E ze vzorce (218) po dosazení matice (219) poskytuje příslušnou výstupní mez.

Lze snadno nahlédnout [13], že platí:

1. Pokud sčítání v (219) probíhá přes k indexující všechny vlastní stavy \hat{H}_0 , tak dosazením horní meze k přesné vlastní energii základního stavu \hat{H}' obdržím E rovno dolní mezi.

2. Pokud sčítání v (219) probíhá pouze přes $k = 0$ do $k = K-1$ ⁵⁴, tak dosazením dolní meze k přesné vlastní energii základního stavu \hat{H}' obdržíme E rovno horní mezi.

Iterativním dosazováním lze takto získat posloupnost stále lepších dolních a horních mezí. Hodnoty horní meze konvergují s iteracemi k určité minimální (limitní) hodnotě a hodnoty dolní meze naopak k určité maximální hodnotě. Rozdíl těchto dvou hodnot je obecně nenulový, ale s velikostí výpočetní báze rostoucí nade všechny meze jde k nule.

3.2 V literatuře uvedené výsledky pro anharmonické oscilátory a jejich srovnání s hodnotami, které jsem vypočetl

Článek „Upper and lower bounds of the ground state energy of anharmonic oscillators using renormalized inner projection“ z roku 1990[16], jehož autoři jsou

F.Vinette a J.Čížek popisuje techniku metody RIP (Renormalized Inner Projection) a speciálně její aplikaci na anharmonické oscilátory (kvartický, sextický a oktický). Pokud jsou v metodě RIP získané dolní/horní meze použity k výpočtu přesnějších horních/dolních mezí (postup je iterován až do konvergence obou mezí k určitým „optimálním hodnotám“) je tato metoda označována jako OIP (Optimized Inner Projection).

Z výše uvedeného článku[16] jsem čerpal jak teoretický princip metod RIP, respektive OIP, tak jsem jej využil k porovnání získaných výsledků. Dle sdělení J.Zamastila[13] jsou hodnoty uvedené v „Tabulce 1“ (Uvádí horní a dolní meze metodou RIP pro některé hodnoty β pro kvartický anharmonický oscilátor) v tomto článku zkráceny díky správnému přepočtu hodnot parametrů β a τ ⁵⁵ v hamiltoniánu. Ačkoliv byly veškeré výpočty prováděny s přesností na 100 desetinných míst v racionální aritmetice, transformace mezi β a τ byla provedena dle J.Zamastila s přesností pouze na 10 desetinných míst, což znehodnotilo poslední uvedené cifry pro vyšší hodnoty K (kardinalita použité výpočetní báze).

3.2.1 Horní a dolní meze pro hodnoty energie základního stavu kvartického oscilátoru pro konečné hodnoty β

Pro srovnání uvádím níže hodnoty mezí metodami RIP⁵⁶ a OIP⁵⁷ pro kvartický anharmonický oscilátor podle mého výpočtu (viz oddíl „numerické výsledky a jejich hodnocení“) a dle článku [16]. Je třeba uvést, že jsem výpočty používal s hamiltoniánem v jiných jednotkách, proto je třeba pro porovnání energie a β uvedené v [16] dělit dvěma,

⁵⁵ Parametr zavedený kvůli renormalizaci. Hamiltonián pro anharmonický ($m=2$ kvartický, $m=3$ sextický a $m=4$ oktický oscilátor má v [16] tvar

$$\hat{H} = \hat{p}^2 + \hat{x}^2 + \beta \hat{x}^{2m}, \quad (220)$$

zavádí se škálování

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \tau^{1/2} \hat{X} \\ \hat{p} &= \tau^{1/2} \hat{P}, \end{aligned} \quad (221)$$

což převádí hamiltonián \hat{H} na renormalizovaný tvar \hat{H}_R

$$\hat{H}_R = \tau \hat{H} = \hat{P}^2 + \hat{X}^2 + \kappa \left(B_m^{-1} \hat{X}^{2m} - \hat{X}^2 \right). \quad (222)$$

Při označení

$$\kappa = 1 - \tau^2, \quad (223)$$

$$B_m = \frac{m(2m-1)!!}{2^{m-1}}, \quad (224)$$

platí

$$B_m \tau^{m+1} \beta + \tau^2 - 1 = 0 \quad (225)$$

⁵⁶ Renormalized Inner Projection[16]

⁵⁷ Optimized Inner Projection[16]

respektive hodnoty energie, které jsem vypočetl a hodnoty β pro které jsem je vypočetl („numerické výsledky a jejich hodnocení“) násobit dvěma (tento postup jsem upřednostnil níže, viz Tabulka 5). Podobně, velikost báze uvažuji v prostoru sudých i lichých stavů a velikostí navíc myslím nejvyšší ze sudých indexů hermitových polynomů použitých pro výpočet (pro sudé stavy), respektive $K = n + 1$, kde n je nejvyšší z indexů použitých hermitových polynomů (pro liché stavy).⁵⁸

Tedy je třeba moje hodnoty velikosti výpočetní báze $K^{(m)}$ pro porovnání s hodnotami v [16] přepočítat pomocí vztahu $K^{(m)} = 2(K-1)$, kde K jsou velikosti báze uvedené v [16].⁵⁹ Horní meze jsou uvedeny nad odpovídajícími dolními mezemi, stejně jako v [16].

Jak moje výpočty, tak výpočty prováděné v [16] braly za vstupní horní mez variační hodnotu energie.

Tabulka 5: Srovnání hodnot které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 0,2$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	1,121	1.120 614 742 277
		1,118	1.117 834 233 398
6	4	1,118 296 1	1.118 296 079 818 268
		1,118 292 5	1.118 292 504 308 831
14	8	1,118 292 656 2	1.118 292 656 206 821 220
		1,118 292 654 2	1.118 292 654 227 652 227
22	12	1,118 292 654 367 7	1.118 292 654 367 695 800 455
		1,118 292 654 366 9	1.118 292 654 366 928 642 738
34	18	1,118 292 654 367 039 159 7	1.118 292 654 367 039 159 677 767
		1,118 292 654 367 039 152 2	1.118 292 654 367 039 153 050 081
46	24	1,118 292 654 367 039 153 4	1.118 292 654 367 039 153 431 389 538
		1,118 292 654 367 039 152 6	1.118 292 654 367 039 153 430 644 272

Tabulka 6: Srovnání hodnot které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metodou OIP (V-OIP)

$\beta = 0,2$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	1.120 614 742 277	1.120 614 742 277
		1.117 781 857 540	1.117 834 233 398
6	4	1.118 296 079 819 823	1.118 296 079 818 268
		1.118 292 496 835 185	1.118 292 504 308 831
14	8	1,118 292 656 206 821 598	1.118 292 656 206 821 220
		1,118 292 654 225 841 885	1.118 292 654 227 652 227
22	12	1.118 292 654 367 695 800 939	1.118 292 654 367 695 800 455
		1.118 292 654 366 926 322 429	1.118 292 654 366 928 642 738
34	18	1.118 292 654 367 039 159 677 787	1.118 292 654 367 039 159 677 767
		1.118 292 654 367 039 152 954 752	1.118 292 654 367 039 153 050 081
46	24	1.118 292 654 367 039 153 431 389 788	1.118 292 654 367 039 153 431 389 538
		1.118 292 654 367 039 153 429 446 798	1.118 292 654 367 039 153 430 644 272

⁵⁸ Vlastní výpočty však probíhaly (až na několik výjimek, učiněných zejména za účelem kontroly) v obou invariantních podprostorech operátoru parity odděleně.

⁵⁹ Ve všech ostatních oddílech textu uvádím velikost báze pouze „v jednotkách“ $K^{(m)}$ a index „(m)“ vynechávám.

Zvýrazněné číslice v prvním sloupci, který obsahuje výsledky publikované v [16] jsou chybné. Zvýrazněné číslice v ostatních dvou sloupcích, které obsahují výsledky, které jsem spočetl odpovídají přibližně své poloze posledním číslicím uvedeným v [16] a mají sloužit k lepší orientaci čtenáře. Vypisoval jsem větší počet číslic než je uvedeno v [16], aby vynikl číselný rozdíl mezi hodnotami RIP a OIP, který není v [16] diskutován.

Pro malé hodnoty β je variační vstupní horní mez dostatečně dobrá, aby byl rozdíl mezi RIP a OIP pro stejnou hodnotu K zanedbatelný vzhledem k přesnosti se kterou jsou uváděny všechny hodnoty v [16] a tedy nelze rozhodnout, zda v Tabulce I z [16] nejsou ve skutečnosti uvedeny OIP místo RIP. Jako chybné se ukazují být pro $\beta = 0,2$ pouze dolní meze pro $K = 18$ a $K = 24$ a to až od 19., respektive 18.desetinného místa.

Tabulka 7: Srovnání hodnot které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 0,6$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	1,283	1.283 259 724
		1,274	1.273 862 626
6	4	1,275 998	1,275 998 369 213
		1,275 981	1,275 980 581 302
14	8	1,275 983 595	1,275 983 594 764 938
		1,275 983 565	1,275 983 565 147 861
22	12	1,275 983 566 383	1,275 983 566 382 796 697
		1,275 983 566 340	1,275 983 566 340 132 301
34	18	1,275 983 566 342 559 5	1,275 983 566 342 559 540 025
		1,275 983 566 342 555 8	1,275 983 566 342 555 848 796
46	24	1,275 983 566 342 557 059 1	1,275 983 566 342 557 059 136 050 199 240
		1,275 983 566 342 557 056 6	1,275 983 566 342 557 058 816 408 534 212

Tabulka 8: Srovnání hodnot které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metdou OIP (V-OIP)

$\beta = 0,6$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	1.283 259 724	1.283 259 724
		1.273 342 476	1.273 862 626
6	4	1,275 998 369 509	1,275 998 369 213
		1,275 980 013 961	1,275 980 581 302
14	8	1,275 983 594 765 529	1,275 983 594 764 938
		1,275 983 564 019 025	1,275 983 565 147 861
22	12	1,275 983 566 382 797 505	1,275 983 566 382 796 697
		1,275 983 566 338 590 049	1,275 983 566 340 132 301
34	18	1,275 983 566 342 559 541 107	1,275 983 566 342 559 540 025
		1,275 983 566 342 553 784 287	1,275 983 566 342 555 848 796
46	24	1,275 983 566 342 557 059 137 572 586	1,275 983 566 342 557 059 136 050 199 240
		1,275 983 566 342 557 055 910 385 150	1,275 983 566 342 557 058 816 408 534 212

Tabulka 9: Srovnání hodnot které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 1,0$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	1,40	1.403 323 286
		1,39	1.388 766 714
6	4	1,392 377	1.392 377 299 955
		1,392 344	1.392 343 504 365
14	8	1,392 351 70	1.392 351 701 824 702
		1,392 351 64	1.392 351 638 143 135
22	12	1,392 351 641 64	1.392 351 641 638 956 286
		1,392 351 641 52	1.392 351 641 523 583 174
34	18	1,392 351 641 530 32	1.392 351 641 530 315 700 150
		1,392 351 641 530 29	1.392 351 641 530 285 338 209
46	24	1,392 351 641 530 291 857 0	1.392 351 641 530 291 857 005 438 451
		1,392 351 641 530 291 850 2	1.392 351 641 530 291 853 753 469 240

Tabulka 10: Srovnání hodnot které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metodou OIP (V-OIP)

$\beta = 1,0$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	1.403 323 286	1.403 323 286
		1.387 447 170	1.388 766 714
6	4	1.392 377 301 192	1.392 377 299 955
		1.392 341 728 637	1.392 343 504 365
14	8	1.392 351 701 826 559	1.392 351 701 824 702
		1.392 351 638 143 134	1.392 351 638 143 135
22	12	1.392 351 641 639 042 884	1.392 351 641 638 956 286
		1.392 351 641 399 871 087	1.392 351 641 523 583 174
34	18	1.392 351 641 530 315 939 547	1.392 351 641 530 315 700 150
		1.392 351 641 529 943 341 622	1.392 351 641 530 285 338 209
46	24	1.392 351 641 530 291 858 070 802 407	1.392 351 641 530 291 857 005 438 451
		1.392 351 641 530 290 331 802 300 951	1.392 351 641 530 291 853 753 469 240

Tabulka 11: Srovnání hodnot které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 2,0$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	1,63	1.625 000 000
		1,60	1.601 190 476
6	4	1,607 590	1.607 590 000 788
		1,607 519	1.607 518 982 042
14	8	1,607 541 43	1.607 541 427 543 657
		1,607 541 29	1.607 541 287 888 640
22	12	1,607 541 302 73	1.607 541 302 727 388 264
		1,607 541 302 43	1.607 541 302 428 428 734
34	18	1,607 541 302 468 71	1.607 541 302 468 708 026 323
		1,607 541 302 468 52	1.607 541 302 468 522 645 539
46	24	1,607 541 302 468 547 571	1.607 541 302 468 547 570 736 536 613 778
		1,607 541 302 468 547 512	1.607 541 302 468 547 518 246 308 141 878

Tabulka 12: Srovnání hodnot které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metdou OIP (V-OIP)

$\beta = 2,0$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	1.625 000 000	1,625 000 000
		1.596 962 617	1.601 190 476
6	4	1.607 590 004 374	1.607 590 000 788
		1.607 515 103 571	1.607 518 982 042
14	8	1.607 541 427 659 466	1.607 541 427 543 657
		1.607 541 163 394 327	1.607 541 287 888 640
22	12	1.607 541 302 731 585 101	1.607 541 302 727 388 264
		1.607 541 297 916 907 048	1.607 541 302 428 428 734
34	18	1.607 541 302 468 717 331 905	1.607 541 302 468 708 026 323
		1.607 541 302 458 519 318 445	1.607 541 302 468 522 645 539
46	24	1.607 541 302 468 547 653 582 389 486	1.607 541 302 468 547 570 736 536 613 778
		1.607 541 302 468 458 460 502 670 897	1.607 541 302 468 547 518 246 308 141 878

Pro $\beta = 4,0$ jsem jako vstupní horní mez pro výpočet zvolil hodnotu horní meze OIP spočtenou pro nejvyšší nižší bázi (pro minimální bázi $K = 1$ jsem zvolil odhad $E > 2,5$), tedy neoptimálnější horní mez známou bez předchozí znalosti výsledků pro větší báze. Rozdíl mezi RIP a OIP se zmenšil asi o 2 řády a počet iterací poklesl přibližně na polovinu.

Tabulka 13: Srovnání hodnot které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 4,0$			
$K^{(m)}$	K	CF-RIP	V-OIP
0	1	1,9	1.928 807 119 671
		1,9	1.893 132 822 341
6	4	1,903 22	1.903 219 451 739
		1,903 09	1.903 090 773 803
14	8	1,903 137 2	1.903 137 158 916 033
		1,903 136 9	1.903 136 901 408 922
22	12	1,903 136 945 92	1.903 136 945 924 742 624 796 468 860 247
		1,903 136 945 30	1.903 136 945 296 719 963 599 245 123 509
34	18	1,903 136 945 459 5	1.903 136 945 459 519 633 794 598 774 913
		1,903 136 945 458 9	1.903 136 945 458 946 859 279 801 189 643
46	24	1,903 136 945 459 000 2	1.903 136 945 459 000 230 278 700 959 983
		1,903 136 945 458 999 9	1.903 136 945 458 999 943 384 501 003 988

Tabulka 14: Srovnání hodnot které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metdou OIP (V-OIP)

$\beta = 4,0$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	1.928 807 119 671	1.928 807 119 671
		1.891 018 064 807	1.893 132 822 341
6	4	1.903 219 455 113	1.903 219 451 739
		1.903 087 752 072	1.903 090 773 803
14	8	1.903 137 158 917 120	1.903 137 158 916 033
		1.903 136 900 441 904	1.903 136 901 408 922
22	12	1.903 136 945 924 744 887 876 731 669	1.903 136 945 924 742 624 796 468 860 247
		1.903 136 945 294 708 038 806 320 194	1.903 136 945 296 719 963 599 245 123 509
34	18	1.903 136 945 459 519 634 446 116 454	1.903 136 945 459 519 633 794 598 774 913
		1.903 136 945 458 946 280 067 239 886	1.903 136 945 458 946 859 279 801 189 643
46	24	1.903 136 945 459 000 230 279 599 143	1.903 136 945 459 000 230 278 700 959 983
		1.903 136 945 458 999 942 585 997 837	1.903 136 945 458 999 943 384 501 003 988

Pro $\beta = 4,0$ jsem nepozoroval žádnou odchylku hodnot publikovaných v [16] od hodnot vypočtených se správným přepočtem β a τ .

Tabulka 15: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 100$			
$K^{(m)}$	K	CF-RIP	V-OIP
0	1	5,10	5.095 160 799
		4,96	4.957 973 326
6	4	4,999 82	4.999 817 230 494
		4,999 13	4.999 131 666 667
14	8	4,999 418 5	4.999 418 551 504 097
		4,999 417 1	4.999 417 060 430 732
22	12	4,999 417 547 8	4.999 417 547 765 694 913
		4,999 417 542 5	4.999 417 542 520 935 369
34	18	4,999 417 545 143	4.999 417 545 142 812 361 065
		4,999 417 545 137	4.999 417 545 137 253 392 097
46	24	4,999 417 545 137 593	4.999 417 545 137 592 741 984 218 158 384
		4,999 417 545 137 587	4.999 417 545 137 586 998 793 434 185 446

Tabulka 16: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metdou OIP (V-OIP)

$\beta = 100$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	5.095 160 799	5.095 160 799
		5.173 084 174	4.957 973 326
6	4	4.999 831 904 138	4.999 817 230 494
		4.989 392 694 504	4.999 131 666 667
14	8	4.999 419 798 504 346	4.999 418 551 504 097
		4.999 417 058 532 352	4.999 417 060 430 732
22	12	4.999 417 644 551 373 460	4.999 417 547 765 694 913
		4.999 353 964 925 802 351	4.999 417 542 520 935 369
34	18	4.999 417 589 571 939 588 428	4.999 417 545 142 812 361 065
		4.999 388 360 086 511 897 819	4.999 417 545 137 253 392 097
46	24	4.999 417 558 899 607 864 257 351 176	4.999 417 545 137 592 741 984 218 158 384
		4.999 408 505 010 602 638 446 712 425	4.999 417 545 137 586 998 793 434 185 446

Chybná hodnota dolní meze pro $K = 8$ je zajímavostí, neboť přepočet mezi τ a β v [16] byl dle p.Zamastila prováděn jen na 10 desetinných míst, což znehodnotilo výsledky (většina odchylek mezi hodnotami které jsem vypočetl a které jsou publikovány v [16] byla skutečně pozorována až daleko za 10.desetinným místem). Chyba na 7.desetinném místě do tohoto modelu nezapadá.

V Tabulce shrující výsledky pro hodnotu $\beta = 400$ lze pozorovat, že variační horní mez již pro takto velké hodnoty β není dobrou vstupní mezí pro výpočet mezí OIP, neboť konvergence variační energie se s rostoucí hodnotou β značně zpomaluje (pro nerenormalizovaný hamiltonián) na rozdíl od konvergence horních i dolních mezí vzhledem k velikosti báze při výpočtu hodnot mezí OIP (jde o důsledek techniky renormalizace).

Proto bylo pro hodnotu $\beta = 20\ 000$ opět použito techniky volby vstupní horní meze pro velikost báze K jako výstupní horní meze pro velikost báze $K-1$. To také umožňuje odpřáhnout výpočty variačních hodnot energií od výpočtů dolních i horních mezí a urychlit tak výpočet (snížením multiplikatívni konstanty ve vztahu pro časovou složitost algoritmu).

Tabulka 17: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 400$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	8,02	8.016 921 762
		7,80	7.794 173 566
6	4	7,862 5	7.862 525 255 963
		7,861 4	7.861 380 767 114
14	8	7,861 864 3	7.861 864 344 106 917
		7,861 861 8	7.861 861 824 227 059
22	12	7,861 862 689	7.861 862 682 764 546 825
		7,861 862 674	7.861 862 673 540 732 762
34	18	7,861 862 678 285	7.861 862 678 284 946 112 473
		7,861 862 678 275	7.861 862 678 275 305 432 794
46	24	7,861 862 678 275 907	7.861 862 678 275 900 459 532 457 544 181
		7,861 862 678 275 896	7.861 862 678 275 889 985 516 145 319 741

Tabulka 18: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metdou OIP (V-OIP)

$\beta = 400$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	8.016 921 762	8.016 921 762
		8.053 429 818	7.794 173 566
6	4	7.862 648 566 378	7.862 525 255 963
		7.781 483 063 437	7.861 380 767 114
14	8	7.861 878 746 256 850	7.861 864 344 106 917
		7.852 634 452 683 536	7.861 861 824 227 059
22	12	7.861 865 828 594 594 841	7.861 862 682 764 546 825
		7.859 847 388 676 304 026	7.861 862 673 540 732 762
34	18	7.861 862 957 196 254 267 207	7.861 862 678 284 946 112 473
		7.861 684 005 900 408 039 360	7.861 862 678 275 305 432 794
46	24	7.861 862 759 565 213 059 099 838 608	7.861 862 678 275 900 459 532 457 544 181
		7.861 810 603 901 789 587 350 853 869	7.861 862 678 275 889 985 516 145 319 741

Tabulka 19: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 2000$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	13,66	13.655 906 627
		13,27	13.271 255 557
6	4	13,389 6	13.389 596 317 935
		13,387 6	13.387 595 919 126
14	8	13,388 444 6	13.388 444 602 468 634
		13,388 440 2	13.388 440 173 270 313
22	12	13,388 441 71	13.388 441 708 941 974 876
		13,388 441 69	13.388 441 692 440 782 946
34	18	13,388 441 701 024	13.388 441 701 024 136 507 901
		13,388 441 701 007	13.388 441 701 007 012 425 660
46	24	13,388 441 701 008 466	13.388 441 701 008 078 426 250 830 939 278
		13,388 441 701 008 446	13.388 441 701 008 059 419 916 336 150 407

Tabulka 20: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metdou OIP (V-OIP)

$\beta = 2000$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	13.655 906 627	13.655 906 627
		13.675 173 181	13.271 255 557
6	4	13.391 817 467 198	13.389 596 317 935
		11.950 560 262 802	13.387 595 919 126
14	8	13.388 597 898 459 680	13.388 444 602 468 634
		13.291 232 826 349 897	13.388 440 173 270 313
22	12	13.388 484 417 210 950 222	13.388 441 708 941 974 876
		13.361 374 166 474 949 383	13.388 441 692 440 782 946
34	18	13.388 452 354 222 067 929 700	13.388 441 701 024 136 507 901
		13.381 690 942 578 924 117 215	13.388 441 701 007 012 425 660
46	24	13.388 444 495 744 635 981 604 542 013	13.388 441 701 008 078 426 250 830 939 278
		13.386 670 785 820 670 398 265 647 324	13.388 441 701 008 059 419 916 336 150 407

Tabulka 21: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 16 000$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	27,3	27.270 565 187
		26,5	26.498 309 824
6	4	26,736 1	26.736 138 839 551
		26,732 1	26.733 773 747 063
14	8	26,733 821	26.733 820 928 274 534
		26,733 812	26.733 815 078 322 553
22	12	26,733 815 10	26.733 815 104 239 113 202
		26,733 815 07	26.733 815 088 163 559 015
34	18	26,733 815 088 593	26.733 815 088 221 618 390 688
		26,733 815 088 558	26.733 815 088 188 950 730 488
46	24	26,733 815 088 560 063	26.733 815 088 189 036 211 812 361 690
		26,733 815 088 560 024	26.733 815 088 189 002 369 679 852 010

Tabulka 22: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metdou OIP (V-OIP)

$\beta = 16 000$			
$K^{(m)}$	K	V-RIP	V-OIP
0	1	27.270 565 187	27.270 565 187
		27.279 848 258	26.498 309 824
6	4	28.251 736 451 600	26.736 138 839 551
		26.733 745 158 130	26.733 773 747 063
14	8	26.734 302 056 100 151	26.733 820 928 274 534
		26.429 900 742 071 549	26.733 815 078 322 553
22	12	26.733 923 241 873 658 725	26.733 815 104 239 113 202
		26.665 567 804 576 548 921	26.733 815 088 163 559 015
34	18	26.733 841 035 980 626 325 940	26.733 815 088 221 618 390 688
		26.717 442 153 045 274 758 174	26.733 815 088 188 950 730 488
46	24	26.733 821 949 637 918 354 185 848 540	26.733 815 088 189 036 211 812 361 690
		26.729 485 729 902 348 550 448 376 308	26.733 815 088 189 002 369 679 852 010

Pro $\beta = 16 000$ je nevhodnost variačních hodnot energie jako vstupních hroních mezi značně patrná. Hodnota dolní RIP meze konverguje k přesné energii srovnatelně pomalu s variační hodnotou energie, zatímco hodnota OIP dolní meze konverguje srovnatelně rychle jako konvergovala pro malé hodnoty β .

Pro vyšší hodnoty β je výskyt odchylek mých výpočtů od [16] častější.

Tabulka 23: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$\beta = 40\ 000$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	37,0	37.003 317 424
		36,0	35.954 593 287
6	4	36,277 6	36.277 619 060 138
		36,272 1	36.272 135 332 380
14	8	36,274 466	36.274 466 075 376 797
		36,274 454	36.274 453 902 080 108
22	12	36,274 458 17	36.274 458 155 601 827 162
		36,274 458 12	36.274 458 109 885 629 750
34	18	36,274 458 146 91	36.274 458 133 781 204 480
		36,274 458 146 86	36.274 458 133 733 924 628
46	24	36,274 458 146 862 349	36.274 458 133 736 846 532 741 151
		36,274 458 146 862 296	36.274 458 133 736 830 891 093 939

Tabulka 24: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl metodou RIP (V-RIP) a metodou OIP (V-OIP)

$\beta = 40\ 000$			
$K^{(m)}$	K	CF-OIP	V-OIP
0	1	37.003 317 424	37.003 317 424
		35,946 397 085	35.954 593 287
6	4	36.277 619 289 717	36.277 619 060 138
		36.271 989 032 762	36.272 135 332 380
14	8	36.274 466 075 544 693	36.274 466 075 376 797
		36.274 453 796 210 879	36.274 453 902 080 108
22	12	36.274 458 155 602 449 236	36.274 458 155 601 827 162
		36.274 458 109 493 381 376	36.274 458 109 885 629 750
34	18	36.274 458 133 781 204 492 474	36.274 458 133 781 204 480
		36.274 458 133 733 916 712 514	36.274 458 133 733 924 628
46	24	36.274 458 133 736 846 532 829 127 943	36.274 458 133 736 846 532 741 151
		36.274 458 133 736 830 835 620 400 868	36.274 458 133 736 830 891 093 939

Ukazuje se (viz „Numerické výsledky a hodnocení“), že (alespoň pro malé hodnoty β) je dolní mez metodou OIP až o 2 řády blíže přesné hodnotě energie než horní mez, která je ovšem lepší než variační horní mez (pro větší hodnoty výrazně, vzhledem k tomu, že metoda OIP je renormalizovaná)

Spektrum anaharmonického kvartického oscilátoru je neekvidistantní, pro jeho popis lze použít např. rozvoje

$$E_n = \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \omega_0 x_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_0 y_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_0 z_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots, \quad (226)$$

kde x_0, y_0, z_0, \dots se označují jako anharmonicity. Velikosti anharmonicit rostou s hodnotou konstanty β .

3.2.2 Horní a dolní meze ke koeficientu hlavního členu asymptotického rozvoje energie základního stavu vzhledem k $\beta \rightarrow \infty$

Superharmonický oscilátor, případ $\beta \rightarrow \infty$

Pro případ $\beta \rightarrow \infty$ je v [16] odvozen asymptotický vzorec (229) pro vlastní čísla anharmonického oscilátoru s hamiltoniánem tvaru (227) (v mé práci), respektive (228) (v [16]).

$$\hat{H}^{(m)} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 + \beta^{(m)} x^{2p} \quad (227)$$

$$\hat{H} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 + \beta x^{2p} = 2 \hat{H}^{(m)}, \quad \beta = 2 \beta^{(m)} \quad (228)$$

$$E^{(p)}(\beta) \stackrel{\beta \rightarrow \infty}{\approx} k_p \beta^{-\frac{1}{p+1}} + O\left(\beta^{-\frac{1}{p+1}}\right) \quad (229)$$

Hodnota konstanty k_p pro základní stav, pro $p = 2$ (tedy hodnota konstanty k_2 pro základní stav) byla vypočtena v [16]. V Tabulce 25 níže uvádím srovnání hodnot, které jsem vypočetl a hodnot uvedených v [16].

Tabulka 25: Srovnání hodnot, které jsem vypočetl (V-OIP) a které jsou uvedeny v [16] (CF-OIP)

$K^{(m,2)}$	K	G-RIP CF-OIP	V-OIP
0	1	1,082	1.081 687 177 731
		1,051	1.051 001 016 660
3	4	1,060 45	1.060 454 640 397 298
		1,060 29	1.060 294 046 558 891
7	8	1,060 362 32	1.060 362 323 003 805 733 970 558 711
		1,060 361 97	1.060 361 966 356 264 932 326 831 754
11	12	1,060 362 091 1	1.060 362 091 125 053 773 337 243 130
		1,060 362 089 8	1.060 362 089 783 994 416 072 384 250
17	18	1,060 362 090 485 5	1.060 362 090 485 483 661 281 619 881 353 263
		1,060 362 090 484 1	1.060 362 090 484 097 494 183 404 982 319 492
23	24	1,060 362 090 484 184 2	1.060 362 090 484 184 251 896 807 369 804 871
		1,060 362 090 484 182 7	1.060 362 090 484 182 696 323 999 441 821 695
29	30	1,060 362 090 484 182 90	1.060 362 090 484 182 901 061 356 756 509 642
		1,060 362 090 484 182 89	1.060 362 090 484 182 899 288 642 652 353 456

Neshoda výsledků pro $K = 30$ a pro $K = 24$ nemůže být vysvětlena na základě nízké přesnosti při přepočtu β a τ provedené v [16], je však poměrně malá v porovnání s neshodami uvedenými pro konečné hodnoty β a proto ji nepokládám za výrazně znepokojující (mohla být způsobena například tím, že jsem použil menší počet iterací)

$$\delta_p < k_p < \epsilon_p \quad (230)$$

Ačkoliv v Tabulce 25 v této práci, stejně jako v Tabulce IV v článku [16] jsou uvedeny meze pro hodnotu k_p (zavedme stejné označení jako v [16], tedy (230)), δ_2 a ϵ_2 pro hodnoty $K \leq 30$, je v [16] uvedena hodnota δ_2 a ϵ_2 s přesností na 80 platných číslic, vypočtená pro $K = 150$. Hodnoty δ_2 a ϵ_2 z [16] uvádím níže

$$\delta_2 \approx 1.060 362 090 484 182 899 647 046 016 692 663 545 515 208 728 528 977 933 216 245 \\ 241 601 156 570 081 961 1 \quad (231)$$

a

$$\epsilon_2 \approx 1.060\ 362\ 090\ 484\ 182\ 899\ 647\ 046\ 016\ 692\ 663\ 545\ 515\ 208\ 728\ 528\ 977\ 933\ 216\ 245\ 242\ 500\ 751\ 176\ 449\ 572\ 6 \quad (232)$$

Z hodnot uvedených v (231) a (232) plyne 62 přesně určených desetinných míst pro hodnotu k_2 .

Rešerše - M.Trott: Some Unrelated Topics of Interest [23]

Michael Trott publikoval 5.4.2001 článek „Some Unrelated Topics of Interest, A Publicon Demonstration Document“ [23] ve kterém se věnuje, mimo jiné, vysoce přesným výpočtům energie základního stavu kvartického anharmonického oscilátoru popsaného hamiltoniánem

$$\hat{H} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^4, \quad (233)$$

tedy případ obecného anharmonického oscilátoru pro $p = 2$, $\beta = 1$, $\omega = 0$, tj. pokud volíme $\omega = 1$, pak $\beta/\omega \rightarrow \infty$, tj. energie základního stavu systému popsaného hamiltoniánem (233) odpovídá hodnotě k_2 z [16]. Tyto výpočty M.Trott prováděl v Mathematice 4.

$$-\frac{d^2 \Psi_k}{dx^2} (x) + x^4 \Psi_k (x) = \epsilon_k \Psi_k (x) \quad (234)$$

V [23] je diskutována jak metoda výpočtu pomocí diagonalizace maticové reprezentace restrikce hamiltoniánu (233) na konečně-dimenzionální podprostor Hilbertova prostoru $L^2(\mathbb{R})$ napnutý nad množinou vektorů $\{\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n\}$ (kde n se volí dostatečně velké vzhledem k požadované přesnosti výpočtu hodnoty ϵ_0 (energie základního stavu)), tak metoda označovaná ve [23] jako „Nový Algoritmus“, která spočívá v „řešení Schrödingerovy rovnice (234) pomocí řady“⁶⁰

$$\Psi_0(x) \doteq y_n(x) = \sum_{k=0}^n a_k(\lambda) \cdot x^k, \quad (235)$$

pro základní stav lze požadovat

$$\Psi_0'(0) = 0, \quad (236)$$

$$\Psi_0(0) = 1, \quad (237)$$

neboť to jistě platí ze symetrie. Pokud budeme „ignorovat normalizaci“ [23], lze požadovat i (25).

Podmínky (236) a (237) jsou pak počátečními podmínkami pro soustavu diferenciálních rovnic, které získáme doasezením řady (235) do rovnice (234), respektive počátečními podmínkami pro rekurentní relaci (236).

$$a_m = \frac{a_{m-6}(\lambda) - \lambda a_{m-2}(\lambda)}{m(m-1)}, \quad m > 1, m \in \mathbb{N} \quad (238)$$

⁶⁰ Respektive přibližné řešení metodou nahrazování řady polynomy stále vyšších a vyšších řádů.

Z úvah blízkých oscilační větě [1] plyne, že pokud se za „kandidáta na vlastní číslo“ λ dosadí hodnota menší než je přesná hodnota ϵ_0 , pak odpovídající „vlnová funkce“ (a také její aproximace (235)) (splňující (236) a (237), která není prvkem $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$, ani $\mathbb{L}^{2,*}(\mathbb{R})$) neprochází nulou v žádném bodě (v jistém bodě, pro λ blízká ϵ_0 dost vzdáleném od počátku, dosahuje svého minima a následně diverguje do $+\infty$, poloha minima se s $\lambda \rightarrow \epsilon_0$ posouvá do $+\infty$), ale její derivace v jistém bodě (pro $\lambda \rightarrow \epsilon_0$ se tento bod přesouvá do $+\infty$) nabývá nuly.

Pokud je naopak $\epsilon_0 < \lambda < \epsilon_1$, pak odpovídající „vlnová funkce“ prochází pro jistou hodnotu x^* bodem $\mathbf{0} = \mathbf{y}_n(x^*)$, ne tak její derivace $\mathbf{y}_n'(x^*)$, která v tomto bodě nabývá pouze své (v absolutní hodnotě) nejmenší hodnoty. Po průchodu nulou $\mathbf{y}_n(x)$ pro $x > x^*$ monotonně klesá a tedy pro $x \rightarrow +\infty$ diverguje do $-\infty$.

Hledáním λ , aby existoval reálný kořen rovnice $\mathbf{y}_n(x) = \mathbf{0}$, respektive $\mathbf{y}_n'(x) = \mathbf{0}$ pro $x > \mathbf{0}$ a dané n lze určit horní i dolní meze pro hodnotu ϵ_0 a limitním přechodem $n \rightarrow +\infty$ lze přejít až k přesné hodnotě ϵ_0 .

Článek srovnává časovou náročnost, respektive rychlost konvergence „tradiční diagonalizace“ a „Nového Algoritmu“ takto:

Diagonalizace: 0,2 digit/bázová funkce (to odpovídá konvergenční směrnici $\beta' \log e = 0,1$, viz „Zaokrouhlovací chyba a její minimalizace“),

$\epsilon_0 = 1.060\ 362\ 090\ 484\ 182\ 899\ 647\ 046\ 016\ 692\ 663\ 545\ 515\ 208\ 728\ 528\ 977\ 933\ 216\ 245\ 241\ 695\ 943\ 563\ 044\ 344$

421 126 896 299 134 671 703 510 546 244 358 582 525 580 982 763 829 ...

(239)

„Nový Algoritmus“: ϵ_0 s přesností na 1184 desetinných míst „lze získat“ (dle [23], pravděpodobně se tím myslí řádový odhad pro „běžné“ PC) za „několik minut“ při volbě řádu aproximujícího polynomu z (235) $n = 16\ 000$, $x^* = 16$, počet desetinných míst v mezivýpočtech 6000 a maximální počet iterací 100.

Z uvedeného vyplývá, že „Nový Algoritmus“ je pravděpodobně ještě efektivnější metodou stanovení k_2 , než je OIP.

Kapitola 4 Integrální chyba a Templova metoda dolní vazby pro energii pro anharmonické oscilátory

4.1 Zaokrouhlovací chyba a její minimalizace (pro bázi vlastních stavů LHO)⁶¹

Zaokrouhlovací chyba hraje významnou roli pro velké počty bázových funkcí, kdy při diagonalizaci dochází k většímu počtu mezivýpočtů ($O(N^2)$) pro pásovou hamiltonovu matici při použití báze vlastních stavů LHO, $O(N^3)$ pro obecnou hamiltonovu a obecnou překryvovou matici při použití báze typu $\Psi_n = N_n x^n \exp(-\xi|x|^k)$, čímž se zaokrouhlovací chyba akumuluje.

Je-li celková chyba výpočtu $\Delta'(N,w)$ (chyba vzhledem k nezaokrouhlenému přesnému vlastnímu číslu hamiltoniánu⁶²) dána počtem bázových funkcí N a počtem číslic

⁶¹ Odvozené výsledky jsou však platné obecně, tedy i pro báze typu $x^k \exp(-P(|x|))$, kde $P(x)$ je libovolný, nekonstatní, polynom

s kladným vedoucím koeficientem.

⁶² Tj. v nekonečné bázi.

w na které se zaokrouhluje v interních výpočtech, vykazuje závislost celkové chyby (zaokrouhlovací chyba + chyba plynoucí z konečnosti volené báze) na N při konstantním w lokální minimum. Pro malé hodnoty N je chyba velká, neboť je velká chyba plynoucí z konečnosti zvolené báze. Pro velké hodnoty N je chyba opět velká, neboť chyba plynoucí z konečnosti zvolené báze sice se vzrůstem N klesá rychle k nule, ale zaokrouhlovací chyba při konstantním w s rostoucím N roste jako $N^{1/2}$ a stane se dominantním zdrojem chyby.

Je proto třeba vědět, jak určit co neoptimálnější vztah mezi počtem platných cifer použitých v interních výpočtech a počtem bázevých funkcí N, aby bylo možno automatizovaně zvyšovat přesnost výpočtu nade všechny meze.⁶³

Nechť je zaokrouhlovací chyba v každém sčítanci rozdělena s hustotou h_1

$$h_1 = \chi(-5 \cdot 10^{-(w+1)}; 5 \cdot 10^{-(w+1)})(x), \quad (240)$$

kde $\chi_I(x)$ značí charakteristickou funkci intervalu I proměnné x, w je počet desetinných míst (pro velká w je prakticky shodný s počtem platných cifer), q kvantifikuje chybu v každém kroku. Během výpočtu vlastních čísel i vlastních funkcí je třeba provést diagonalizaci hamiltoniánu, která vyžaduje řádově $O(N^2)$ (pro pásové), respektive $O(N^3)$ (pro obecné hamiltoniány) operací.

Zaokrouhlovací chybu po N krocích $g(N, q)$ (S lehkou újmou na obecnosti uvažujme, že během výpočtu dochází pouze ke sčítání, kdy lze snadno vyčíslit hustotu výsledku)⁶⁴ položme rovnu střední hodnotě absolutní hodnoty náhodné veličiny X, tedy $E|X|$, kde X je součtem N náhodných veličin s hustotou h_1 .

Podle Ljapunovy věty, jak se snadno ukáže, konverguje pro velká N rozdělení náhodné veličiny $X = \sum_{i=1}^N X_i$ k normálnímu rozdělení $N(0, \sigma^2)$, kde $\sigma^2 = N \sigma_0^2$, kde $\sigma_0^2 = \text{var } X_1 = \text{var } X_2 = \dots = \text{var } X_N$.

Pro náhodnou veličinu X_1 mající hustotu h_1 platí

$$E|X_1| = \frac{1}{2n} \int_{-n}^n |x| dx = \frac{n}{2}$$

$$\text{var } X_1 = E|X_1|^2 = \frac{1}{2n} \int_{-n}^n x^2 dx = \frac{n^2}{3} = \sigma_0^2 \Rightarrow \sigma_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} E|X_1| \quad (241)$$

Pro zaokrouhlovací chybu $g(N, q) = z(N) \cdot q$ platí

$$g(N, q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} |x| e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\sqrt{N\sigma_0^2}}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} E|X_1| \sqrt{N} = \gamma q \sqrt{N}$$

$$g(N, q) = \gamma q \sqrt{N} \Rightarrow z(N) = \gamma \sqrt{N} \quad (242)$$

Celková chyba výpočtu $\Delta'(N, w)$ se skládá z chyby vzniklé restrikcí hamiltoniánu na konečně rozměrný (N-rozměrný) podporostor prostoru $\mathbb{L}^2(\mathbb{R})$ (tato chyba je rovna $\Delta E(N)$) a z chyby vzniklé zaokrouhlováním v interních výpočtech ($g(N^2, 10^{-w})$ pro pásové matice a $g(N^3, 10^{-w})$ pro obecné matice),

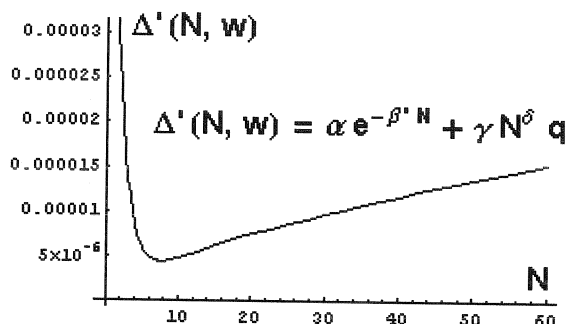
$$\Delta'(N, w) = \Delta E(N) + g(N^2, q) \quad (243)$$

⁶³ Respektive až do zaplnění operační paměti. Pak se výpočet zpomalí natolik, že nemá smysl dále pokračovat.

⁶⁴ $g(N, q)$, neboť závisí na počtu kroků N i na chybě v 1 kroku, která je úměrná q.

Jak bylo uvedeno dříve, průběh $\Delta'(N,w)$ na N bude pro pevné w takový, jak je uvedeno v Obr.4.

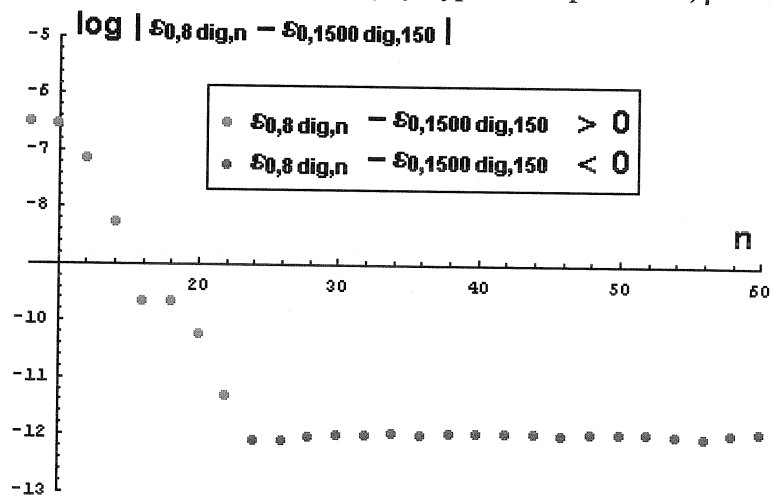
Obr.4: Závislost celkové chyby výpočtu Δ' (zaokrouhlovací i „restrikční“) na počtu použitých básových funkcí při konstantním počtu platných číslic w použitých pro mezivýpočty, příklad teoretické závislosti.



Pro ukázkou bylo v grafu na Obr.4 zvoleno : $\alpha = 0,00099$, $\beta' = 0,6963$, $\delta = 3/2$, $\gamma q = 10^{-6}$,⁶⁵ skutečnosti lépe odpovídá mnohem více ploché minimum, jak ukazuje obr.5 níže, kde jsou uvedeny experimentálně zjištěné hodnoty pro $\beta = 0,1$ v logaritmické škále.

V grafu 4 byl uvedený tvar křivky zreprodukován, bylo však třeba volit $\gamma q = 10^{-13}$, jinak byly vzaty odpovídající parametry α, β' a δ pro anharmonický oscilátor s $\beta = 0,1$.

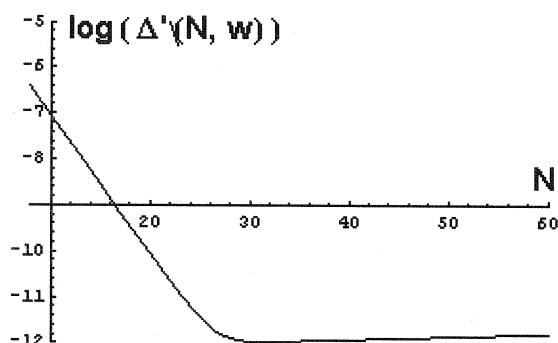
Obr.5: Skutečné hodnoty celkové chyby výpočtu Δ' pro $w = 8$, $\beta = 0,1$.



⁶⁵ Uvedené hodnoty α, β' byly zjištěny experimentálně fitováním závislosti $\ln(\epsilon_{0,N} - \epsilon_{0,150}) = (\ln f)(N)$ lineární funkcí: $(\ln f)(N) = \ln \alpha - \beta' N$, kde $\epsilon_{0,N}$ označuje vlastní číslo ϵ_0 hamiltoniánu anharmonického oscilátoru s $p = 2$ a $\beta = 0,1$ v bázi prvních $N+1$ vlastních funkcí LHO (tj. systému s $\beta = 0$). Hodnota γ byla zvolena tak, aby bylo na grafu patrné minimum a zároveň, aby byla řádově v souladu s experimentálně zjištěnou hodnotou (viz hlavní text níže), která je řádově v souladu s teoretickou hodnotou γ (γ řádově odpovídá koeficientu úměrnosti mezi počtem kroků potřebných k diagonalizaci (vzhledem k požadované maximální hodnotě chyby výsledku q) a N^3 , tento koeficient úměrnosti je, zvláště pro malé N , závislý na N)

Výpočet demonstrující vliv zaokrouhlovací chyby na výpočet. Výpočet vlastního čísla ϵ_0 kvartického ($p = 2$) anharmonického oscilátoru pro vazbovou konstantu $\beta = 0,1$ při přesnosti “8 digits”. Modré body odpovídají numerickému porušení variačního principu v tom smyslu, že vypočtené hodnoty $\epsilon_{0,8\text{dig},n}$ jsou pro $n > 21$ nižší než hodnota ϵ_0 vypočtená pro přesnost „1500 digits“ a pro 150 bázových funkcí.

Graf 4: Závislost celkové chyby Δ' (v logaritmickém měřítku) na velikosti báze (N) pro pevnou hodnotu w . Proložení experimentálních hodnot teoretickou závislostí.



Z uvedeného je patrné, že je nutné znát vztah mezi minimálním počtem desetinných míst na které má smysl zaokrouhlovat v mezivýpočtech a počtem bázových funkcí se kterými počítáme. Je patrné, že pro zjištění tohoto vztahu bude důležitá znalost „rychlosti poklesu energie k přesné hodnotě vzhledem k velikosti báze“. Pro několik různých hodnot vazbového parametru β bylo u kvartického anharmonického oscilátoru zjištěno, že tento pokles je exponenciální pro všechny počítaná vlastní čísla. Exponent (β') i předexponenciální faktor (α) závisejí na hodnotě vazbového parametru β a číslu stavu i .

Optimální hodnotu chyby v jednom kroku (10^{-w}), kde w přibližně odpovídá „počtu digits“ může být zjištěna z polohy minima v Grafu 4, viz následující úpravy,

$$\Delta' = \alpha e^{-\beta' N} + \gamma N^\delta q \quad (244)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta'}{\partial N} \right)_q = -\alpha \beta' e^{-\beta' N} + \gamma \delta q N^{\delta-1} = 0 \quad (245)$$

$$q_{\text{opt},1} = \frac{\alpha \beta'}{\delta} \frac{1}{\gamma} N^{1-\delta} e^{-\beta' N} \quad (246)$$

$$w_{\text{opt},1} = -\log(q_{\text{opt},1}) = -\log\left(\frac{\alpha \beta'}{\delta \gamma}\right) + (\delta - 1) \log N + (\log e) \beta' N \quad (247)$$

kde dolní index opt,1 označuje, že se jedná o optimalizovanou hodnotu vzhledem k požadavku na minimální hodnotu $\Delta'(N, w)$ vůči N při daném $w = -\log q$.

První člen v posledním vzorci nebývá obvykle větší než 5, pro jistotu lze volit 10. Pro obecné (hermitovské) matice je $\delta = 3/2$. Pro pásové matice $\delta = 1$ a prostřední člen je identicky nulový. Pro obecné matice lze prostřední člen zahrnout do posledního členu jako “ φN ”, kde konstantu φ třeba zvolit vhodně velkou. Čím bude φ menší, tím bude odhad vhodnější pro velká N , bude ale platný až pro velká N . Lze tedy psát

$$w_{\text{opt},1} = A + B N = O(N), \quad (248)$$

tj. $w = O(N)$. Celková náročnost výpočtu tak není $O(N^{2\delta})$, ale minimálně $O(N^{2\delta+1})$.

V plochem minimu křivky $\Delta'(N,q) = f(N)$ se však podíl chyby odpovídající volbě konečněrozměrného podprostoru $L^2(\mathbb{R})$ pro výpočet a chyby odpovídající zaokrouhlování chová pro velká N nepříznivě,

$$\frac{\Delta E(N)}{g(N^{2\delta}, q_{\text{opt},1})} \equiv \eta(N) = \frac{\delta}{\beta' N}, \quad (249)$$

pro vyšší hodnoty N klesá, tj. vypočtená hodnota je zatížena spíše zaokrouhlovací chybou, nežli chybou vzniklou restrikcí hamiltoniánu na konečněrozměrný podprostor $L^2(\mathbb{R})$.

Jiný, v praxi lépe použitelný vztah mezi optimální hodnotou q , respektive w lze získat z požadavku, aby $\eta(N)$ bylo buďto konstantní a velké (např. $\eta = 10^3$), nebo, aby s rostoucím N rostlo. V prvním případě dostáváme pro $q_{\text{opt},2}$, respektive $w_{\text{opt},2}$ vztahy

$$\frac{\alpha e^{-\beta' N}}{\gamma q_{\text{opt},2} N^\delta} = \eta, \quad (250)$$

$$q_{\text{opt},2} = \frac{\alpha e^{-\beta' N}}{\gamma \eta N^\delta}, \quad (251)$$

$$w_{\text{opt},2} = -\log q_{\text{opt},2} = \log \eta + \log \left(\frac{\alpha}{\gamma} \right) + \delta \log N + (\log e) \beta' N$$

$$\text{volba } \eta = 10^3, \quad \text{odhad: } 2 \leq \log \left(\frac{\alpha}{\gamma} \right) \leq 4$$

$$w_{\text{opt},2} \approx 6 + \delta \log N + (\log e) \beta' N \quad (252)$$

Od případu, kdy se volilo w tak, aby platilo $(\partial \Delta' / \partial N)_q = 0$ ($w = w_{\text{opt},1}$) se vzorec odvozený z předpokladu $\Delta E/g = \eta = 10^3$ liší vyšší hodnotou konstantního členu a o 1 vyšším koeficientem u logaritmického členu. Pro velké kardinality použité výpočetní báze (velká N) jsou oba vzorce shodné a v obou případech platí $w = A + B N$, kde B se volí (opatrně) poněkud větší než $(\log e) \cdot \beta'$. Konstanta β' , tedy směrnice logaritmu rozdílu přibližně a „přesné“ energie při závislosti na velikosti báze, má zde rozhodující význam.

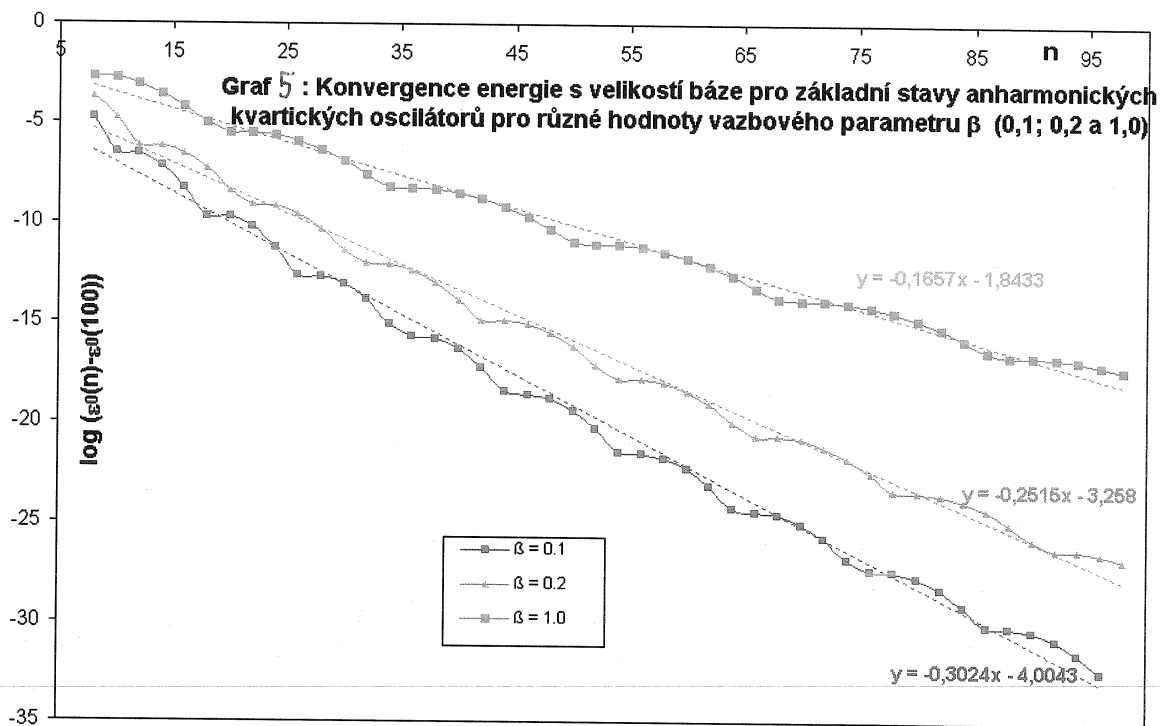
Zjištění hodnoty konstanty β'

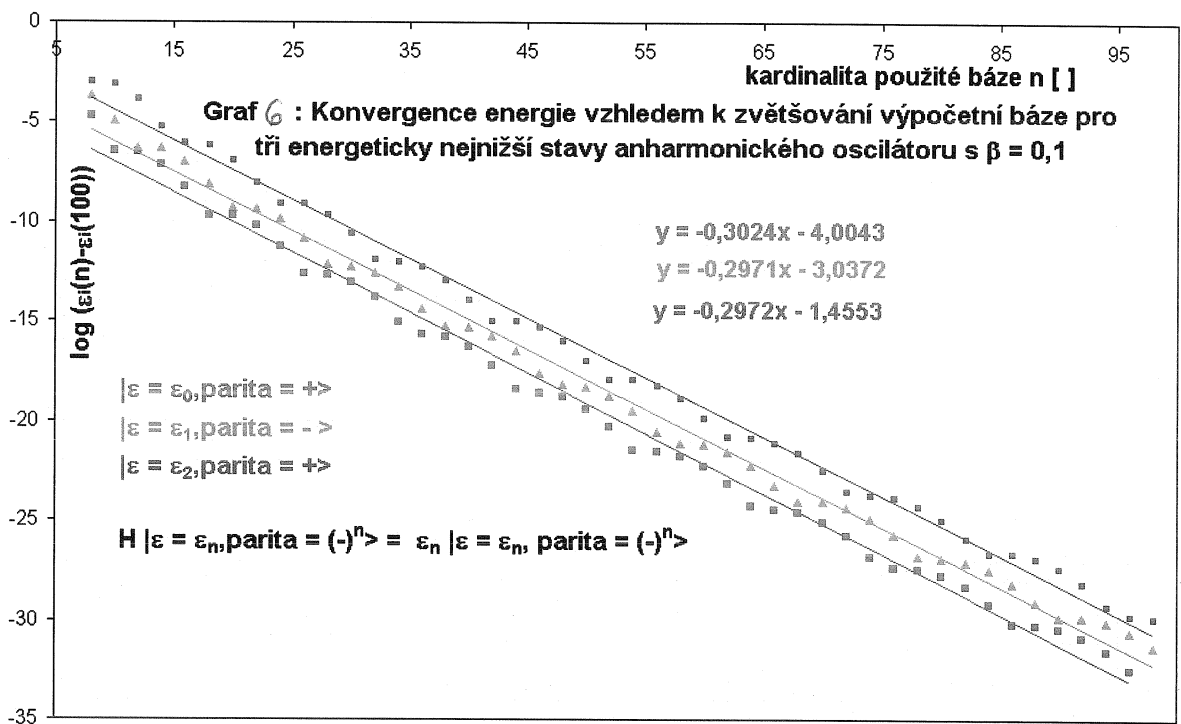
Její vyhodnocení je možné provést tak, že spočteme energii pro nějaký „dostatečně-dimenzionální“ podprostor $L^2(\mathbb{R})$ (např. odpovídající $N = 150$, nebo $N = 500$, což při vhodném diagonalizačním algoritmu trvá i na mém PC řádově nanejvýš hodiny) a spočteme i její vhodné dolní vazby. Je-li rozdíl mezi energií pro $N = 150$ či 500 a dolním odhadem zanedbatelně malý proti sledovaným veličinám ($\epsilon_{0,N} - \epsilon_{0,150}$), pak lze použít tuto hodnotu energie (např. pro $N = 150$ (tj. $\epsilon_{0,150}$)) jako „přesnou“ hodnotu.

Alternativní postup je založen na sledování *diferenční křivky* $\ln(\epsilon_{0,N} - \epsilon_{0,N+1}) = (\ln \Omega)(N)$, pokud pro závislost $\epsilon_{0,N} - \epsilon_0 = f(N)$ platí $f(N) = \alpha \exp(-\beta' N)$, pak pro $\Omega(N) = f(N+1) - f(N)$ platí: $\Omega(N) = \alpha (1 - \exp(-\beta')) \exp(-\beta' N)$, označme: $\beta'' \equiv 1 - \exp(-\beta')$,

In $\Omega(N) = q' + k' N$, z koeficientů lineární regrese k' a q' lze snadno určit α i β' , není třeba dodatečné znalosti „přesné“ hodnoty energie.

Níže (Tabulky 26-29) uvádím koeficienty α a β' v závislosti na β a číslu stavu i pro kvartický oscilátor ($p = 2$).

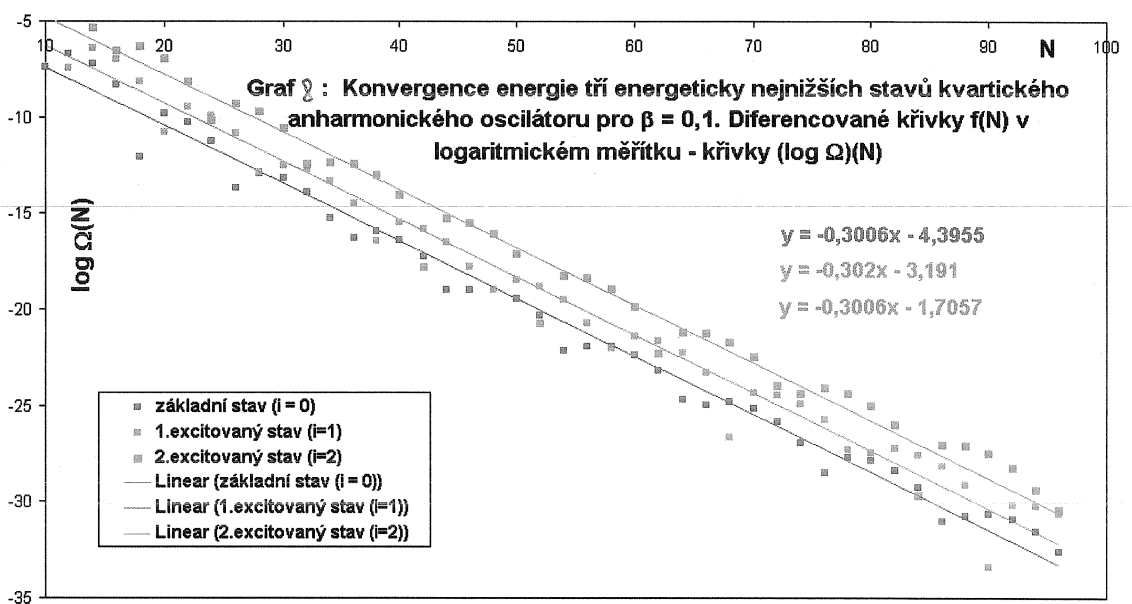
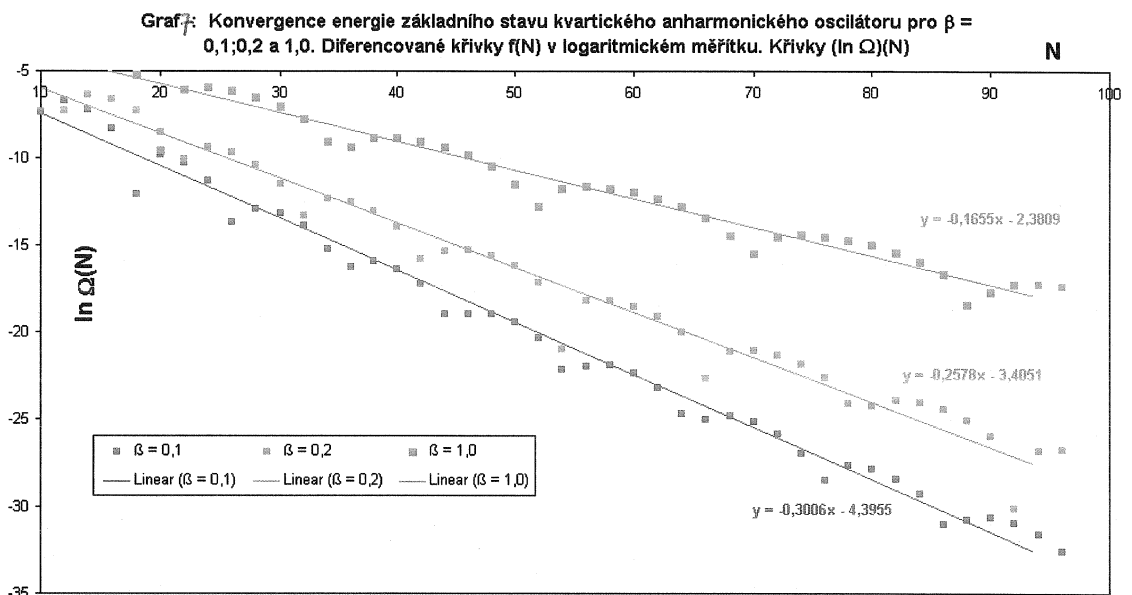




Za „přesnou“ hodnotu energie byla v Grafu (5) výše vzata hodnota energie pro bázi 101 ($n = 100$, nejvyšší excitovaný stav je úměrný $H_{100}(x) \exp(-x^2/2)$ ve vhodných souřadnicích) funkcí. Na první pohled „nepřesná“ volba citelně ovlivní pouze jednu, dvě, nanejvýš tři poslední hodnoty v grafu, vzhledem k velmi rychlému poklesu hodnoty energie s velikostí báze. Pokud přijmeme nejpesimističtější dolní odhad energie Tempelovou metodou, stále je znehodnoceno nanejvýš pět posledních bodů křivek v grafu 6 výše.

Hodnoty regresních parametrů v Grafu 5 byly vypočteny lineární regresí programem Excel, hodnota směrnice křivek z Grafů 5,6 odpovídá nikoliv β' , ale $\beta' \log e$, neboť je vynášen dekadický logaritmus $\epsilon_0(n) - \epsilon_0(100)$.

Metoda vyhodnocení parametru konvergence energie β' , kdy se používá diferencovaná křivka je uvedena v Grafech 7 a 8 níže. Rovnice regresních přímek byla vypočtena programem Excel.



Pro potvrzení charakteru konvergence energie byl pro hodnoty parametrů hamiltoniánu $\beta = 0,1; 0,2; 0,5; 1,0$ a $p = 2$ proveden výpočet závislosti energie 6 energeticky nejnižších stavů (3 a 3 pro každou paritu) anharmonického oscilátoru až do velikosti báze 300 s minimálním krokem (přidávání báze funkcí odpovídající parity po 1, tj. přidávání báze funkcí po 2).

V Tabulkách 26-29 níže uvádím hodnoty parametrů α a β' vypočtené lineární regresí závislosti $\log(\epsilon_i(n) - \epsilon_i(150))$ a lineární regresí diferencovaných závislostí $\ln(\epsilon_i(n) - \epsilon_i(n+1))$ (a jejich regresní chyby vypočtené nezávisle na výpočtu provedeném Excelem v grafech 5-8) pro různé hodnoty vazbové konstanty β . Z časových důvodů nebylo možné pro všechny hodnoty β provést výpočty pro velmi velké báze ($n > 100$).

Tabulka 26: Závislost parametrů konvergence (α a β), vzhledem k rostoucí bázi) variační energie na vazbové konstantě β . Základní stav ($i = 0$) a 1. excitovaný stav ($i = 1$).

β	$i = 0$						$i = 1$					
	$\log \alpha$			$\beta \cdot \log e$			$\log \alpha$			$\beta \cdot \log e$		
0,001	-6,28	±	0,36	1,186	±	0,016	-2,63	±	0,39	1,189	±	0,017
0,002	-6,02	±	0,34	1,036	±	0,015	-2,60	±	0,36	1,041	±	0,016
0,005	-5,05	±	0,30	0,717	±	0,013	-2,61	±	0,25	0,705	±	0,011
0,01	-8,16	±	0,36	0,555	±	0,006	-5,48	±	0,32	0,556	±	0,006
0,02	-7,01	±	0,30	0,463	±	0,005	-4,85	±	0,29	0,460	±	0,005
0,05	-5,71	±	0,24	0,361	±	0,004	-3,70	±	0,23	0,361	±	0,004
0,1	-4,03	±	0,21	0,3017	±	0,0035	-2,92	±	0,20	0,3002	±	0,0035
0,2	-3,2	±	1,3	0,253	±	0,022	-2,21	±	0,17	0,2500	±	0,0031
0,5	-2,88	±	0,15	0,197	±	0,003	-1,40	±	0,13	0,1973	±	0,0023
1	-1,87	±	0,14	0,1649	±	0,0023	-0,897	±	0,120	0,1645	±	0,0021
2	-1,68	±	0,12	0,1382	±	0,0021	-0,402	±	0,115	0,1383	±	0,0020
10	-0,807	±	0,099	0,089	±	0,0017	0,579	±	0,102	0,0937	±	0,0018
20	-0,126	±	0,114	0,083	±	0,0019	0,788	±	0,107	0,0753	±	0,0018
50	0,063	±	0,094	0,061	±	0,0016	1,687	±	0,138	0,0732	±	0,0023
1·10 ²	0,778	±	0,147	0,063	±	0,0026	1,573	±	0,111	0,0523	±	0,0019
2·10 ²	0,647	±	0,108	0,0431	±	0,0019	2,118	±	0,090	0,0525	±	0,0016
5·10 ²	1,266	±	0,106	0,0432	±	0,0019	2,946	±	0,095	0,0553	±	0,0017
1·10 ³	2,124	±	0,049	0,0545	±	0,0009	2,84	±	0,03	0,0386	±	0,0005
2·10 ³	2,367	±	0,048	0,0458	±	0,0008	3,029	±	0,029	0,0329	±	0,0005
5·10 ³	2,511	±	0,027	0,0336	±	0,0005	3,377	±	0,031	0,0299	±	0,0005
1·10 ⁴	2,758	±	0,028	0,0304	±	0,0005	3,664	±	0,031	0,0289	±	0,0005
1·10 ⁵	3,719	±	0,029	0,0278	±	0,0005	4,652	±	0,032	0,0281	±	0,0006

Poznámka: Pro modře vyznačené hodnoty β lineární aproximace závislosti $\log \epsilon_0(n)$ - $\epsilon_0(100)$ jako funkce n není postačující. Uvedené koeficienty korespondují k absolutnímu a lineárnímu koeficientu kvadratické regrese, koeficienty u druhé mocniny jsou uvedeny v Tabulce 29

Tabulka 27: Závislost parametrů konvergence (α a β' , vzhledem k rostoucí bázi) variační energie na vazbové konstantě β . Základní stav ($i = 0$) a 1.excitovaný stav ($i = 1$).

β	$i = 2$						$i = 3$					
	$\log \alpha$			$\beta' \cdot \log e$			$\log \alpha$			$\beta' \cdot \log e$		
0,001	-2,01	±	0,26	1,167	±	0,016	0,92	±	0,37	1,163	±	0,016
0,002	-2,07	±	0,33	1,017	±	0,015	0,60	±	0,35	1,012	±	0,016
0,005	-2,05	±	0,30	0,688	±	0,013	0,25	±	0,24	0,691	±	0,011
0,01	-4,73	±	0,32	0,548	±	0,006	-2,51	±	0,31	0,548	±	0,005
0,02	-3,89	±	0,27	0,456	±	0,005	-2,07	±	0,28	0,454	±	0,005
0,05	-2,90	±	0,23	0,356	±	0,004	-1,32	±	0,21	0,355	±	0,004
0,1	-1,39	±	0,19	0,299	±	0,003	-0,82	±	0,18	0,293	±	0,003
0,2	-1,50	±	0,16	0,245	±	0,003	-0,22	±	0,14	0,244	±	0,003
0,5	-0,756	±	0,13	0,191	±	0,002	0,43	±	0,13	0,191	±	0,002
1	-0,237	±	0,121	0,1589	±	0,002	0,93	±	0,11	0,1597	±	0,002
2	0,242	±	0,116	0,1323	±	0,0020	1,34	±	0,11	0,1333	±	0,0019
10	1,289	±	0,109	0,0896	±	0,0019	2,07	±	0,10	0,0857	±	0,0018
20	1,662	±	0,095	0,0765	±	0,0016	2,75	±	0,15	0,0821	±	0,0025
50	2,046	±	0,097	0,0600	±	0,0016	2,82	±	0,07	0,0596	±	0,0012
$1 \cdot 10^2$	2,511	±	0,078	0,0564	±	0,0014	3,49	±	0,13	0,0619	±	0,0023
$2 \cdot 10^2$	3,262	±	0,126	0,0612	±	0,0022	3,22	±	0,04	0,0400	±	0,0006
$5 \cdot 10^2$	3,054	±	0,029	0,0368	±	0,0005	3,45	±	0,03	0,0318	±	0,0005
$1 \cdot 10^3$	3,256	±	0,028	0,0317	±	0,0005	3,71	±	0,03	0,0297	±	0,0006
$2 \cdot 10^3$	3,518	±	0,029	0,0294	±	0,0005	4,00	±	0,03	0,0289	±	0,0006
$5 \cdot 10^3$	3,897	±	0,030	0,0283	±	0,0005	4,39	±	0,03	0,0285	±	0,0006
$1 \cdot 10^4$	4,193	±	0,030	0,0279	±	0,0005	4,69	±	0,03	0,0283	±	0,0006
$1 \cdot 10^5$	5,189	±	0,030	0,0276	±	0,0005	5,68	±	0,03	0,0282	±	0,0006

Tabulka 28: Závislost parametrů konvergence (α a β' , vzhledem k rostoucí bázi) variační energie na vazbové konstantě β . Základní stav ($i = 0$) a 1.excitovaný stav ($i = 1$).

β	$i = 4$						$i = 5$					
	$\log \alpha$			$\beta' \cdot \log e$			$\log \alpha$			$\beta' \cdot \log e$		
0,001	1,20	±	0,35	1,138	±	0,015	4,01	±	0,35	1,140	±	0,016
0,002	0,84	±	0,32	0,985	±	0,014	3,33	±	0,34	0,987	±	0,015
0,005	0,64	±	0,28	0,676	±	0,013	2,21	±	0,25	0,662	±	0,011
0,01	-1,97	±	0,31	0,541	±	0,005	-0,17	±	0,28	0,538	±	0,005
0,02	-1,49	±	0,26	0,448	±	0,004	0,14	±	0,23	0,447	±	0,004
0,05	-0,78	±	0,19	0,350	±	0,003	0,55	±	0,19	0,346	±	0,003
0,1	-0,24	±	0,16	0,289	±	0,003	1,02	±	0,16	0,287	±	0,003
0,2	-0,22	±	0,14	0,244	±	0,002	1,43	±	0,14	0,237	±	0,002
0,5	1,05	±	0,12	0,188	±	0,002	1,92	±	0,12	0,183	±	0,002
1	1,48	±	0,11	0,156	±	0,002	2,26	±	0,11	0,151	±	0,002
2	1,867	±	0,106	0,1287	±	0,0019	2,541	±	0,098	0,1232	±	0,0017
10	2,684	±	0,083	0,0854	±	0,0015	3,166	±	0,091	0,0792	±	0,0016
20	2,813	±	0,079	0,0673	±	0,0013	3,301	±	0,068	0,0639	±	0,0011
50	3,485	±	0,091	0,0629	±	0,0015	3,567	±	0,090	0,0496	±	0,0015
1·10 ²	3,291	±	0,044	0,0420	±	0,0008	3,470	±	0,033	0,0348	±	0,0006
2·10 ²	3,389	±	0,030	0,0331	±	0,0005	3,686	±	0,034	0,0308	±	0,0006
5·10 ²	3,712	±	0,030	0,0294	±	0,0005	4,053	±	0,035	0,0292	±	0,0006
1·10 ³	3,998	±	0,031	0,0284	±	0,0005	4,347	±	0,035	0,0288	±	0,0006
2·10 ³	4,293	±	0,031	0,0281	±	0,0005	4,646	±	0,035	0,0286	±	0,0006
5·10 ³	4,688	±	0,031	0,0279	±	0,0005	5,042	±	0,035	0,0285	±	0,0006
1·10 ⁴	4,988	±	0,031	0,0278	±	0,0005	5,343	±	0,035	0,0285	±	0,0006
1·10 ⁵	5,987	±	0,031	0,0278	±	0,0005	6,342	±	0,035	0,0285	±	0,0006

Tabulka 29: Kvadratická regrese logaritmu odchylky variační a „přesné“ energie – koeficient u kvadratického členu

$10^3\beta$	$10^3\gamma$											
	i = 0			i = 1			i = 2			i = 3		
1	2,13	±	0,15	2,16	±	0,17	2,04	±	0,15	2,02	±	0,16
2	2,01	±	0,14	2,06	±	0,15	1,92	±	0,14	1,87	±	0,15
5	1,59	±	0,13	1,47	±	0,11	1,37	±	0,13	1,41	±	0,10
	i = 4			i = 5								
1	1,86	±	0,15	1,90	±	0,15						
2	1,69	±	0,14	1,75	±	0,15						
5	1,33	±	0,12	1,21	±	0,10						

Uvedené hodnoty konstant α a β' jsou jen orientační. Pokles logaritmu odchylky energie od přesné (resp. „přesné“) hodnoty energie i -tého stavu ve skutečnosti není lineární, ale „sinusově“ osciluje (ale tak, že není porušen variační princip, pochopitelně) okolo přímky, nebo, pro malá β okolo paraboly. Pro velké hodnoty β jsou oscilace nízkofrekvenční, ale mají velkou relativní amplitudu. Navíc, pro velké hodnoty β již nelze, pro podstatnou část křivky, uvažovat přesnou energii za rovnou energii v bázi prvních 101 vlastních funkcí LHO.

Závěry (např. linearita závislosti $\log |\epsilon_0(n) - \epsilon_0(n_{\max})|$ na n) provedené pro výpočet s $n_{\max} = 100$ nemusejí platit pro výrazně větší báze. Umožňují však odvodit vzorec podle kterého je možné postupně přidávat desetinná místa v interních výpočtech s rostoucí bází (pokud bychom přidávali příliš rychle, zbytečně zpomalíme výpočet, pokud přidáváme pomalu, výpočet bude zbytečný, neboť se zvyšováním báze bude chyba růst) a to i nad hodnotu n_{\max} . Nelze očekávat, že by náhodně zvolená hodnota kardinality „maximální báze“ n_{\max} se zrovna trefila do bodu, ve kterém se výrazně změní rychlost konvergence vlastních čísel s rostoucí bází a tedy vzorec pro přidávání desetinných míst na které se počítá v interních výpočtech bude přibližně platit i pro větší báze. To umožní spočítat energii pro tyto větší báze a revidovat vzorec pro přidávání desetinných míst a tedy provést správný výpočet pro ještě větší báze a opakováním tohoto postupu konvergovat tak blízko, ke správné hodnotě energie, jak jen bude, z hlediska fyzikálního (nebo chemického) nutné.

Jak vyplývá z formulí pro $w_{opt,1}$ a $w_{opt,2}$ v asymptotické oblasti (pro velké báze, kdy $N \gg \log N$) platí, že desetinná místa je třeba přidávat alespoň tak rychle, jak rychle klesá energie (což je zřejmé už na první pohled: chci-li výpočet ve kterém získám hodnotu energie shodnou s její teoretickou hodnotou v nekonečné bázi na K cifer, musím v mezivýpočtech zaokrouhlovat určitě na více než K cifer, o kolik více, udávají detailně vzorce pro $w_{opt,1}$ a $w_{opt,2}$).

Praktický postup zjišťování na kolik desetinných míst je třeba zaokrouhlovat může spočívat v tom, že se výpočet provede v čtvrtinové, třetinové a v poloviční bázi než bylo původně plánováno a z vypočtených hodnot energie se (ze závislosti $\log \Omega = \log \Omega(N)$, nebo položením energie v poloviční bázi za „přesnou“ $\epsilon_p = \epsilon_{1/2}$ a výpočtem β' jako $\beta' = 12(\log(\epsilon_{1/4} - \epsilon_{1/2}) - \log(\epsilon_{1/3} - \epsilon_{1/2}))$) určí β' do vzorců pro $w_{opt,1}$ a $w_{opt,2}$, nebo do jejich analogií odvozených za předpokladu jiného funkčního předpisu pro pokles energie s bází. Exponenciální pokles energie s rostoucí „velikostí“ báze byl však pozorován i u celé řady molekul, pouze je v takovýchto případech třeba za „velikost“ dosadit např. průměrný počet slupek na každém atomu.

Další možností je sledovat závislost energie na kardinalitě báze pro daný počet digits w a v okamžiku, kdy dojde k „numerickému porušení variačního principu“ (taková

kardinalita báze N_{krit} , $N_{\text{krit}} = N_{\text{krit}}(\mathbf{w})$, kdy $\epsilon_i(N_{\text{krit}}) > \epsilon_i(N_{\text{krit}}-1)$), poté se začne zvyšovat w až dokud nebude $\epsilon_i(N_{\text{krit}})$ stálá na dostatečně velký počet desetinných míst (pro nějaké $w+\Delta w$), přepočítá se několik posledních hodnot závislosti $\epsilon_i(N)$ na N a od $N = N_{\text{krit}}$ se pokračuje až dokud nedojde k novému „numerickému porušení variačního principu“ (pro nějaké vyšší $N_{\text{krit}}(w+\Delta w) > N_{\text{krit}}(w)$) a celý proces se opakuje.

Je zajímavé, že pro výpočet vlastních čísel v bázi nějaké kardinality je třeba znát výpočty alespoň ze 2 bází menší kardinality, pokud chceme mít pod kontrolou (alespoň přibližně) zaokrouhlovací chybu.

Charakter závislosti β' na kvantovém čísle i

Z Tabulek 26-29 i z grafů 5-8 vyplývá, že koeficienty β' (a γ pro $\beta < 10^{-2}$) jsou v rámci své regresní chyby nezávislé na čísle stavu i . Naopak koeficient α je na i poměrně citlivě závislý a roste s i . Díky tomu jsou, pro všechny kardinality báze, popsány excitované stavy řádově hůře než základní stavy a jsou popsány tím hůře, čím více jsou excitované. V případě reálných, atomárních, molekulárních, nebo jaderných systémů to má za následek zkreslené absorpční i emisní spektrum.⁶⁶

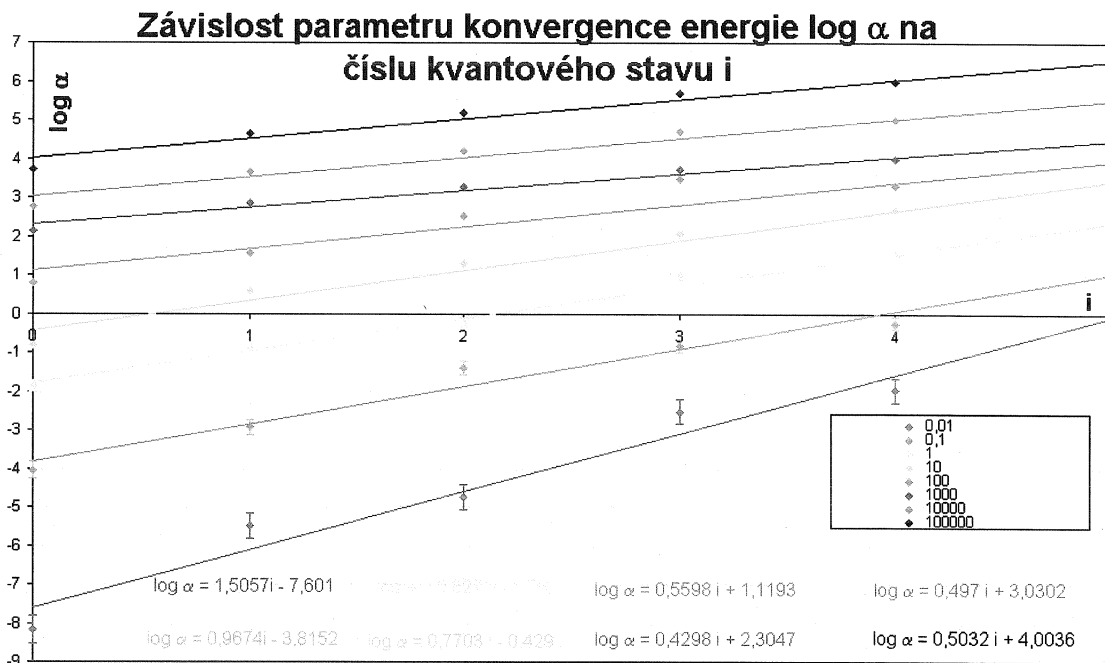
Charakter závislosti $\log \alpha$ na kvantovém čísle i

Teoretické zdůvodnění rostoucí závislosti $\alpha = \alpha(i)$ může vyplývat z faktu, že pro velké hodnoty i je vysoké ϵ_i , tedy i poměrně široká „klasicky dostupná oblast“⁶⁷. Vlnová funkce je převážně lokalizována „v klasicky dostupné oblasti“, je-li klasicky dostupná oblast tvaru $(-K; K)$ pro velká K , pak již na významné části této oblasti platí $\beta x^{2p} \gg x^2$ a tedy je pohyb částice více anharmonický než pro nižší i , pro která je i K menší a tedy je v takovýchto stavech „pohyb více harmonický“ a tak jsou stavy o nižších i lépe popsány bází vlastních funkcí lineárního **harmonického** oscilátoru.

⁶⁶ A závislost koeficientů typu α a β' na parametrech hamiltoniánu typu β (viz další odstavec) má za následek zkreslení vypočtených hodnot disociačních energií, reakčních energií a aktivačních energií. Například při použití metody HF, nebo při použití metody CI, ale nikoliv její varianty Full-CI, pro popis disociace biatomika, kdy rozvoj elektronické vlnové funkce do Slaterových determinantů neobsahuje členy s významně populovanými antivazebnými orbitaly, obdržíme nadhodnocenou hodnotu disociační energie, neboť v oblasti disociace je vlnová funkce mnohem horším odhadem přesné vlnové funkce, než v rovnovážné geometrii biatomika.

⁶⁷ Klasicky dostupná oblast, viz definice (část reálné osy \mathbb{R}^+ pro kterou platí: $\epsilon_i - V(x) \geq 0 \forall x \in \mathbb{R}^+ \subseteq \mathbb{R}$, na této množině by měla klasická částice nezápornou kinetickou energii, tedy by tam mohla existovat, vlnová funkce částice $\Psi(x)$ v kvantové mechanice na množině \mathbb{R}^+ splňuje $\text{sgn}(\Psi'(x)) = -\text{sgn}(\Psi(x))$, což vede pro $V(x)$ po částech konstantní na $\Psi(x)$ po částech harmonickou, pokud ale $x \in \mathbb{R}^- = \mathbb{R} \setminus \mathbb{R}^+$ pak $\text{sgn}(\Psi''(x)) = \text{sgn}(\Psi(x))$, což vede (pro $\Psi \in \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$) na exponenciálně ubývající funkci (v přiblížení, kdy $V(x)$ je přibližně konstantní), podrobná diskuze chování vlnové funkce v \mathbb{R}^+ a \mathbb{R}^- je uvedena v [1 str.88-98]), není oblast v matematickém slova smyslu. Jedná se však o ustálený pojem používaný jak v kvantové, tak klasické fyzice.

Graf 9: Závislost parametru konvergence $\log \alpha$ na stavu.



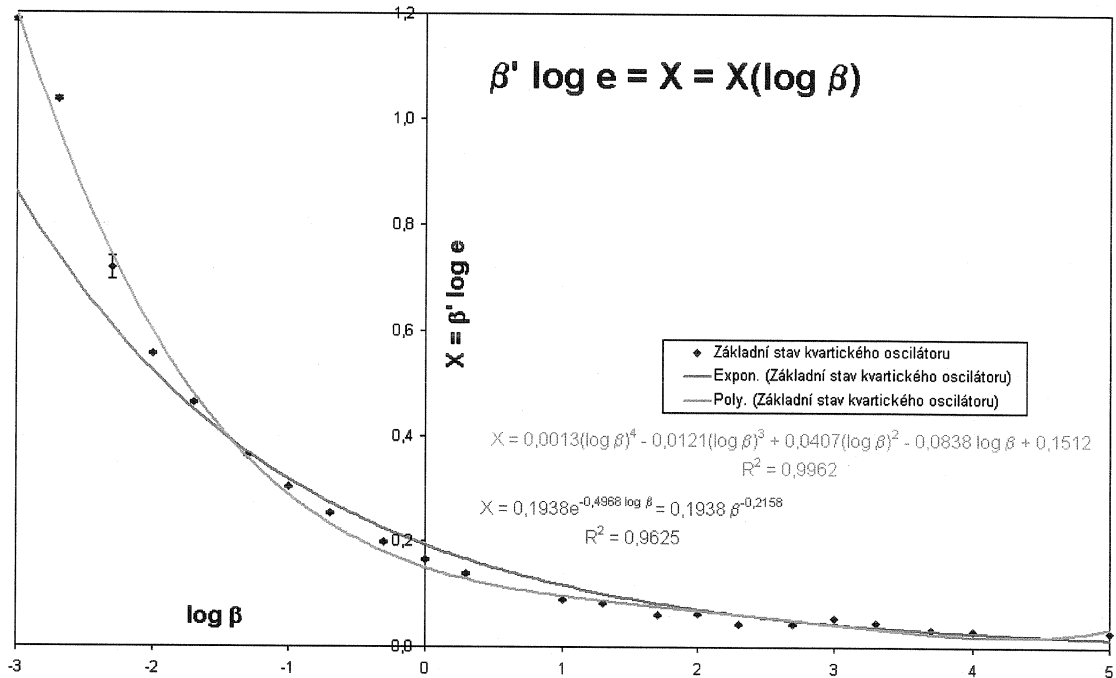
Poznámka: Platí přibližný vztah pro odchylku variační a přesné energie v závislosti na bázi a kvantovém čísle i , indexujícím stavu:

$\log \Delta E(i, n) = \log \alpha - (\beta' \log e) \cdot n = c_1(\beta) + c_2(\beta) i - \beta'(\beta) \log e \cdot n$ (odvození viz dva odstavce výše a dva níže) pro vyšší excit. stav je tedy třeba počítat s odchylkou variační energie od přesné hodnoty energie větší o faktor $10^{(c_2(\beta) i)}$

Charakter závislosti β' na parametru β

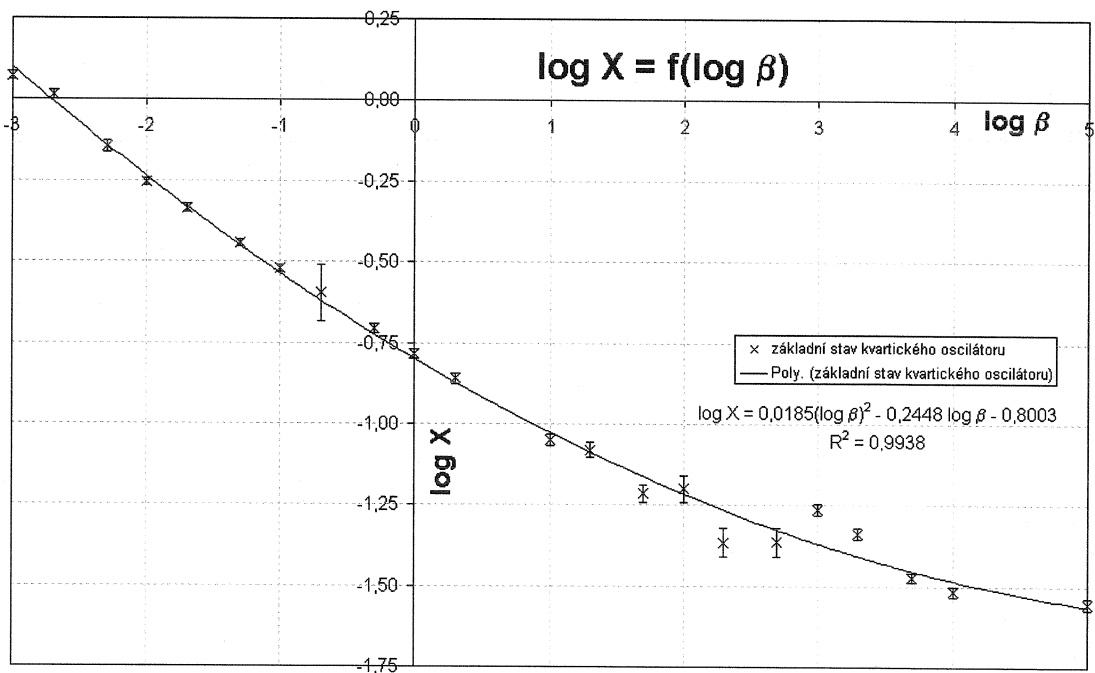
Pro vyšší hodnoty β se oscilátor stává více anharmonickým. Všechny vlastní stavy jsou vytlačovány výše, co do energie a jejich klasicky dostupné oblasti zahrnují větší část množiny $((-\infty; L) \cup (L; \infty))$ na které platí $\beta x^{2p} \gg x^2$ a tedy popis systému v libovolném vlastním stavu i bude v bázi vlastních funkcí LHO horší než pro menší hodnoty β' . Příkladem dovedeným do extrému je volba $\beta = 0$ – pak bude $\hat{H} = \hat{H}_0$ a vlastní čísla v bázi LHO zkonvergují ke správným hodnotám v libovolně malé bázi. Naopak při $\beta \rightarrow \infty$ dostaneme „nejhorší možnou“ konvergenci energie s rostoucí bázi. Nikoliv však nekonečně pomalou konvergenci, jak se snadno rozmýslí.

Graf 10: Závislost parametru konvergence β' na vazbové konstantě β v log-log měřítku.



Při použití označení $X = \beta' \log e$ zavedeném v Grafu 10 výše uvádím ještě proložení závislosti $X = X(\log \beta)$ kvadratickou funkcí, které je také poměrně přesné (viz Graf 11 níže)

Graf 11: Závislost parametru konvergence β' na vazbové konstantě β v log-log měřítku, kvadratická regrese



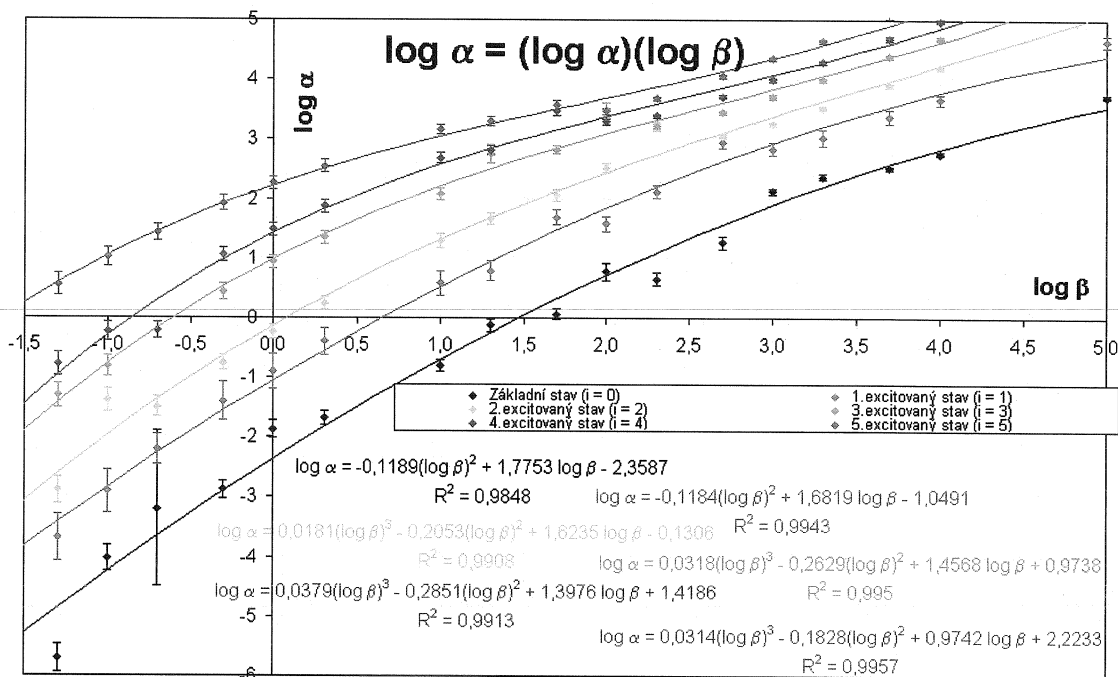
Charakter závislosti $\log \alpha$ na parametru hamiltoniánu β

Parametr rychlosti konvergence veličiny $\Delta E(n) = \alpha \exp(-\beta^n)$ k nule označovaný α má význam odchylky variační a přesné energie pro nulovou bázi. Jako takový tedy nemá přímý význam. Pro srovnání přesnosti výsledků variačního výpočtu pro dané β a má však význam například kombinace $\Delta E(1) = \beta' - \log \alpha$, proto má smysl zjišťovat také závislost $\alpha = \alpha(\beta)$.

V oblasti $\beta \in (5 \cdot 10^{-2}; 10^5)$ je závislost $\alpha = \alpha(\beta)$ přibližně kvadratická (pro základní stav a první excitovaný stav) log-log měřítku (viz Graf níže). Pro stavy s $i > 1$ již kvadratická regrese není postačující v celé oblasti $\beta \in (5 \cdot 10^{-2}; 10^5)$.

Tvar křivek je přibližně nezávislý na kvantovém čísle i , pro vyšší stavy je celá křivka $\log \alpha = f(\log \beta)$ pouze posunuta o konstantu výše.

Graf 12: Závislost parametru konvergence α na vazbové konstantě β v log-log měřítku, pro různé stavy, kvadratická a kubická regrese



4.2 Numericky stabilní algoritmus vyčíslování maticových elementů a jeho implementace do programu Mathematica

Báze vlastních stavů LHO

Maticové elementy operátorů \hat{H} a \hat{H}^2 v bázi vlastních stavů LHO byly vyčísleny pomocí vzorců pro maticové elementy operátorů x^k . Maticové elementy p_k mohou být vyčísleny analogicky, nebo pomocí hyperviriálního teoremu (pro harmonický oscilátor, kde je potenciální energie homogenní funkcí souřadnice x řádu 2 a tedy platí $\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / 2$ právě když $\hat{H}_0 | \Psi \rangle = \epsilon^{(0)} | \Psi \rangle$, kde \hat{H}_0 je hamiltonián harmonického oscilátoru a $\epsilon^{(0)}$ je $i+1$ -ní prvek jeho spektra).

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \beta \hat{x}^{2p}, \quad (252)$$

$$\langle m | \hat{H} | n \rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{mn} + \beta \langle m | \hat{x}^{2p} | n \rangle, \quad (253)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^2 = \hat{H}_0^2 + \beta^2 \hat{x}^{4p} + \beta \{ \hat{x}^{2p}, \hat{H}_0 \} = \hat{H}_0^2 + \beta^2 \hat{x}^{4p} + \beta \hat{x}^{2(p-1)} - \\ - \beta \hat{x}^{2p} \hat{p} + \beta p (2p-1) \hat{x}^{2(p-1)} - \beta 2ip \hat{x}^{2p-1} \hat{p}, \end{aligned} \quad (254)$$

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{H}^2 | n \rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \delta_{mn} + p(2p-1) (x^{2(p-1)})_{mn} + \beta (x^{2(p+1)})_{mn} + \\ + \beta^2 (x^{4p})_{mn} - \beta ((x^{2p} p^2)_{mn} - 2ip (x^{2p-1} p)_{mn}) \end{aligned} \quad (255)$$

Poznámka: Červeně vyznačené “p” bez operátorové stříšky je parametrem hamiltoniánu, který rozlišuje kvartický (p = 2), sextický (p = 3), oktický (p = 4), atd.. anharmonické oscilátory. Naopak černé \hat{p} s operátorovou stříškou značí operator impulsu (tedy v x-representaci operator $-i(d/dx)$)

Pro výpočet antikomutátoru $\{ \hat{x}^{2p}, \hat{H}_0 \}$ bylo použito níže uvedených identit, které v sobě implicitně obsahují Leibnitzovu formuli pro druhou derivaci součinu dvou funkcí a fundamentální komutátor $[\hat{x}, \hat{p}] = i$ (v relativních jednotkách).

$$(x^{2p} p^2)_{mn} = (x^{2p} (2H_0 - x^2))_{mn} = 2 \langle m | \hat{x}^{2p} \hat{H}_0 | n \rangle - \langle m | \hat{x}^{2(p-1)} | n \rangle, \quad (256)$$

$$(x^{2p} p^2)_{mn} = 2 \left(n + \frac{1}{2} \right) (x^{2p})_{mn} - (x^{2(p+1)})_{mn}, \quad (257)$$

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{H}^2 | n \rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \delta_{mn} + p(2p-1) (x^{2(p-1)})_{mn} + 2\beta (x^{2(p+1)})_{mn} \\ + \beta^2 (x^{4p})_{mn} - 2\beta \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) (x^{2p})_{mn} - ip (x^{2p-1} p)_{mn} \right). \end{aligned} \quad (258)$$

Vzorec pro maticové elementy operátorového součinu $(\hat{x}^{2p} p^2)_{mn}$ lze zjednodušit. Pokud uvážíme relaci mezi \hat{p}^2, \hat{x}^2 a \hat{H}_0 , lze převést problém výpočtu maticových elementů $(x^{2p} p^2)_{mn}$ na problém výpočtu maticových elementů $(x^k)_{mn}$, který byl již zvládnut.

Maticový element $(x^{2p-1} p)_{mn}$ se dá vyčíslit pomocí relace uzavřenosti vložené mezi operátory x^{2p-1} a p

$$\langle m | \hat{x}^{2p-1} \hat{p} | n \rangle = \langle m | \hat{x}^{2p-1} \sum_{\nu=0}^{\infty} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{p} | n \rangle = \sum_{\nu=0}^{\infty} \langle m | \hat{x}^{2p-1} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{p} | n \rangle, \quad (259)$$

$$\langle m | \hat{x}^{2p-1} \hat{p} | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((x^{2p-1})_{m,n-1} \sqrt{n} + (x^{2p-1})_{m,n+1} \sqrt{n+1} \right) \quad (260)$$

Zaměnitelnosti řady a skalárního součinu plyne z existence součtu této řady (viz tvar operátoru impulsu a ket-vektorů $|m\rangle$, resp. $|n\rangle$) a ze spojitosti skalárního součinu.

Uvedený způsob vyčíslení maticových elementů operátorů \hat{x}^k, \hat{H} a \hat{H}^2 byl (\hat{H} a \hat{H}^2 speciálně pro kvartický anharmonický oscilátor) implementován do programu Mathematica 4.1 a 5.0. Zdrojový kód je uveden v Dodatku B

Sestavení matice H a H^2 v dané maximální bázi je realizováno pomocí výpisu pouze nenulových elementů na diagonálách $n=m, |n-m|=2, |n-m|=4, \dots, |n-m|=2p$ pro H a $\dots, |n-m|=4p$ pro H^2 . Taková konstrukce matic H a H^2 má v daném případě optimální algoritmicovou složitost $O(N)$.

Následně procházím Cyklem přes různé hodnoty velikosti báze a vypočtu vlastní čísla, hodnoty chyby a Weinsteinovu a Templovu dolní vazbu (lower bound) pro energie. Vypisuji prvních 6 stavů (poslední dvě části již nejsou uvedeny v Dodatku, neboť byly do doby finální úpravy práce vylepšeny).

Další a v daném případě jednodušší způsob vyčíslení maticových elementů H^2 je tento:

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{H}^2 | n \rangle &= \langle m | \hat{H} \hat{H} | n \rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \delta_{mn} + \beta \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) (x^{2p})_{mn} + \left(m + \frac{1}{2} \right) (x^{2p})_{mn} \right) + \beta^2 (x^{4p})_{mn} \\ \langle m | \hat{H}^2 | n \rangle &= \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \delta_{mn} + \beta (m + n + 1) (x^{2p})_{mn} + \beta^2 (x^{4p})_{mn} \end{aligned} \quad (261)$$

Bylo ověřeno, že oba postupy poskytují výsledky shodné v dané numerické přesnosti vyčíslení.

Báze $\{\Psi_n = N_n x^n \exp(-\xi|x|^k)\}_{n=0}^{\infty}, k > 2, k \in \mathbf{N}$

Má význam pouze pro variační výpočty energie, Weinsteinovy a Templovy meze pro $\beta > 10^4$. Nepodařilo se mi provést výpočet s více než 22 funkcemi tohoto typu kvůli numerickými nestabilitám diskutovaným v oddílu „Ortogonalní polynomy s vahou $\exp(-\xi|x|^k)$ “. Pro $\beta > 10^4$ však poskytují hodnoty energie rychleji konvergující s velikostí báze než při použití báze vlastních stavů LHO, důvod spočívá v tom, že pro velká β jsou vlastní stavy více pod vlivem anharmonické složky potenciálu.

4.3 Numerické výsledky a jejich hodnocení (báze vlastních stavů LHO)

$$\beta = 0,001$$

Tabulka 30: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$E_0 - E^{\text{ex}}$	ch	ch _T	K	$E_0 - E^{\text{ex}}$	ch	ch _T
2	$3,645 \cdot 10^{-7}$	$1,212 \cdot 10^{-3}$		52	$2,121 \cdot 10^{-62}$	$1,115 \cdot 10^{-30}$	$6,187 \cdot 10^{-61}$
4	$3,368 \cdot 10^{-11}$	$1,439 \cdot 10^{-5}$	$1,031 \cdot 10^{-10}$	54	$1,471 \cdot 10^{-65}$	$2,931 \cdot 10^{-32}$	$4,275 \cdot 10^{-64}$
6	$1,075 \cdot 10^{-12}$	$2,952 \cdot 10^{-6}$	$4,338 \cdot 10^{-12}$	56	$4,362 \cdot 10^{-66}$	$1,656 \cdot 10^{-32}$	$1,366 \cdot 10^{-64}$
8	$5,440 \cdot 10^{-16}$	$7,457 \cdot 10^{-8}$	$2,768 \cdot 10^{-15}$	58	$5,553 \cdot 10^{-69}$	$6,149 \cdot 10^{-34}$	$1,882 \cdot 10^{-67}$
10	$6,578 \cdot 10^{-18}$	$8,966 \cdot 10^{-9}$	$4,002 \cdot 10^{-17}$	60	$6,478 \cdot 10^{-70}$	$2,085 \cdot 10^{-34}$	$2,164 \cdot 10^{-68}$
12	$1,208 \cdot 10^{-20}$	$4,166 \cdot 10^{-10}$	$8,639 \cdot 10^{-20}$	62	$6,183 \cdot 10^{-72}$	$2,096 \cdot 10^{-35}$	$2,186 \cdot 10^{-70}$
14	$6,024 \cdot 10^{-23}$	$3,140 \cdot 10^{-11}$	$4,909 \cdot 10^{-22}$	64	$5,531 \cdot 10^{-74}$	$1,979 \cdot 10^{-36}$	$1,949 \cdot 10^{-72}$
16	$3,510 \cdot 10^{-25}$	$2,552 \cdot 10^{-12}$	$3,241 \cdot 10^{-24}$	66	$2,687 \cdot 10^{-75}$	$4,492 \cdot 10^{-37}$	$1,004 \cdot 10^{-73}$
18	$6,079 \cdot 10^{-28}$	$1,117 \cdot 10^{-13}$	$6,214 \cdot 10^{-27}$	68	$8,633 \cdot 10^{-79}$	$8,068 \cdot 10^{-39}$	$3,240 \cdot 10^{-77}$
20	$1,254 \cdot 10^{-29}$	$1,690 \cdot 10^{-14}$	$1,421 \cdot 10^{-28}$	70	$7,385 \cdot 10^{-79}$	$7,650 \cdot 10^{-39}$	$2,913 \cdot 10^{-77}$
22	$3,459 \cdot 10^{-33}$	$2,926 \cdot 10^{-16}$	$4,260 \cdot 10^{-32}$	72	$2,691 \cdot 10^{-81}$	$4,775 \cdot 10^{-40}$	$1,135 \cdot 10^{-79}$
24	$5,167 \cdot 10^{-34}$	$1,182 \cdot 10^{-16}$	$6,954 \cdot 10^{-33}$	74	$1,262 \cdot 10^{-82}$	$1,024 \cdot 10^{-40}$	$5,218 \cdot 10^{-81}$
26	$8,802 \cdot 10^{-38}$	$1,640 \cdot 10^{-18}$	$1,338 \cdot 10^{-36}$	76	$2,715 \cdot 10^{-84}$	$1,544 \cdot 10^{-41}$	$1,187 \cdot 10^{-82}$
28	$2,283 \cdot 10^{-38}$	$8,455 \cdot 10^{-19}$	$3,559 \cdot 10^{-37}$	78	$7,854 \cdot 10^{-87}$	$8,178 \cdot 10^{-43}$	$3,329 \cdot 10^{-85}$
30	$4,295 \cdot 10^{-41}$	$3,820 \cdot 10^{-20}$	$7,263 \cdot 10^{-40}$	80	$1,277 \cdot 10^{-87}$	$3,424 \cdot 10^{-43}$	$5,834 \cdot 10^{-86}$
32	$9,692 \cdot 10^{-43}$	$5,872 \cdot 10^{-21}$	$1,716 \cdot 10^{-41}$	82	$1,626 \cdot 10^{-90}$	$1,280 \cdot 10^{-44}$	$8,161 \cdot 10^{-89}$
34	$7,645 \cdot 10^{-45}$	$5,403 \cdot 10^{-22}$	$1,453 \cdot 10^{-43}$	84	$3,555 \cdot 10^{-91}$	$5,828 \cdot 10^{-45}$	$1,690 \cdot 10^{-89}$
36	$3,121 \cdot 10^{-47}$	$3,522 \cdot 10^{-23}$	$6,173 \cdot 10^{-46}$	86	$4,573 \cdot 10^{-93}$	$6,803 \cdot 10^{-46}$	$2,304 \cdot 10^{-91}$
38	$1,023 \cdot 10^{-48}$	$6,595 \cdot 10^{-24}$	$2,165 \cdot 10^{-47}$	88	$4,489 \cdot 10^{-95}$	$6,632 \cdot 10^{-47}$	$2,189 \cdot 10^{-93}$
40	$2,988 \cdot 10^{-52}$	$1,142 \cdot 10^{-25}$	$6,495 \cdot 10^{-51}$	90	$3,497 \cdot 10^{-96}$	$1,913 \cdot 10^{-47}$	$1,821 \cdot 10^{-94}$
42	$1,165 \cdot 10^{-52}$	$7,388 \cdot 10^{-26}$	$2,717 \cdot 10^{-51}$	92	$1,813 \cdot 10^{-99}$	$4,574 \cdot 10^{-49}$	$1,042 \cdot 10^{-97}$
44	$1,121 \cdot 10^{-55}$	$2,386 \cdot 10^{-27}$	$2,834 \cdot 10^{-54}$	94	$1,419 \cdot 10^{-99}$	$3,918 \cdot 10^{-49}$	$7,642 \cdot 10^{-98}$
46	$1,101 \cdot 10^{-56}$	$7,504 \cdot 10^{-28}$	$2,803 \cdot 10^{-55}$	96	$1,312 \cdot 10^{-101}$	$3,888 \cdot 10^{-50}$	$7,523 \cdot 10^{-100}$
48	$7,231 \cdot 10^{-59}$	$6,270 \cdot 10^{-29}$	$1,957 \cdot 10^{-57}$	98	$2,720 \cdot 10^{-103}$	$5,483 \cdot 10^{-51}$	$1,497 \cdot 10^{-101}$
50	$7,225 \cdot 10^{-61}$	$6,317 \cdot 10^{-30}$	$1,986 \cdot 10^{-59}$	100	$1,525 \cdot 10^{-104}$	$1,340 \cdot 10^{-51}$	$8,939 \cdot 10^{-103}$

E_0 variační hodnota energie základního stavu pro bázi vlastních stavů LHO $\{\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_K\}$
 E^{ex} přesná hodnota energie (je uvedena níže)
 ch odchylka variační energie a dolní Weinstenovy meze
 ch_T odchylka variační energie a dolní Templovy meze

$$\beta = 0,001$$

Tabulka 31: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(E_0-E_-)$	$\log(E^{\text{ex}}-E_-)$	$\log(E_+-E_-)$	K	$\log(E_0-E_-)$	$\log(E^{\text{ex}}-E_-)$	$\log(E_+-E_-)$
2				52	61,669	63,675	61,942
4				54	64,819	66,356	64,106
6				56	65,355	67,285	65,471
8	15,263	17,839	15,640	58	68,254	70,628	68,941
10	17,180	19,536	17,122	60	69,182	71,032	69,146
12	19,916	22,372	20,179	62	71,205	73,264	71,799
14	22,218	24,503	22,096	64	73,249	74,966	72,971
16	24,453	26,825	24,640	66	74,566	76,505	74,843
18	27,213	29,370	26,966	68	78,044	79,397	77,082
20	28,900	31,167	29,026	70	78,125	79,972	78,218
22	32,455	34,340	31,861	72	80,567	82,759	81,707
24	33,284	35,454	33,351	74	81,891	83,627	81,782
26	37,054	39,674	37,155	76	83,561	85,516	84,039
28	37,638	39,738	37,636	78	86,091	87,595	85,570
30	40,365	42,668	41,044	80	86,887	88,731	87,093
32	42,010	44,042	41,911	82	89,787	92,136	89,897
34	44,114	46,290	44,453	84	90,441	92,185	90,437
36	46,500	48,422	46,228	86	92,335	94,335	93,070
38	47,987	50,078	48,176	88	94,336	95,914	94,011
40	51,514	53,114	50,711	90			
42	51,929	53,938	52,009	92			
44	54,949	57,352	55,833	94			
46	55,953	57,876	55,915	96			
48	58,137	60,253	58,686	98			
50	60,134	61,947	59,914	100			

E₋ OIP (Optimized inner Projection), dolní mez

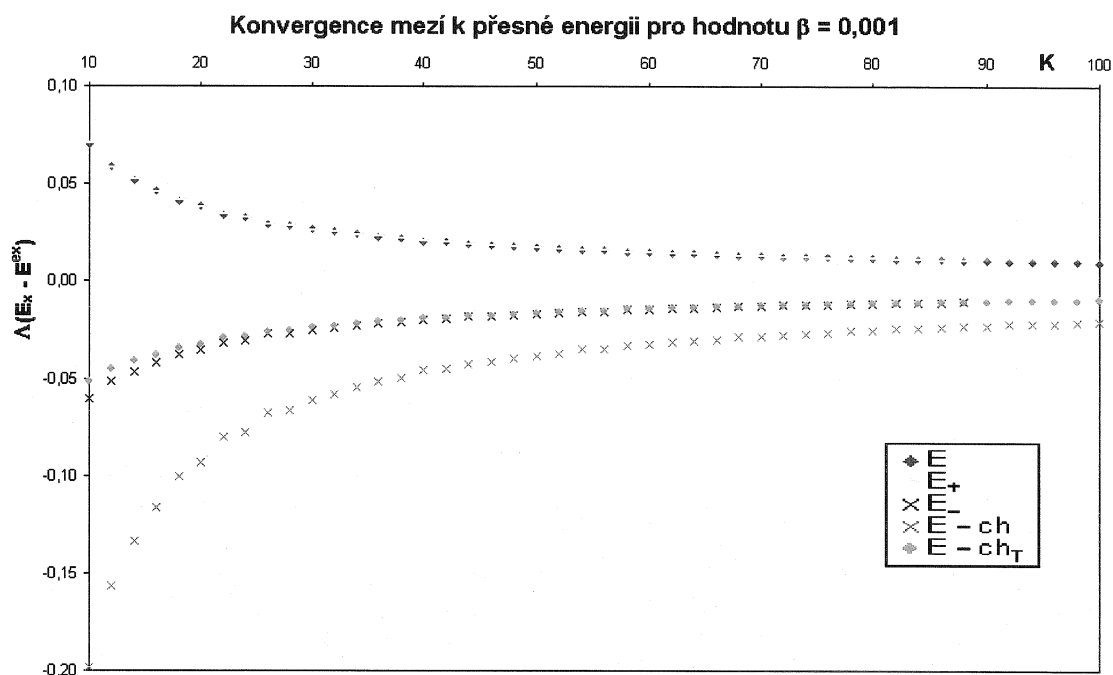
E₊ OIP horní mez

Tabulka 32: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(\text{ch}/\Delta E)$	$\log(\text{ch}_T/\Delta E)$	K	$\log(\text{ch}/\Delta E)$	$\log(\text{ch}_T/\Delta E)$	K	$\log(\text{ch}/\Delta E)$	$\log(\text{ch}_T/\Delta E)$
2	3,522		36	24,052	1,296	70	40,015	1,596
4	5,631	0,486	38	24,809	1,326	72	41,249	1,625
6	6,439	0,606	40	26,582	1,337	74	41,909	1,617
8	8,137	0,707	42	26,802	1,368	76	42,755	1,641
10	9,135	0,784	44	28,328	1,403	78	44,018	1,627
12	10,537	0,854	46	28,834	1,406	80	44,428	1,660
14	11,717	0,911	48	29,938	1,432	82	45,896	1,701
16	12,862	0,965	50	30,942	1,439	84	46,215	1,677
18	14,264	1,010	52	31,721	1,465	86	47,172	1,702
20	15,130	1,055	54	33,299	1,463	88	48,169	1,688
22	16,927	1,090	56	33,579	1,496	90	48,738	1,717
24	17,359	1,129	58	35,044	1,530	92	50,402	1,759
26	19,270	1,182	60	35,508	1,524	94	50,441	1,731
28	19,569	1,193	62	36,530	1,548	96	51,472	1,758
30	20,949	1,228	64	37,554	1,547	98	52,304	1,741
32	21,782	1,248	66	38,223	1,573	100	52,944	1,768
34	22,849	1,279	68	39,971	1,574			

$\Delta E = E_0 - E^{ex}$ odchylna variační hodnoty energie a přesné hodnoty energie

Graf 13: Konvergence mezí k přesné energii v souřadnicích $\Lambda(x) = 1/(-3-\log(x))$ pro $\beta = 0,001$



Pro⁶⁸ $\beta < 0,001$ je konvergence variační energie rychlejší než 1 přesná číslice výsledku na 1 básovou funkci (tj. $\beta \cdot \log \epsilon > 1,0$).

Hodnoty řádového nadhodnocení odchylny variační a přesné energie pomocí Weinsteinovy dolní meze $E^{(W)} = E - ch$ (tj. $\log(ch/\Delta E)$, $\Delta E = E - E^{ex}$, E variační energie základního stavu) rostou rychlostí až 0,5 řádu na básovou funkci, tedy je patrné, že Weinsteinova mez je pro malé β zvláště nevhodná (viz také výsledky pro $\beta = 0,005, 0,01$ a $0,05$)

Řádové nadhodnocení odchylny přesné a variační energie pomocí Tempelovy dolní meze ($\log(chT/\Delta E)$) roste velmi pomalu (cca 0,014 řádů na básovou funkci) a i pro velké báze ($K = 100$) nepřesahuje hodnotu 1,8. Tempelova dolní mez je tedy pro malá β dobrou mezí pro orientační výpočet (její výpočet má časovou náročnost $O(N^{2+\delta})$ na rozdíl od OIP, která má časovou náročnost $O(N^{3+\epsilon})$ a evidentně platí $\delta < \epsilon$ (Tempelova chyba vyžaduje sečíst dvojnou sumu (δ je za narůstání složitosti vzorců pro maticové elementy H^2 s rostoucími indexy), OIP vyžaduje opakovaně (v každé iteraci dvakrát) invertovat matici řádu $O(N)$ ($\epsilon = \delta + \gamma$, γ je za počet iterací, který roste s N , patrně rychleji než $O(N)$)).

Nadhodnocení odchylny přesné a variační energie pomocí OIP dolní meze nemá řádovou povahu (je o 0,00... řádů). OIP dolní mez odchylnu ΔE nahodnocuje o 0,3 až 3,3 % a to i pro velké báze. OIP Dolní mez je tedy vysoce přesná.

Kritérium $\log((E_+ - E^{ex})/(E^{ex} - E_-))$ charakterizuje „symetrii“ OIP mezí. Ukazuje se, že dolní OIP mez je o přibližně (a průměrně) asi 2 řády blíže skutečné hodnotě energie (variační energie pro

⁶⁸ Kritická hodnota β_{krit} pro kterou $\beta \cdot \log e = 1$ je o něco málo menší než $\beta = 0,001$, nepovažoval jsem za důležité ji exaktně vyčíslovat, ale za použití zdrojových kódů skriptů do programu Mathematica uvedených v této práci je možné tak učinit.

$K=600$, která po dosažení do všech výrazů za E^{ex} musí poskytnout stejné hodnoty jaké by poskytla přesná energie, viz konvergenční rychlosti $\Delta E(K)$ a $OIP(K)$.

Šířka intervalu (E_+, E_-) , uváděná ve sloupci „ $-\log(E^+ - E^-)$ “ v logaritmickeém měřítku, klesá nepatrně větší rychlostí než variační energie a tedy cca 1 řád na bázovou funkci. Pro malé hodnoty β je charakteristický nepatrný rozdíl mezi rychlostí konvergence ΔE a $E_+ - E_-$. Pro větší β tento rozdíl rapidně narůstá ve smyslu, že $E_+ - E_-$ konverguje rychleji.

Tabulka 33: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(ch/ch_T)$	$-\log(E_+ - E^-)$	$((E_+ - E_-)/\Delta E) - 1$	$\log((E_+ - E^{ex})/(E^{ex} - E_-))$
2				
4	5,145			
6	5,833			
8	7,430	15,643	1,0027	2,196
10	8,350	17,123	1,0044	2,413
12	9,683	20,182	1,0035	2,191
14	10,806	22,098	1,0052	2,406
16	11,896	24,643	1,0043	2,182
18	13,255	26,968	1,0070	2,402
20	14,075	29,029	1,0054	2,138
22	15,837	31,862	1,0132	2,478
24	16,230	33,354	1,0068	2,100
26	18,088	37,156	1,0024	2,517
28	18,376	37,639	1,0080	2,099
30	19,721	41,054	1,0050	1,613
32	20,534	41,915	1,0094	2,127
34	21,570	44,459	1,0067	1,831
36	22,756	46,231	1,0121	2,191
38	23,484	48,182	1,0082	1,896
40	25,245	50,712	1,0258	2,401
42	25,434	52,014	1,0099	1,924
44	26,925	55,846	1,0040	1,506
46	27,428	55,919	1,0121	1,956
48	28,506	58,698	1,0077	1,555
50	29,502	59,918	1,0156	2,030

Tabulka 34: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	log (ch/ch_T)	-log(E₊-E^{ex})	((E-E₋)/ΔE)-1	log ((E₊-E^{ex})/(E^{ex}-E₋))
52	30,256	61,951	1,0100	1,724
54	31,836	64,108	1,0300	2,247
56	32,084	65,478	1,0119	1,807
58	33,514	68,950	1,0042	1,679
60	33,984	69,152	1,0143	1,881
62	34,982	71,814	1,0088	1,450
64	36,007	72,976	1,0195	1,991
66	36,651	74,853	1,0116	1,652
68	38,396	77,084	1,0465	2,313
70	38,419	78,225	1,0145	1,746
72	39,624	81,747	1,0065	1,012
74	40,293	81,788	1,0187	1,839
76	41,114	84,053	1,0112	1,463
78	42,390	85,574	1,0323	2,021
80	42,768	87,104	1,0145	1,628
82	44,196	89,899	1,0045	2,236
84	44,537	90,445	1,0184	1,741
86	45,470	93,094	1,0101	1,241
88	46,481	94,017	1,0272	1,897

**E^{ex} = 0,500 747 395 574 729 234 250 611 066 795 600 865 040 456 736 107 486 919 240
087 785 201 507 321 230 129 935 598 250 601 653 468 927 569 372 820 298 615 860 855**

Základní stav, $\beta = 0,1$

Tabulka 35: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$E_0 - E^{\text{ex}}$	ch	ch_T	K	$E_0 - E^{\text{ex}}$	ch	ch_T
2	$4,186 \cdot 10^{-4}$	$4,850 \cdot 10^{-2}$		52	$3,792 \cdot 10^{-22}$	$3,481 \cdot 10^{-10}$	$4,698 \cdot 10^{-20}$
4	$2,393 \cdot 10^{-4}$	$4,949 \cdot 10^{-2}$	$9,439 \cdot 10^{-4}$	54	$3,059 \cdot 10^{-22}$	$1,968 \cdot 10^{-10}$	$1,502 \cdot 10^{-20}$
6	$1,962 \cdot 10^{-5}$	$1,939 \cdot 10^{-2}$	$1,457 \cdot 10^{-4}$	56	$1,844 \cdot 10^{-22}$	$2,129 \cdot 10^{-10}$	$1,757 \cdot 10^{-20}$
8	$3,250 \cdot 10^{-7}$	$3,134 \cdot 10^{-3}$	$3,807 \cdot 10^{-6}$	58	$5,319 \cdot 10^{-23}$	$1,376 \cdot 10^{-10}$	$7,341 \cdot 10^{-21}$
10	$2,800 \cdot 10^{-7}$	$2,444 \cdot 10^{-3}$	$2,315 \cdot 10^{-6}$	60	$7,727 \cdot 10^{-24}$	$6,199 \cdot 10^{-11}$	$1,490 \cdot 10^{-21}$
12	$7,241 \cdot 10^{-8}$	$1,612 \cdot 10^{-3}$	$1,007 \cdot 10^{-6}$	62	$5,888 \cdot 10^{-25}$	$1,723 \cdot 10^{-11}$	$1,151 \cdot 10^{-22}$
14	$5,259 \cdot 10^{-9}$	$5,527 \cdot 10^{-4}$	$1,184 \cdot 10^{-7}$	64	$3,707 \cdot 10^{-25}$	$7,058 \cdot 10^{-12}$	$1,931 \cdot 10^{-23}$
16	$2,136 \cdot 10^{-10}$	$9,212 \cdot 10^{-5}$	$3,290 \cdot 10^{-9}$	66	$2,636 \cdot 10^{-25}$	$8,712 \cdot 10^{-12}$	$2,942 \cdot 10^{-23}$
18	$2,127 \cdot 10^{-10}$	$9,620 \cdot 10^{-5}$	$3,588 \cdot 10^{-9}$	68	$9,169 \cdot 10^{-26}$	$6,259 \cdot 10^{-12}$	$1,518 \cdot 10^{-23}$
20	$5,994 \cdot 10^{-11}$	$6,467 \cdot 10^{-5}$	$1,621 \cdot 10^{-9}$	70	$1,714 \cdot 10^{-26}$	$3,180 \cdot 10^{-12}$	$3,919 \cdot 10^{-24}$
22	$5,890 \cdot 10^{-12}$	$2,498 \cdot 10^{-5}$	$2,419 \cdot 10^{-10}$	72	$1,569 \cdot 10^{-27}$	$1,092 \cdot 10^{-12}$	$4,621 \cdot 10^{-25}$
24	$2,457 \cdot 10^{-13}$	$4,879 \cdot 10^{-6}$	$9,228 \cdot 10^{-12}$	74	$4,450 \cdot 10^{-28}$	$2,578 \cdot 10^{-13}$	$2,577 \cdot 10^{-26}$
26	$2,225 \cdot 10^{-13}$	$3,655 \cdot 10^{-6}$	$5,180 \cdot 10^{-12}$	76	$4,119 \cdot 10^{-28}$	$3,447 \cdot 10^{-13}$	$4,607 \cdot 10^{-26}$
28	$9,155 \cdot 10^{-14}$	$3,057 \cdot 10^{-6}$	$3,624 \cdot 10^{-12}$	78	$1,895 \cdot 10^{-28}$	$2,978 \cdot 10^{-13}$	$3,437 \cdot 10^{-26}$
30	$1,480 \cdot 10^{-14}$	$1,487 \cdot 10^{-6}$	$8,575 \cdot 10^{-13}$	80	$4,850 \cdot 10^{-29}$	$1,773 \cdot 10^{-13}$	$1,219 \cdot 10^{-26}$
32	$8,601 \cdot 10^{-16}$	$4,306 \cdot 10^{-7}$	$7,187 \cdot 10^{-14}$	82	$6,605 \cdot 10^{-30}$	$7,650 \cdot 10^{-14}$	$2,269 \cdot 10^{-27}$
34	$2,289 \cdot 10^{-16}$	$1,161 \cdot 10^{-7}$	$5,223 \cdot 10^{-15}$	84	$6,991 \cdot 10^{-31}$	$2,017 \cdot 10^{-14}$	$1,578 \cdot 10^{-28}$
36	$1,731 \cdot 10^{-16}$	$1,436 \cdot 10^{-7}$	$7,991 \cdot 10^{-15}$	86	$6,010 \cdot 10^{-31}$	$1,147 \cdot 10^{-14}$	$5,099 \cdot 10^{-29}$
38	$5,011 \cdot 10^{-17}$	$9,493 \cdot 10^{-8}$	$3,494 \cdot 10^{-15}$	88	$4,066 \cdot 10^{-31}$	$1,361 \cdot 10^{-14}$	$7,182 \cdot 10^{-29}$
40	$6,428 \cdot 10^{-18}$	$4,076 \cdot 10^{-8}$	$6,442 \cdot 10^{-16}$	90	$1,490 \cdot 10^{-31}$	$9,959 \cdot 10^{-15}$	$3,845 \cdot 10^{-29}$
42	$3,781 \cdot 10^{-19}$	$1,005 \cdot 10^{-8}$	$3,916 \cdot 10^{-17}$	92	$3,169 \cdot 10^{-32}$	$5,355 \cdot 10^{-15}$	$1,112 \cdot 10^{-29}$
44	$2,629 \cdot 10^{-19}$	$5,001 \cdot 10^{-9}$	$9,697 \cdot 10^{-18}$	94	$3,586 \cdot 10^{-33}$	$2,055 \cdot 10^{-15}$	$1,637 \cdot 10^{-30}$
46	$1,575 \cdot 10^{-19}$	$5,392 \cdot 10^{-9}$	$1,127 \cdot 10^{-17}$	96	$7,609 \cdot 10^{-34}$	$4,735 \cdot 10^{-16}$	$8,692 \cdot 10^{-32}$
48	$4,211 \cdot 10^{-20}$	$3,364 \cdot 10^{-9}$	$4,388 \cdot 10^{-18}$	98	$7,586 \cdot 10^{-34}$	$5,131 \cdot 10^{-16}$	$1,021 \cdot 10^{-31}$
50	$5,296 \cdot 10^{-21}$	$1,421 \cdot 10^{-9}$	$7,824 \cdot 10^{-19}$	100	$4,299 \cdot 10^{-34}$	$5,168 \cdot 10^{-16}$	$1,035 \cdot 10^{-31}$

Tabulka 36: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(E-E_0)$	$\log(E^{ex}-E_0)$	$\log(E_+-E_0)$	K	$\log(E-E_0)$	$\log(E^{ex}-E_0)$	$\log(E_+-E_0)$
2				52	21,421	24,647	23,461
4				54	21,514	24,818	24,090
6				56	21,734	25,445	25,082
8	6,400	7,135	6,123	58	22,274	26,496	25,990
10	6,540	8,060	7,438	60	23,112	27,562	26,195
12	7,139	9,869	8,739	62	24,230	27,566	26,676
14	8,273	10,157	9,005	64	24,431	27,994	27,494
16	9,635	10,747	10,031	66	24,579	28,806	28,551
18	9,670	12,028	11,576	68	25,038	30,035	28,937
20	10,222	13,105	11,746	70	25,766	30,356	29,244
22	11,226	13,258	12,416	72	26,804	30,539	29,866
24	12,596	14,095	13,670	74	27,352	31,120	30,792
26	12,652	15,599	14,575	76	27,385	32,078	31,644
28	13,038	15,975	14,838	78	27,722	33,183	31,861
30	13,828	16,339	15,639	80	28,314	33,197	32,274
32	15,063	17,250	16,930	82	29,180	33,518	32,978
34	15,640	18,720	17,480	84	30,155	34,186	33,941
36	15,761	18,922	17,827	86	30,221	35,227	34,551
38	16,300	19,291	18,637	88	30,391	36,074	34,776
40	17,191	20,157	19,862	90	30,827	36,085	35,248
42	18,422	21,537	20,359	92	31,499	36,462	35,991
44	18,580	21,762	20,687	94			
46	18,802	22,073	21,429	96			
48	19,376	22,850	22,557	98			
50	20,276	24,122	23,205	100			

Tabulka 37: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(ch/\Delta E)$	$\log(ch_T/\Delta E)$	K	$\log(ch/\Delta E)$	$\log(ch_T/\Delta E)$	K	$\log(ch/\Delta E)$	$\log(ch_T/\Delta E)$
2	2,064	0,596	36	7,576	1,843	70	13,135	2,469
4	1,434	0,871	38	8,166	2,001	72	12,931	1,763
6	1,973	1,069	40	8,526	2,015	74	13,167	2,049
8	2,149	0,917	42	8,507	1,567	76	13,464	2,259
10	2,657	1,143	44	8,794	1,855	78	13,867	2,400
12	3,453	1,352	46	9,206	2,018	80	14,408	2,536
14	3,662	1,188	48	9,790	2,169	82	14,504	2,353
16	3,887	1,227	50	10,021	2,093	84	14,522	1,929
18	4,336	1,432	52	10,042	1,691	86	14,777	2,247
20	5,022	1,614	54	10,321	1,979	88	15,104	2,412
22	5,318	1,575	56	10,710	2,140	90	15,545	2,545
24	5,441	1,367	58	11,254	2,285	92	16,073	2,659
26	5,803	1,597	60	11,600	2,291	94	15,869	2,058
28	6,348	1,763	62	11,512	1,717	96	16,073	2,129
30	7,023	1,922	64	11,771	2,048	98	16,337	2,382
32	6,900	1,358	66	12,118	2,219	100	16,680	0,596
34	7,170	1,664	68	12,598	2,359			

$E_0^{ex} = 0.559\ 146\ 327\ 183\ 519\ 576\ 715\ 406\ 576\ 919\ 828\ 592\ 711\ 382\ 393\ 496\ 070\ 855\ 756\ 564\ 067\ 199\ 411\ 755\ 819\ 340\ 554\ 577\ 827$

**Rozdíly mezi použitím různé hodnoty energie excitovaného stavu ve jmenovateli
výrazu pro ch_{T0} :**

ch_{T0} ... Za E_2 dosazena variační hodnota energie $E_{2(var)}$

$ch_{T0}^{(1)}$... Za E_2 dosazena hodnota $E_{2(var)} - ch_{T2}$, kde do ch_{T2} byla za E_4 dosazena $E_{4(var)} - ch_4$

$$\delta_0 = 200 \frac{ch_{T0}^{(1)} - ch_{T0}}{ch_{T0}^{(1)} + ch_{T0}} [\%]$$

... Relativní odchylka výše zmiňovaných výrazů pro ch_{T0} .

Tabulka 38: Relativní odchylka Templovy meze ch_{T0} a $ch_{T0}^{(1)}$

K	δ_0 [%]	E_0
2		0,559 564 911
4		0,559 385 590
6	$2,202 \cdot 10^{-1}$	0,559 165 950
8	$2,052 \cdot 10^{-1}$	0,559 146 652 144
10	$5,070 \cdot 10^{-2}$	0,559 146 607 188
12	$4,119 \cdot 10^{-3}$	0,559 146 399 596
14	$2,562 \cdot 10^{-4}$	0,559 146 332 443
16	$3,305 \cdot 10^{-4}$	0,559 146 327 397 163
18	$1,037 \cdot 10^{-4}$	0,559 146 327 396 264
20	$1,106 \cdot 10^{-5}$	0,559 146 327 243 456
22	$4,163 \cdot 10^{-7}$	0,559 146 327 189 410
24	$6,109 \cdot 10^{-7}$	0,559 146 327 183 765 261
26	$2,907 \cdot 10^{-7}$	0,559 146 327 183 742 069
28	$5,228 \cdot 10^{-8}$	0,559 146 327 183 611 130
30	$2,853 \cdot 10^{-9}$	0,559 146 327 183 534 380
32	$8,135 \cdot 10^{-10}$	0,559 146 327 183 520 436 847
34	$8,245 \cdot 10^{-10}$	0,559 146 327 183 519 805 623
36	$2,741 \cdot 10^{-10}$	0,559 146 327 183 519 749 800
38	$3,835 \cdot 10^{-11}$	0,559 146 327 183 519 626 829 060
40	$1,714 \cdot 10^{-12}$	0,559 146 327 183 519 583 143 602
42	$1,275 \cdot 10^{-12}$	0,559 146 327 183 519 577 093 476
44	$1,144 \cdot 10^{-12}$	0,559 146 327 183 519 576 978 320
46	$< 10^{-12}$	0,559 146 327 183 519 576 872 941
48		0,559 146 327 183 519 576 757 512 756
50		0,559 146 327 183 519 576 720 702 687
52		0,559 146 327 183 519 576 715 785 732
54		0,559 146 327 183 519 576 715 712 527
56		0,559 146 327 183 519 576 715 590 949
58		0,559 146 327 183 519 576 715 459 772
60		0,559 146 327 183 519 576 715 414 303
62		0,559 146 327 183 519 576 715 407 165 767
64		0,559 146 327 183 519 576 715 406 947 601
66		0,559 146 327 183 519 576 715 406 840 542
68		0,559 146 327 183 519 576 715 406 668 612
70		0,559 146 327 183 519 576 715 406 594 060
72		0,559 146 327 183 519 576 715 406 578 488 557
74		0,559 146 327 183 519 576 715 406 577 364 812
76		0,559 146 327 183 519 576 715 406 577 331 711

78	0,559 146 327 183 519 576 715 406 577 109 374
80	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 968 325
82	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 926 434
84	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 920 527 661
86	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 920 429 642
88	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 920 235 223
90	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 977 633
92	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 860 284
94	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 832 178 633
96	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 829 353 638
98	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 829 351 315
100	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 829 022 584

Tabulka 39: Dolní i horní OIP mez pro $\beta = 0,1$, základní stav

K	E ₋	E ₊
8	0,559 146 253 985	0,559 147 006 504
10	0,559 146 318 468	0,559 146 354 930
12	0,559 146 327 048 289	0,559 146 328 873 844
14	0,559 146 327 113 826	0,559 146 328 103 411
16	0,559 146 327 165 601	0,559 146 327 258 745
18	0,559 146 327 182 583	0,559 146 327 185 234 538
20	0,559 146 327 183 441	0,559 146 327 185 233 931
22	0,559 146 327 183 464 321	0,559 146 327 183 847 900
24	0,559 146 327 183 511 545	0,559 146 327 183 532 942
26	0,559 146 327 183 519 324 673	0,559 146 327 183 521 982
28	0,559 146 327 183 519 470 795	0,559 146 327 183 520 921
30	0,559 146 327 183 519 530 869	0,559 146 327 183 519 760 402
32	0,559 146 327 183 519 571 086	0,559 146 327 183 519 582 823
34	0,559 146 327 183 519 576 525 040	0,559 146 327 183 519 579 838 884
36	0,559 146 327 183 519 576 595 860	0,559 146 327 183 519 578 084 369
38	0,559 146 327 183 519 576 664 246	0,559 146 327 183 519 576 894 806
40	0,559 146 327 183 519 576 708 435	0,559 146 327 183 519 576 722 161
42	0,559 146 327 183 519 576 715 116 040	0,559 146 327 183 519 576 719 489 386
44	0,559 146 327 183 519 576 715 233 680	0,559 146 327 183 519 576 717 289 670
46	0,559 146 327 183 519 576 715 322 136	0,559 146 327 183 519 576 715 694 769
48	0,559 146 327 183 519 576 715 392 448	0,559 146 327 183 519 576 715 420 160
50	0,559 146 327 183 519 576 715 405 821	0,559 146 327 183 519 576 715 412 057
52	0,559 146 327 183 519 576 715 406 351 571	0,559 146 327 183 519 576 715 409 815
54	0,559 146 327 183 519 576 715 406 424 698	0,559 146 327 183 519 576 715 407 237 679
56	0,559 146 327 183 519 576 715 406 541 000	0,559 146 327 183 519 576 715 406 623 737

Tabulka 40: Dolní (levý sloupec) i horní OIP (pravý sloupec) mez pro $\beta = 0,1$, základní stav, pokračování Tabulky 39

58	0,559 146 327 183 519 576 715 406 573 730	0,559 146 327 183 519 576 715 406 583 951 216
60	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 645 973	0,559 146 327 183 519 576 715 406 583 033 996
62	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 648 440	0,559 146 327 183 519 576 715 406 578 754 897
64	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 818 466	0,559 146 327 183 519 576 715 406 577 139 181
66	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 904 193	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 932 312
68	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 918 905	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 930 474 585
70	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 387 650	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 925 092 466
72	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 539 377	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 920 901 667
74	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 752 789	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 914 052
76	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 820 233	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 842 924
78	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 827 936 261	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 841 698 452
80	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 827 957 948	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 833 279 896
82	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 289 300	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 829 342 049
84	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 527 598	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 642 146
86	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 586 780	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 614 931
88	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 591 867 440	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 608 627
90	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 591 889 247	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 597 541
92	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 592 365 990	0,559 146 327 183 519 576 715 406 576 919 828 593 388

2.excitovaný stav ($i = 2$), $\beta = 0,1$

Tabulka 41: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, 2.excitovaný stav

K	$E_2 - E^{ex}$	ch	ch _T	K	$E_2 - E^{ex}$	ch	ch _T
				52	$1,234 \cdot 10^{-18}$	$1,359 \cdot 10^{-8}$	$5,996 \cdot 10^{-17}$
4	$1,615 \cdot 10^{-2}$	$4,387 \cdot 10^{-1}$		54	$5,807 \cdot 10^{-19}$	$1,216 \cdot 10^{-8}$	$4,797 \cdot 10^{-17}$
6	$1,001 \cdot 10^{-3}$	$9,412 \cdot 10^{-2}$	$2,650 \cdot 10^{-3}$	56	$1,373 \cdot 10^{-19}$	$7,035 \cdot 10^{-9}$	$1,606 \cdot 10^{-17}$
8	$7,860 \cdot 10^{-4}$	$1,109 \cdot 10^{-1}$	$3,965 \cdot 10^{-3}$	58	$1,570 \cdot 10^{-20}$	$2,817 \cdot 10^{-9}$	$2,575 \cdot 10^{-18}$
10	$1,351 \cdot 10^{-4}$	$6,135 \cdot 10^{-2}$	$1,221 \cdot 10^{-3}$	60	$1,622 \cdot 10^{-21}$	$6,462 \cdot 10^{-10}$	$1,355 \cdot 10^{-19}$
12	$6,192 \cdot 10^{-6}$	$1,756 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-4}$	62	$1,569 \cdot 10^{-21}$	$5,099 \cdot 10^{-10}$	$8,437 \cdot 10^{-20}$
14	$9,623 \cdot 10^{-7}$	$4,422 \cdot 10^{-3}$	$6,345 \cdot 10^{-6}$	64	$8,792 \cdot 10^{-22}$	$5,187 \cdot 10^{-10}$	$8,732 \cdot 10^{-20}$
16	$6,584 \cdot 10^{-7}$	$5,080 \cdot 10^{-3}$	$8,374 \cdot 10^{-6}$	66	$2,540 \cdot 10^{-22}$	$3,333 \cdot 10^{-10}$	$3,604 \cdot 10^{-20}$
18	$1,323 \cdot 10^{-7}$	$2,864 \cdot 10^{-3}$	$2,662 \cdot 10^{-6}$	68	$3,864 \cdot 10^{-23}$	$1,530 \cdot 10^{-10}$	$7,597 \cdot 10^{-21}$
20	$8,907 \cdot 10^{-9}$	$9,365 \cdot 10^{-4}$	$2,846 \cdot 10^{-7}$	70	$3,259 \cdot 10^{-24}$	$4,450 \cdot 10^{-11}$	$6,427 \cdot 10^{-22}$
22	$8,739 \cdot 10^{-10}$	$1,817 \cdot 10^{-4}$	$1,071 \cdot 10^{-8}$	72	$1,993 \cdot 10^{-24}$	$1,699 \cdot 10^{-11}$	$9,368 \cdot 10^{-23}$
24	$7,982 \cdot 10^{-10}$	$2,202 \cdot 10^{-4}$	$1,574 \cdot 10^{-8}$	74	$1,501 \cdot 10^{-24}$	$2,202 \cdot 10^{-11}$	$1,573 \cdot 10^{-22}$
26	$2,394 \cdot 10^{-10}$	$1,520 \cdot 10^{-4}$	$7,496 \cdot 10^{-9}$	76	$5,741 \cdot 10^{-25}$	$1,671 \cdot 10^{-11}$	$9,061 \cdot 10^{-23}$
28	$2,896 \cdot 10^{-11}$	$6,446 \cdot 10^{-5}$	$1,349 \cdot 10^{-9}$	78	$1,233 \cdot 10^{-25}$	$9,077 \cdot 10^{-12}$	$2,673 \cdot 10^{-23}$
30	$1,429 \cdot 10^{-12}$	$1,506 \cdot 10^{-5}$	$7,359 \cdot 10^{-11}$	80	$1,361 \cdot 10^{-26}$	$3,485 \cdot 10^{-12}$	$3,942 \cdot 10^{-24}$
32	$1,011 \cdot 10^{-12}$	$8,041 \cdot 10^{-6}$	$2,098 \cdot 10^{-11}$	82	$2,480 \cdot 10^{-27}$	$7,912 \cdot 10^{-13}$	$2,032 \cdot 10^{-25}$
34	$5,473 \cdot 10^{-13}$	$8,095 \cdot 10^{-6}$	$2,127 \cdot 10^{-11}$	84	$2,478 \cdot 10^{-27}$	$8,250 \cdot 10^{-13}$	$2,208 \cdot 10^{-25}$
36	$1,239 \cdot 10^{-13}$	$4,668 \cdot 10^{-6}$	$7,071 \cdot 10^{-12}$	86	$1,372 \cdot 10^{-27}$	$8,200 \cdot 10^{-13}$	$2,182 \cdot 10^{-25}$
38	$1,193 \cdot 10^{-14}$	$1,749 \cdot 10^{-6}$	$9,928 \cdot 10^{-13}$	88	$4,279 \cdot 10^{-28}$	$5,436 \cdot 10^{-13}$	$9,588 \cdot 10^{-26}$
40	$1,068 \cdot 10^{-15}$	$3,582 \cdot 10^{-7}$	$4,163 \cdot 10^{-14}$	90	$7,619 \cdot 10^{-29}$	$2,674 \cdot 10^{-13}$	$2,321 \cdot 10^{-26}$
42	$1,066 \cdot 10^{-15}$	$3,426 \cdot 10^{-7}$	$3,809 \cdot 10^{-14}$	92	$7,566 \cdot 10^{-30}$	$8,941 \cdot 10^{-14}$	$2,594 \cdot 10^{-27}$
44	$4,850 \cdot 10^{-16}$	$3,018 \cdot 10^{-7}$	$2,956 \cdot 10^{-14}$	94	$3,322 \cdot 10^{-30}$	$2,459 \cdot 10^{-14}$	$1,962 \cdot 10^{-28}$
46	$1,042 \cdot 10^{-16}$	$1,673 \cdot 10^{-7}$	$9,081 \cdot 10^{-15}$	96	$2,940 \cdot 10^{-30}$	$3,482 \cdot 10^{-14}$	$3,934 \cdot 10^{-28}$
48	$1,003 \cdot 10^{-17}$	$6,191 \cdot 10^{-8}$	$1,244 \cdot 10^{-15}$	98	$1,400 \cdot 10^{-30}$	$3,041 \cdot 10^{-14}$	$3,001 \cdot 10^{-28}$
50	$1,236 \cdot 10^{-18}$	$1,297 \cdot 10^{-8}$	$5,457 \cdot 10^{-17}$	100	$3,962 \cdot 10^{-31}$	$1,896 \cdot 10^{-14}$	$1,167 \cdot 10^{-28}$

Tabulka 42: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, 2.excitovaný stav

K	log(ch/ΔE)	log(ch_T/ΔE)	log(ch/ch_T)	K	log(ch/ΔE)	log(ch_T/ΔE)	log(ch/ch_T)
				52	10,042	1,686	8,355
4	1,434			54	10,321	1,917	8,404
6	1,973	0,423	1,550	56	10,710	2,068	8,642
8	2,149	0,703	1,447	58	11,254	2,215	9,039
10	2,657	0,956	1,701	60	11,600	1,922	9,678
12	3,453	1,208	2,244	62	11,512	1,731	9,781
14	3,662	0,819	2,843	64	11,771	1,997	9,774
16	3,887	1,104	2,783	66	12,118	2,152	9,966
18	4,336	1,304	3,032	68	12,598	2,294	10,304
20	5,022	1,505	3,517	70	13,135	2,295	10,840
22	5,318	1,088	4,229	72	12,931	1,672	11,259
24	5,441	1,295	4,146	74	13,167	2,021	11,146
26	5,803	1,496	4,307	76	13,464	2,198	11,266
28	6,348	1,668	4,679	78	13,867	2,336	11,531
30	7,023	1,712	5,311	80	14,408	2,462	11,947
32	6,900	1,317	5,583	82	14,504	1,913	12,590
34	7,170	1,589	5,581	84	14,522	1,950	12,572
36	7,576	1,756	5,820	86	14,777	2,202	12,575
38	8,166	1,920	6,246	88	15,104	2,350	12,754
40	8,526	1,591	6,935	90	15,545	2,484	13,062
42	8,507	1,553	6,954	92	16,073	2,535	13,537
44	8,794	1,785	7,009	94	15,869	1,771	14,098
46	9,206	1,940	7,265	96	16,073	2,126	13,947
48	9,790	2,093	7,697	98	16,337	2,331	14,006
50	10,021	1,645	8,376	100	16,680	2,469	14,211

E^{ex} = 3,138 624 308 498 120 434 527 185 642 452 066 507 810 296 080 083 405 052 796 158 (referenční hodnota)

4.excitovaný stav ($i = 4$), $\beta = 0,1$

Tabulka 43: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, 4.excitovaný stav

K	$E_4 - E^{\text{ex}}$	ch	ch _T	K	$E_4 - E^{\text{ex}}$	ch	ch _T
				52	$4,911 \cdot 10^{-16}$	$3,709 \cdot 10^{-7}$	$4,001 \cdot 10^{-14}$
				54	$7,762 \cdot 10^{-17}$	$1,749 \cdot 10^{-7}$	$8,896 \cdot 10^{-15}$
6	$2,626 \cdot 10^{-1}$	$1,688 \cdot 10^0$		56	$5,975 \cdot 10^{-18}$	$5,239 \cdot 10^{-8}$	$7,986 \cdot 10^{-16}$
8	$1,978 \cdot 10^{-2}$	$6,656 \cdot 10^{-1}$	$9,432 \cdot 10^{-2}$	58	$2,888 \cdot 10^{-18}$	$1,715 \cdot 10^{-8}$	$8,554 \cdot 10^{-17}$
10	$1,415 \cdot 10^{-3}$	$1,434 \cdot 10^{-1}$	$5,550 \cdot 10^{-3}$	60	$2,248 \cdot 10^{-18}$	$2,257 \cdot 10^{-8}$	$1,481 \cdot 10^{-16}$
12	$1,366 \cdot 10^{-3}$	$1,635 \cdot 10^{-1}$	$7,714 \cdot 10^{-3}$	62	$8,422 \cdot 10^{-19}$	$1,706 \cdot 10^{-8}$	$8,466 \cdot 10^{-17}$
14	$3,957 \cdot 10^{-4}$	$1,186 \cdot 10^{-1}$	$4,087 \cdot 10^{-3}$	64	$1,702 \cdot 10^{-19}$	$9,042 \cdot 10^{-9}$	$2,379 \cdot 10^{-17}$
16	$4,126 \cdot 10^{-5}$	$4,937 \cdot 10^{-2}$	$7,086 \cdot 10^{-4}$	66	$1,689 \cdot 10^{-20}$	$3,302 \cdot 10^{-9}$	$3,171 \cdot 10^{-18}$
18	$1,861 \cdot 10^{-6}$	$1,051 \cdot 10^{-2}$	$3,215 \cdot 10^{-5}$	68	$3,491 \cdot 10^{-21}$	$7,340 \cdot 10^{-10}$	$1,567 \cdot 10^{-19}$
20	$1,658 \cdot 10^{-6}$	$7,634 \cdot 10^{-3}$	$1,695 \cdot 10^{-5}$	70	$3,416 \cdot 10^{-21}$	$8,793 \cdot 10^{-10}$	$2,249 \cdot 10^{-19}$
22	$7,154 \cdot 10^{-7}$	$6,743 \cdot 10^{-3}$	$1,323 \cdot 10^{-5}$	72	$1,703 \cdot 10^{-21}$	$8,091 \cdot 10^{-10}$	$1,904 \cdot 10^{-19}$
24	$1,229 \cdot 10^{-7}$	$3,451 \cdot 10^{-3}$	$3,465 \cdot 10^{-6}$	74	$4,680 \cdot 10^{-22}$	$5,023 \cdot 10^{-10}$	$7,341 \cdot 10^{-20}$
26	$7,757 \cdot 10^{-9}$	$1,066 \cdot 10^{-3}$	$3,308 \cdot 10^{-7}$	76	$6,965 \cdot 10^{-23}$	$2,272 \cdot 10^{-10}$	$1,502 \cdot 10^{-20}$
28	$1,730 \cdot 10^{-9}$	$2,638 \cdot 10^{-4}$	$2,025 \cdot 10^{-8}$	78	$6,645 \cdot 10^{-24}$	$6,501 \cdot 10^{-11}$	$1,229 \cdot 10^{-21}$
30	$1,398 \cdot 10^{-9}$	$3,368 \cdot 10^{-4}$	$3,299 \cdot 10^{-8}$	80	$4,757 \cdot 10^{-24}$	$2,823 \cdot 10^{-11}$	$2,319 \cdot 10^{-22}$
32	$4,322 \cdot 10^{-10}$	$2,342 \cdot 10^{-4}$	$1,595 \cdot 10^{-8}$	82	$3,516 \cdot 10^{-24}$	$3,627 \cdot 10^{-11}$	$3,826 \cdot 10^{-22}$
34	$5,994 \cdot 10^{-11}$	$1,055 \cdot 10^{-4}$	$3,240 \cdot 10^{-9}$	84	$1,384 \cdot 10^{-24}$	$2,786 \cdot 10^{-11}$	$2,258 \cdot 10^{-22}$
36	$3,572 \cdot 10^{-12}$	$2,804 \cdot 10^{-5}$	$2,286 \cdot 10^{-10}$	86	$3,171 \cdot 10^{-25}$	$1,559 \cdot 10^{-11}$	$7,070 \cdot 10^{-23}$
38	$2,042 \cdot 10^{-12}$	$1,164 \cdot 10^{-5}$	$3,943 \cdot 10^{-11}$	88	$3,900 \cdot 10^{-26}$	$6,320 \cdot 10^{-12}$	$1,162 \cdot 10^{-23}$
40	$1,331 \cdot 10^{-12}$	$1,345 \cdot 10^{-5}$	$5,263 \cdot 10^{-11}$	90	$6,252 \cdot 10^{-27}$	$1,526 \cdot 10^{-12}$	$6,772 \cdot 10^{-25}$
42	$3,818 \cdot 10^{-13}$	$8,800 \cdot 10^{-6}$	$2,253 \cdot 10^{-11}$	92	$6,183 \cdot 10^{-27}$	$1,300 \cdot 10^{-12}$	$4,913 \cdot 10^{-25}$
44	$5,232 \cdot 10^{-14}$	$3,899 \cdot 10^{-6}$	$4,422 \cdot 10^{-12}$	94	$3,803 \cdot 10^{-27}$	$1,410 \cdot 10^{-12}$	$5,785 \cdot 10^{-25}$
46	$3,591 \cdot 10^{-15}$	$1,033 \cdot 10^{-6}$	$3,101 \cdot 10^{-13}$	96	$1,340 \cdot 10^{-27}$	$1,001 \cdot 10^{-12}$	$2,914 \cdot 10^{-25}$
48	$2,403 \cdot 10^{-15}$	$4,697 \cdot 10^{-7}$	$6,418 \cdot 10^{-14}$	98	$2,811 \cdot 10^{-28}$	$5,332 \cdot 10^{-12}$	$8,272 \cdot 10^{-26}$
50	$1,583 \cdot 10^{-15}$	$5,473 \cdot 10^{-7}$	$8,713 \cdot 10^{-14}$	100	$3,253 \cdot 10^{-29}$	$1,688 \cdot 10^{-12}$	$1,212 \cdot 10^{-26}$

Tabulka 44: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, 4.excitovaný stav

K	log (ch/ΔE)	log (ch_T/ΔE)	log(ch/ch_T)	K	log (ch/ΔE)	log (ch_T/ΔE)	log(ch/ch_T)
				52	8,878	1,911	6,967
				54	9,353	2,059	7,294
6	0,808			56	9,943	2,126	7,817
8	1,527	0,678	0,849	58	9,774	1,472	8,302
10	2,006	0,594	1,412	60	10,002	1,819	8,183
12	2,078	0,752	1,326	62	10,307	2,002	8,304
14	2,477	1,014	1,463	64	10,725	2,145	8,580
16	3,078	1,235	1,843	66	11,291	2,274	9,018
18	3,752	1,237	2,515	68	11,323	1,652	9,671
20	3,663	1,010	2,654	70	11,411	1,818	9,592
22	3,974	1,267	2,707	72	11,677	2,049	9,628
24	4,449	1,450	2,998	74	12,031	2,195	9,835
26	5,138	1,630	3,508	76	12,514	2,334	10,180
28	5,183	1,068	4,115	78	12,990	2,267	10,723
30	5,382	1,373	4,009	80	12,773	1,688	11,085
32	5,734	1,567	4,167	82	13,013	2,037	10,977
34	6,246	1,733	4,513	84	13,304	2,213	11,091
36	6,895	1,806	5,089	86	13,692	2,348	11,343
38	6,756	1,286	5,470	88	14,210	2,474	11,736
40	7,005	1,597	5,408	90	14,387	2,035	12,353
42	7,363	1,771	5,592	92	14,323	1,900	12,422
44	7,872	1,927	5,945	94	14,569	2,182	12,387
46	8,459	1,936	6,522	96	14,873	2,338	12,536
48	8,291	1,427	6,864	98	15,278	2,469	12,809
50	8,539	1,741	6,798	100	15,798	2,571	13,226

$E^{ex} = 6,220\ 300\ 900\ 006\ 521\ 878\ 389\ 021\ 267\ 380\ 297\ 095\ 472\ 827\ 021\ 318\ 700$

6.excitovaný stav ($i = 6$), $\beta = 0,1$

Tabulka 45: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, 6.excitovaný stav

K	$E_6 - E^{ex}$	ch	ch_T	K	$E_6 - E^{ex}$	ch	ch_T
				52	$1,291 \cdot 10^{-14}$	$2,347 \cdot 10^{-6}$	$1,479 \cdot 10^{-12}$
				54	$3,760 \cdot 10^{-15}$	$5,733 \cdot 10^{-7}$	$8,824 \cdot 10^{-14}$
				56	$3,368 \cdot 10^{-15}$	$7,743 \cdot 10^{-7}$	$1,609 \cdot 10^{-13}$
8	$1,279 \cdot 10^0$	$3,710 \cdot 10^0$		58	$1,434 \cdot 10^{-15}$	$6,402 \cdot 10^{-7}$	$1,101 \cdot 10^{-13}$
10	$2,702 \cdot 10^{-1}$	$2,216 \cdot 10^0$	$6,946 \cdot 10^{-1}$	60	$3,289 \cdot 10^{-16}$	$3,633 \cdot 10^{-7}$	$3,544 \cdot 10^{-14}$
12	$3,003 \cdot 10^{-2}$	$1,003 \cdot 10^0$	$2,032 \cdot 10^{-1}$	62	$3,799 \cdot 10^{-17}$	$1,454 \cdot 10^{-7}$	$5,674 \cdot 10^{-15}$
14	$2,015 \cdot 10^{-3}$	$2,515 \cdot 10^{-1}$	$1,560 \cdot 10^{-2}$	64	$4,927 \cdot 10^{-18}$	$3,382 \cdot 10^{-8}$	$3,072 \cdot 10^{-16}$
16	$1,903 \cdot 10^{-3}$	$1,974 \cdot 10^{-1}$	$1,033 \cdot 10^{-2}$	66	$4,862 \cdot 10^{-18}$	$2,886 \cdot 10^{-8}$	$2,236 \cdot 10^{-16}$
18	$8,627 \cdot 10^{-4}$	$1,878 \cdot 10^{-1}$	$9,459 \cdot 10^{-3}$	68	$2,788 \cdot 10^{-18}$	$2,983 \cdot 10^{-8}$	$2,389 \cdot 10^{-16}$
20	$1,624 \cdot 10^{-4}$	$1,036 \cdot 10^{-1}$	$2,883 \cdot 10^{-3}$	70	$8,640 \cdot 10^{-19}$	$1,987 \cdot 10^{-8}$	$1,061 \cdot 10^{-16}$
22	$1,172 \cdot 10^{-5}$	$3,510 \cdot 10^{-2}$	$3,307 \cdot 10^{-4}$	72	$1,484 \cdot 10^{-19}$	$9,670 \cdot 10^{-9}$	$2,511 \cdot 10^{-17}$
24	$2,171 \cdot 10^{-6}$	$8,077 \cdot 10^{-3}$	$1,751 \cdot 10^{-5}$	74	$1,377 \cdot 10^{-20}$	$3,138 \cdot 10^{-9}$	$2,644 \cdot 10^{-18}$
26	$1,904 \cdot 10^{-6}$	$1,045 \cdot 10^{-2}$	$2,930 \cdot 10^{-5}$	76	$6,288 \cdot 10^{-21}$	$9,102 \cdot 10^{-10}$	$2,224 \cdot 10^{-19}$
28	$6,509 \cdot 10^{-7}$	$7,824 \cdot 10^{-3}$	$1,643 \cdot 10^{-5}$	78	$5,376 \cdot 10^{-21}$	$1,275 \cdot 10^{-9}$	$4,362 \cdot 10^{-19}$
30	$1,019 \cdot 10^{-7}$	$3,782 \cdot 10^{-3}$	$3,841 \cdot 10^{-6}$	80	$2,396 \cdot 10^{-21}$	$1,070 \cdot 10^{-9}$	$3,072 \cdot 10^{-19}$
32	$6,599 \cdot 10^{-9}$	$1,119 \cdot 10^{-3}$	$3,363 \cdot 10^{-7}$	82	$6,200 \cdot 10^{-22}$	$6,391 \cdot 10^{-10}$	$1,097 \cdot 10^{-19}$
34	$2,639 \cdot 10^{-9}$	$3,551 \cdot 10^{-4}$	$3,386 \cdot 10^{-8}$	84	$8,840 \cdot 10^{-23}$	$2,815 \cdot 10^{-10}$	$2,128 \cdot 10^{-20}$
36	$1,968 \cdot 10^{-9}$	$4,506 \cdot 10^{-4}$	$5,452 \cdot 10^{-8}$	86	$1,010 \cdot 10^{-23}$	$7,740 \cdot 10^{-11}$	$1,609 \cdot 10^{-21}$
38	$6,335 \cdot 10^{-10}$	$3,179 \cdot 10^{-4}$	$2,714 \cdot 10^{-8}$	88	$8,520 \cdot 10^{-24}$	$4,133 \cdot 10^{-11}$	$4,586 \cdot 10^{-22}$
40	$9,944 \cdot 10^{-11}$	$1,514 \cdot 10^{-4}$	$6,154 \cdot 10^{-9}$	90	$6,050 \cdot 10^{-24}$	$5,134 \cdot 10^{-11}$	$7,077 \cdot 10^{-22}$
42	$7,059 \cdot 10^{-12}$	$4,510 \cdot 10^{-5}$	$5,460 \cdot 10^{-10}$	92	$2,395 \cdot 10^{-24}$	$3,933 \cdot 10^{-11}$	$4,153 \cdot 10^{-22}$
44	$3,150 \cdot 10^{-12}$	$1,458 \cdot 10^{-5}$	$5,709 \cdot 10^{-11}$	94	$5,689 \cdot 10^{-25}$	$2,235 \cdot 10^{-11}$	$1,341 \cdot 10^{-22}$
46	$2,405 \cdot 10^{-12}$	$1,888 \cdot 10^{-5}$	$9,572 \cdot 10^{-11}$	96	$7,517 \cdot 10^{-26}$	$9,364 \cdot 10^{-12}$	$2,354 \cdot 10^{-23}$
48	$8,426 \cdot 10^{-13}$	$1,385 \cdot 10^{-5}$	$5,150 \cdot 10^{-11}$	98	$1,178 \cdot 10^{-26}$	$2,384 \cdot 10^{-12}$	$1,526 \cdot 10^{-24}$
50	$1,525 \cdot 10^{-13}$	$7,009 \cdot 10^{-6}$	$1,319 \cdot 10^{-11}$	100	$1,139 \cdot 10^{-26}$	$1,778 \cdot 10^{-12}$	$8,484 \cdot 10^{-25}$

Tabulka 46: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, 6.excitovaný stav

K	log(ch/ΔE)	log(ch _T /ΔE)	log(ch/ch _T)	K	log(ch/ΔE)	log(ch _T /ΔE)	log(ch/ch _T)
				52	8,260	2,059	7,697
				54	8,183	1,370	8,376
6				56	8,362	1,679	8,355
8	0,463			58	8,650	1,885	8,404
10	0,914	0,410	1,550	60	9,043	2,032	8,642
12	1,524	0,830	1,447	62	9,583	2,174	9,039
14	2,096	0,889	1,701	64	9,837	1,795	9,678
16	2,016	0,734	2,244	66	9,773	1,663	9,781
18	2,338	1,040	2,843	68	10,029	1,933	9,774
20	2,805	1,249	2,783	70	10,362	2,089	9,966
22	3,476	1,450	3,032	72	10,814	2,228	10,304
24	3,571	0,907	3,517	74	11,358	2,283	10,840
26	3,739	1,187	4,229	76	11,161	1,549	11,259
28	4,080	1,402	4,146	78	11,375	1,909	11,146
30	4,570	1,576	4,307	80	11,650	2,108	11,266
32	5,229	1,707	4,679	82	12,013	2,248	11,531
34	5,129	1,108	5,311	84	12,503	2,381	11,947
36	5,360	1,443	5,583	86	12,884	2,202	12,590
38	5,701	1,632	5,581	88	12,686	1,731	12,572
40	6,183	1,792	5,820	90	12,929	2,068	12,575
42	6,805	1,888	6,246	92	13,215	2,239	12,754
44	6,666	1,258	6,935	94	13,594	2,372	13,062
46	6,895	1,600	6,954	96	14,095	2,496	13,537
48	7,216	1,786	7,009	98	14,306	2,112	14,098
50	7,662	1,937	7,265	100	14,193	1,872	13,947

$$\beta = 0,5$$

Tabulka 47: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	E ₀	E ₀ -E ^{ex}	ch	ch _T
2	0,706	1,013·10 ⁻²	5,094·10 ⁻¹	
4	0,697 535 771	1,360·10 ⁻³	1,368·10 ⁻¹	4,298·10 ⁻³
6	0,697 453 505	1,278·10 ⁻³	1,724·10 ⁻¹	7,882·10 ⁻³
8	0,696 685 527	5,097·10 ⁻⁴	1,600·10 ⁻¹	7,019·10 ⁻³
10	0,696 283 022	1,072·10 ⁻⁴	9,858·10 ⁻²	2,674·10 ⁻⁴
12	0,696 187 465	1,164·10 ⁻⁵	4,246·10 ⁻²	4,960·10 ⁻⁵
14	0,696 177 745 821	1,925·10 ⁻⁶	1,096·10 ⁻²	3,304·10 ⁻⁵
16	0,696 177 744 100	1,923·10 ⁻⁶	1,049·10 ⁻²	3,030·10 ⁻⁵
18	0,696 176 959 760	1,139·10 ⁻⁶	1,177·10 ⁻²	3,816·10 ⁻⁵
20	0,696 176 221 526	4,008·10 ⁻⁷	8,873·10 ⁻³	2,168·10 ⁻⁶
22	0,696 175 909 185	8,842·10 ⁻⁸	5,130·10 ⁻³	7,247·10 ⁻⁶
24	0,696 175 832 445 570	1,168·10 ⁻⁸	2,216·10 ⁻³	1,352·10 ⁻⁸
26	0,696 175 823 535 337	2,770·10 ⁻⁹	5,966·10 ⁻⁴	9,803·10 ⁻⁸
28	0,696 175 823 527 529	2,762·10 ⁻⁹	5,422·10 ⁻⁴	8,095·10 ⁻⁷
30	0,696 175 822 637 500	1,872·10 ⁻⁹	6,596·10 ⁻⁴	1,198·10 ⁻⁸
32	0,696 175 821 583 141	8,180·10 ⁻¹⁰	5,455·10 ⁻⁴	8,194·10 ⁻⁸
34	0,696 175 821 009 441	2,443·10 ⁻¹⁰	3,567·10 ⁻⁴	3,503·10 ⁻⁹
36	0,696 175 820 813 349 561	4,820·10 ⁻¹¹	1,875·10 ⁻⁴	9,682·10 ⁻⁹

38	0,696 175 820 772 407 939	$7,262 \cdot 10^{-12}$	$7,210 \cdot 10^{-5}$	$1,432 \cdot 10^{-10}$
40	0,696 175 820 769 218 574	$4,073 \cdot 10^{-12}$	$2,048 \cdot 10^{-5}$	$1,155 \cdot 10^{-10}$
42	0,696 175 820 769 016 281	$3,870 \cdot 10^{-12}$	$3,040 \cdot 10^{-5}$	$2,544 \cdot 10^{-10}$
44	0,696 175 820 767 598 423	$2,452 \cdot 10^{-12}$	$3,319 \cdot 10^{-5}$	$3,034 \cdot 10^{-10}$
46	0,696 175 820 766 233 038	$1,087 \cdot 10^{-12}$	$2,681 \cdot 10^{-5}$	$1,980 \cdot 10^{-11}$
48	0,696 175 820 765 493 815 261	$3,479 \cdot 10^{-13}$	$1,778 \cdot 10^{-5}$	$8,707 \cdot 10^{-11}$
50	0,696 175 820 765 223 656 777	$7,773 \cdot 10^{-14}$	$9,757 \cdot 10^{-6}$	$2,621 \cdot 10^{-12}$
52	0,696 175 820 765 159 189 789	$1,326 \cdot 10^{-14}$	$4,103 \cdot 10^{-6}$	$4,636 \cdot 10^{-13}$
54	0,696 175 820 765 152 146 203	$6,218 \cdot 10^{-15}$	$1,125 \cdot 10^{-6}$	$3,482 \cdot 10^{-13}$
56	0,696 175 820 765 152 112 392	$6,185 \cdot 10^{-15}$	$1,331 \cdot 10^{-6}$	$4,880 \cdot 10^{-13}$
58	0,696 175 820 765 150 400 015	$4,472 \cdot 10^{-15}$	$1,644 \cdot 10^{-6}$	$7,441 \cdot 10^{-13}$
60	0,696 175 820 765 148 248 500	$2,321 \cdot 10^{-15}$	$1,454 \cdot 10^{-6}$	$5,822 \cdot 10^{-13}$
62	0,696 175 820 765 146 829 128 481	$9,013 \cdot 10^{-16}$	$1,057 \cdot 10^{-6}$	$3,079 \cdot 10^{-13}$
64	0,696 175 820 765 146 187 148 074	$2,593 \cdot 10^{-16}$	$6,528 \cdot 10^{-7}$	$1,174 \cdot 10^{-14}$
66	0,696 175 820 765 145 981 442 393	$5,361 \cdot 10^{-17}$	$3,331 \cdot 10^{-7}$	$3,055 \cdot 10^{-15}$
68	0,696 175 820 765 145 940 192 436	$1,236 \cdot 10^{-17}$	$1,237 \cdot 10^{-7}$	$4,212 \cdot 10^{-15}$
70	0,696 175 820 765 145 937 663 493	$9,835 \cdot 10^{-18}$	$4,302 \cdot 10^{-8}$	$5,096 \cdot 10^{-15}$
72	0,696 175 820 765 145 936 940 984	$9,112 \cdot 10^{-18}$	$7,043 \cdot 10^{-8}$	$1,366 \cdot 10^{-16}$
74	0,696 175 820 765 145 933 957 145 799	$6,128 \cdot 10^{-18}$	$7,770 \cdot 10^{-8}$	$1,663 \cdot 10^{-16}$
76	0,696 175 820 765 145 930 930 207 257	$3,101 \cdot 10^{-18}$	$6,610 \cdot 10^{-8}$	$1,203 \cdot 10^{-17}$
78	0,696 175 820 765 145 929 040 420 802	$1,212 \cdot 10^{-18}$	$4,758 \cdot 10^{-8}$	$6,234 \cdot 10^{-18}$
80	0,696 175 820 765 145 928 188 240 202	$3,595 \cdot 10^{-19}$	$2,953 \cdot 10^{-8}$	$2,401 \cdot 10^{-18}$
82	0,696 175 820 765 145 927 908 013 236	$7,926 \cdot 10^{-20}$	$1,534 \cdot 10^{-8}$	$6,478 \cdot 10^{-18}$
84	0,696 175 820 765 145 927 848 623 691	$1,987 \cdot 10^{-20}$	$5,915 \cdot 10^{-9}$	$9,635 \cdot 10^{-18}$
86	0,696 175 820 765 145 927 844 356 441	$1,560 \cdot 10^{-20}$	$1,931 \cdot 10^{-9}$	$1,027 \cdot 10^{-18}$
88	0,696 175 820 765 145 927 843 542 889 423	$1,479 \cdot 10^{-20}$	$3,161 \cdot 10^{-9}$	$2,752 \cdot 10^{-18}$
90	0,696 175 820 765 145 927 839 269 090 908	$1,052 \cdot 10^{-20}$	$3,652 \cdot 10^{-9}$	$3,674 \cdot 10^{-18}$
92	0,696 175 820 765 145 927 834 490 109 694	$5,736 \cdot 10^{-21}$	$3,238 \cdot 10^{-9}$	$2,887 \cdot 10^{-18}$
94	0,696 175 820 765 145 927 831 221 408 355	$2,467 \cdot 10^{-21}$	$2,439 \cdot 10^{-9}$	$1,638 \cdot 10^{-18}$
96	0,696 175 820 765 145 927 829 584 739 495	$8,308 \cdot 10^{-22}$	$1,604 \cdot 10^{-9}$	$7,082 \cdot 10^{-19}$
98	0,696 175 820 765 145 927 828 966 583 060	$2,126 \cdot 10^{-22}$	$9,073 \cdot 10^{-10}$	$2,267 \cdot 10^{-19}$
100	0,696 175 820 765 145 927 828 801 909 977	$4,797 \cdot 10^{-23}$	$4,108 \cdot 10^{-10}$	$4,647 \cdot 10^{-20}$

Tabulka 48: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, 6.excitovaný stav

K	$\log(E-E_-)$	$\log(E^{\text{ex}}-E_-)$	$\log(E_+-E_-)$	K	$\log(E-E_-)$	$\log(E^{\text{ex}}-E_-)$	$\log(E_+-E_-)$
				54	$3,760 \cdot 10^{-15}$	$5,733 \cdot 10^{-7}$	$8,824 \cdot 10^{-14}$
8	$1,279 \cdot 10^0$	$3,710 \cdot 10^0$		56	$3,368 \cdot 10^{-15}$	$7,743 \cdot 10^{-7}$	$1,609 \cdot 10^{-13}$
10	$2,702 \cdot 10^{-1}$	$2,216 \cdot 10^0$	$6,946 \cdot 10^{-1}$	58	$1,434 \cdot 10^{-15}$	$6,402 \cdot 10^{-7}$	$1,101 \cdot 10^{-13}$
12	$3,003 \cdot 10^{-2}$	$1,003 \cdot 10^0$	$2,032 \cdot 10^{-1}$	60	$3,289 \cdot 10^{-16}$	$3,633 \cdot 10^{-7}$	$3,544 \cdot 10^{-14}$
14	$2,015 \cdot 10^{-3}$	$2,515 \cdot 10^{-1}$	$1,560 \cdot 10^{-2}$	62	$3,799 \cdot 10^{-17}$	$1,454 \cdot 10^{-7}$	$5,674 \cdot 10^{-15}$
16	$1,903 \cdot 10^{-3}$	$1,974 \cdot 10^{-1}$	$1,033 \cdot 10^{-2}$	64	$4,927 \cdot 10^{-18}$	$3,382 \cdot 10^{-8}$	$3,072 \cdot 10^{-16}$
18	$8,627 \cdot 10^{-4}$	$1,878 \cdot 10^{-1}$	$9,459 \cdot 10^{-3}$	66	$4,862 \cdot 10^{-18}$	$2,886 \cdot 10^{-8}$	$2,236 \cdot 10^{-16}$
20	$1,624 \cdot 10^{-4}$	$1,036 \cdot 10^{-1}$	$2,883 \cdot 10^{-3}$	68	$2,788 \cdot 10^{-18}$	$2,983 \cdot 10^{-8}$	$2,389 \cdot 10^{-16}$
22	$1,172 \cdot 10^{-5}$	$3,510 \cdot 10^{-2}$	$3,307 \cdot 10^{-4}$	70	$8,640 \cdot 10^{-19}$	$1,987 \cdot 10^{-8}$	$1,061 \cdot 10^{-16}$
24	$2,171 \cdot 10^{-6}$	$8,077 \cdot 10^{-3}$	$1,751 \cdot 10^{-5}$	72	$1,484 \cdot 10^{-19}$	$9,670 \cdot 10^{-9}$	$2,511 \cdot 10^{-17}$
26	$1,904 \cdot 10^{-6}$	$1,045 \cdot 10^{-2}$	$2,930 \cdot 10^{-5}$	74	$1,377 \cdot 10^{-20}$	$3,138 \cdot 10^{-9}$	$2,644 \cdot 10^{-18}$
28	$6,509 \cdot 10^{-7}$	$7,824 \cdot 10^{-3}$	$1,643 \cdot 10^{-5}$	76	$6,288 \cdot 10^{-21}$	$9,102 \cdot 10^{-10}$	$2,224 \cdot 10^{-19}$
30	$1,019 \cdot 10^{-7}$	$3,782 \cdot 10^{-3}$	$3,841 \cdot 10^{-6}$	78	$5,376 \cdot 10^{-21}$	$1,275 \cdot 10^{-9}$	$4,362 \cdot 10^{-19}$
32	$6,599 \cdot 10^{-9}$	$1,119 \cdot 10^{-3}$	$3,363 \cdot 10^{-7}$	80	$2,396 \cdot 10^{-21}$	$1,070 \cdot 10^{-9}$	$3,072 \cdot 10^{-19}$
34	$2,639 \cdot 10^{-9}$	$3,551 \cdot 10^{-4}$	$3,386 \cdot 10^{-8}$	82	$6,200 \cdot 10^{-22}$	$6,391 \cdot 10^{-10}$	$1,097 \cdot 10^{-19}$
36	$1,968 \cdot 10^{-9}$	$4,506 \cdot 10^{-4}$	$5,452 \cdot 10^{-8}$	84	$8,840 \cdot 10^{-23}$	$2,815 \cdot 10^{-10}$	$2,128 \cdot 10^{-20}$
38	$6,335 \cdot 10^{-10}$	$3,179 \cdot 10^{-4}$	$2,714 \cdot 10^{-8}$	86	$1,010 \cdot 10^{-23}$	$7,740 \cdot 10^{-11}$	$1,609 \cdot 10^{-21}$
40	$9,944 \cdot 10^{-11}$	$1,514 \cdot 10^{-4}$	$6,154 \cdot 10^{-9}$	88	$8,520 \cdot 10^{-24}$	$4,133 \cdot 10^{-11}$	$4,586 \cdot 10^{-22}$
42	$7,059 \cdot 10^{-12}$	$4,510 \cdot 10^{-5}$	$5,460 \cdot 10^{-10}$	90	$6,050 \cdot 10^{-24}$	$5,134 \cdot 10^{-11}$	$7,077 \cdot 10^{-22}$
44	$3,150 \cdot 10^{-12}$	$1,458 \cdot 10^{-5}$	$5,709 \cdot 10^{-11}$	92	$2,395 \cdot 10^{-24}$	$3,933 \cdot 10^{-11}$	$4,153 \cdot 10^{-22}$
46	$2,405 \cdot 10^{-12}$	$1,888 \cdot 10^{-5}$	$9,572 \cdot 10^{-11}$	94	$5,689 \cdot 10^{-25}$	$2,235 \cdot 10^{-11}$	$1,341 \cdot 10^{-22}$
48	$8,426 \cdot 10^{-13}$	$1,385 \cdot 10^{-5}$	$5,150 \cdot 10^{-11}$	96	$7,517 \cdot 10^{-26}$	$9,364 \cdot 10^{-12}$	$2,354 \cdot 10^{-23}$
50	$1,525 \cdot 10^{-13}$	$7,009 \cdot 10^{-6}$	$1,319 \cdot 10^{-11}$	98	$1,178 \cdot 10^{-26}$	$2,384 \cdot 10^{-12}$	$1,526 \cdot 10^{-24}$
52	$1,291 \cdot 10^{-14}$	$2,347 \cdot 10^{-6}$	$1,479 \cdot 10^{-12}$	100	$1,139 \cdot 10^{-26}$	$1,778 \cdot 10^{-12}$	$8,484 \cdot 10^{-25}$

Tabulka 49: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(E-E_-)$	$\log(E^{\text{ex}}-E_-)$	$\log(E_+-E_-)$	K	$\log(E-E_-)$	$\log(E^{\text{ex}}-E_-)$	$\log(E_+-E_-)$
8	3,292	5,922	4,884	56	14,209	20,813	20,597
10	3,968	6,297	5,636	58	14,349	21,794	21,093
12	4,932	7,284	6,961	60	14,634	22,554	21,319
14	5,715	8,771	7,497	62	15,045	22,560	21,747
16	5,716	8,844	7,860	64	15,586	22,865	22,401
18	5,943	9,280	8,706	66	16,271	23,451	23,233
20	6,397	10,205	9,906	68	16,908	24,333	23,785
22	7,053	11,474	10,239	70	17,007	25,224	24,000
24	7,932	11,510	10,606	72	17,040	25,245	24,368
26	8,557	11,895	11,364	74	17,213	25,463	24,942
28	8,559	12,701	12,448	76	17,508	25,955	25,705
30	8,728	13,947	12,941	78	17,917	26,712	26,394
32	9,087	14,308	13,213	80	18,444	27,714	26,649
34	9,612	14,487	13,819	82	19,101	27,982	26,936
36	10,317	15,066	14,738	84	19,702	28,066	27,411
38	11,139	16,017	15,563	86	19,807	28,428	28,072
40	11,390	17,036	15,770	88	19,830	29,027	28,833
42	11,412	17,045	16,175	90	19,978	29,890	29,271
44	11,610	17,363	16,863	92	20,241	30,717	29,493
46	11,964	18,021	17,789	94	20,608	30,741	29,852
48	12,459	19,041	18,358	96	21,081	30,923	30,388
50	13,109	19,780	18,575	98	21,672	31,350	31,085
52	13,877	19,798	19,020	100	22,319	32,004	31,762
54	14,206	20,157	19,716		14,209	20,813	20,597

... Přesná hodnota energie je označena E^{ex} ($\Delta E = E - E^{ex}$), kde E^{ex} byla vzata jako libovolné číslo z intervalu $(E_{-}^{ex}; E_{+}^{ex})$, kde E_{-}^{ex} je dolní mez vypočtená metodou OIP pro kardinalitu báze $K = 300$ a E_{+}^{ex} je horní mez vypočtená metodou OIP pro stejnou kardinalitu báze. Pokud se dosadí za „přesnou“ energii libovolné pevně zvolené číslo z intervalu $(E_{-}^{ex}; E_{+}^{ex})$, pak jsou výsledky uváděné v tabulkách níže (ve kterých je maximální kardinalita $K = 100$) stejné, nezávislé na konkrétní volbě „přesné energie“. Tímto způsobem lze objektivně vyhodnocovat „odchylky od přesné energie“...

$E_{-}^{ex} = 0,696\ 175\ 820\ 765\ 145\ 927\ 828\ 753\ 938\ 304\ 967\ 092\ 300\ 033\ 355\ 610\ 417\ 044\ 453\ 174\ 661\ 938\ 783\ 715\ 635\ 253\ 088\ 480\ 349$

$E_{+}^{ex} = 0,696\ 175\ 820\ 765\ 145\ 927\ 828\ 753\ 938\ 304\ 967\ 092\ 300\ 033\ 355\ 610\ 417\ 044\ 453\ 174\ 661\ 938\ 783\ 716\ 064\ 088\ 906\ 126\ 099$

Tabulka 50: Porovnání jednotlivých mezí, respektive míry s jakou dolní meze nadhodnocují odchylku variační energie od přesné hodnoty energie E^{ex}

K	$\log(ch/\Delta E)$	$\log(ch_T/\Delta E)$	$\log((E-E_{-})/\Delta E)$	$(E-E_{-})/\Delta E$	$-\log(((E-E_{-})/\Delta E) - 1)$	$\log(ch/ch_T)$
2	1,702					
4	2,003	0,500				
6	2,130	0,790				
8	2,497	1,139	0,00101851600	1,00234797194	2,629	1,358
10	2,964	1,397	0,00203781566	1,00470326978	2,328	1,567
12	3,562	1,629	0,00193331024	1,00446153447	2,351	1,932
14	3,755	1,235	0,00038190498	1,00087975548	3,056	2,521
16	3,737	1,197	0,00032305114	1,00074412946	3,128	2,539
18	4,014	1,525	0,00020027979	1,00046126762	3,336	2,489
20	4,345	1,733	0,00006754339	1,00015553651	3,808	2,612
22	4,764	1,914	0,00001647523	1,00003793634	4,421	2,850
24	5,278	2,064	0,00011496679	1,00026475585	3,577	3,214
26	5,333	1,549	0,00019966870	1,00045985987	3,337	3,784
28	5,293	1,467	0,00003126360	1,00007198968	4,143	3,826
30	5,547	1,806	0,00000261955	1,00000603175	5,220	3,741
32	5,824	2,001	0,00000261416	1,00000601935	5,220	3,823
34	6,164	2,157	0,00000579313	1,00001333927	4,875	4,008
36	6,590	2,303	0,00000773644	1,00001781397	4,749	4,287
38	6,997	2,295	0,00000575203	1,00001324462	4,878	4,702
40	6,702	1,453	0,00000098198	1,00000226109	5,646	5,249
42	6,895	1,818	0,00000101255	1,00000233148	5,632	5,077
44	7,131	2,092	0,00000076748	1,00000176719	5,753	5,039
46	7,392	2,260	0,00000038033	1,00000087573	6,058	5,132
48	7,709	2,398	0,00000011351	1,00000026136	6,583	5,310
50	8,099	2,528	0,00000009275	1,00000021356	6,670	5,571
52	8,490	2,544	0,00000052115	1,00000120000	5,921	5,947
54	8,257	1,748	0,00000048703	1,00000112142	5,950	6,509
56	8,333	1,897	0,00000010803	1,00000024874	6,604	6,436
58	8,565	2,221	0,00000001561	1,00000003595	7,444	6,344
60	8,797	2,399	0,00000000523	1,00000001205	7,919	6,397
62	9,069	2,534	0,00000001327	1,00000003055	7,515	6,536
64	9,401	2,656	0,00000002285	1,00000005261	7,279	6,745
66	9,793	2,756	0,00000002867	1,00000006601	7,180	7,038
68	10,000	2,532	0,00000001631	1,00000003754	7,425	7,468
70	9,641	1,714	0,00000000264	1,00000000607	8,217	7,926

72	9,888	2,176	0,00000000271	1,00000000624	8,205	7,712
74	10,103	2,433	0,00000000244	1,00000000562	8,250	7,670
76	10,329	2,589	0,00000000155	1,00000000357	8,447	7,740
78	10,594	2,711	0,00000000070	1,00000000160	8,796	7,883
80	10,915	2,825	0,00000000023	1,00000000054	9,270	8,090
82	11,287	2,912	0,00000000057	1,00000000131	8,881	8,374
84	11,474	2,686	0,00000000188	1,00000000432	8,365	8,788
86	11,093	1,818	0,00000000104	1,00000000239	8,621	9,274
88	11,330	2,270	0,00000000028	1,00000000064	9,197	9,060
90	11,541	2,543	0,00000000005	1,00000000012	9,911	8,997
92	11,752	2,702	0,00000000001	1,00000000003	10,474	9,050
94	11,995	2,822	0,00000000003	1,00000000007	10,133	9,173
96	12,286	2,931	0,00000000006	1,00000000014	9,842	9,355
98	12,630	3,028	0,00000000009	1,00000000021	9,677	9,602
100	12,933	2,986	0,00000000009	1,00000000021	9,685	9,946

Tabulka 51: Konvergence dolní i horní OIP meze k hodnotě E^{ex}

K	E- (OIP LB)	E+ (OIP UB)
8	0,696 175	0,696 188
10	0,696 175 316	0,696 177 631
12	0,696 175 768 812	0,696 175 878 244
14	0,696 175 819 071	0,696 175 850 912
16	0,696 175 819 333	0,696 175 833 137
18	0,696 175 820 239 764	0,696 175 822 208 497
20	0,696 175 820 702 812	0,696 175 820 826 863
22	0,696 175 820 761 791	0,696 175 820 819 478
24	0,696 175 820 762 053	0,696 175 820 786 844
26	0,696 175 820 763 872	0,696 175 820 768 200
28	0,696 175 820 764 947 064	0,696 175 820 765 303 889
30	0,696 175 820 765 134 634	0,696 175 820 765 249 134
32	0,696 175 820 765 141 004	0,696 175 820 765 202 220
34	0,696 175 820 765 142 669	0,696 175 820 765 157 850
36	0,696 175 820 765 145 069	0,696 175 820 765 146 898
38	0,696 175 820 765 145 831	0,696 175 820 765 146 105
40	0,696 175 820 765 145 918 620	0,696 175 820 765 146 088
42	0,696 175 820 765 145 918 805	0,696 175 820 765 145 985 696
44	0,696 175 820 765 145 923 494	0,696 175 820 765 145 937 215
46	0,696 175 820 765 145 926 876	0,696 175 820 765 145 928 502
48	0,696 175 820 765 145 927 737	0,696 175 820 765 145 928 176
50	0,696 175 820 765 145 927 812 153	0,696 175 820 765 145 928 078
52	0,696 175 820 765 145 927 812 839	0,696 175 820 765 145 927 908 431
54	0,696 175 820 765 145 927 821 780	0,696 175 820 765 145 927 841 026
56	0,696 175 820 765 145 927 827 215	0,696 175 820 765 145 927 829 742
58	0,696 175 820 765 145 927 828 593 165	0,696 175 820 765 145 927 829 399
60	0,696 175 820 765 145 927 828 725 981	0,696 175 820 765 145 927 829 205
62	0,696 175 820 765 145 927 828 726 399	0,696 175 820 765 145 927 828 905 426
64	0,696 175 820 765 145 927 828 740 296	0,696 175 820 765 145 927 828 779 986
66	0,696 175 820 765 145 927 828 750 399	0,696 175 820 765 145 927 828 756 244
68	0,696 175 820 765 145 927 828 753 474 117	0,696 175 820 765 145 927 828 755 113
70	0,696 175 820 765 145 927 828 753 878 620	0,696 175 820 765 145 927 828 754 878
72	0,696 175 820 765 145 927 828 753 881 426	0,696 175 820 765 145 927 828 754 310
74	0,696 175 820 765 145 927 828 753 903 860	0,696 175 820 765 145 927 828 754 018
76	0,696 175 820 765 145 927 828 753 927 220	0,696 175 820 765 145 927 828 753 946 958

78	0,696 175 820 765 145 927 828 753 936 364	0,696 175 820 765 145 927 828 753 940 403
80	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 111 787	0,696 175 820 765 145 927 828 753 940 354
82	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 200 778	0,696 175 820 765 145 927 828 753 939 359
84	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 219 128	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 607 634
86	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 267 631	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 352 327
88	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 295 577	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 310 251
90	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 303 678	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 309 037
92	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 304 775 276	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 306 190
94	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 304 785 549	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 307 988
96	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 304 847 603	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 305 256 918
98	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 304 922 404	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 305 004 676
100	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 304 957 190	0,696 175 820 765 145 927 828 753 938 304 974 487

$$\beta = 5$$

Tabulka 52: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	E_0	$E_0 - E^{ex}$	K	E_0	$E_0 - E^{ex}$
8	1,238 15	$1,356 \cdot 10^{-2}$	58	1,224 587051221	$1,516 \cdot 10^{-8}$
10	1,229 55	$4,968 \cdot 10^{-3}$	60	1,224 5870510843	$1,503 \cdot 10^{-8}$
12	1,228 980	$4,393 \cdot 10^{-3}$	62	1,224 5870496542	$1,360 \cdot 10^{-8}$
14	1,228 803	$4,215 \cdot 10^{-3}$	64	1,224 5870470975	$1,104 \cdot 10^{-8}$
16	1,227 914	$3,327 \cdot 10^{-3}$	66	1,224 5870441768	$8,118 \cdot 10^{-9}$
18	1,226 7776	$2,191 \cdot 10^{-3}$	68	1,224 58704151759	$5,458 \cdot 10^{-9}$
20	1,225 8254	$1,238 \cdot 10^{-3}$	70	1,224 58703943232	$3,373 \cdot 10^{-9}$
22	1,225 1957	$6,087 \cdot 10^{-4}$	72	1,224 58703797586	$1,917 \cdot 10^{-9}$
24	1,224 8467	$2,597 \cdot 10^{-4}$	74	1,224 587037056917	$9,977 \cdot 10^{-10}$
26	1,224 68245	$9,541 \cdot 10^{-5}$	76	1,224 587036532172	$4,730 \cdot 10^{-10}$
28	1,224 61821	$3,118 \cdot 10^{-5}$	78	1,224 587036263545	$2,044 \cdot 10^{-10}$
30	1,224 59892	$1,188 \cdot 10^{-5}$	80	1,224 587036143405	$8,421 \cdot 10^{-11}$
32	1,224 595477	$8,441 \cdot 10^{-6}$	82	1,224 5870360991483	$3,995 \cdot 10^{-11}$
34	1,224 595431	$8,395 \cdot 10^{-6}$	84	1,224 5870360876377	$2,844 \cdot 10^{-11}$
36	1,224 594882	$7,845 \cdot 10^{-6}$	86	1,224 5870360865324	$2,734 \cdot 10^{-11}$
38	1,224 593426	$6,390 \cdot 10^{-6}$	88	1,224 58703608625514	$2,706 \cdot 10^{-11}$
40	1,224 5916194	$4,583 \cdot 10^{-6}$	90	1,224 58703608400989	$2,482 \cdot 10^{-11}$
42	1,224 5899745	$2,938 \cdot 10^{-6}$	92	1,224 58703607996667	$2,077 \cdot 10^{-11}$
44	1,224 5887337	$1,698 \cdot 10^{-6}$	94	1,224 58703607516389	$1,597 \cdot 10^{-11}$
46	1,224 58792061	$8,845 \cdot 10^{-7}$	96	1,224 587036070554640	$1,136 \cdot 10^{-11}$
48	1,224 58744948	$4,134 \cdot 10^{-7}$	98	1,224 587036066707673	$7,514 \cdot 10^{-12}$
50	1,224 58720831	$1,723 \cdot 10^{-7}$	100	1,224 587036063820762	$4,627 \cdot 10^{-12}$
52	1,224 58710138	$6,533 \cdot 10^{-8}$			
54	1,224 587062425	$2,637 \cdot 10^{-8}$			
56	1,224 587052291	$1,623 \cdot 10^{-8}$			

Tabulka 53: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	ch	ch_T	log(E-E.)	K	ch	ch_T	log(E-E.)
8	2,525·10 ⁰	1,618·10 ⁰	1,867	56	5,974·10 ⁻³	1,160·10 ⁻⁵	7,790
10	1,147·10 ⁰	3,844·10 ⁻¹	2,303	58	2,051·10 ⁻³	1,369·10 ⁻⁶	7,819
12	4,370·10 ⁻¹	5,972·10 ⁻²	2,357	60	3,435·10 ⁻³	3,837·10 ⁻⁶	7,823
14	7,991·10 ⁻¹	2,053·10 ⁻¹	2,375	62	5,140·10 ⁻³	8,590·10 ⁻⁶	7,867
16	1,089·10 ⁰	3,847·10 ⁻¹	2,478	64	5,944·10 ⁻³	1,149·10 ⁻⁵	7,957
18	1,154·10 ⁰	4,328·10 ⁻¹	2,659	66	6,028·10 ⁻³	1,182·10 ⁻⁵	8,091
20	1,063·10 ⁰	3,667·10 ⁻¹	2,907	68	5,625·10 ⁻³	1,029·10 ⁻⁵	8,263
22	8,849·10 ⁻¹	2,543·10 ⁻¹	3,216	70	4,932·10 ⁻³	7,910·10 ⁻⁶	8,472
24	6,760·10 ⁻¹	1,484·10 ⁻¹	3,586	72	4,102·10 ⁻³	5,472·10 ⁻⁶	8,717
26	4,724·10 ⁻¹	7,250·10 ⁻²	4,020	74	3,247·10 ⁻³	3,428·10 ⁻⁶	9,001
28	2,955·10 ⁻¹	2,837·10 ⁻²	4,506	76	2,440·10 ⁻³	1,936·10 ⁻⁶	9,325
30	1,554·10 ⁻¹	7,846·10 ⁻³	4,925	78	1,727·10 ⁻³	9,694·10 ⁻⁷	9,690
32	5,788·10 ⁻²	1,089·10 ⁻³	5,074	80	1,128·10 ⁻³	4,138·10 ⁻⁷	10,075
34	4,065·10 ⁻²	5,373·10 ⁻⁴	5,076	82	6,515·10 ⁻⁴	1,381·10 ⁻⁷	10,398
36	7,302·10 ⁻²	1,734·10 ⁻³	5,105	84	2,968·10 ⁻⁴	2,864·10 ⁻⁸	10,546
38	9,105·10 ⁻²	2,696·10 ⁻³	5,194	86	1,071·10 ⁻⁴	3,731·10 ⁻⁹	10,563
40	9,468·10 ⁻²	2,915·10 ⁻³	5,339	88	1,941·10 ⁻⁴	1,225·10 ⁻⁸	10,568
42	8,849·10 ⁻²	2,547·10 ⁻³	5,532	90	2,885·10 ⁻⁴	2,707·10 ⁻⁸	10,605
44	7,660·10 ⁻²	1,908·10 ⁻³	5,770	92	3,367·10 ⁻⁴	3,686·10 ⁻⁸	10,682
46	6,218·10 ⁻²	1,257·10 ⁻³	6,053	94	3,472·10 ⁻⁴	3,919·10 ⁻⁸	10,797
48	4,747·10 ⁻²	7,328·10 ⁻⁴	6,384	96	3,311·10 ⁻⁴	3,564·10 ⁻⁸	10,945
50	3,390·10 ⁻²	3,738·10 ⁻⁴	6,764	98	2,981·10 ⁻⁴	2,889·10 ⁻⁸	11,124
52	2,228·10 ⁻²	1,614·10 ⁻⁴	7,185	100	2,560·10 ⁻⁴	2,130·10 ⁻⁸	11,335
54	1,294·10 ⁻²	5,446·10 ⁻⁵	7,579				

Tabulka 54: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	E₀	E₀-E^{ex}	K	E₀	E₀-E^{ex}
8	5,184	4,110	56	18,613	17,799
10	5,328	4,639	58	18,856	18,376
12	6,036	5,663	60	19,352	19,121
14	7,225	6,613	62	20,095	19,746
16	7,978	6,794	64	21,045	19,985
18	8,064	7,331	66	21,294	20,268
20	8,607	8,232	68	21,368	20,725
22	9,568	9,158	70	21,701	21,352
24	10,549	9,360	72	22,260	22,072
26	10,554	9,752	74	23,065	22,520
28	10,917	10,452	76	23,887	22,735
30	11,622	11,393	78	23,942	23,054
32	12,684	11,904	80	24,081	23,533
34	13,293	12,131	82	24,451	24,164
36	13,338	12,603	84	25,028	24,839
38	13,726	13,326	86	25,834	25,224
40	14,412	14,186	88	26,614	25,443
42	15,416	14,576	90	26,662	25,767
44	15,908	14,812	92	26,791	26,238
46	15,954	15,260	94	27,139	26,847
48	16,309	15,925	96	27,679	27,495
50	16,935	16,735	98	28,431	27,886
52	17,854	17,203	100	29,236	28,102
54	18,607	17,419			

**E^{ex}₀ = 1,224 587 036 059 193 459 134 396 953 093 865 213 110 138 999 371 412 355 643
357 174 881 729 413 048 783**

Tabulka 55: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(\text{ch}/\Delta E)$	$\log(\text{ch}_T/\Delta E)$	$-\log(((E-E_0)/\Delta E) - 1)$	$\log(\text{ch}/\text{ch}_T)$
8	-0,270	0,062	3,319	0,193
10	0,637	0,778	3,024	0,475
12	1,002	1,596	3,678	0,864
14	0,722	1,063	4,833	0,590
16	0,485	0,809	5,733	0,452
18	0,278	0,788	5,468	0,426
20	0,066	0,899	5,427	0,462
22	0,837	1,102	6,371	0,542
24	0,584	1,383	5,853	0,658
26	1,305	1,744	6,723	0,814
28	1,023	2,201	5,768	1,018
30	0,884	2,798	5,609	1,297
32	2,164	3,668	7,611	1,725
34	2,315	3,975	8,217	1,879
36	2,031	3,469	8,233	1,624
38	1,846	3,285	8,531	1,529
40	1,685	3,263	9,074	1,512
42	1,521	3,337	9,884	1,541
44	1,346	3,481	10,138	1,604
46	2,153	3,683	9,901	1,694
48	1,940	3,940	9,926	1,811
50	1,706	4,258	10,171	1,958
52	2,467	4,648	10,669	2,140
54	2,309	5,144	11,028	2,376
56	2,434	5,827	10,823	2,712
58	2,869	6,757	11,037	3,176
60	2,641	6,309	11,526	2,952
62	2,422	5,962	12,210	2,777
64	2,269	5,840	12,986	2,714
66	3,129	5,835	13,070	2,708
68	2,987	5,905	13,065	2,738
70	2,835	6,030	13,146	2,795
72	2,670	6,202	13,455	2,875
74	3,488	6,419	13,834	2,976
76	3,287	6,683	14,030	3,100
78	3,073	7,000	13,498	3,251
80	3,873	7,386	12,788	3,435
82	3,788	7,877	13,194	3,674
84	3,982	8,566	13,340	4,015
86	4,407	9,452	12,826	4,458
88	4,144	8,936	14,222	4,200
90	3,935	8,593	13,436	4,028
92	3,790	8,462	12,826	3,961
94	3,663	8,440	13,014	3,947
96	3,536	8,487	13,379	3,968
98	4,402	8,585	13,574	4,014
100	4,257	8,726	13,389	4,080

$$\beta = 50$$

Tabulka 56: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	E_0	$E_0 - E_0^{\text{ex}}$	K	E_0	$E_0 - E_0^{\text{ex}}$
8	4,04232246212	$1,543 \cdot 10^{-1}$	56	2,50016931442	$4,605 \cdot 10^{-5}$
10	3,36402213919	$8,643 \cdot 10^{-1}$	58	2,49999718082	$2,884 \cdot 10^{-5}$
12	2,98340863784	$4,837 \cdot 10^{-2}$	60	2,49988406252	$1,753 \cdot 10^{-5}$
14	2,76595924393	$2,663 \cdot 10^{-2}$	62	2,49981314180	$1,044 \cdot 10^{-5}$
16	2,64240407491	$1,427 \cdot 10^{-2}$	64	2,49977113905	$6,237 \cdot 10^{-6}$
18	2,57404963854	$7,434 \cdot 10^{-3}$	66	2,49974802504	$3,925 \cdot 10^{-6}$
20	2,53806546561	$3,836 \cdot 10^{-3}$	68	2,49973654688	$2,777 \cdot 10^{-6}$
22	2,52057352336	$2,086 \cdot 10^{-3}$	70	2,49973169295	$2,292 \cdot 10^{-6}$
24	2,51309441145	$1,339 \cdot 10^{-3}$	72	2,49973017508	$2,140 \cdot 10^{-6}$
26	2,51054925242	$1,084 \cdot 10^{-3}$	74	2,49972997094	$2,120 \cdot 10^{-6}$
28	2,51003673678	$1,033 \cdot 10^{-3}$	76	2,49972994522	$2,117 \cdot 10^{-6}$
30	2,51003366707	$1,032 \cdot 10^{-3}$	78	2,49972955213	$2,078 \cdot 10^{-6}$
32	2,50985504458	$1,015 \cdot 10^{-3}$	80	2,49972861289	$1,984 \cdot 10^{-6}$
34	2,50929087219	$9,582 \cdot 10^{-4}$	82	2,49972715692	$1,838 \cdot 10^{-6}$
36	2,50837032823	$8,662 \cdot 10^{-4}$	84	2,49972531436	$1,654 \cdot 10^{-6}$
38	2,50721788907	$7,509 \cdot 10^{-4}$	86	2,49972324768	$1,448 \cdot 10^{-6}$
40	2,50597336533	$6,265 \cdot 10^{-4}$	88	2,49972111190	$1,234 \cdot 10^{-6}$
42	2,50475369679	$5,045 \cdot 10^{-4}$	90	2,49971903441	$1,026 \cdot 10^{-6}$
44	2,50363990332	$3,931 \cdot 10^{-4}$	92	2,49971710776	$8,335 \cdot 10^{-6}$
46	2,50267761203	$2,969 \cdot 10^{-4}$	94	2,49971539019	$6,618 \cdot 10^{-6}$
48	2,50188370185	$2,175 \cdot 10^{-4}$	96	2,49971391032	$5,138 \cdot 10^{-6}$
50	2,50125467673	$1,546 \cdot 10^{-4}$	98	2,49971267354	$3,901 \cdot 10^{-6}$
52	2,50077447470	$1,066 \cdot 10^{-4}$	100	2,49971166862	$2,896 \cdot 10^{-6}$
54	2,50042073669	$7,120 \cdot 10^{-5}$			

Tabulka 57: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	ch	chT	L	K	ch	chT	L
8	54,560	112,615	-0,19	56	4,293	2,869	3,34
10	47,607	119,275	0,06	58	3,632	2,054	3,54
12	41,242	116,167	0,32	60	3,004	1,405	3,76
14	35,215	104,142	0,57	62	2,419	0,911	3,98
16	29,427	85,605	0,85	64	1,885	0,553	4,21
18	23,873	63,976	1,13	66	1,406	0,308	4,41
20	18,602	42,814	1,42	68	0,985	0,151	4,56
22	13,693	24,953	1,68	70	0,623	0,060	4,64
24	9,236	11,973	1,87	72	0,322	0,016	4,67
26	5,331	4,142	1,96	74	0,121	0,002	4,67
28	2,216	0,735	1,99	76	0,202	0,006	4,67
30	1,816	0,502	1,99	78	0,353	0,019	4,68
32	3,706	2,112	1,99	80	0,474	0,035	4,70
34	5,354	4,436	2,02	82	0,564	0,050	4,74
36	6,558	6,678	2,06	84	0,624	0,061	4,78
38	7,339	8,378	2,12	86	0,658	0,068	4,84
40	7,750	9,350	2,20	88	0,672	0,070	4,91
42	7,852	9,598	2,30	90	0,667	0,069	4,99
44	7,703	9,237	2,41	92	0,649	0,066	5,08
46	7,361	8,432	2,53	94	0,619	0,060	5,18
48	6,875	7,355	2,66	96	0,581	0,053	5,29
50	6,290	6,158	2,81	98	0,538	0,045	5,41
52	5,645	4,959	2,97	100	0,491	0,038	5,54
54	4,971	3,846	3,15				

kde $L = -\log(E-E_0)$

Tabulka 58: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(E_+ - E_0)$	K	$\log(E_+ - E_0)$	K	$\log(E_+ - E_0)$	K	$\log(E_+ - E_0)$
8	3,68	36	11,94	64	19,32	92	25,25
10	4,16	38	12,56	66	19,54	94	25,72
12	5,12	40	13,39	68	19,88	96	26,31
14	6,13	42	13,99	70	20,38	98	26,93
16	6,31	44	14,19	72	21,03	100	27,31
18	6,79	46	14,54	74	21,69		
20	7,61	48	15,10	76	22,03		
22	8,58	50	15,85	78	22,25		
24	8,85	52	16,53	80	22,60		
26	9,17	54	16,78	82	23,10		
28	9,79	56	17,06	84	23,73		
30	10,67	58	17,52	86	24,36		
32	11,35	60	18,16	88	24,69		
34	11,56	62	18,89	90	24,92		

Tabulka 59: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	E. (OIP LB)	E ₊ (OIP UB)
8	2,49969132073789	2,49990042350159
10	2,49969492004769	2,49976365088799
12	2,49970568019906	2,49971320680418
14	2,49970853021536	2,49970927575204
16	2,49970874276322	2,49970923210021
18	2,49970874483688	2,49970890878851
20	2,49970876306927	2,49970878765078
22	2,49970877126046	2,49970877388284
24	2,49970877246658	2,49970877387225
26	2,49970877247994	2,49970877315210
28	2,49970877252053	2,49970877268322
30	2,49970877255678	2,49970877257835
32	2,49970877256740	2,49970877257187
34	2,49970877256862	2,49970877257140
36	2,49970877256863	2,49970877256978
38	2,49970877256870	2,49970877256897
40	2,49970877256877	2,49970877256881
42	2,49970877256879	2,49970877256880
44	2,49970877256879	2,49970877256879
46	2,49970877256879	2,49970877256879
48	2,49970877256879	2,49970877256879

Z výše uvedeného je patrné, že pro velké hodnoty β konverguje variační hodnota energie velmi pomalu, odchylka Weinsteinovy dolní (i horní) meze od variační energie je poměrně velká (až do kardinality báze $K = 60$ je Weinsteinova dolní mez *záporná*), stejně jako odchylka Tempelovy dolní (i horní) meze (respektive její odhad). Weinsteinova dolní mez nadhodnocuje skutečnou odchylku variační energie od „přesné“ hodnoty o přibližně $f(K)$ řádů, kde $f(K) = a_f K + b_f$, Tempelova o $T(K) = a_T K + b_T$, viz Graf 15.

$$a_f = (0,036 \pm 0,001) \quad a_T = (0,016 \pm 0,005)$$

$$b_f = (1,69 \pm 0,09) \quad b_T = (2,3 \pm 0,3)$$

Naproti tomu metoda optimalizované renormalizované Inner Projection (OIP) uvedená v [16] poskytuje velmi dobré horní i dolní odhady. Odchylka horní (UB, E₊) a dolní (LB, E₋) meze zjištěná metodou OIP, respektive její záporná dekadický logaritmus je znázorněna v Grafu 14 v závislosti na kardinalitě báze K. Uvedená závislost má přímkový průběh

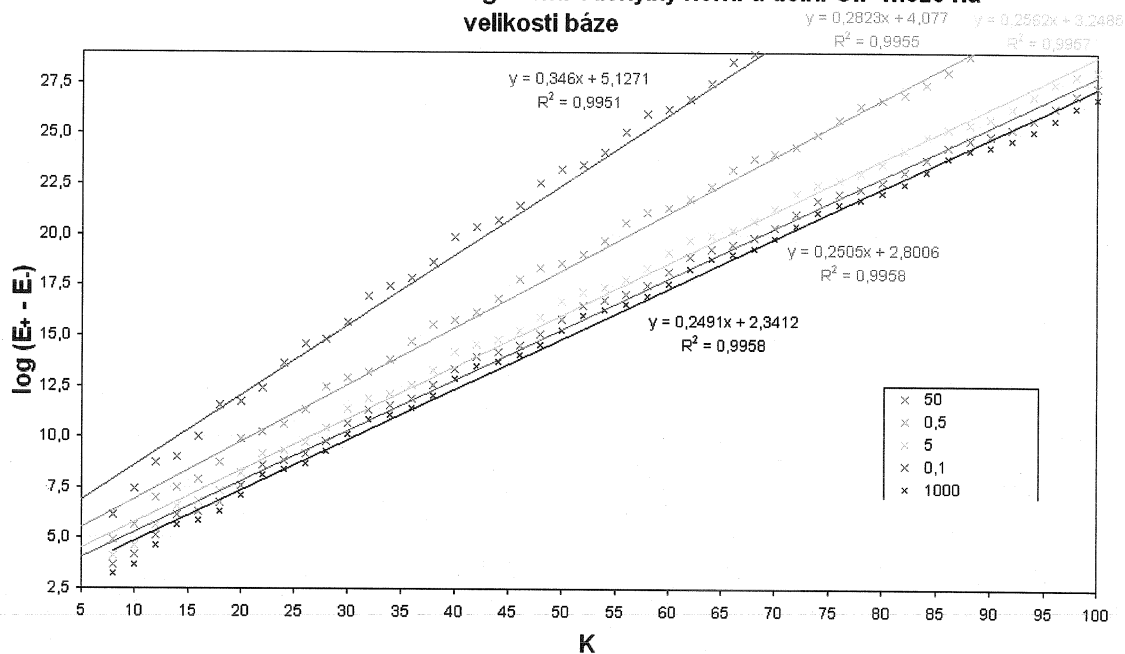
(na rozdíl od závislosti řádového nadhodnocení odchylky variační energie od skutečné hodnoty Weinsteinovou, nebo dokonce Tempelovou metdou na K je závislost logaritmu odchylky OIP UP a OIP LB na K velmi přesně lineární, označme tedy její lineární aproximaci symbolem $I_p(K)$, $I_p(K) = a_{ip} K + b_{ip}$). Pro hodnoty a_{ip} a b_{ip} platí:

$$a_{ip} = 0,25 \pm 0,08$$

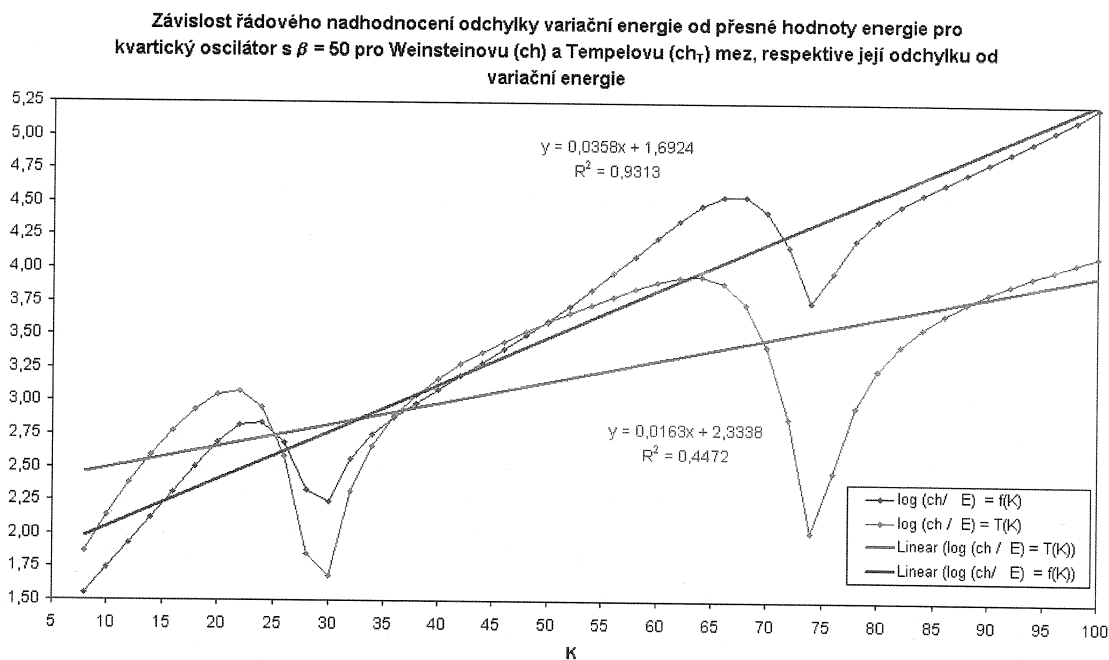
$$b_{ip} = 3 \pm 5$$

Důležitý důsledek má rychlejší konvergence mezí v metodě OIP je skutečnost, že při výpočtech touto metodou již nelze používat Tabulky 26-29 z oddílu „Zaokrouhlovací chyba a její minimalizace“ (4.1) pro orientační stanovení počtu platných cifer na který je třeba zaokrouhlovat mezivýsledky.

Graf 14: Závislost dekadického logaritmu odchyly horní a dolní OIP meze na velikosti báze



Graf 15: Závislost řádového nadhodnocení odchylky variační a přesné energie na velikosti báze pro Weinsteinovu a Templovu mez (tj. $\log(ch/\Delta E) = f(K)$ a $\log(ch_T/\Delta E) = T(K)$) a jejich lineární aproximace.



$E^{ex} = \frac{1}{2}(E_+(K=100) - E_-(K=100))$ – pro vyhodnocení odchylek variační energie (která pro $\beta = 50$ konverguje o mnoho řádů rychleji k „přesné“ energii, než variační energie.

$E^{ex} = 2,499\ 708\ 772\ 568\ 793\ 914\ 647\ 316\ 018\ 774\ 567\ 060\ 445\ 200\ 952\ 691\ 845\ 053\ 298\ 206\ 833\ 228\ 478\ 969\ 683$

$$\beta = 1000$$

Tabulka 60: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	E₆-E^{ex}	ch	ch_T	K	E₆-E^{ex}	ch	ch_T
8	268,9640	1784,793		56	0,1692	270,545	989,770
10	137,7219	1487,076	484,570	58	0,1325	246,909	865,950
12	82,6402	1304,671	635,511	60	0,1041	223,797	744,968
14	54,3264	1176,600	780,018	62	0,0824	201,258	629,013
16	37,8771	1079,356	919,510	64	0,0660	179,347	520,029
18	27,5011	1001,564	1053,902	66	0,0539	158,114	419,655
20	20,5586	936,912	1182,491	68	0,0451	137,611	329,188
22	15,7039	881,558	1304,259	70	0,0389	117,887	249,562
24	12,1919	833,005	1417,998	72	0,0346	98,986	181,335
26	9,5825	789,546	1522,393	74	0,0319	80,951	124,709
28	7,6021	749,970	1616,078	76	0,0302	63,823	79,544
30	6,0731	713,391	1697,695	78	0,0292	47,649	45,402
32	4,8764	679,145	1765,942	80	0,0288	32,500	21,589
34	3,9292	646,729	1819,628	82	0,0286	18,587	7,204
36	3,1731	615,755	1857,725	84	0,0286	7,508	1,197
38	2,5652	585,921	1879,417	86	0,0286	10,579	2,417
40	2,0740	556,995	1884,147	88	0,0285	20,993	9,665
42	1,6755	528,796	1871,660	90	0,0284	31,265	21,737
44	1,3515	501,190	1842,036	92	0,0281	40,788	37,465
46	1,0878	474,074	1795,711	94	0,0277	49,473	55,747
48	0,8730	447,377	1733,491	96	0,0271	57,307	75,573
50	0,6983	421,051	1656,545	98	0,0264	64,305	96,040
52	0,5565	395,072	1566,394	100	0,0255	70,491	116,366
54	0,4417	369,430	1464,871				

Tabulka 61: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	$\log(ch/\Delta E)$	$\log(ch_T/\Delta E)$	$\log(ch/ch_T)$	K	$\log(ch/\Delta E)$	$\log(ch_T/\Delta E)$	$\log(ch/ch_T)$
8	0,822			56	3,204	3,767	-0,563
10	1,033	0,546	0,487	58	3,270	3,815	-0,545
12	1,198	0,886	0,312	60	3,332	3,854	-0,522
14	1,336	1,157	0,179	62	3,388	3,883	-0,495
16	1,455	1,385	0,070	64	3,434	3,896	-0,462
18	1,561	1,583	-0,022	66	3,468	3,892	-0,424
20	1,659	1,760	-0,101	68	3,485	3,864	-0,379
22	1,749	1,919	-0,170	70	3,482	3,808	-0,326
24	1,835	2,066	-0,231	72	3,456	3,719	-0,263
26	1,916	2,201	-0,285	74	3,405	3,592	-0,188
28	1,994	2,328	-0,333	76	3,325	3,421	-0,096
30	2,070	2,446	-0,377	78	3,212	3,191	0,021
32	2,144	2,559	-0,415	80	3,053	2,875	0,178
34	2,216	2,666	-0,449	82	2,813	2,401	0,412
36	2,288	2,768	-0,480	84	2,420	1,622	0,797
38	2,359	2,865	-0,506	86	2,568	1,927	0,641
40	2,429	2,958	-0,529	88	2,867	2,530	0,337
42	2,499	3,048	-0,549	90	3,042	2,884	0,158
44	2,569	3,134	-0,565	92	3,162	3,125	0,037
46	2,639	3,218	-0,578	94	3,252	3,304	-0,052
48	2,710	3,298	-0,588	96	3,326	3,446	-0,120
50	2,780	3,375	-0,595	98	3,387	3,562	-0,174
52	2,851	3,449	-0,598	100	3,442	3,659	-0,218
54	2,922	3,521	-0,598				

Tabulka 62: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	-log (E - E₀)	-log (E₁ - E₀)	K	-log (E - E₀)	-log (E₁ - E₀)	K	-log (E - E₀)	-log (E₁ - E₀)
8	-1,735	3,223	40	-0,037	12,843	72	1,460	20,427
10	-1,578	3,695	42	0,059	13,483	74	1,496	21,109
12	-1,439	4,641	44	0,156	13,696	76	1,520	21,507
14	-1,313	5,655	46	0,255	14,022	78	1,533	21,721
16	-1,196	5,841	48	0,355	14,555	80	1,540	22,039
18	-1,086	6,302	50	0,457	15,280	82	1,543	22,505
20	-0,981	7,108	52	0,561	15,993	84	1,543	23,111
22	-0,881	8,084	54	0,666	16,279	86	1,543	23,762
24	-0,783	8,378	56	0,772	16,536	88	1,544	24,158
26	-0,688	8,682	58	0,878	16,970	90	1,546	24,374
28	-0,594	9,279	60	0,982	17,584	92	1,551	24,674
30	-0,501	10,138	62	1,084	18,315	94	1,557	25,109
32	-0,409	10,857	64	1,180	18,805	96	1,567	25,674
34	-0,317	11,067	66	1,268	19,021	98	1,578	26,306
36	-0,224	11,431	68	1,346	19,330	100	1,593	26,759
38	-0,131	12,034	70	1,410	19,801			

Tabulka 63: Numerické výsledky pro kvartický anharmonický oscilátor, základní stav

K	E- (OIP LB)	E+ (OIP UB)
8	6,694 170 952	6,694 769 659
10	6,694 180 362	6,694 382 115
12	6,694 211 530	6,694 234 392
14	6,694 220 086 635	6,694 222 301 234
16	6,694 220 763 604	6,694 222 204 455
18	6,694 220 767 958	6,694 221 267 137
20	6,694 220 821 003	6,694 220 898 972
22	6,694 220 846 220	6,694 220 854 470 987
24	6,694 220 850 179 151	6,694 220 854 370 461
26	6,694 220 850 241 215	6,694 220 852 320 736
28	6,694 220 850 353 274	6,694 220 850 879 627
30	6,694 220 850 464 459	6,694 220 850 537 251
32	6,694 220 850 499 119 782	6,694 220 850 513 029 992
34	6,694 220 850 503 506 213	6,694 220 850 512 068 254
36	6,694 220 850 503 540 198	6,694 220 850 507 250 042
38	6,694 220 850 503 749 005	6,694 220 850 504 674 742
40	6,694 220 850 503 949 131	6,694 220 850 504 092 837
42	6,694 220 850 504 018 929	6,694 220 850 504 051 790
44	6,694 220 850 504 029 538 033	6,694 220 850 504 049 668
46	6,694 220 850 504 029 709 958	6,694 220 850 504 039 213
48	6,694 220 850 504 030 146 817	6,694 220 850 504 032 930 795
50	6,694 220 850 504 030 684 470	6,694 220 850 504 031 208 950
52	6,694 220 850 504 030 914 636	6,694 220 850 504 031 016 344
54	6,694 220 850 504 030 963 629	6,694 220 850 504 031 016 263
56	6,694 220 850 504 030 967 045 135	6,694 220 850 504 030 996 156 553
58	6,694 220 850 504 030 967 301 872	6,694 220 850 504 030 978 016 496
60	6,694 220 850 504 030 968 428 867	6,694 220 850 504 030 971 035 709
62	6,694 220 850 504 030 969 193 646	6,694 220 850 504 030 969 678 152
64	6,694 220 850 504 030 969 451 954 817	6,694 220 850 504 030 969 608 459
66	6,694 220 850 504 030 969 496 150 423	6,694 220 850 504 030 969 591 528
68	6,694 220 850 504 030 969 497 593 235	6,694 220 850 504 030 969 544 375
70	6,694 220 850 504 030 969 498 872 228	6,694 220 850 504 030 969 514 680
72	6,694 220 850 504 030 969 501 223 498	6,694 220 850 504 030 969 504 967 144
74	6,694 220 850 504 030 969 502 583 423	6,694 220 850 504 030 969 503 362 045
76	6,694 220 850 504 030 969 503 008 622	6,694 220 850 504 030 969 503 319 941
78	6,694 220 850 504 030 969 503 074 810	6,694 220 850 504 030 969 503 264 852
80	6,694 220 850 504 030 969 503 076 096	6,694 220 850 504 030 969 503 167 542
82	6,694 220 850 504 030 969 503 079 390 364	6,694 220 850 504 030 969 503 110 663
84	6,694 220 850 504 030 969 503 084 432 867	6,694 220 850 504 030 969 503 092 182
86	6,694 220 850 504 030 969 503 087 310 332	6,694 220 850 504 030 969 503 089 041 260
88	6,694 220 850 504 030 969 503 088 252 864	6,694 220 850 504 030 969 503 088 947 970
90	6,694 220 850 504 030 969 503 088 420 504 491	6,694 220 850 504 030 969 503 088 842 986
92	6,694 220 850 504 030 969 503 088 427 199 446	6,694 220 850 504 030 969 503 088 638 945
94	6,694 220 850 504 030 969 503 088 431 616 872	6,694 220 850 504 030 969 503 088 509 441
96	6,694 220 850 504 030 969 503 088 441 422 400	6,694 220 850 504 030 969 503 088 462 617
98	6,694 220 850 504 030 969 503 088 448 101 842	6,694 220 850 504 030 969 503 088 453 042
100	6,694 220 850 504 030 969 503 088 450 703 948	6,694 220 850 504 030 969 503 088 452 445 725

Kapitola 5 Elektronový obal atomu helia a další elektronové systémy

5.1 Technika výpočtu integrální chyby pro obecný n -elektronový atom za použití STO i GTO báze atomových orbitalů.

5.1.1 Tvar a reprezentace hamiltoniánu, Rydbergovy atomové jednotky

V jednotkách SI má nerelativistický elektronický hamiltonián pro obecný atom ($Z = n$), nebo ion (Z je protonové číslo, n počet elektronů) (při zanedbání nenulového rozměru jádra) tvar (v soustavě spojené s těžištěm hmotnosti)

$$\hat{H}_e = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{p}}_i^2 + V(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2M} \left(\sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{p}}_i \right)^2, \quad (262)$$

m označuje klidovou hmotu elektronu, M klidovou hmotu jádra a n počet elektronů.

Je důležité zdůraznit, že polohové vektory \mathbf{x}_j jsou uvažovány v (262) vzhledem ke středu jádra (bodového), nikoliv k těžišti (proto obsahuje \hat{H}_e člen úměrný druhé mocnině celkového impulsu elektronů vůči jádru, který je korekcí na kinetickou energii jádra [21]).

V souřadnicové reprezentaci pak platí pro operátory impulsu.

$$\hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar \vec{\nabla}_i \quad (263)$$

a potenciálu

$$V(\vec{\mathbf{x}}_j) \equiv -\frac{Ze_q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_i|} + \frac{e_q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{n \geq i > j} \frac{1}{|\vec{\mathbf{x}}_i - \vec{\mathbf{x}}_j|}, \quad (264)$$

kde e_q je elementární náboj, ϵ_0 permitivita vakua a Z protonové číslo (relativní náboj jádra). Poslední ze tří členů v (262) lze zapsat jako součet dvou členů

$$\frac{1}{2M} \left(\sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{p}}_i \right)^2 = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{p}}_i^2 + \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{n \geq i > j} \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}_j, \quad (265)$$

z nichž první (obsahující čtverce impulsů jednotlivých elektronů vůči jádru) je možné snadno zahrnout do prvního členu v (262) zavedením redukované hmotnosti μ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}, \quad (266)$$

která pak při zanedbání druhého členu v (265) (tento operátor označuji níže jako \hat{H}') hraje roli hmotnosti elektronu pohybujícího se nerelativisticky ve vnějším coulombickém poli.

Označme dále

$$\hat{H}_e = \hat{H} + \hat{H}', \quad (266)$$

kde

$$\hat{H}' = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{n \geq i > j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j \quad (267)$$

je korekce k hamiltoniánu

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^n \vec{p}_i^2 + V(\vec{x}_i) \quad (268)$$

Korekce (267) se někdy označuje jako „polarizace hmoty“ (Mass polarization), nebo jako „specifický hmotnostní člen“. Vystupuje jen u víceelektronových atomů a multiplikační faktor M^{-1} zajišťuje, že je dostatečně „malý“ na poruchové započtení a to navzdory tomu, že specifická korekce může být u mnohých atomů větší než normální korekce (266). [21]

Zavedením jednotky energie 1 Rydberg vztahem

$$E_R = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}, \quad (269)$$

kde a_0 je jednotka vzdálenosti (Bohrův poloměr)⁶⁹

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e_q^2} \quad (270)$$

a μ je redukovaná hmotu elektronu daná vztahem (266) obdržíme tvar nerelativistického hamiltoniánu pro elektronový obal ve tvaru

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \Delta_i - 2Z \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{n \geq i > j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (271)$$

a

$$\hat{H}' = -\frac{1}{M} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{n \geq i > j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j, \quad (272)$$

(pro hlavní část a poruchu způsobenou specifickou korekcí zvlášť).

Kde bylo použito značení

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{|\vec{x}_i|} \quad (273)$$

pro velikosti polohových vektorů elektronů vzhledem k jádru a

⁶⁹ Hodnota Bohrova poloměru činí přibližně 52,9167 pm [Bílá kniha prof.Skály], 1 Hartree = 2 Ry (ev. r.a.u.) = 27,21 eV (přibližně). Jednotkou hmotnosti je hmotu elektronu m_e (přesněji redukovaná hmotu elektronu m) a tyto jednotky ještě doplňuje 1 Debye = $a_0 e_q$, jednotka dipólového momentu [Bílá kniha]

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \quad (274)$$

pro vzájemné vzdálenosti elektronů.

V operátorech „nabla“ a Laplaceově operátoru se derivuje podle souřadnic v jednotkách (270), hmotnost M figuruje v (272) v jednotkách μ , operátory \hat{H} a \hat{H}' pak mají jednotku 1 Rydberg (269).

Specifickou hmotnostní korekci danou výrazem (272) dále neuvažují. Není sice malá (pro atom helia dle Betheho [21] činí⁷⁰ až $-0,173 M^{-1}$ pro heliu podobný atom a základní stav, L.Wilets a I.J.Cherry [21] uvádějí $-0,164 M^{-1}$, při odhadu $M \approx 10^4 \mu$ tedy činí korekce řádově $10^{-5} E_R$, ale její zahrnutí do výpočtů je snadné a poměrně nezajímavé. Maticové elementy \hat{H}_e jsou jistě analytické, pokud jsou maticové elementy \hat{H} analytické a totéž platí pro \hat{H}_e^2 a \hat{H}^2 (alespoň pro běžně používané tvary radiálních částí atomových orbitalů).

5.1.2 Tvar operátoru H^2 pro víceelektronový atom

Tvar operátoru \hat{H}^2 obdržíme přímým umocněním operátoru uvedeného v (271) na druhou. Tj. v (275) se vyskytují druhé mocniny dílčích členů z H a antikomutátory operátorů které spolu identicky nekomutují.

$$\begin{aligned} \hat{H}^2 = & \sum_{i=1}^n \Delta_i^2 + 4Z^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i^2} + 2Z \sum_{i=1}^n \left\{ \Delta_i, \frac{1}{r_i} \right\} + 2 \sum_{i>j} \left(\Delta_i \Delta_j + Z \left(\Delta_j \frac{1}{r_i} + \Delta_i \frac{1}{r_j} \right) + 4Z^2 \frac{1}{r_i r_j} \right) + \\ & 4 \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^2} + 8 \sum_{i>j>k} \left(\frac{1}{r_{ji}} \frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{ij}} \frac{1}{r_{jk}} + \frac{1}{r_{ik}} \frac{1}{r_{kj}} \right) - 2 \sum_{k=1}^n \sum_{i>j} \left(\frac{1}{r_{ij}} \left(\Delta_k + \frac{2Z}{r_k} \right) + \left(\Delta_k + \frac{2Z}{r_k} \right) \frac{1}{r_{ij}} \right) + \\ & 2 \sum_{k>i>j>l} \left(\frac{1}{r_{ij}} \frac{1}{r_{kl}} + \frac{1}{r_{ji}} \frac{1}{r_{kl}} + \frac{1}{r_{ji}} \frac{1}{r_{li}} \right) \end{aligned} \quad (276)$$

Umocnění hamiltoniánu pro obecný atom na druhou nepředstavuje zásadní problém. Antikomutátory lze snadno určit dle Leibnitzovy formule, jak bude uvedeno níže, upozorňuji na podstatný rozdíl mezi sedmou (tj. předposlední) sumou ve výrazu (276) a ostatnými sumami. Sedmá suma zahrnuje jak případy $k = j$ a $k = i$, tak $k \notin \{i, j\}$, kdežto ostatní sumy jsou zapsány tak, aby obsahovaly minimální počet členů (tj. s uspořádanými indexy). Že zápis (276) obsahuje skutečně právě všechny součiny $r_{ij}^{-1} r_{kl}^{-1}$ pro všechna $i > j$, $k > l$, kde $i, j, k, l \in \{1, 2, \dots, n\}$ nepovažuji za zcela triviální a proto důkaz tohoto tvrzení zařazuji do Dodatku A.

Operátor \hat{H}^2 lze zapsat ve tvaru součtu jednočásticové části, dvou, tří a čtyřčásticové části

⁷⁰ V Hartreeho jednotkách, 1 Hartree = 0,5 Rydberg

$$\hat{H}^2 = \sum_{i=1}^n \hat{O}_1(\vec{r}_i) + \sum_{i>j}^{n,n} \hat{O}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i>j>k}^{n,n,n} \hat{O}_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \sum_{i>j>k>l}^{n,n,n,n} \hat{O}_4(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, \vec{r}_l) \quad (277)$$

Pro elektronické systémy \hat{H}^2 obsahuje nanejvýš čtyřčásticové členy,^{71,72} které je však možno (v nerelativistické aproximaci) vždy zapsat jako součin dvou dvoučásticových členů. Později ukážu, že k nejsložitějším výrazům vede u atomů tříčásticová část a to zejména členy typu $1/(r_{12}r_{13})$. Operátory \hat{O}_i ($i \in \{1,2,3,4\}$) je možné a dokonce je to i vhodné volit tak, aby splňovaly

$$\hat{O}_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_m) = \hat{O}_m(\vec{r}_{\pi(1)}, \vec{r}_{\pi(2)}, \dots, \vec{r}_{\pi(m)}) \quad \forall \pi \in \mathfrak{S}_m \quad (278)$$

Porovnáním výrazů (276) a (277) obdržím vyjádření operátorů \hat{O}_i v souřadnicové reprezentaci

$$\hat{O}_1(\vec{r}) = \Delta^2 + \frac{4Z^2}{r^2} + 2Z \left\{ \Delta, \frac{1}{r} \right\} \quad (279)$$

$$\hat{O}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{4}{r_{12}^2} - 8Z \frac{1}{r_{12}} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - 2 \left\{ \frac{1}{r_{12}}, \Delta_1 + \Delta_2 \right\} + 8Z^2 \frac{1}{r_1 r_2} + 2\Delta_1 \Delta_2 + 2Z \left(\frac{1}{r_1} \Delta_2 + \frac{1}{r_2} \Delta_1 \right) \quad (280)$$

$$\hat{O}_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = 8 \left(\frac{1}{r_{12} r_{13}} + \frac{1}{r_{23} r_{21}} + \frac{1}{r_{31} r_{32}} \right) - 4 \left(\frac{1}{r_{12}} \left(\Delta_3 + \frac{2Z}{r_3} \right) + \frac{1}{r_{13}} \left(\Delta_2 + \frac{2Z}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{23}} \left(\Delta_1 + \frac{2Z}{r_1} \right) \right) \quad (281)$$

$$\hat{O}_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4) = 8 \left(\frac{1}{r_{12} r_{34}} + \frac{1}{r_{13} r_{24}} + \frac{1}{r_{14} r_{23}} \right) \quad (282)$$

Ve výrazu (279) pro operátor O_1 bylo zavedeno označení

$$r \equiv |\vec{r}| \quad (283)$$

V podtržených výrazech lze separovat proměnné.

5.1.3 Tvar a reprezentace vlnové funkce, Slaterovy determinanty

Uvažujeme (zkusmou) vlnovou funkci pro elektronový obal rozvinutou do báze Slaterových determinantů. (tj. báze mnohoelektronových funkcí tvaru (284), kde $\varphi_q(r_i)$

⁷¹ Maximální dimenze atomových integrálů počítaných pro výpočet maticových elementů \hat{H}^2 je tak 12, respektive 9, pokud uvažujeme separaci proměnných. A navíc, jak ukážu později i tyto 9 dimenzionální integrály lze řešit analyticky (na atomech jistě) a to jak v bázi STO, tak i v (v kvantové chemii, která se zabývá MOLEKULOVOU kvantovou mechanikou mnohem častěji používané (kvůli analytičnosti vícecentrových atomových integrálů) bázi) GTO. Další netriviální fakt, který plyne z výskytu nanejvýš čtyřčásticových členů v \hat{H}^2 je nulovost všech maticových elementů \hat{H}^2 mezi Slaterovými determinanty, které se liší ve více jak 4 molekulových spinorbitalech (uvažujeme-li prostorové části orthogonální), což snižuje algoritmickou složitost výpočtu Tempelovy, Stevensonovy, nebo Weinsteinovy meze.

⁷² Pro výpočty atomových jader s potenciálem ve kterém uvažujeme tří- a více- částicové interakce, nebo nelokální členy může vést výpočet maticových elementů \hat{H}^2 na více než 12 dimenzionální integrály. Pro numerický výpočet 9 a více dimenzionálních integrálů je zvláště vhodná metoda QuasiMonteCarlo implementovaná v Mathematice. Touto metodou jsem vypočetl a ověřil celou řadu 9 násobných atomových integrálů typu $\langle \mu\nu\lambda | 1/(r_{12}r_{13}) | \sigma\rho\xi \rangle$ potřebných pro případný výpočet dolních mezí pro energie tří a víceelektronových atomů.

jsou prostorové části molekulových, ev. atomových orbitalů (jako molekulové orbitály je zvykem označovat lineární kombinace (většinou orthonormalizované a vzniklé řešením hartreho nebo hartree-fockových rovnic, z metody CASSCF, nebo jinak optimalizované) atomových orbitalů i v případě, že popisovaný systém není molekula).

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_a(\vec{r}_1)\eta_a(\sigma_{z,1}) & \varphi_a(\vec{r}_2)\eta_a(\sigma_{z,2}) & \dots & \varphi_a(\vec{r}_n)\eta_a(\sigma_{z,n}) \\ \varphi_b(\vec{r}_1)\eta_b(\sigma_{z,1}) & \varphi_b(\vec{r}_2)\eta_b(\sigma_{z,2}) & \dots & \varphi_b(\vec{r}_n)\eta_b(\sigma_{z,n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_\omega(\vec{r}_1)\eta_\omega(\sigma_{z,1}) & \varphi_\omega(\vec{r}_2)\eta_\omega(\sigma_{z,2}) & \dots & \varphi_\omega(\vec{r}_n)\eta_\omega(\sigma_{z,n}) \end{pmatrix}, \quad (284)^{73}$$

$$\varphi: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}, \quad \varphi \in L^2(\mathbb{R}^3), \quad (285)$$

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\pi \in S_n} \text{sgn}(\pi) \varphi_a(r_{\pi(1)}) \varphi_b(r_{\pi(2)}) \dots \varphi_\omega(r_{\pi(n)}) \eta_a(\sigma_{z,\pi(1)}) \eta_b(\sigma_{z,\pi(2)}) \dots \eta_\omega(\sigma_{z,\pi(n)})$$

Relace ortonormality:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \varphi_p^*(\vec{r}_1) \varphi_q(\vec{r}_1) d^3 \vec{r} \cdot \langle \sigma_{z,p} | \sigma_{z,q} \rangle = \delta_{pq} \quad (286)$$

přesněji:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \varphi_p^*(\vec{r}_1) \varphi_q(\vec{r}_1) d^3 \vec{r} = \delta_{\phi(p), \phi(q)} \quad (287)$$

a zároveň:

$$\langle \sigma_{z,p} | \sigma_{z,q} \rangle = \delta_{\Theta(p), \Theta(q)}, \quad (288)$$

kde ϕ a Θ jsou zobrazení, přiřazující indexu molekulového spinorobitalu index molekulového orbitalu (ϕ) a indexové označení spinové části (Θ , obvykle Θ nabývá jen 2 hodnot – α a β). Jsou-li $\varphi_r(\mathbf{r})$ ortonormální, jsou i Ψ_i ortonormální.

$$\int_{\mathbb{R}^{3n}} \Psi_i^* \Psi_j d^{3n} \vec{r} = \delta_{ij} \quad (289)$$

⁷³ Předpokládám existenci vzájemně jednoznačného přiřazení mezi indexem Slaterova determinantu i a n-ticí indexů molekulových spinorobitalů (31).

$$\chi: i \rightarrow (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \dots, \omega), \exists \chi^{-1} \quad (31)$$

Libovolná permutace n-tice indexů popisuje stejný stav (sudé permutace zachovávají Ψ_i , liché mění znaménko Ψ_i), pokud se v n-tici indexů vyskytuje alespoň jedno číslo více než jednou („dva elektrony jsou ve stejném stavu“), vyjde $\Psi_i = 0$ identicky (plyne z rovnosti řádků), transpozice dvou indexů má za následek změnu znaménka Ψ_i (plyne ze záměny řádků), stejně jako vzájemný výměna polohových i spinových proměnných dvou elektronů v Ψ_i (záměna sloupců). Tím je zaručeno, že vlnové funkce sestavované ze Slaterových determinantů vyhovují automaticky Pauliho vylučovacímu principu.

Výpočet maticových elementů \hat{H}^2

Výpočet maticových elementů \hat{H}^2 daného výrazem (276) mezi dvěma Slaterovými determinanty vede k odvození „Zobecněných Slater-Condonových pravidel“. Verze Slater-Condonových pravidel potřebná pro vyčíslení maticových elementů \hat{H} (tj. obsahujícího nanejvýš dvoučásticové členy) je uvedena například v [24] kde se přímo píše, cituji „Slaterova-Condonova pravidla [24] (v anglické literatuře též Condonova-Slaterova pravidla [24]) jsou vzorce, udávající maticové elementy *jedno- a dvoučásticových* operátorů mezi dvěma obecně různými Slaterovými determinanty“. To znamená, že pravidla pro výpočet maticových elementů **více-částicových** operátorů (splňujících ovšem jisté podmínky, například, že jsou složeny z operátorů splňujících (278) pro každé $m > 0$) lze právem nazývat „Zobecněnými Slater-Condonovými pravidly“.

5.1.4 Zobecněná Slater-Condonova pravidla

Uvažujme libovolný operátor tvaru (277). Označme jej, pro další použití \hat{H}^2 (ale nemusí být nutně ani čtvercem hamiltonova operátoru, ani nemusí druhá mocnina značit, že existuje operátor, jehož je \hat{H}^2 druhou mocninou, na splnění podmínky (278) je však třeba trvat.)

1) Pro každé $|\Psi_i\rangle$ tvaru (284) platí:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \hat{H}^2 | \Psi_i \rangle = & \sum_{\mu \in \text{MO}(\mathfrak{i})} \langle \mu | \hat{O}_1 | \mu \rangle + \sum_{\mu > \nu} \langle \mu \nu | \hat{O}_2 (|\mu \nu\rangle - \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\nu}) |\nu \mu\rangle) + \\ & \sum_{\mu > \nu > \kappa} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_3} \text{sgn}(\pi) \langle \mu \nu \kappa | \hat{O}_3 | \pi(\mu) \pi(\nu) \pi(\kappa) \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\pi(\mu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\nu}, \sigma_{z,\pi(\nu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\kappa}, \sigma_{z,\pi(\kappa)}) \\ & + \sum_{\mu > \nu > \kappa > \lambda} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_4} \text{sgn}(\pi) \langle \mu \nu \kappa \lambda | \hat{O}_4 | \pi(\mu) \pi(\nu) \pi(\kappa) \pi(\lambda) \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\pi(\mu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\nu}, \sigma_{z,\pi(\nu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\kappa}, \sigma_{z,\pi(\kappa)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\lambda}, \sigma_{z,\pi(\lambda)}) \end{aligned}$$

Poznámka: pro všechny sumy výše platí: $\mu, \nu, \kappa, \lambda \in \text{MO}(\mathfrak{i})$, kde $\text{MO}(\mathfrak{i})$ označuje množinu všech indexů spinorbitalů ze Slaterova determinantu s indexem \mathfrak{i} .

2) Necht' se $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ liší v jediném spinorbitalu a něcht' je to (bez újmy na obecnosti) „poslední v pořadí“ v obou determinantech. Pak tedy označme tyto spinorbitaly $\mathfrak{g}, \mathfrak{g}'$: $\mathfrak{g} \in \text{MO}(\mathfrak{i})$, $\mathfrak{g} \notin \text{MO}(\mathfrak{j})$, $\mathfrak{g} \neq \mathfrak{g}' \in \text{MO}(\mathfrak{j})$, $\mathfrak{g}' \notin \text{MO}(\mathfrak{i})$. Uvažujme případ $\sigma_{z,\mathfrak{g}} = \sigma_{z,\mathfrak{g}'}$ (jinak je výsledek identická nula, neboť \hat{H}^2 nezávisí (v uvažované aproximaci) na spinových proměnných. V sumacích níže: $\mu, \nu, \kappa \in (\text{MO}(\mathfrak{i}) \cap \text{MO}(\mathfrak{j}))$. Pak platí:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \hat{H}^2 | \Psi_j \rangle = & \langle \mathfrak{g} | \hat{O}_1 | \mathfrak{g}' \rangle + \sum_{\mu \in \text{MO}(\mathfrak{i}) \setminus \{\mathfrak{g}\}} \langle \mu \mathfrak{g} | \hat{O}_2 (|\mu \mathfrak{g}'\rangle - \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\mathfrak{g}}) |\mathfrak{g}' \mu\rangle) + \\ & \sum_{\mu > \nu} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_3} \text{sgn}(\pi) \langle \mu \nu \mathfrak{g} | \hat{O}_3 | \pi(\mu) \pi(\nu) \pi(\mathfrak{g}') \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\pi(\mu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\nu}, \sigma_{z,\pi(\nu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\mathfrak{g}}, \sigma_{z,\pi(\mathfrak{g})}) \\ & + \sum_{\mu > \nu > \kappa} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_4} \text{sgn}(\pi) \langle \mu \nu \kappa \mathfrak{g} | \hat{O}_4 | \pi(\mu) \pi(\nu) \pi(\kappa) \pi(\mathfrak{g}') \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\pi(\mu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\nu}, \sigma_{z,\pi(\nu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\kappa}, \sigma_{z,\pi(\kappa)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\mathfrak{g}}, \sigma_{z,\pi(\mathfrak{g}')}) \end{aligned}$$

3) Necht' se $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ liší o dva spinorbitaly, jejich konfigurace buďte tedy bez újmy na obecnosti:

$|\Psi_i\rangle = |a_1 a_2 \dots a_{n-2} g h\rangle$ a $|\Psi_j\rangle = |a_1 a_2 \dots a_{n-2} g' h'\rangle$, pak platí:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \hat{H}^2 | \Psi_j \rangle &= \langle g h | \hat{O}_2 (|g' h'\rangle \delta(\sigma_{z,g}, \sigma_{z,g'}) \delta(\sigma_{z,h}, \sigma_{z,h'}) - \delta(\sigma_{z,h}, \sigma_{z,g'}) \delta(\sigma_{z,g}, \sigma_{z,h'}) | h' g' \rangle) + \\ &\quad \sum_{\mu \in \text{MO}(\hat{n}) \setminus \{g,h\}} \sum_{\pi \in S_3} \text{sgn}(\pi) \langle \mu g h | \hat{O}_3 | \pi(\mu) \pi(g') \pi(h') \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\pi(\mu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,g}, \sigma_{z,\pi(g')}) \cdot \delta(\sigma_{z,h}, \sigma_{z,\pi(h')}) \\ &+ \sum_{\mu > \nu} \sum_{\pi \in S_4} \text{sgn}(\pi) \langle \mu \nu g h | \hat{O}_4 | \pi(\mu) \pi(\nu) \pi(g') \pi(h') \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\pi(\mu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,\nu}, \sigma_{z,\pi(\nu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,g}, \sigma_{z,\pi(g')}) \cdot \delta(\sigma_{z,h}, \sigma_{z,\pi(h')}) \end{aligned}$$

4) Necht' se $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ liší o 3 spinorbitaly, jejich konfigurace buďte tedy bez újmy na obecnosti:

$|\Psi_i\rangle = |a_1 a_2 \dots a_{n-3} g h k\rangle$ a $|\Psi_j\rangle = |a_1 a_2 \dots a_{n-3} g' h' k'\rangle$, pak platí:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \hat{H}^2 | \Psi_j \rangle &= \sum_{\pi \in S_3} \text{sgn}(\pi) \langle g h k | \hat{O}_3 | \pi(g') \pi(h') \pi(k') \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,g}, \sigma_{z,\pi(g')}) \cdot \delta(\sigma_{z,h}, \sigma_{z,\pi(h')}) \cdot \delta(\sigma_{z,k}, \sigma_{z,\pi(k')}) \\ &+ \sum_{\mu \in \text{MO}(\hat{n}) \setminus \{g,h,k\}} \sum_{\pi \in S_4} \text{sgn}(\pi) \langle \mu g h k | \hat{O}_4 | \pi(\mu) \pi(g') \pi(h') \pi(k') \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\pi(\mu)}) \cdot \delta(\sigma_{z,g}, \sigma_{z,\pi(g')}) \cdot \delta(\sigma_{z,h}, \sigma_{z,\pi(h')}) \cdot \delta(\sigma_{z,k}, \sigma_{z,\pi(k')}) \end{aligned}$$

5) Necht' se $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ liší o 4 spinorbitaly, jejich konfigurace buďte tedy bez újmy na obecnosti:

$|\Psi_i\rangle = |a_1 a_2 \dots a_{n-4} g h k l\rangle$ a $|\Psi_j\rangle = |a_1 a_2 \dots a_{n-4} g' h' k' l'\rangle$, pak platí:

$$\langle \Psi_i | \hat{H}^2 | \Psi_j \rangle = \sum_{\pi \in S_4} \text{sgn}(\pi) \langle g h k l | \hat{O}_4 | \pi(g') \pi(h') \pi(k') \pi(l') \rangle \cdot \delta(\sigma_{z,g}, \sigma_{z,\pi(g')}) \cdot \delta(\sigma_{z,h}, \sigma_{z,\pi(h')}) \cdot \delta(\sigma_{z,k}, \sigma_{z,\pi(k')}) \cdot \delta(\sigma_{z,l}, \sigma_{z,\pi(l')})$$

6) Necht' se $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ liší o 5 a více spinorbitalů, pak platí:

$$\langle \Psi_i | \hat{H}^2 | \Psi_j \rangle = 0 \quad (295)$$

Seznam všech různých druhů atomových integrálů potřebných pro výpočet maticových elementů operátorů $\hat{O}_1, \hat{O}_2, \hat{O}_3$ a \hat{O}_4 .

Tabulka 64: Trojné (jednočásticové) integrály

Pořadové číslo	Zápis	Výskyty
1	$\langle \mu \Delta^2 \nu \rangle$	\hat{O}_1
2	$\langle \mu 1/r^2 \nu \rangle$	\hat{O}_1
3	$\langle \mu \{\Delta, 1/r\} \nu \rangle$	\hat{O}_1
4	$\langle \mu \Delta \nu \rangle$	\hat{O}_2, \hat{O}_3
5	$\langle \mu 1/r \nu \rangle$	\hat{O}_2, \hat{O}_3

Tabulka 65: Dvoučasticové integrály

Pořadové číslo	Zápis	Výskyty
6	$\langle \mu\nu 1/r_{12}^2 \sigma \rho \rangle$	\hat{O}_2
7	$\langle \mu\nu 1/(r_{12}r_1) \sigma \rho \rangle$	\hat{O}_2
8	$\langle \mu\nu r_{12}^{-1} \Delta_1 \sigma \rho \rangle$	\hat{O}_2
9	$\langle \mu\nu 1/r_{12} \sigma \rho \rangle$	\hat{O}_3, \hat{O}_4

Tabulka 66: Tříčasticové integrály

Pořadové číslo	Zápis	Výskyty
10	$\langle \mu\nu\lambda 1/(r_{12}r_{13}) \sigma \rho \xi \rangle$	\hat{O}_3

Čtyřčasticové integrály nejsou při výpočtu maticových elementů \hat{H}^2 (v bázi Slaterových determinantů) potřeba, neboť všechny čtyřčasticové členy v \hat{H}^2 mají separované proměnné.

Integrály typu 4,5 a 9 figurují i ve vzorcích pro maticové elementy \hat{H} , 4 má význam (až na znaménko) integrálu kinetické energie, 5 elektrostatické atrakce jádrem atomu a 9 mezielektronové repulze.

Integrály typu 3 lze vyčíslit více různými způsoby, například: $\langle \mu | \{ \Delta, 1/r \} | \nu \rangle = \langle \Delta \mu | 1/r | \nu \rangle + \langle 1/r \mu | \Delta | \nu \rangle^*$, nebo explicitním výpočtem antikomutátoru (přes komutátor, který vede na $\delta(\mathbf{r})$ distribuci, podobně i integrály 1 a 2 lze psát ve tvaru $\langle \omega | \theta \rangle$, kde $|\omega\rangle$ i $|\theta\rangle$ jsou funkce tvaru $\Delta|\mu\rangle$, nebo $1/r|\mu\rangle$. Je-li $|\mu\rangle$ typu STO, jsou i $|\omega\rangle$ a $|\theta\rangle$ typu STO, podobně, je-li $|\mu\rangle$ typu GTO jsou $|\omega\rangle$ a $|\theta\rangle$ také GTO. Tato úvaha převádí všechny jednoelektronové integrály na lineární kombinace překryvových integrálů a dvoelektronové integrály 7 a 8 na integrály typu 9 (tím ale není automaticky zajištěna jejich konvergence!).

Integrály typu 6 a 10 nemohou být snadno převedeny na žádné z předchozích. K jejich výpočtu jsem používal techniku multipólového rozvoje $1/r_{12}$ (a $1/r_{13}$) a následného postupného skládání vzniklých kulových funkcí $Y_{l,m}(\theta,\phi)$.

5.1.5 Multipólový rozvoj $1/r_{12}$ a jeho aplikace pro výpočet atomových integrálů

Podarilo se mi na základě dosazení multipólového rozvoje $1/r_{12}$ a $1/r_{13}$ a využití skládání kulových funkcí $Y_{l,m}$ ukázat analytičnost všech integrálů figurujících v maticových elementech \hat{H}^2 . Do doby odevzdání jsem tyto vzorce nestihl přepsat do své bakalářské práce.

Kapitola 6 Shrnutí a plány do budoucna

6.1 Shrnutí

V kapitole 2 jsem shrnul postuláty nerelativistické kvantové mechaniky ve formě vhodné pro další použití (podkapitola 2.1), uvedl zásadní věty (podkapitola 2.2) důležité pro tuto práci, v podkapitole 2.3 je definována integrální chyba řešení a vyšetřeny její vlastnosti. Studované fyzikální systémy jsou probrány v podkapitole 2.4. Jsou studovány

ortogonální polynomy s netypickou váhovou funkcí $\exp(-|x|^3)$ pro jejich možné použití pro anharmonické oscilátory.

Kapitola 3 se zabývá shrnutím některých dosud probraných teoretických poznatků ohledně klasických dolních mezí (Weinstein, Temple, Stevenson), ale je vyložena i technika Inner Projection. Zde jsou uvedeny vztahy mezi tvarem klasických dolních mezí a integrální chybou řešení χ .

Podkapitola 3.2 se zabývá numerickými výsledky spočtenými F.Vinette a J.Čížkem [16] pomocí metody OIP, jsou srovnány s výpočty které jsem provedl. Srovnání je uvedeno pro kvartický oscilátor. Neboť jsou výsledky uvedené v [16] dle osobního sdělení J.Zamastila [13] chybné, lze se domnívat, že jsem je opravil svým výpočtem.

V kapitole 4 je podrobně diskutován a kvantifikován (teoreticky i experimentálně) vliv zaokrouhlovací chyby na výpočet vlastních stavů kvartického anharmonického oscilátoru v širokém rozmezí hodnot vazbové konstanty β . Dále je odvozen vzorec pro rychlost konvergence variační energie k přesné hodnotě v závislosti na velikosti báze a podrobně diskutován v souvislosti s zaokrouhlovací chybou, což není běžně v literatuře prováděno [17].

V poslední kapitole je úvod do odvození analytického tvaru maticových elementů operátoru \hat{H}^2 pro víceelektronové atomy, v tomto tématu bych rád pokračoval formou vědeckého článku.

6.2 Historie práce a její smysl

Práce podává důkaz, že má smysl počítat dolní meze k energii i pro případ atomové fyziky a v budoucnu snad i molekulové chemie.

Důkaz je založen na tvrzení, že OIP dolní mez a Tempelova dolní mez se velmi dobře doplňují ve své aplikaci na anharmonické oscilátory (podrobně jsem studoval a zde publikoval dokonce jen případ kvartického oscilátoru), tj. OIP dolní mez je velmi přesná, ale její výpočet trvá poměrně dlouho. Tempelova dolní mez je relativně hrubá (ale pro praktické účely stále ještě použitelným, na rozdíl od Weinsteinovy meze, která může nalézt uplatnění patrně jen v teoretických úvahách a pro hrubé odhady vstupních mezí do Tempelovy meze a OIP), zato však poměrně rychle spočítatelná a proto by ji bylo možné používat v kvantové chemii k verifikaci rozsáhlých výpočtů u kterých hrozí chyby konvergence (např. konvergence k jinému, než požadovanému stavu), numerické nestability (ne takové, které zároveň nevhodně ovlivní Templovu mez,⁷⁴ neboť pak by nebyly odhaleny) a jiné defekty (chybně, nestabilně napsaný algoritmus pro diagonalizaci, Tempelova mez používá pouze násobení matic). Použití renormalizované Inner Projection je lákavé zvláště pro silně vázané systémy, kdy můžou OIP meze konvergovat výrazně rychleji než variační energie a tedy se vyplatí je počítat. Zobecnění metody OIP pro molekulovou kvantovou mechaniku dosud (pravděpodobně) nebylo provedeno.

⁷⁴ Pokud by způsobily pouze vznik chybného řešení budou odhaleny na základě vysoké hodnoty $\chi[\Psi]$ a tedy velké odchylky Templovy dolní meze a variační energie. Pokud by numerické nestability „rozhasily“ i výpočet Templovy chyby, pak by bylo možné je odhalit na základě tohoto rozhašení. Problém by mohl nastat pouze v případě, kdy by numerické nestability způsobily, že vysoká hodnota $\chi[\Psi]$ bude nahrazena rozumně nízkou a variační energie bude postižena také neznatelně.

Motivací k napsání této práce mi byl nápad, který jsem učinil před 4 lety - „zkusme dosadit přibližné řešení Schrödingerovy rovnice do této rovnice“ (rozdíl levé a pravé strany po dosazení v kvadrátu absolutní hodnoty integrovaný přes prostor všech proměnných byl pak přirozeným důsledkem zkompatnit výsledek onoho dosazení z komplexní funkce $3n$ reálných proměnných na jediné, nezáporné číslo). Vlastnosti uvedeného výrazu se mi zdály být slibné. Prof. Skála mne seznámil s Prof. Čížkem, který mne upozornil na to, že Temple, Bazley a Fox se dolními mezemi, ve kterých figurovala právě ona „integrální chyba“ zabývali již poměrně dávno a poskytl mi cenné odkazy na články, které jsou částečně uvedené v literatuře.

Práce o „integrální chybě řešení“ se tak velmi rychle přeměnila v práci o „dolních a horních mezích pro energie“. Na metodu OIP mne upozornil J. Zamastil na teoretickém semináři KCHFO, na kterém jsem měl referát o úvodních výpočtech Templeovy meze a Weinsteinovy meze pro anharmonické oscilátory.

Výpočty dolních mezí by mohly mít dobrou budoucnost zejména v případě, že dojde ke zkonstruování použitelně velkého a použitelně stabilního kvantového počítače (Mám ověřené informace, že k tomuto zkonstruování může v nedlouhé době dojít !). Použití kvantových algoritmů pro kvantově-chemické výpočty by mohlo umožnit práci se značným počtem básových funkcí (Pro metody s polynomiální složitostí vzhledem k počtu elektronů by mohl narůst počet používaných básových funkcí i o mnoho řádů), což s sebou přinese zejména tyto tři podstatné odlišnosti, proti současnému stavu:

1. Potřebu lépe kontrolovat zaokrouhlovací chybu (neboť počet prováděných operací naroste rapidně a také samotné poklesy energie s bází budou posunuty k vzdálenějším cifrám, při dostatečně velkém počtu prováděných elementárních operací již žádný algoritmus nemůže zaručit numerickou stabilitu pro pevný počet platných číslic v interních výpočtech).
2. Potřebu verifikace získaných hodnot (v okamžiku, kdy je k dispozici technika, která poskytne rychle konvergující (vzhledem k bázi) hodnoty energie i poměrně rozsáhlých systémů, je namísto si položit otázku, zda není praxe „tady se to už nemění, tak useknu ještě pár cifer před tím a hotovo“ poněkud zahanbující, nemělo by smysl vytěžit z výpočetní rychlosti maximum také tím, že budeme počítat i dolní odhad a ne se jen slepě spoléhat na konvergenci shora a škrtat „pravděpodobně nespolehlivé“ číslice).
3. Nutnost vždy zahrnovat relativistické korekce, korekce na coupling pohybů elektronů a jader, na konečné rozměry jader a průběh nábojové hustoty v jejich okolí a radiační korekce. Tato nutnost plyne z toho, že je nesmyslné počítat na mnoho desetinných míst energie systémů, které neexistují (jsou jen přibližnými modely).

Bod 3 nebyl, není a patrně ani nebude v „plánech do budoucna“ k mé práci řešen.

Bod 1 je relativně podrobně diskutován v této práci pro kvartické anharmonické oscilátory, kde je konvergence energie exponenciální. Konvergence energie pro atom helia je velmi pomalá [13] a zaokrouhlovací chyba je řízena převážně počtem operací a především jejich správným pořadím (není vhodné odečítat dvě téměř stejně velká „velká“ čísla), na rozdíl od anharmonických oscilátorů, kde je počet platných cifer řízen spíše rychlostí konvergence energie (nelze počítat na méně platných cifer, než kolik jich má „správných“ výsledek).

Bod 2 je zobecněním této práce.

6.3 Co bych rád ještě spočítal

Helium. A to v používané bázi (STO s konstantním stínícím faktorem a GTO s výhledovou aplikací v kvantové chemii) o co největší velikosti. Vzorce pro výpočet Weinsteinovy a Tempelovy meze jsem již odvodil (pro libovolný atom v nerelativistické aproximaci), OIP pravděpodobně půjde použít (v nejhorším případě bude třeba integrovat přes kontinuum stavů atomu vodíku pro $E > 0$, ale existují náznaky, že se tomu půjde dát jednoduše vyhnout a pracovat v STO bázi s konstantním stínícím faktorem (exponentem)) a to nejen pro helium, ale pro libovolné atomy v nerelativistické aproximaci. Výsledek pro atom lithia nebyl dosud v této oblasti publikován (dle osobního sdělení p.Zamastila ze začátku července 2007).

Bude třeba, abych se soustředil na otázku analytičnosti maticových elementů \hat{H}^2 i pro případ obecné molekuly, kdy se mohou vyskytnout až šesticentrové integrály

Kapitola 7 Dodatek A – Důkaz správnosti vzorce (276)

Dokážu (ale zato velmi podrobně) pouze, že platí

$$\left(\sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right)^2 = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^2} + 2 \sum_{k>i>j} \left(\frac{1}{r_{ji}} \frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{kj}} \frac{1}{r_{jk}} + \frac{1}{r_{ik}} \frac{1}{r_{kj}} \right) + 2 \sum_{k>i>j>l} \left(\frac{1}{r_{ij}} \frac{1}{r_{kl}} + \frac{1}{r_{il}} \frac{1}{r_{kj}} + \frac{1}{r_{jl}} \frac{1}{r_{ki}} \right)$$

zbytek vzorce (276) se nahlédne jako správný snadno.

Lemma (297): Druhá mocnina $\sum_{i>j} r_{ij}^{-1}$ je rovna (297).

$$\left(\sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right)^2 = \sum_{k \neq \{i,j\}} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{jk}} \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^2} + \sum_{k>l} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \frac{1}{r_{kl}} \quad \{k, l\} \cap \{i, j\} = \emptyset \quad (297)$$

Důkaz: Vzal jsem libovolné r_{ij}^{-1} ze sumy $\sum_{i>j}$ a pronásobil jej $r_{ik}^{-1}, r_{kj}^{-1}, r_{ij}^{-1}$ a r_{kl}^{-1} , kde i, j, k a l jsou všechny navzájem různé a navíc $k > l$. A vysčítal tento výraz přes $i > j$. Tímto postupem dostanu správný výsledek když v každém členu sumy (pro pevnou dvojici indexů (i, j)) z pravé strany (297) jsou právě všechny členy $r_{ij}^{-1} r_{kl}^{-1}$ a žádný dvakrát, kde $k > l$. Stačí mi tedy dokázat, že platí toto.

Sporem:

1. Nechť existuje $r_{ij}^{-1} r_{ab}^{-1}$, $a > b$, které tam (v (297)) není. Tedy nutně není v poslední sumě v (297) a tak a nebo b patří do $\{i, j\}$.

Nechť $a = i$. To ale znamená, díky nepřítomnosti r_{ab}^{-1} v prvním členu (...13), kde k probíhá všechna čísla od 1 do n kromě i a j , že $b = j$ (jinak by k proběhlo

skrz b a r_{ab}^{-1} by tam bylo). Pak ale $r_{ab}^{-1} = r_{ij}^{-1}$ a r_{ab}^{-1} je nutně v druhém členu (...13) a to je spor s předpokladem, že tam r_{ab}^{-1} není.

Nechť $a = j$. Analogicky jako v předchozím odstavci, jen je třeba se zaměřit v prvním členu na r_{jk}^{-1} místo na r_{ik}^{-1} .

Nechť $b = i$... provede se stejně jako $a = i$, jen vyjde $b = j$ a tedy $r_{ij}^{-1} r_{ab}^{-1} = r_{ji}^{-1} r_{ij}^{-1} = r_{ij}^{-2}$ a tento člen je v (297), tedy opět spor.

Nechť $b = j$. To vede k $a = i$ a sporu jako výše.

2. Nechť existuje člen (297) $r_{ij}^{-1} r_{ab}^{-1}$, že r_{ab}^{-1} není z množiny $\{r_{kl}^{-1} | k > l\}$:

Takový jistě neexistuje. Horní meze sum se implicity předpokládají n , dolní 1 a nerovnosti zaručují, že nikdy nenastane situace $a = b$.

3. Nechť je nějaké $r_{ij}^{-1} r_{ab}^{-1}$ v (297) dvakrát:

Možnosti jsou následující:

i) je v 1.členu (297) a v 1.členu (297) nelze i, j, k jsou navzájem různé

ii) je v 1. a 2.členu nelze $i \neq k \neq j$, stejně jako výše

iii) je v 1. a 3.členu nelze $\{k, l\}$ a $\{i, j\}$ jsou disjunktí

iv) je v 2. a 3.členu zřejmé

Všechny body (1.,2. a 3.), které připouštěly postupně všechny možnosti, jak může být nesplněno sporem dokazované tvrzení vedly ke sporu.

QED

Úprava prvního členu (297) na sumu s uspořádanými indexy vede k výrazu

$$\sum_{k \notin \{i, j\}} \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{jk}} \right) = \sum_{k > i > j} \frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{jk}} \right) + \sum_{i > j > k} \frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{jk}} \right) + \sum_{i > k > j} \frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{jk}} \right)$$

respektive, po příslušných přejmenováních indexů k výrazu

$$\sum_{k \notin \{i, j\}} \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{jk}} \right) = 2 \sum_{k > i > j} \left(\frac{1}{r_{ji}} \frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{kj}} \frac{1}{r_{jk}} + \frac{1}{r_{ik}} \frac{1}{r_{kj}} \right) \quad (299)$$

Úprava poslední sumy ve vztahu (297):

Podmínky $k > l$, $i > j$ (a vzájemná různost všech těchto indexů) vedou na $4!/(2*2) = 6$ permutací indexů i, j, k, l , které odpovídají nějakému jejich uspořádání v souladu s podmínkami. Tyto permutace řadím do dvou trojic, podle toho, zda je největším indexem k , nebo i (ty s k vypisují první) a v rámci každé trojice je řadím podle pozice indexu „1“

v permutaci, od permutace s l jako nejmenším až po tu s l jako druhým největším indexem. To vede na rozpis 4.členu z (297) jako

$$\sum_{\substack{k>l \\ \{k, l\} \cap \{i, j\} = \emptyset}} \sum_{i>j} = \sum_{k>i>j>l} + \sum_{k>i>l>j} + \sum_{k>l>i>j} + \sum_{i>j>k>l} + \sum_{i>k>j>l} + \sum_{i>k>l>j} \quad (300)$$

Nyní permutacemi přejmenuji indexy ve výrazu, který je třeba sčítat $((r_{ij}r_{kl})^{-1})$ tak, abych mohl sumy sjednotit pod jedinou (bez újmy na obecnosti, necht' je to první suma v (...16) napravo). To vyžaduje provést níže uvedené permutace indexů

$$\begin{aligned} (k, i, j, l) &= (j \leftrightarrow l) (k, i, l, j) \\ (k, i, j, l) &= (j \rightarrow l \rightarrow i \rightarrow j) (k, i, l, j) \\ (k, i, j, l) &= (k \rightarrow j \rightarrow l) (k, i, l, j) \\ (k, i, j, l) &= (i \leftrightarrow k) (i, k, j, l) \\ (k, i, j, l) &= (i \leftrightarrow k) (j \leftrightarrow l) (i, k, l, j) \end{aligned} \quad (301)$$

$(a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a)$ π značím cyklickou záměnu prvků permutace π , tj. složení permutace π s příslušným cyklem, $(a \leftrightarrow b)$ označuji transpozici. Po provedení operací (301) obdržím

$$\sum_{k>l} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \frac{1}{r_{kl}} = \sum_{k>i>j>l} \left(\frac{1}{r_{ij}} \frac{1}{r_{kl}} + \frac{1}{r_{il}} \frac{1}{r_{kj}} + \frac{1}{r_{jl}} \frac{1}{r_{ki}} + \frac{1}{r_{ki}} \frac{1}{r_{jl}} + \frac{1}{r_{kj}} \frac{1}{r_{il}} + \frac{1}{r_{kl}} \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (302)$$

po úpravě (první a poslední, druhý a předposlední a třetí a čtvrtý výraz na levé straně (302) jsou shodné)

$$\sum_{k>l} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \frac{1}{r_{kl}} = 2 \sum_{k>i>j>l} \left(\frac{1}{r_{ij}} \frac{1}{r_{kl}} + \frac{1}{r_{il}} \frac{1}{r_{kj}} + \frac{1}{r_{jl}} \frac{1}{r_{ki}} \right) \quad (303)$$

Kapitola 8 Dodatek B – Zdrojové kódy

vyčíslení maticových elementů operátorů \hat{x}^k, \hat{H} a \hat{H}^2 v Mathematice

<< LinearAlgebra`MatrixManipulation`

```

xpalgreksp[n_, m_, 3, 1] :=  $\frac{xalg[m, n-1, 3] \cdot \sqrt{n} + xalg[m, n+1, 3] \cdot \sqrt{n+1}}{4}$ 
xpalgsp[n_, m_, 4, 2] :=  $2 \frac{xalg[m, n, 4]}{4} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{xalg[m, n, 6]}{8}$ 
xalgrek[m_, n_, 1] :=  $1 \sqrt{n} \text{KroneckerDelta}[m, n-1] - 1 \sqrt{m} \text{KroneckerDelta}[n, m-1]$ 
xalgrek[m_, n_, k_] :=  $xalgrek[m, n+1, k-1] \cdot xalgrek[n+1, n, 1] + xalgrek[m, n-1, k-1] \cdot xalgrek[n-1, n, 1]$ 
Clear[xalg]
xalg[m_, n_, 1] :=  $1 \sqrt{n} \text{KroneckerDelta}[m, n-1] - 1 \sqrt{m} \text{KroneckerDelta}[n, m-1]$ 
xalg[m_, n_, 2] :=  $(2m+1) \text{KroneckerDelta}[m, n] - \sqrt{(m+1)(m+2)} \text{KroneckerDelta}[m+2, n] - \sqrt{(n+1)(n+2)} \text{KroneckerDelta}[n+2, m]$ 
xalg[m_, n_, 3] :=

$$1 \left[ 3(m+1)^{3/2} \text{KroneckerDelta}[n-1, m] - \sqrt{\frac{(m+3)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[n-3, m] - 3(n+1)^{3/2} \text{KroneckerDelta}[m-1, n] + \sqrt{\frac{(n+3)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m-3, n] \right]$$

xalg[m_, n_, 4] :=  $3(2m(m+1)+1) \text{KroneckerDelta}[m, n] - 2(2m+3) \sqrt{(m+1)(m+2)} \text{KroneckerDelta}[m+2, n] + \sqrt{\frac{(m+4)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m+4, n] -$ 

$$2(2n+3) \sqrt{(n+1)(n+2)} \text{KroneckerDelta}[n+2, m] + \sqrt{\frac{(n+4)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[n+4, m]$$

xalg[m_, n_, 5] :=

$$5 \left[ \sqrt{m+1} (2m^2+4m+3) \text{KroneckerDelta}[m, n-1] - \sqrt{n+1} (2n^2+4n+3) \text{KroneckerDelta}[n, m-1] + (n+2)^{3/2} \sqrt{(n+1)(n+3)} \text{KroneckerDelta}[m, n+3] - \right.$$


$$\left. (m+2)^{3/2} \sqrt{(m+1)(m+3)} \text{KroneckerDelta}[n, m+3] \right] + 1 \left[ \sqrt{\frac{(m+5)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m, n-5] - \sqrt{\frac{(n+5)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m, n+5] \right]$$

xalg[m_, n_, 6] :=  $5 \cdot (4n^3+6n^2+8n+3) \cdot \text{KroneckerDelta}[m, n] - 15 \cdot (m^2+3m+3) \cdot \sqrt{(m+1)(m+2)} \text{KroneckerDelta}[m, n-2] +$ 

$$(6m+15) \sqrt{\frac{(m+4)!}{m!}} \cdot \text{KroneckerDelta}[m, n-4] - \sqrt{\frac{(m+6)!}{m!}} \cdot \text{KroneckerDelta}[m, n-6] - 15 \cdot (n^2+3n+3) \cdot \sqrt{(n+1)(n+2)} \text{KroneckerDelta}[m, n+2] +$$


$$(6n+15) \sqrt{\frac{(n+4)!}{n!}} \cdot \text{KroneckerDelta}[m, n+4] - \sqrt{\frac{(n+6)!}{n!}} \cdot \text{KroneckerDelta}[m, n+6]$$

xalg[m_, n_, 7] :=  $-35 \cdot (n^3+3n^2+5n+3) \cdot \sqrt{n+1} \text{KroneckerDelta}[m, n+1] + 21 \cdot (n^2+4n+5) \sqrt{\frac{(n+5)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m, n+3] -$ 

$$7 \cdot (n+3) \sqrt{\frac{(n+5)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m, n+5] + 1 \cdot \sqrt{\frac{(n+7)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m, n+7] -$$


$$\left[ -35 \cdot (m^3+3m^2+5m+3) \cdot \sqrt{m+1} \text{KroneckerDelta}[m, n-1] + 21 \cdot (m^2+4m+5) \sqrt{\frac{(m+3)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m, n-3] - \right.$$


$$\left. 7 \cdot (m+3) \sqrt{\frac{(m+5)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m, n-5] + 1 \cdot \sqrt{\frac{(m+7)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m, n-7] \right]$$

xalg[m_, n_, 8] :=  $35 \cdot (2n^4+4n^3+10n^2+8n+3) \text{KroneckerDelta}[m, n] - 28 \cdot (2n^3+9n^2+19n+15) \sqrt{\frac{(n+2)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m, n+2] +$ 

$$14 \cdot (2n^2+10n+15) \sqrt{\frac{(n+4)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m, n+4] - (8n+28) \sqrt{\frac{(n+6)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m, n+6] + \sqrt{\frac{(n+8)!}{n!}} \text{KroneckerDelta}[m, n+8] +$$


$$\left[ -28 \cdot (2m^3+9m^2+19m+15) \sqrt{\frac{(m+2)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m, n-2] + 14 \cdot (2m^2+10m+15) \sqrt{\frac{(m+4)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m, n-4] - \right.$$


$$\left. (8m+28) \sqrt{\frac{(m+6)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m, n-6] + \sqrt{\frac{(m+8)!}{m!}} \text{KroneckerDelta}[m, n-8] \right]$$

hamanh[n_, m_] :=  $\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{KroneckerDelta}[n, m] + \beta \cdot \frac{xalg[n, m, 4]}{4}$ 
peast[n_, m_] :=  $xpalgsp[n, m, 4, 2] - 4 \cdot xpalgreksp[n, m, 3, 1]$ 
hamanhna2[n_, m_] :=  $\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \text{KroneckerDelta}[n, m] - 6 \beta \cdot \frac{xalg[n, m, 2]}{2} + \beta \text{peast}[n, m] + \beta \cdot \frac{xalg[n, m, 6]}{2^3} + \beta^2 \cdot \frac{xalg[n, m, 8]}{2^4}$ 

```

Literatura

- [1] Formánek J. (2004): Úvod do kvantové teorie, Část I., Academia, Praha.
- [2] Skála L. (2005): Úvod do kvantové mechaniky, Academia, Praha
- [3] J.Pittner (2007), osobní sdělení
- [4] Višňák, J. (2004): Výpočet Avoided Crossingu singletových stavů molekuly C_2 metodou MR-BWCCSD, dosud nepublikováno
- [5] Wikipedia: Hermite polynomials (http://en.wikipedia.org/wiki/Hermite_polynomials)
- [6] Wikipedia: Confluent hypergeometric functions (http://en.wikipedia.org/wiki/Confluent_hypergeometric_functions)
- [7] Abramowitz M., Stegun I.A., eds. (1965): Handbook of Mathematical Function with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. New York: Dover. ISBN 0-486-01272-4
- [8] Wiener N., The Fourier Integral and Certain of its Applications, (1958) Dover Publications, New York. ISBN 0-486-60272-9
- [9] Abramowitz M., Stegun I.A., eds. (1964): Handbook of Mathematical Function, and Mathematical Tables. New York. ISBN 0486612724
- [10] Wall H.S. (1948): Analytic Theory of Continued Fractions, D.Van Norstrand Company, Inc.
- [11] Čížek J., Paldus J. (1977): An Algebraic Approach to Bound States of Simple One-Electron Systems, *International Journal of Quantum Chemistry*, **XII**, 875-896 (1977)
- [12] Janke W., Kleinert H. (1990): Large-order perturbation expansion of three-dimensional Coulomb systems from four-dimensional anharmonic oscillators, *Physical Review A*, **42**, 5
- [13] J. Zamastil osobní sdělení.
- [14] Vinette F., (1989): Symbolic computation in Quantum Mechanics: Determination of lower bounds using the Inner Projection Technique and some related problems, Waterloo, Ontario, Canada (thesis)
- [15] Wu Cheng-Li., (1996): The Composite Particle Representation Theory and Applications in Quark Physics, *Chinese Journal of Physics*, **34**, 3-II
- [16] Vinette F., Čížek J. (1991): Upper and lower bounds of the ground state energy of anharmonic oscillators using renormalized inner projection, *J. Math.Phys.* **32**(12), December 1991, page 3392.
- [17] L.Skála, osobní sdělení.
- [18] Zamastil J., Vinette F., Šimánek M.: The use of commutation relations for the calculation of the atomic integrals.
- [19] M.Rokyta, osobní sdělení.
- [20] Delves L.M. (1972): On the Temple lower bound for eigenvalues, *J.Phys. A.: Gen. Phys.*, **5**, Printed in Great Britain
- [21] Wilets L., Cherry, I.J. (1956): Lower Bound to the Ground-State Energy and Mass Polarization in Helium-Like Atoms, *Physical Review*, **103**, 1
- [22] Löwdin P.-O. and Quantum Chemistry Group, Uppsala University, Sweden (1965): Studies in Perturbation Theory. X. Lower Bounds to Energy Eigenvalues in Perturbation-Theory Ground State, *Physical Review*, **139**, 2A
- [23] Trott M. (2001): Some Unrelated Topics of Interest, A Publicon Demonstration Document, <http://www.wolfram.com/products/publicon/samples/default/DefaultSample.pdf>
- [24] Skála L. (1994): Kvantová teorie molekul, Karolinum, Praha