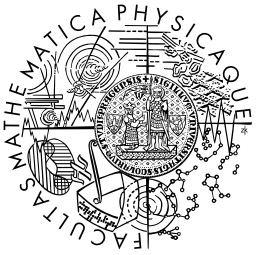


MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTA
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Václav Kubíček

Modelování kvantové dynamiky v anharmonických potenciálech pomocí modelu interagujících harmonických oscilátorů

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2022

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne ....

Podpis autora

Rád bych tímto poděkoval svému vedoucímu doc. RNDr. Martinu Čížkovi, Ph.D. za četné odborné konzultace, trpělivost a také za důkladné pročtení a detailní připomínky k celému textu.

Název práce: Modelování kvantové dynamiky v anharmonických potenciálech pomocí modelu interagujících harmonických oscilátorů

Autor: Václav Kubíček

Ústav: Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D., Ústav teoretické fyziky

Abstrakt: Práce se tématicky zabývá metodami numerického popisu anharmonických molekulárních vibrací zahrnujících také vibronické kaplování. Hlavním zájmem je prověřit možnost zda lze souborem interagujících harmonických oscilátorů nahradit pohyb v adiabatickém anharmonickém potenciálu. Práce prvně implementuje a prověřuje numerickou metodu pro hledání vlastních stavů v anharmonických potenciálech. Především pak zahrnuje diskusi, jak přesný popis z hlediska získaných spekter a vlastních stavů poskytuje model vibronického kaplování v porovnání s adiabatickou aproximací stejného modelu.

Klíčová slova: molekulární vibrace, anharmonické potenciály, adiabatická aproximace, numerický model

Title: Modelling of quantum dynamics in anharmonic potentials using model of interacting harmonic oscillators

Author: Václav Kubíček

Institute: Institute of Theoretical Physics

Supervisor: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D., Institute of Theoretical Physics

Abstract: Thematically, the work pursues a means of numerical description of anharmonic molecular vibrations regarding vibronic coupling. The main concern is with the possibility of replacing motion in adiabatic anharmonic potential with a set of vibronically interacting harmonic potentials. The work initially provides an accurately tested implementation of a numerical method for finding stationary states in anharmonic potentials. And mainly, there is included a thorough discussion of how well the spectrum and states of the vibranically coupled model correspond to the adiabatic approximation of the same model.

Keywords: molecular vibrations, anharmonic potentials, adiabatic aproximation, numerical model

Obsah

Úvod **2**

1 Teoretický přehled **3**
1.1 Dynamika molekul – obecné poznámky 3
1.2 Aproximace v kvantové teorii molekul 3
1.2.1 Born-Oppenheimerova aproximace 4
1.2.2 Adiabatická aproximace 5
1.3 Tvary molekulových potenciálů 7
1.3.1 Harmonické přiblížení 8
1.3.2 Morseho potenciál 9
1.4 Převedení na soustavu lineárních rovnic 10
1.5 Více vibračních dimenzí 11

2 Praktická realizace modelu **13**
2.1 Vlastní stavy jednoho anharmonického oscilátoru v jedné dimenzi 13
2.2 Vlastní stavy potenciálu se dvěma minimy 22
2.3 Interagující potenciály 23
2.3.1 Diabatické potenciály 25
2.3.2 Adiabatické potenciály 26
2.3.3 Komparace použitých aproximací 27
2.4 Obrácení postupu a zobecnění 33

Závěr **35**

Seznam použité literatury **36**

Úvod

V molekulové fyzice a také ve fyzice pevných látek se nejhojněji využívá předpokladů tzv. Born-Oppenheimerovy aproximace platné v rozsahu nízkých energií. Ta vychází z řádového rozdílu mezi hmotnostmi jader a elektronů a na základě separace časových škál pohybů těchto konstituentů dovoluje řešit jejich dynamiku samostatně. Born-Oppenheimerova aproximace ovšem nezahrnuje možnost přechodu do vyšších neseparovaných energetických stavů elektronového obalu (u separovaných stavů je stále použitelná, přechody nastávají pouze působením vnějšího pole). Proto je nutné zahrnout do rovnic i interakční, tzv. vibronické, členy, popisující pravděpodobnost těchto přechodů mezi vibracemi a excitovaným elektronovým obalem. Jsou zapotřebí především v systémech a při energiích, při nichž se nachází různé elektronické stavy blízko sebe.

V blízkosti přechodů do jiných elektronových hladin změní ovšem efektivní potenciály tvar s takzvaným vyhnutým křížením (avoided crossing). Tyto nové potenciály jsou výsledkem přechodu do takzvané adiabatické reprezentace vlastních stavů elektronového obalu. Přechodem do odlišné báze musíme ovšem transformovat i operátor kinetické energie. Lze ovšem užít předpoklad, kdy zanedbáme další členy, které se po transformaci objeví, a ponecháme pouze standardní člen s Laplaceovým operátorem.

Určení tvaru potenciálu v němž probíhá vibrační pohyb jader molekuly je též záležitostí řešení Schrödingerovy rovnice pro soustavu elektronů pohybujících se v elektrostatickém poli jader. Není zde naší úlohou diskutovat získané poznatky z této oblasti (a též to přesahuje rozsah této práce), využijeme pouze nejjednodušších závěrů s požadavkem, aby naše numerická metoda nebyla omezena na konkrétní tvar potenciálové jámy a byla tedy ponechána možnost aplikovat ji na obtížnější úlohy. Prvním a nejjednodušším odhadem potenciálové jámy je harmonický oscilátor. Ten představuje jednak analyticky jednoduše řešitelný tvar a jednak každý potenciál s lokálním minimem se jím dá na jistém okolí nahradit. Především pro modelování nízkoenergetických vibrací je tedy vhodné jej použít.

Ne vždy se ovšem omezujeme na nízké vibrační hladiny a chceme zkoumat vibrace blízké excitační či disociační energii molekul. Zde si již zřejmě s harmonickým potenciálem nelze vystačit. Skutečnost silného odpuzování při malých vzdálenostech a na delších vzdálenostech vymizení interakce můžeme popsat nejsnáze, analyticky stále ještě řešitelným, Morseho potenciálem. Díky malému počtu určujících parametrů je snadný na implementaci, byť se dnes již pro přesnější modelování nepoužívá.

Práce si klade za cíl zprvu naučit se efektivnímu numerickému řešení stacionární Schrödingerovy rovnice ve vícero anharmonických potenciálech. Též implementovanou numerickou metodu pečlivě otestovat z hlediska rychlosti konvergence a přesnosti řešení v závislosti na volených parametrech úlohy. Nalezenou závislost pak detailně objasnit z hlediska numerických jevů.

Tutéž numerickou implementaci se práce následně pokouší použít pro případ interagujících potenciálů. Na ní pak provést testování použitelnosti přechodu z diabatické do adiabatické reprezentace. Obráceně si také klade otázku, s jakou přesností se dají anharmonické potenciály modelovat pomocí interakce několika harmonických potenciálů.

1. Teoretický přehled

1.1 Dynamika molekul – obecné poznámky

Dynamika atomů a molekul a vysvětlení jejich struktury patří mezi problémy, na něž přinesla uspokojivé vysvětlení teprve kvantová mechanika. Základní rovnicí popisující chování kvantově-mechanického systému je tzv. bezčasová Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{x}) = E\Psi(\boldsymbol{x}), \tag{1.1}$$

kde E jsou vlastní čísla Hamiltoniánu $\hat{H}$ a $\Psi(\boldsymbol{x})$ značí vlnovou funkci vlastního, tzv. stacionárního, stavu, pro niž platí $\Psi(\boldsymbol{x}) \in L_2(\mathbb{R}^d)$ (viz Skála (2011)). Některé základní případy řešení rovnice (1.1) jsou dobře známy. Pro molekulovou dynamiku je ovšem velmi důležitá rovnice vodíkového atomu, která má po rozepsání tvar

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\boldsymbol{R}} - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_{\boldsymbol{r}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}\right]\Psi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = E_n\Psi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}), \tag{1.2}$$

kde $\boldsymbol{R}$ a $\boldsymbol{r}$ jsme označili souřadnice protonu a elektronu. V teorii struktury atomů a molekul je tohle též poslední analyticky řešitelný případ (lze nalézt tamtéž, viz Skála (2011)). Pro řešení komplexnějších systémů, jako jsou složitější atomy či molekuly, je již potřeba zabývat se aproximativními numerickými metodami. Nejčastěji se přistupuje k separátnímu řešení soustavy elektronů molekuly a následně k řešení pohybu jader, tento běžný aproximativní přístup si představíme v následující sekci. Budeme přitom myšlenkově vycházet ze základních učebnic kvantové chemie (viz např. Zahradník (1976)).

1.2 Aproximace v kvantové teorii molekul

Jak bylo stručně zmíněno výše, formulace obecné kvantově-mechanické úlohy není obtížná. Obtížnost tkví v jejím následném řešení, neboť se jedná v principu o vícedimenzionální nehomogenní diferenciální rovnici druhého řádu. Celkový Hamiltonián každého problému teorie molekul pak lze obecně rozdělit na součet tří příspěvků

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int}, \tag{1.3}$$

kde $\hat{H}_0$ je Hamiltonův operátor pro pohyb bodových částic v coulombickém poli. Další dva členy $\hat{H}_{ext}$ a $\hat{H}_{int}$ reprezentují všechny vnější interakce (s vnějším elektrickým a magnetickým polem) a relativistické a jiné korekce jako například spinové interakce, korekce na konečnou velikost jádra a korekce plynoucí z kvantové teorie pole.

Hovoříme-li o řešení dynamiky nějaké molekuly, běžně se postupuje zanedbáním posledních dvou členů v rozpisu (1.3). Ty se přidávají teprve následně jako perturbační vlivy základního problému.

1.2.1 Born-Oppenheimerova aproximace

Po zanedbání vnějších makroskopických a vnitřních spinových interakcí lze Hamiltonián systému dále rozepsat na více příspěvků

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_j + \hat{T}_e + \hat{V}_{jj} + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee} = \hat{T}_j + \hat{H}_{el}. \tag{1.4}$$

Součet posledních čtyř operátorů jsme v rovnici (1.4) označili souhrnně $\hat{H}_{el}$. Členy $\hat{T}_j$ a $\hat{T}_e$ reprezentují operátory kinetické energie pro částice tvořící jádro resp. elektrony v elektronovém obalu

$$\hat{T}_j(\{\boldsymbol{R}_I\}) = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{I=1}^{N}\frac{\Delta_I}{M_I}, \tag{1.5}$$

$$\hat{T}_e(\{\boldsymbol{r}_i\}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\Delta_i. \tag{1.6}$$

Zbylé členy pak reprezentují coulombické interakce postupně mezi jádry navzájem, jádry a elektrony a nakonec i mezi elektrony navzájem

$$\hat{V}_{jj}(\{\boldsymbol{R}_I\}) = \sum_{I<J}^{N}\frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\varepsilon|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|}, \tag{1.7}$$

$$\hat{V}_{je}(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\}) = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{I=1}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{r}_i|}, \tag{1.8}$$

$$\hat{V}_{ee}(\{\boldsymbol{r}_i\}) = \sum_{i<j}^{n}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}. \tag{1.9}$$

Vlnová funkce je pak funkcí všech souřadnic $\Psi = \Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\})$. Formulujme nyní požadavky Born-Oppenheimerovy aproximace Born a Oppenheimer (1927). Vycházíme z pozorování, že poměr hmotností mezi atomovými jádry a elektrony je velký (u elektronu a protonu je hmotnostní poměr asi 1:2000). Z druhého Newtonova zákona je tedy elektronům ve vzájemné coulombické interakci udělována podstatně vyšší rychlost. Born-Oppenheimerova aproximace tedy předpokládá, že elektrony se pohybují v potenciálovém poli vytvořeném jádry molekuly a upravují svůj pohyb okamžitě se změnou konfigurace jader. A naopak jádra se pohybují v potenciálovém poli elektronů (v tzv. *nadploše potenciálové energie*). Předpokládá ale, že pole vytvořené elektrony má natolik rychlé fluktuace, že ty se na samotném pohybu jader neprojeví a efektivně bude působit pouze střední hodnota tohoto pole. Vlnovou funkci systému molekuly lze tedy separovat do tvaru

$$\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\}) = \psi(\{\boldsymbol{R}_I\})\Phi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\}), \tag{1.10}$$

kde $\psi(\{\boldsymbol{R}_I\})$ značí vlnovou funkci jader a $\Phi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\})$ je vlnová funkce elektronového obalu. Na souřadnice $\{\boldsymbol{R}_I\}$ lze nyní ve funkci Φ pohlížet jako na parametry.

Z požadavku vztahujícího se na pohyb elektronů, kdy předpokládáme, že nejsou ovlivněny pohybem jader (pouze jejich aktuální polohou), můžeme psát separátně Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}_{el}\Phi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\}) = W(\{\boldsymbol{R}_I\})\Phi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\}), \tag{1.11}$$

kde polohy jader vystupují také jako parametry energie W.

Podívejme se nyní jak v principu působí operátor kinetické energie jader na separovanou funkci (1.10).

$$\begin{aligned}\hat{T}_j[\psi(\{\boldsymbol{R}_I\})\Phi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\})] =& \Phi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\})\hat{T}_j\psi(\{\boldsymbol{R}_I\}) \\ &- \hbar^2\sum_I^N \frac{1}{M_I}[\nabla_I\psi(\{\boldsymbol{R}_I\})][\nabla_I\Phi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\})] \\ &+ \psi(\{\boldsymbol{R}_I\})\hat{T}_j\Phi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{r}_i\}). \end{aligned} \tag{1.12}$$

V Born-Oppenheimerově aproximaci se tedy úplně zanedbá vliv posledních dvou členů v (1.12). Tím se redukuje působení na elektronovou část vlnové funkce pouze prostřednictvím členu $\hat{H}_{el}$, jak je vyjádřeno v rovnici (1.11).

Funkce $W(\{\boldsymbol{R}_I\})$ též vyjadřuje potenciál, ve kterém se pohybují jádra. Pro ně samostatně tedy musí platit

$$[\hat{T}_j(\{\boldsymbol{R}_I\}) + W(\{\boldsymbol{R}_I\})]\psi(\{\boldsymbol{R}_I\}) = E\psi(\{\boldsymbol{R}_I\}). \tag{1.13}$$

V našem výkladu se omezíme na dvouatomové molekuly. Můžeme tedy přejít u souřadnic jader k souřadnicím popisujícím pohyb težišťové soustavy (tři dimenze), rotaci molekuly jako celku (dvě dimenze) a jedné souřadnici relativní polohy jader (označme R) vůči sobě navzájem (*stretching*). Pokud bychom hovořili o složitějších molekulách, lze vždy přejít k vnitřním souřadnicím a tím podobně redukovat složitost řešeného problému (viz Domcke (1999)). V dobré aproximaci můžeme celkový pohyb molekuly jako takové při diskusi vnitřní dynamiky zanedbat. Taktéž zde nebudeme uvažovat ani rotaci molekuly. Závislost na souřadnicích jader v rovnicích (1.13) se nyní redukuje na závislost na jedné souřadnici

$$[\hat{T}_j(R) + W(R)]\psi(R) = E\psi(R). \tag{1.14}$$

Kinetický člen při přechodu do nových souřadnic bude mít stejný tvar, ovšem bude vydělen faktorem rozměru hmotnosti, označme jej μ. Není pro nás důležité určit podobu tohoto faktoru, proto přejděme k nové soustavě jednotek, ve které platí $\mu = \hbar = 1$. Rovnice (1.14) pak přechází na tvar

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dR^2} + W(R)\right]\psi(R) = E\psi(R). \tag{1.15}$$

Zanedbali jsme translační i rotační stupně volnosti molekuly, rovnice (1.15) tedy popisuje pouze vibrační hladiny.

1.2.2 Adiabatická aproximace

Výše byla provedena separace jaderné a elektronové vlnové funkce (1.10), jež je základem Born-Oppenheimerovy aproximace. Vlnová funkce celé molekuly (bez aproximací) lze ovšem hledat ve tvaru nekonečného rozvoje (nyní již pro závislost na jedné souřadnici jader)

$$\Psi(R,\{\boldsymbol{r_i}\}) = \sum_i \psi_i(R)\Phi_i(R,\{\boldsymbol{r_i}\}), \tag{1.16}$$

tento rozvoj se nazývá někdy Born-Huangův a probíhá přes všechny elektronické stavy (předpokládáme diskrétní spektrum). Born-Oppenheimerova aproximace omezila sumaci pouze na jediný člen, můžeme ji tedy považovat za aproximaci nultého řádu. Adiabatickou aproximací nazveme omezení sumace (1.16) na konečný počet členů, dále ovšem budou diskutovány pouze dva. Každá vlnová funkce jader ψ_i pak splňuje analogii rovnice (1.13), každá se svým potenciálem W_i.

Diabatická reprezentace

Nyní aplikujme na rozvoj (1.16) Hamiltonián (1.4), dostaneme

$$\sum_{i=1}^{2}\Big[\Phi_i(R,\{\boldsymbol{r_i}\})[W_i(R)-E]\psi_i(R)+\Phi_i(R,\{\boldsymbol{r_i}\})\hat{T}_j\psi_i(R)\Big]$$
$$+\sum_{i=1}^{2}\Big[-[\nabla_R\psi_i(R)][\nabla_R\Phi_i(R,\{\boldsymbol{r_i}\})]+\psi_i(R)\hat{T}_j\Phi_i(R,\{\boldsymbol{r_i}\})\Big]=0. \tag{1.17}$$

Nazveme nyní $\Phi_1(R,\{\boldsymbol{r_i}\})$, $\Phi_2(R,\{\boldsymbol{r_i}\})$ bází *diabatické reprezentace*. V Born-Oppenheimerově aproximaci jsme v předchozí rovnici zanedbali vliv posledních dvou členů, což je možné pokud je funkce Φ_i dostatečně pomalu se měnící funkcí R, takže lze zanedbat její derivace podle této proměnné. To však vždy nemusí platit, zvláště v oblastech křížení dvou potenciálů z různým charakterem. Násobíme-li nyní skalárně rovnici (1.17) bázovými funkcemi diabatické reprezentace (s konvencí $\int\Phi_j^*\Phi_k d\{\boldsymbol{r}_i\}=\delta_{jk}$), dostaneme soustavu rovnic

$$[\hat{T}_j-E]\psi_1(R)=\sum_{i=1}^{2}V_{1i}(R)\psi_i(R), \tag{1.18}$$

$$[\hat{T}_j-E]\psi_2(R)=\sum_{i=1}^{2}V_{2i}(R)\psi_i(R). \tag{1.19}$$

Označili jsme $V_{jk}(R)=\int\Phi_j^*\hat{H}_{el}\Phi_k d\{\boldsymbol{r}_i\}$. Diagonální členy nazveme diabatickými potenciály a označíme jako $W_i^{(D)}(R)=V_{ii}(R)$, nediagonální pak určují takzvanou *vibronickou interakci* (vibronický – svázání vibrační a elektronické dynamiky) potenciálů daných diabatickou reprezentací (platí $V_{21}=V_{12}^*=V_{12}$). Přesné určení tvaru matice $\boldsymbol{V}(R)$ přesahuje rozsah této práce, hlubší diskuse lze nalézt například v práci Estrada a kol. (1986). Pro naše potřeby postačí brát potenciály $W_i^{(D)}(R)$ ve tvaru známých funkcí jako harmonické či Morseho. Kaplovací interakce $V_{ij}(R)$ budeme pak považovat za konstantní, což lze ospravedlnit faktem, že pro nás interakce bude důležitá pouze na omezeném intervalu v místech kde se diabatické potenciály kříží. Mimo tento interval nás pak velikost interakce příliš zajímat nebude, neboť zde jsou již její vlivy potlačeny. Nakonec budeme řešit maticový problém

$$\left[\begin{pmatrix}\hat{T}_j & 0\\ 0 & \hat{T}_j\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}W_1^{(D)}(R) & V_{12}\\ V_{12} & W_2^{(D)}(R)\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\psi_1(R)\\ \psi_2(R)\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}\psi_1(R)\\ \psi_2(R)\end{pmatrix}. \tag{1.20}$$

V dalších sekcích této práce se budeme zabývat numerickým řešením rovnic tohoto typu.

Adiabatická reprezentace

K maticovému problému (1.20) můžeme přistoupit též následovně. Budeme požadovat, aby matice potenciálových členů byla diagonální. Z tvaru této matice víme, že musí existovat unitární transformace $\boldsymbol{U}(R)$, která ji diagonalizuje. Diagonální členy pak označíme $W_i^{(A)}$. Transformací vektoru vlnových funkcí přejdeme do tzv. *adiabatické reprezentace*

$$\boldsymbol{U}\begin{pmatrix}\psi_1(R)\\ \psi_2(R)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\varphi_1(R)\\ \varphi_2(R)\end{pmatrix}, \tag{1.21}$$

takto bude nová báze odpovídat předchozí definici adiabatické aproximace aplikované na elektronový Hamiltonián daný 2×2 maticí potenciálu v rovnici (1.20). Dostáváme

$$\left[\boldsymbol{U}\begin{pmatrix}\hat{T}_j & 0\\ 0 & \hat{T}_j\end{pmatrix}\boldsymbol{U}^{+} + \begin{pmatrix}W_1^{(A)}(R) & 0\\ 0 & W_2^{(A)}(R)\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\varphi_1(R)\\ \varphi_2(R)\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\varphi_1(R)\\ \varphi_2(R)\end{pmatrix}. \tag{1.22}$$

Přechod od diabatických potenciálů k adiabatickým lze snadno vyjádřit, neboť se jedná pouze o diagonalizaci matice 2×2

$$W_1^{(A)}(R) = \frac{1}{2}\left[W_1^{(D)}(R) + W_2^{(D)}(R)\right] + \frac{1}{2}\sqrt{\left|W_1^{(D)}(R) - W_2^{(D)}(R)\right|^2 + 4V_{12}^2}, \tag{1.23}$$

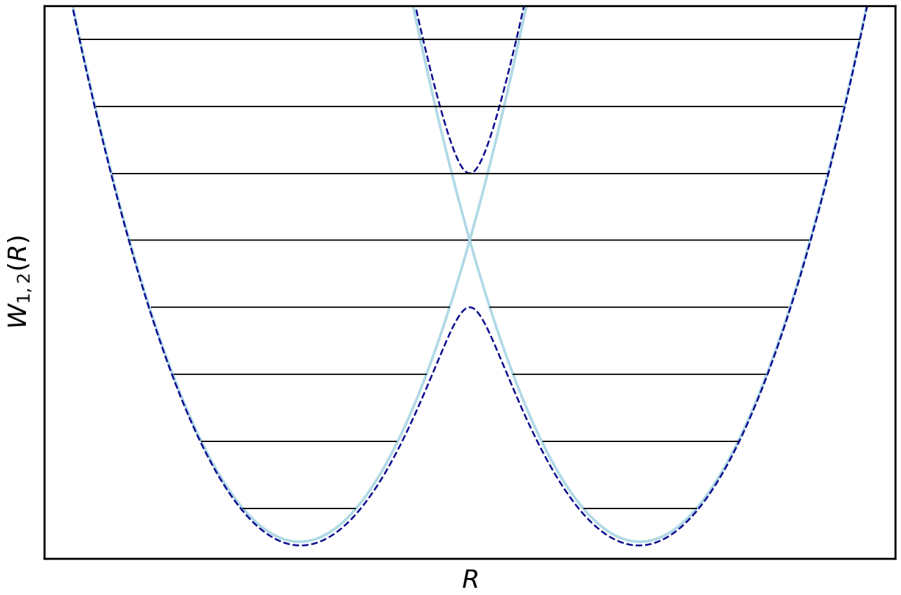
$$W_2^{(A)}(R) = \frac{1}{2}\left[W_1^{(D)}(R) + W_2^{(D)}(R)\right] - \frac{1}{2}\sqrt{\left|W_1^{(D)}(R) - W_2^{(D)}(R)\right|^2 + 4V_{12}^2}. \tag{1.24}$$

Jelikož matice $\boldsymbol{U}$ je obecně závislá na souřadnici R, tak transformace matice kinetických operátorů nabude výrazu, jež zde kvůli stručnosti uvádět nebudeme. Aplikujeme pouze další aproximativní krok, kdy zanedbáme všechny členy, které transformací v matici přibudou. Prakticky tedy ponecháme matici kinetických členů nezměněnou. Oprávněnost takovéto aproximace je právě vlastním předmětem této práce a bude dále zkoumána numerickými metodami.

Ze vztahů (1.23) a (1.24) lze snadno vidět efekt přechodu do adiabatické reprezentace (viz obrázek 1.1), kdy pokud se v diabatické reprezentaci potenciály křížily, dojde k vyhnutému křížení (*avoided crossing*). Tenhle jev je dobře známý v teorii nadploch potenciální energie.

1.3 Tvary molekulových potenciálů

Realistické molekulární potenciály nelze popsat přesně žádnou analytickou formulí. V molekulové fyzice se však vyskytují důležité analytické modely, které postihují základní charakteristiky reálných interakcí a navíc jsou analyticky řešitelné. Harmonické přiblížení se hodí pro malé vibrace v okolí minima potenciálu. Morseho potenciál je analyticky řešitelný model, který má konečnou disociační energii.



Obrázek 1.1: Dva harmonické potenciály reprezentující diabatické potenciály. Čárkovanými čarami je naznačen přechod k adiabatickým potenciálům. Černé horizontální čáry pak naznačují energetické hladiny.

1.3.1 Harmonické přiblížení

Uvažujme obecný potenciál $W(R)$ závislý na jedné vlastní souřadnici molekuly. Dále mějme částici s malou energií pohybující se v okolí minima R_0 daného potenciálu. Pak na jistém okolí můžeme tvar potenciálu rozvinout pomocí Taylorova rozvoje

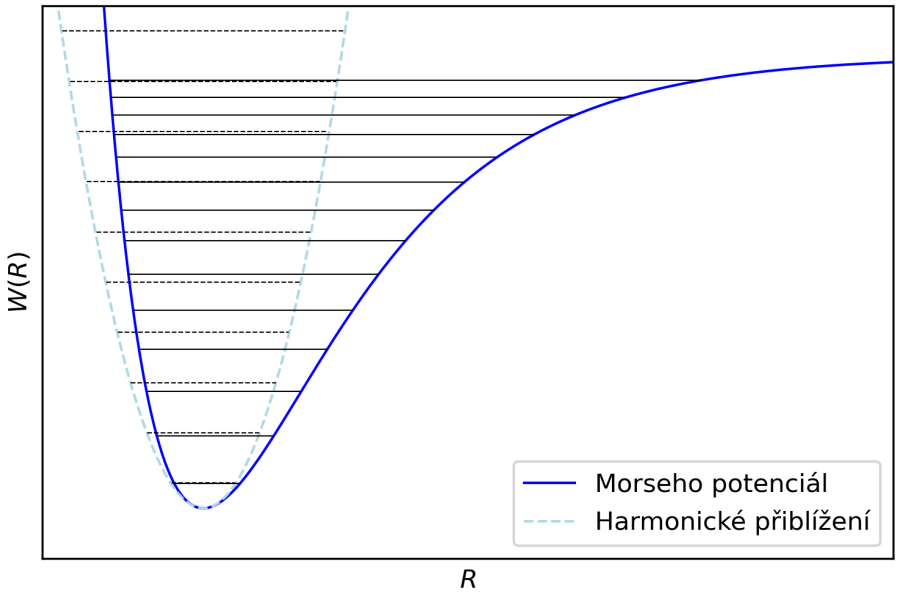
$$W(R) = W(R_0) + \frac{W'(R_0)}{1!}(R - R_0) + \frac{W''(R_0)}{2!}(R - R_0)^2 + O(R^3). \tag{1.25}$$

První člen v rozvoji je konstantní, nemá tedy na řešení Schrödingerovy rovnice vliv, posouvá pouze energetickou hladinu. Druhý člen je nulový z nutné podmínky pro lokální extrém funkce. Zanedbáme-li kubické a vyšší členy v rozvoji, přejdeme v (1.15) na rovnici kvantového harmonického oscilátoru (bez újmy na obecnosti volme $R_0 = 0$).

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{W''(R_0)}{2}R^2\right]\phi(R) = \varepsilon\phi(R). \tag{1.26}$$

Její řešení nalezneme v základních textech kvantové mechaniky, např. Formánek (2004). Přejdeme k souřadnici $q = \sqrt{\omega}R$, kde $\omega = \sqrt{W''(R_0)}$. Vlastní energie pak nabývají hodnot

$$\varepsilon_k = \omega(k + \frac{1}{2}), \tag{1.27}$$



Obrázek 1.2: Tvar Morseho potenciálu a jeho harmonického přiblížení. Černými horizontálními čarami jsou naznačeny hladiny vlastních energií.

kde $k \in \mathbb{N}_0$. Vlnové funkce následně

$$\phi_k(q) = \frac{1}{\sqrt{2^k k! \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{q^2}{2}} H_k(q). \tag{1.28}$$

Funkce $H_k(q)$ značí k-tý Hermitův polynom, jež je určen rovnicí

$$H_k(q) = (-1)^k e^{\frac{q^2}{2}} \frac{d^k}{dq^k} e^{-\frac{q^2}{2}}.$$

Pro další kapitoly podstatným poznatkem o množině vlastních funkcí kvantového harmonického potenciálu je, že tvoří úplnou ortonormální bázi na prostoru $L_2(\mathbb{R})$ (viz též Formánek (2004)).

1.3.2 Morseho potenciál

Harmonické přiblížení je značně omezené na nízké energie, selhává například tehdy, má-li popsat asymptotiku v nekonečnu. Popisujeme-li například vibrace dvouatomové molekuly, pak tvar potenciálu v závislosti na poloze atomových jader vůči sobě lépe odpovídá tzv. Morseho potenciálu (viz např. Atkins (1994)).

$$W_M(R) = A(1 - e^{-B(R-R_0)})^2, \tag{1.29}$$

který je popsán třemi parametry. Parametr A souvisí s disociační energií, B určuje šířku tohoto potenciálu a R_0 je poloha minima. Na obrázku 1.2 je srovnán Morseho potenciál s jeho harmonickým přiblížením.

1.4 Převedení na soustavu lineárních rovnic

Jak jsme avizovali výše, v této práci přistoupíme k hledání vlnových funkcí pomocí numerických metod. Ukažme si nyní, jak lze převést Schrödingerovu rovnici na soustavu lineárních rovnic, jedná se o postup známý též z *Hylleraas-Undheimovy věty* (viz Hylleraas a Undheim (1930)). Konkrétně se zaměříme na řešení rovnice (1.15) či soustavu (1.20) resp. (1.22). Vlnová funkce je vektorem v Hilbertově prostoru. Jelikož Hilbertův prostor je úplný prostor se skalárním součinem, lze v něm hledat úplnou ortonormální bázi vektorů. Pro vlnové funkce z prostoru $L_2(\mathbb{R})$, jak již víme, je takovou bází například množina vlastních funkcí harmonického oscilátoru $\{\phi_k\}_{k=0}^{\infty}$. Každou vlastní funkci $\psi_m(R)$ jednorozměrného potenciálu lze tedy rozložit do řady

$$\psi_m(R) = \sum_{k=0}^{\infty} c_m^k \phi_k(R) \tag{1.30}$$

s reálnými koeficienty c_m^k. Numericky nelze pracovat s nekonečným rozvojem, je zapotřebí tedy přejít aproximací ke konečné řadě

$$\psi_m^N(R) = \sum_{k=1}^{N} c_m^k \phi_k(R). \tag{1.31}$$

Budeme dále užívat skalární součin ve tvaru

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int_{\mathbb{R}} \chi_i^*(R) \chi_j(R) dR. \tag{1.32}$$

Dosadíme z (1.31) za ψ v (1.15) a zleva skalárně vynásobíme postupně funkcemi ϕ_k pro $k = 0, 1, 2, ..., N$. Tím získáme soustavu rovnic pro neznámé c_l^k, jež lze vyjádřit jako

$$\begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_N \rangle \\ \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_N \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \phi_N | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_N | \hat{H} | \phi_N \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^1 \\ c^2 \\ \vdots \\ c^N \end{pmatrix} = E^N \begin{pmatrix} c^1 \\ c^2 \\ \vdots \\ c^N \end{pmatrix} \tag{1.33}$$

Nalezením vlastních čísel a vlastních stavů obdržíme odhady energií a vlastních funkcí řešeného potenciálu. Z Hylleraas-Undheimovy věty pak víme, že takto získané hodnoty vlastních energií jsou horními odhady přesných vlastních hodnot. Poznamenejme ještě, že při hledání jednotlivých členů v matici (1.33) je zapotřebí provést numerickou integraci. V této práci byla pro tyto účely vždy použita lichoběžníková metoda integrace.

Obdobný postup aplikujeme při řešení maticově vyjádřených Schrödingerových rovnic (1.20) a (1.22). Zde rozkladu (1.31) podrobíme každou složku vektorově vyjádřené vlnové funkce. Harmonická báze bude ovšem pro každou složku různá, neboť ji volíme dle příslušného potenciálu, označme je $\{\phi_k^1\}_{k=0}^N$ a $\{\phi_k^2\}_{k=0}^N$. Po analogickém postupu jako výše obdržíme soustavu rovnic, jež lze vyjádřit blokově jako

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{H}_1 & \boldsymbol{V}_{12} \\ \boldsymbol{V}_{12}^T & \boldsymbol{H}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\psi}_1^N(R) \\ \boldsymbol{\psi}_2^N(R) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \boldsymbol{\psi}_1^N(R) \\ \boldsymbol{\psi}_2^N(R) \end{pmatrix}. \tag{1.34}$$

Zde bloky $\boldsymbol{H}_i$ jsou analogické jako v rovnici (1.33), nediagonální bloky pak mají tvar

$$\boldsymbol{V}_{12} = \begin{pmatrix} \langle\phi_1^1|V_{12}|\phi_1^2\rangle & \langle\phi_1^1|V_{12}|\phi_2^2\rangle & \dots & \langle\phi_1^1|V_{12}|\phi_N^2\rangle \\ \langle\phi_2^1|V_{12}|\phi_1^2\rangle & \langle\phi_2^1|V_{12}|\phi_2^2\rangle & \dots & \langle\phi_2^1|V_{12}|\phi_N^2\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\phi_N^1|V_{12}|\phi_1^2\rangle & \langle\phi_2^1|V_{12}|\phi_2^2\rangle & \dots & \langle\phi_N^1|V_{12}|\phi_N^2\rangle \end{pmatrix}.$$

Úloha je tedy analogická úloze s jedním neinteragujícím potenciálem. Diagonalizací maticového problému (1.34) pak můžeme separátně řešit Schrödingerovu rovnici pro každý adiabatický potenciál zvlášť, tedy přecházíme na předchozí případ.

1.5 Více vibračních dimenzí

Jedno z možných zobecnění modelu pohybu jader se týká rozšíření do dvou či více vibračních dimenzí. Pokud se znovu omezíme na předpoklady aproximace Born-Oppenheimerovy, pak přechodem do více vibračních dimenzí přecházíme v podstatě do vícedimenzionální nadplochy potenciální energie vytvořené elektronovým obalem. Jedná se tedy o funkci více proměnných $W^d(x_1, x_2, ...,x_d)$, kde $x_1, x_2, ..., x_d$ popisují souřadnice d stupňů volnosti. Podobně je možné tento potenciál v okolí jeho rovnovážného stavu $W^d(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, ..., x_d^{(0)}) = W_0^d$ rozvinout do Taylorovy řady a zanedbat členy řádu vyššího než druhého.

$$\begin{aligned} W^d(x_1, x_2, ..., x_d) \approx & W_0^d + \sum_{i=1}^{d} \frac{1}{1!} \frac{\partial W_0^d}{\partial x_i}(x_i - x_i^{(0)}) \\ & + \sum_{i,j=0}^{d} \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 W_0^d}{\partial x_i \partial x_j}(x_i - x_i^{(0)})(x_j - x_j^{(0)}). \end{aligned} \tag{1.35}$$

Po odstranění členů nultého a prvního řádu (z nutné podmínky extrému) dostáváme kvadratický potenciál. Operátor kinetické energie nabývá pro více vibračních dimenzí tvaru pozitivně definitní kvadriky druhého stupně (neboť x_i přestavují obecné souřadnice, nikoli nutně kartézské)

$$T^d = -\sum_{i,j=1}^{d} \frac{t_{ij}}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}, \tag{1.36}$$

kde t_{ij} jsou prvky nějaké symetrické pozitivně definitní matice.

Zcela obecně lze ukázat (viz Domcke (1999)), že lze nalézt lineární transformace souřadnic k bezrozměrným jednotkám $(x_1, x_2, ..., x_d)^T \to (q_1, q_2, ..., q_d)^T$ taková, že pro tyto nové souřadnice nabývá potenciální i kinetický člen současně diagonální podoby bez mixujících členů. Hamiltonián pak přechází do tvaru d-dimenzionálního harmonického oscilátoru

$$\hat{H}^d = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{d} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{d} \omega_i^2 q_i^2, \tag{1.37}$$

kde ω_i koresponduje s kruhovou frekvencí jednotlivých stupňů volnosti. V této podobě následně můžeme již převzít dobře známé řešení vícedimenzionálního harmonického oscilátoru (Formánek (2004)), tedy jako součin jednorozměrných vlastních funkcí (1.28), který lze následně znovu brát jako úplnou ortonormální bázi v $L_2(\mathbb{R}^d)$.

V této perspektivě by pak hledání vlastních stavů d-dimenzionálního anharmonického potenciálu či modelování interagujících potenciálů bylo zcela analogické jednorozměrnému případu.

2. Praktická realizace modelu

2.1 Vlastní stavy jednoho anharmonického oscilátoru v jedné dimenzi

Vlastní energetické stavy E obecného potenciálu $W(R)$, kde R je nějaká vlastní souřadnice, získáme řešením Schrödingerovy rovnice (1.13). V této podkapitole volíme Morseho potenciál jako testovací potenciál pro demonstraci námi používané numerické metody. Tuto volbu ospravedlňuje (dle kapitoly o tvaru molekulových potenciálů) podobnost skutečnému potenciálu jader atomů v dvouatomové molekule. V principu jsme ale schopni níže naznačeným postupem řešit libovolný tvar potenciálové jámy.

Posloupnost vlnových funkcí harmonického oscilátoru, jež v dalším bereme za bázové, plně určují dvě konstanty: μ, ω. Jelikož μ jsme výše vhodnou volbou jednotek zafixovali na $\mu = 1$, máme volnost pouze v parametru ω. Pro různé hodnoty tohoto parametru může postup různě rychle konvergovat. Za rozumný odhad považujeme volit hodnotu tak, že harmonický potenciál s danými konstantami $\frac{1}{2}\omega^2 R^2$ nejlépe kopíruje volený anharmonický potenciál v okolí jeho minima. Formulováno jinak, konstanty odečteme z druhého členu Taylorova rozvoje anharmonického potenciálu v minimu.

Každou vlastní funkci Morseho potenciálu lze aproximativně rozepsat ve tvaru řady (1.31). Úkolem je nelézt pro příslušnou vlastní funkci Morseho potenciálu dostatečný počet bázových funkcí, aby se konečný rozvoj lišil od správné funkce jen v rámci požadované přesnosti. Formálně budeme požadovat

$$||\psi_m(R) - \psi_m^N(R)|| \ll ||\psi_m(R)||. \tag{2.1}$$

Jelikož ale v principu neznáme $\psi_m(R)$, nelze relaci (2.1) jako kritérium správnosti získaného $\psi_m^N(R)$ použít. Je třeba užít jiného, odvozeného, kritéria. Aplikujeme v první řadě předpoklad, že posloupnost (1.31) má limitu ($\{\phi_m\}_{m=0}^{\infty}$ je úplná ortonormální báze v Hilbertově prostoru), a dále předpokládejme, že od nějakého N jsou příspěvky od dalších funkcí malé ve smyslu (2.1). Konvergenci tedy ověříme tak, že budeme požadovat pro nějaké k v posloupnosti $\{M_k\}$

$$||\psi_m^{M_{k+1}}(R) - \psi_m^{M_k}(R)|| \ll ||\psi_m^{M_{k+1}}(R)||. \tag{2.2}$$

V požadavku (2.2) lze nalézt podobnost s Cauchyho kritériem konvergence. V (2.2) především kontrolujeme velikost příspěvku přidaných bázových funkcí. Dodejme jen, že pro každý stav anharmonického potenciálu budeme požadovat klasickou normalizaci $||\psi|| = 1$, tedy v rovnicích (2.1) a (2.2) lze ještě upravit pravou stranu. Konkrétně pro (2.2)

$$||\psi_m^{M_{k+1}}(R) - \psi_m^{M_k}(R)|| \ll 1. \tag{2.3}$$

Podobně je zapotřebí ověřit správnost numericky získané vlastní energie E_m^N. Zde budeme požadovat v principu stejnou relaci

$$\frac{|E_m - E_m^N|}{|E_m|} \ll 1. \tag{2.4}$$

V častém případě neznalosti analyticky přesné hodnoty pak

$$\frac{|E_m^{M_{k+1}} - E_m^{M_k}|}{|E_m^{M_{k+1}}|} \ll 1. \tag{2.5}$$

Neznámou zůstává, jak velká báze vlastních funkcí postačuje pro splnění relací (2.3) a (2.5). Očekáváme, že daný m-tý vlastní stav a vlastní energie v Morseho potenciálu budou konvergovat až od takového počtu bázových funkcí, kdy velikost klasicky povolené oblasti harmonické funkce (pro danou nejvyšší hladinu) odpovídá velikosti klasicky povolené oblasti Morseho potenciálu (pro spočtenou vlastní energii).

Volba parametrů úlohy

Při volbě realistických hodnot parametrů se inspirujeme u experimentálně naměřených dat molekuly H_2. Ta má jeden vibrační mód (tzv. stretching). Disociační energie vodíkové molekuly je přibližně 4.5 eV a rozdíl mezi první a druhou vibrační energetickou hladinou je ~ 0.5 eV (data dle Waech a Bernstein (1967)). Taylorův rozvoj Morseho potenciálu (1.29) v minimu ($R_0 = 0$) má tvar

$$W_M(R) = W_M(0) + \left.\frac{dW_M(R)}{dR}\right|_{R_0} R + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2W_M(R)}{dR^2}\right|_{R_0} R^2 + o(R^2) = AB^2R^2,$$

kdy první i druhý člen Taylorova rozvoje jsou nulové. Konstanta A odpovídá disociační energii molekuly. Výsledek ztotožníme s předpisem pro harmonickou funkci $\frac{1}{2}\omega^2 R^2$, odtud

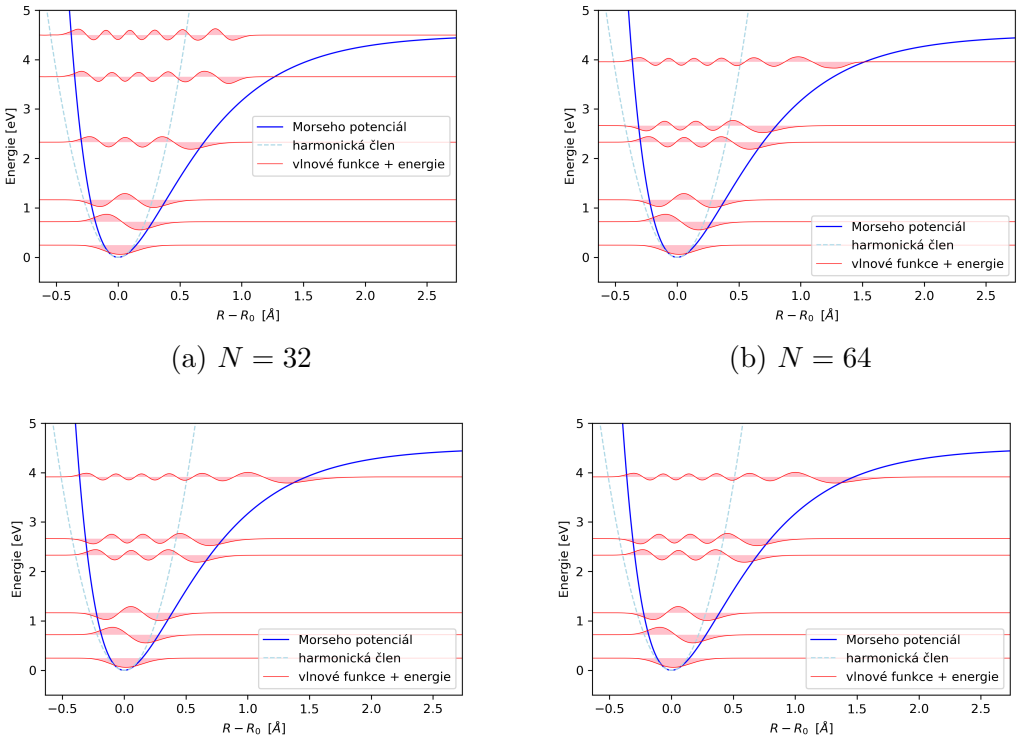
$$B = \frac{\omega}{\sqrt{2A}} \sim \frac{0.5}{\sqrt{2 \cdot 4.5}} = \frac{1}{6},$$

kde ω volíme 0.5 kvůli identitě rozdílu energií $E_{m+1} - E_m = \hbar\omega = \omega$ platné u harmonického oscilátoru. S touhle volbou parametrů je již možné vykreslit vlnové funkce řešené úlohy.

Analýza konvergence

Morseho potenciál je vhodný pro analýzu konvergence vlnových funkcí díky tomu, že velikost jeho klasicky povolené oblasti diverguje do nekonečna pro konečnou energii. Lze tedy snadno ověřit tvrzení výše, že pro dobře zkonvergovanou m-tou vlnovou funkci potřebujeme alespoň tolik bázových vektorů, aby velikost klasicky povolené oblasti harmonického potenciálu byla dostatečná vzhledem k velikosti klasicky povolené oblasti anharmonického potenciálu. Budeme zkoumat platnost relace (2.3) s L^2-normou. Na grafech v obrázku 2.1 lze vidět, že nízké stavy se s rostoucím počtem bázových funkcí prakticky nemění, kdežto vyšší stavy v Morseho potenciálu konvergují dle očekávání pomaleji. Je tedy nasnadě analyzovat numerické hodnoty až pro vyšší stavy, přičemž budeme mít zajištěnou vždy lepší konvergenci stavů nižších. U Morseho potenciálu s námi výše zvolenými parametry je možné sledovat pro nízké N šestnáct stavů [1], vyšší stavy se

[1] dle Waech a Bernstein (1967) máme 15 známých, experimentálně zjištěných, vibračních energií molekuly H_2



(a) $N = 32$ (b) $N = 64$

(c) $N = 128$ (d) $N = 256$

Obrázek 2.1: Vybrané (1., 2., 3., 5., 6., 12.) vlnové funkce vlastních stavů Hamiltoniánu s Morseho potenciálem spočtené pomocí N bázových funkcí. Každá vlastní funkce je vertikálně posunuta o hodnotu vlastní energie, celý potenciál je pak vertikálně posunut o konstantu rovnou disociační energii. Čárkovaná křivka reprezentuje harmonický člen Taylorova rozvoje Morseho potenciálu v minimu. Počátek horizontální osy je posunut do rovnovážného stavu. Řešený problém rozměrově i průběhem potenciálu přibližně odpovídá molekulové vazbě dvou vodíků $H - H$, kde $R_0 = 0.74$ Å.

Tabulka 2.1: Konvergence 13.-16. vlnové funkce pro N bázových funkcí. Výsledky uvádíme s přesností na tři platné cifry, což pro orientační ověření konvergence postačuje. Tučně jsou vyznačeny hodnoty mezi nimiž se nachází N_{max}, pro níž očekáváme, že vlastní stav bude již blízko přesné podobě.

	$\|\|\psi_m^{M_{k+1}} - \psi_m^{M_k}\|\|$			
m	13	14	15	16
N = 32	0.824	0.591	0.869	0.819
48	0.768	0.787	0.678	0.703
64	**0.775**	0.859	0.768	0.732
96	**0.201**	**0.518**	0.770	0.818
128	0.0293	**0.183**	**0.571**	0.889
192	$5.21{\cdot}10^{-4}$	$8.75{\cdot}10^{-3}$	**0.0898**	**0.400**
256	$1.32{\cdot}10^{-5}$	$4.70{\cdot}10^{-4}$	0.0107	**0.134**
384	$2.16{\cdot}10^{-8}$	$2.60{\cdot}10^{-6}$	$2.01{\cdot}10^{-4}$	$8.83{\cdot}10^{-3}$
512	$5.32{\cdot}10^{-9}$	$2.97{\cdot}10^{-8}$	$6.28{\cdot}10^{-6}$	$7.77{\cdot}10^{-4}$
768	$5.15{\cdot}10^{-9}$	$7.84{\cdot}10^{-9}$	$5.18{\cdot}10^{-8}$	$2.23{\cdot}10^{-5}$

začnou objevovat až s velkým počtem bázových funkcí. Analyzujme tedy 16. a tři nižší stavy. V tabulce 2.1 jsou uvedeny hodnoty levé strany (2.3) pro rostoucí počet bázových funkcí. Vyšší stavy dle očekávání konvergují patrně pomaleji s tím, že pro $N \sim 400$ lze považovat podmínku (2.3) pro všechny zkoumané stavy za splněnou. Tučně jsou vyznačeny ty hodnoty, jež byly sestaveny s dostatečného počtu bázových funkcí dle výše zmíněného kritéria velikostí klasicky povolených oblastí (pro Mosrseho potenciál ji označme l). Jelikož je Morseho potenciál asymetrický vzhledem k ose y a směrem do $+\infty$ více „roztáhlý“, bereme polovinu l jako vzdálenost pravého bodu obratu k ose y. Pro danou energii vlastního stavu máme vztah

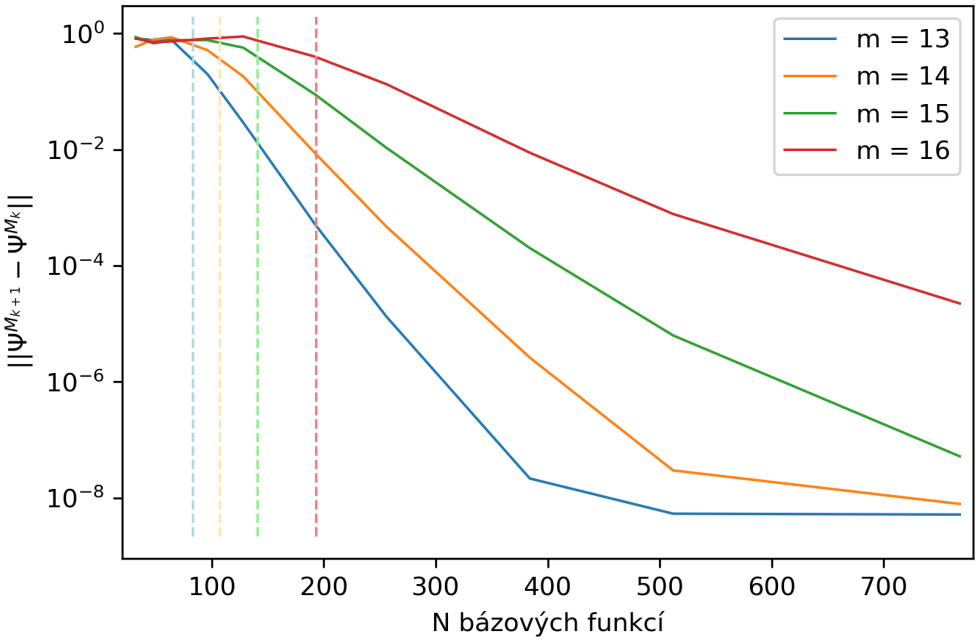
$$\frac{l(E)}{2} = x_2(E) = -B \ln\left(\frac{\sqrt{A} - \sqrt{E}}{\sqrt{A}}\right). \tag{2.6}$$

Pořadí N_{max} nejvyššího stavu v harmonickém oscilátoru, pro jehož energii má harmonický potenciál kratší klasicky povolenou oblast než Morseho potenciál, určíme vztahem

$$N_{max} = \left\lfloor \frac{1}{2}\omega l^2(E) - \frac{1}{2} \right\rfloor. \tag{2.7}$$

Hodnoty z tabulky 2.1 lze ještě vizuálně porovnat na obrázku 2.2, kde vertikálně vyznačujeme právě N_{max}. Určené N_{max} zřejmě není dostačující počet bázových funkcí pro zkonvergovaný vlastní stav, ovšem funguje jako určitá charakteristika daného stavu, která lze použít pro orientaci ve volbě velikosti báze. Vidíme totiž, že pro $N > N_{max}$ již norma rozdílu jde relativně rychle do nuly. Jako dobrý odhad pro vhodný počet bázových funkcí se díky obrázku 2.2 ukazuje $2N_{max}$. To může být ovšem pouze specifikem dané úlohy a nikoliv obecným pravidlem, neboť nemáme teoretický podklad pro tuto konkrétní volbu.

Podobně jako pro normu rozdílu vlastních funkcí lze porovnávat obdržené hodnoty vlastních energií. V tabulce 2.2 jsou vypsány hodnoty rozdílu z relace



Obrázek 2.2: Graf konvergence čtyř vlastních stavů Morseho potenciálu v závislosti na velikosti bázové množiny. Svislými čarami jsou vyznačený hodnoty N_{max} pro jednotlivé stavy m.

(2.5) společně s odhadem energie daného stavu pro největší zvolenou bázovou množinu a přesnou hodnotou danou z analytického řešení Morseho potenciálu (viz níže). Též je vykreslen graf na obrázku 2.3, ve kterém lze vizuálně porovnat konvergence stavů společně s hodnotou N_{max}, jež zde podává relativně správný odhad pro volbu bázových funkcí. Lze tedy trvdit, že nakolik by v úloze nebyla potřeba znát přesně vlastní funkci ale hodnotu vlastní energie, postačí velikost bázové množiny dle vztahu (2.7).

Numerická analýza

Podívejme se na zadaný úkol ještě z numerické perspektivy. V tabulce 2.2 jsme obdrželi u 13. vlastní funkce nejlepší chybu řádu 10^{-12}, která se následně pro větší bázi již nezlepšila. Zdá se, že hlavní roli zde již přebírají numerické faktory. V použitém programu je standardně použit formát čísel *floating point* s dvojitou přesností (*double precision*, `float64`), jehož strojová přesnost je

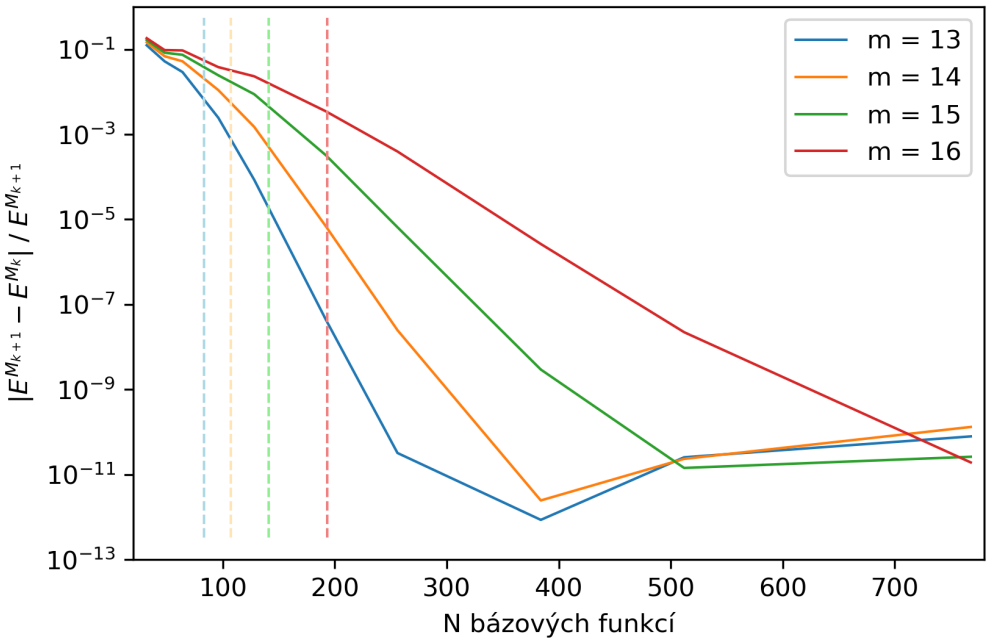
$$\varepsilon_{mach} = 2^{-53} \approx 1.11 \cdot 10^{-16}.$$

V naší úloze jsme tedy obdrželi pro vlastní stavy o čtyři řády horší přesnost než je ta strojová.

Předně je třeba hledat snížení přesnosti v řešení maticového problému (1.33). Každý člen určujeme numerickou integrací pomocí lichoběžníkového pravidla. Dle

Tabulka 2.2: Konvergence 13.-16. vlastní energie Morseho potenciálu pro N bázových funkcí. Norma je určena z rozdílu po sobě jdoucích spočtených energií. Výsledky uvádíme s přesností na tři platné cifry. Tučně jsou vyznačeny hodnoty mezi nimiž se nachází N_{max}, pro níž očekáváme, že vlastní energie bude již téměř správná. Též je ve spodní části uveden spočtený odhad pro $N = 768$ v porovnání s přesnou hodnotou analytického řešení E_m^{Exct}.

	$\lvert E_m^{M_{k+1}} - E_m^{M_k} \rvert$ [eV]			
m	13	14	15	16
N=32	0.552	0.703	0.863	1.03
48	0.220	0.309	0.401	0.496
64	**0.120**	0.224	0.333	0.444
96	**0.0100**	**0.0465**	0.107	0.173
128	$3.50{\cdot}10^{-4}$	$\mathbf{6.35 \cdot 10^{-3}}$	**0.0382**	0.103
192	$1.80{\cdot}10^{-7}$	$2.91{\cdot}10^{-5}$	$\mathbf{1.40 \cdot 10^{-3}}$	**0.0154**
256	$1.31{\cdot}10^{-10}$	$1.04{\cdot}10^{-7}$	$2.83{\cdot}10^{-5}$	$\mathbf{1.75 \cdot 10^{-3}}$
384	$3.49{\cdot}10^{-12}$	$1.03{\cdot}10^{-11}$	$1.27{\cdot}10^{-8}$	$1.17{\cdot}10^{-5}$
512	$1.04{\cdot}10^{-10}$	$9.82{\cdot}10^{-11}$	$6.17{\cdot}10^{-11}$	$9.81{\cdot}10^{-8}$
768	$3.21{\cdot}10^{-10}$	$5.54{\cdot}10^{-10}$	$1.13{\cdot}10^{-10}$	$8.47{\cdot}10^{-11}$
E_m^{768}	4.0798611084	4.2187500014	4.3298611097	4.41319444391
E_m^{Exct}	4.0798611111	4.2187500000	4.3298611111	4.41319444444
$\lvert E_m^{Exct} - E_m^{768} \rvert$	$2.7{\cdot}10^{-9}$	$1.4{\cdot}10^{-9}$	$1.4{\cdot}10^{-9}$	$5.3{\cdot}10^{-9}$



Obrázek 2.3: Graf konvergence čtyř vlastních energií Morseho potenciálu v závislosti na velikosti bázové množiny. Svislými čarami jsou vyznačený hodnoty N_{max} pro jednotlivé stavy m.

Euler-Maclaurinovy řady (Lampret (2001)) aproximuje lichoběžníková metoda integraci přes interval přesně až na korekce úměrné sudým mocninám délce voleného integračního kroku $h = (b-a)/M$, kde M je počet dělení intervalu.

$$\int_a^b f(x)dx = h\left(\frac{f(a)}{2} + f(a+h) + f(a+2h) + ... + f(b-h) + \frac{f(b)}{2}\right) + \frac{h^2}{12}[f'(a) - f'(b)] - \frac{h^4}{720}[f'''(a) - f'''(b)] + ...$$

Vlnové funkce pro vázané stavy nějakého potenciálu však mají v krajních bodech tvar exponenciály, tedy také všechny derivace ubývají exponenciálně. Volíme-li tedy v numerické integraci dostatečně široký interval a dostatečně malý integrační krok, budou korekce z Euler-Maclaurinovy řady zanedbatelné i vzhledem ke strojové přesnosti.

Každý sčítanec v lichoběžníkové integraci (první člen Euler-Maclaurinovy řady) je ovšem reprezentován se strojovou přesností. Při sčítání obdržíme součet, pro nějž je odchylka řádu

$$\sim \sqrt{\left(\frac{f(a)^2}{4} + f(a+h)^2 + ... + f(b-h)^2 + \frac{f(b)^2}{4}\right)}\varepsilon_{mach}$$

Namísto problému hledání vlastních čísel a stavů stavů

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

řešíme problém s chybovým členem

$$(\hat{H} + \Delta\hat{H})\Psi = E\Psi.$$

Dle Bauer a Fike (1960) pro podmíněnost úlohy hledání vlastních čísel platí následující věta.

Věta 1 (Bauer, Fike)**.** *Pokud je* $\boldsymbol{A}$ *diagonalizovatelná matice s vlastními čísly* $\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_n$*, potom vlastní čísla matice* $\boldsymbol{A} + \boldsymbol{E}$ *leží v kruhu*

$$K_i = \{z; |z - \lambda_i| \leq c(\boldsymbol{X}) \cdot \|\boldsymbol{E}\|\},$$

kde $c(\boldsymbol{X}) = \|\boldsymbol{X}\|\|\boldsymbol{X}^{-1}\|$ *je číslo podmíněnosti matice vlastních vektorů v maticové normě* $\|\cdot\|$*.*

Předchozí věta nám neposkytuje spodní ale pouze horní odhad chyby a to jak pro konvergenci našeho postupu, tak pro srovnání s přesnými hodnotami. Můžeme ale ihned díky ní vysvětlit chování norem v tabulkách 2.1 a 2.2, neboť pro větší bázovou množinu bude též větší matice $\Delta\boldsymbol{H}$ a tedy také její maticová norma. Proto pozorujeme zhoršení konvergence u velkých N.

Mějme nyní konkrétně matici H vytvořenou ze 768 bázových funkcí. Budeme pracovat s maticovou 2-normu ($\|A\|_2 = \sqrt{\lambda_{max}(A^+A)}$), díky čemuž ovšem dostaneme $c(\boldsymbol{X}) = 1$, neboť matice vlastních vektorů je pro hermitovskou matici H unitární. Ta pak má všechna vlastní čísla na jednotkové kružnici v komplexní

rovině. Spočteme si dále chybovou matici dle horního odhadu chyby jednotlivých prvků z rovnice (2.8). Její relativní norma potom vychází

$$\|\Delta \boldsymbol{H}\|/E_{16} \approx 4.1 \cdot 10^{-8}.$$

Dostáváme tedy poměrně hrubý odhad odchylky, která je ovšem v souladu s daty v tabulce 2.2 a také s kritériem (2.5).

Přesněji lze obdrženou chybu odhadnou z Rayleigh-Schrödingerovy poruchové teorie. V ní se odvozují korekce energie porušeného Hamiltoniánu, tedy v podstatě Hermitovsky sdružené matice. Pro korekci energie prvního řádu platí

$$\Delta E_i = \langle i|\Delta \hat{H}|i\rangle, \tag{2.8}$$

kde $|i\rangle$ je i-tý vlastní stav neporušeného problému. Použitím tohoto vztahu pro korekci energii dostáváme přibližný odhad chyby

$$|\Delta E_{16}|/E_{16} \approx 7 \cdot 10^{-13}.$$

Tento odhad již velmi dobře koreluje se získanou odchylkou. Výše získané odhady chyb by bylo ještě možné zkoumat z hlediska množství použitých bodů při integraci a též velikosti integrovaného intervalu. To však pro diskusi není příliš podstatné, neboť jsme si kladli za cíl vysvětlit hodnoty získané výše s již implementovanou integrací [2].

Faktor, který též ovlivňuje výslednou přesnost je míra poklesu v krajích vlnové funkce. Bude-li klesat pomalu, pak je potřeba větší bázová množina, aby tento pokles popsala. Především zde bude hrát roli oblast $R > 0$. Dle WKB aproximace zde klesá vlnová funkce jako (R_P je bod obratu)

$$\psi(R) = \frac{C}{[2m(W(R)-E)]^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_{R_P}^{R}\sqrt{2m(W(R)-E)}dR'}.$$

Analogicky pak druhá strana. Zvážíme-li průběh Morseho potenciálu, pak je patrně pokles na oblasti $R > 0$ vlnové funkce mnohem pomalejší než na $R < 0$.

Rozebrali jsme relativně podrobně konvergenci vlastních energií zkoumaného potenciálu. Lze též uvést odhady o očekávané odchylce velikosti vlastních vektorů, to ovšem není vlastním předmětem této práce, proto je zde z důvodu úspornosti nebudeme diskutovat.

Komparace s analyticky přesným řešením

Ač náš předchozí postup neobsahuje teoretické předpoklady, jež jsou neodůvodněné, je vždy vhodné též porovnat numerické řešení problému s analyticky přesným řešením, pokud ovšem existuje. V případě potenciálu Morseho typu analytické řešení nalézt lze (viz např. Dahl a Springborg (1988)). Obecná m-tá vlastní vlnová funkce má následující tvar

$$\psi_m(z) = N_m z^{\lambda-m-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}z} L_n^{(2\lambda-2m-1)}(z), \tag{2.9}$$

[2] Pro úplnost uveďme, že velikost kroku při integraci určujeme z velikostí báze, tady $h = \frac{1}{100\sqrt{N}}$

Tabulka 2.3: Konvergence 16. vlastní funkce Morseho potenciálu pro N bázových funkcí k přesné funkci dané analytickým řešením. Výsledky uvádíme s přesností na tři platné cifry. Tučně jsou vyznačeny hodnoty mezi nimiž se nachází N_{max}.

	$\|\psi_{16}^{N} - \psi_{16}^{Exct}\|$
N=48	1.11
64	1.09
96	0.926
128	0.847
192	**0.225**
256	**0.0186**
384	$8.17{\cdot}10^{-5}$
512	$6.01{\cdot}10^{-7}$
768	$3.34{\cdot}10^{-10}$

kde A a B jsou parametry Morseho potenciálu (1.29), dále značíme $\lambda = \frac{\sqrt{2mA}}{B}$, $z = 2\lambda e^{-B(R-R_0)}$, $L_m^{(\alpha)}(z)$ je zobecněný Laguerrův polynom

$$L_m^{\alpha}(z) = \frac{z^{-\alpha}e^{z}}{m!}\frac{d^m}{dz^m}(z^{m+\alpha}e^{-z})$$

a normalizační faktor

$$N_m = \left[\frac{m!(2\lambda - 2m - 1)}{\Gamma(2\lambda - m)}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Nakonec uveďme též přesnou hodnotu vlastního čísla (energie) E_m^{Exct} pro stav (2.9)

$$E_m^{Exct} = A - \frac{B^2}{2}(\lambda - m - \frac{1}{2})^2, \tag{2.10}$$

kde $m = 0, 1, ..., \lfloor \lambda - \frac{1}{2} \rfloor$.

Srovnání hodnot vlastních energií jsme již učinili výše, v tabulce 2.2. Nyní ještě srovnáme spočtený a přesný tvar vlastní funkce, jejíž hodnoty získáváme pomocí fuknce `special.genlaguerre` (přenásobené uvedenými faktory) v pythonovské knihovně `scipy`. Budeme tedy ověřovat podmínku (2.1) ovšem pro stručnost pouze s jedním vlastním stavem (konkrétně vybereme ten 16. pro námi výše zvolené parametry). Srovnání (normu rodílu) uvádíme v tabulce 2.3. Obdrželi jsme poněkud (o čtyři řády) lepší odchylku než při zkoumání konvergence pomocí nerovnice (2.3), což lze přičíst faktu, že člen ψ_{16}^{N} nese řádově větší chybu do výsledku (viz rozbor výše), kdežto ψ_{16}^{Exct} nese pouze nepřesnost danou šířením strojové přesnosti.

Metodická poznámka

Přestože lze problém s Morseho potenciálem řešit analyticky a použitým numerickým postupem jsme schopni přiblížit se správnému výsledku v řádu 10^{-10},

lze si ještě klást otázku, nakolik modelovaný problém odpovídá problému skutečnému. Ponechme nyní stranou analýzu přesného tvaru potenciálu a zaměřme pozornost pouze na jednorozměrnou souřadnici R, jež vyjadřuje vzdálenost jader v molekule H_2 a v principů by měla nabývat pouze hodnot v intervalu $\langle 0, \infty)$. V grafech na obrázku 2.1 jsme počátek souřadné soustavy volili dle minima potenciálu, není tedy vizuálně patrné, kde leží nulová hodnota vzdálenosti dvou molekul. Její hodnota je $R = -0.74$ Å. Zdá se, že v této záporné hodnotě jsou vlnové funkce již bezpečně nulové, nicméně nakolik funkce složené z harmonické báze klesají exponenciálně, obecně nulové nejsou. Nedá se očekávat, že by u molekuly vodíku měl tento fakt nějaký významný vliv (v řádu odchylek získaných jinými vlivy) na tvar vlnových funkcí případně hodnoty vlastních energií. Nelze ovšem vyloučit pevnější vazby či užší jámy, kde by tento vliv již zanedbatelný nebyl a numerické řešení by pak pozbylo validity.

Tahle obtíž může být efektivně řešena odlišnou volbou ortonormální báze. Například lze vybrat vlastní funkce nekonečné potenciálové jámy v intervalu $\langle 0, L\rangle$, závislé na volném parametru L. V principu tak dostáváme přesnější metodu. Numericky by ovšem řešení bylo zdlouhavější, neboť vzniká potřeba zkoumat odchylku v závislosti na parametru L.

2.2 Vlastní stavy potenciálu se dvěma minimy

Naše práce směřuje k analýze přesnosti různých modelů dvou a více interagujících oscilátorů. V teoretickém přehledu bylo odvozeno, že přechodem do adiabatické báze přejdou dva interagující potenciály na jiné dva, z nichž jeden má tvar potenciálu o dvou minimech. Než přejdeme přímo k těmto aplikacím, je vhodné si konvergenci našeho postupu prověřit právě na takovém tvaru potenciálu, jež je blíže podobný problému, který se později vyskytne. Tedy potenciálu obecně s více lokálními minimy. Nejjednodušší polynomiální funkcí, která splňuje požadované vlastnosti je polynom čtvrtého řádu

$$p_4(x) = ax^4 - bx^2 + c. \tag{2.11}$$

Parametry a a b souvisí s výškou potenciálové bariéry mezi minimy a též jejich vzdáleností, ty označme h a d. Platí

$$h = \frac{b^2}{4a}, \quad d = \sqrt{\frac{2b}{a}},$$

parametr c pak potenciál pouze vertikálně posunuje. I zde, jako v předchozím případě, lze nalézt konkrétní příklad molekuly, jejíž potenciál pro určitou vlastní souřadnici má daný tvar. Konkrétně můžeme uvést pyramidální (C_{3v}) molekulu amoniaku NH_3 a jeho vibrační mód *nevlastní torze* (anglicky *umbrella motion*), přidružená vlastní souřadnice je úhel nevlastní torze. Planární molekule přidělíme úhel 0°, pak jednotlivá minima sedí pod úhlem $\sim \pm 60°$. Potenciálová bariéra zde má výšku přibližně 0.21 eV (viz Espinosa-Garcia a kol. (2012)). Odtud dostáváme

$$a = 1.62 \cdot 10^{-8}\ \text{eV} \cdot \text{úhel}^{-4}, \quad b = 1.17 \cdot 10^{-4}\ \text{eV} \cdot \text{úhel}^{-2}.$$

Z kvalitativního rozboru Schrödingerovy rovnice (např. v Formánek (2004)) (1.15) s potenciálovou funkcí typu (2.11) lze dovodit přibližné chování jejího řešení. Předně, při nízkých hladinách energie, lze na užitý typ potenciálu pohlížet

jako na dvě oddělené potenciálové jámy. Funkce bude mít tedy takový tvar, jaký by měla tehdy, pokud by to byla samostatná jáma. Daly by se tedy očekávat dvakrát degenerované energetické stavy. Nicméně vlivem kvantového tunelování tento odhad není přesný. Degenerované hladiny se totiž rozštěpí a to tím více, čím nižší bude potenciálová bariéra pro danou energii. Tomuto odejmutí degenerace se říká **inverzní dublování** (*inversion doubling*).

Prakticky ovšem algoritmus na řešení vlastních stavů a energií nijak neměníme. Jediné parametry, jež je potřeba pozměnit pro zlepšení konvergence, jsou parametry harmonického oscilátoru, jehož vlastní funkce užíváme v maticové rovnici (1.33). Nabízí se znovu rozvinout potenciál do Taylorovy řady v jednom z minim. Bázové funkce budeme ovšem centrovat v nule, abychom i numericky zajistili symetrii podle osy y.

Některé vlastní stavy vykreslujeme v grafech na obrázku 2.4. Znovu lze zkoumat závislost na počtu bázových funkcí pro konvergenci vlastních energií s vlastních stavů. V principu nelze očekávat radikálně odlišné chování než jsme pozorovali v předchozím případu v grafech 2.2 a 2.3. Nebudeme tedy nyní provádět stejně důkladnou analýzu jako výše, pouze budeme sledovat konvergenci v tabulce 2.4. Zde si lze všimnout jednak přesnosti s jakou jsme výsledek energie obdrželi a jednak potvrzení očekávaného inverzního dublování, jež je pro dva nejvyšší stavy řádově výraznější než pro stavy nižší.

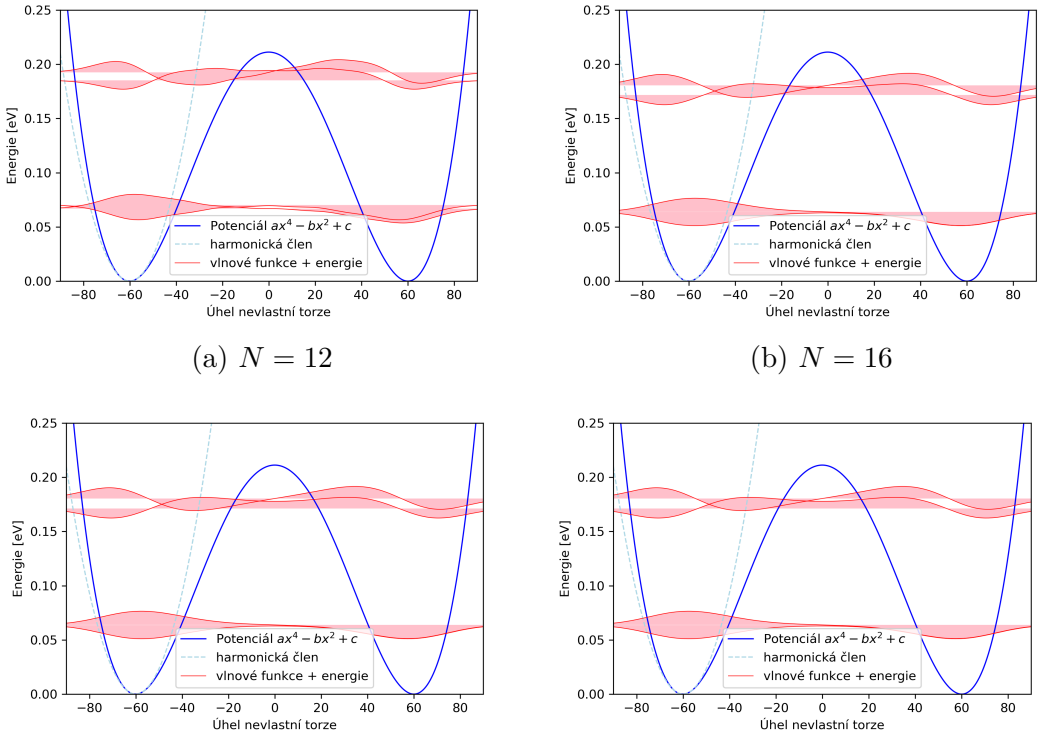
Důvod toho, že jsme obdrželi o jeden až dva řády přesnější hodnotu (ve smyslu (2.5)) vlastní energie než u případu Morseho potenciálu (blízkou strojové přesnosti), tkví pravděpodobně ve vícero vlivech. Za prvé pro spočtení prvních čtyř funkcí stačí mnohem menší báze, díky čemuž pak norma chybové matice není tak velká. Za druhé též užíváme patrně řidší dělení při numerické integraci (krok určujeme velikostí báze), redukuje se tedy též chyba daná sčítáním velkého množství čísel. Nakonec, a patrně nejmarkantněji, se projevuje fakt, že funkce na krajích klesá mnohem rychleji než u Morseho potenciálu (pokles je určen průběhem potenciálu, viz poznámka o WKB aproximaci výše).

2.3 Interagující potenciály

Dynamiku molekuly, jak je rozebráno v teoretickém přehledu této práce, lze popsat pomocí různých stupňů aproximací. Cílem této sekce by mělo být prověřit, jak se diskutované aproximace od sebe kvalitativně liší, tedy zda a v jakých případech je vhodné použít to které přiblížení. Zde pak není nutné přibližovat interagující potenciály nějakému specifickému problému. Interakce v rovnicích pro interagující potenciály je zajištěna takzvaným kaplovacím členem, ten svazuje řešení Schrödingerových rovnic v jednotlivých diabatických potenciálech. Výsledkem jsou vlastní stavy, které respektují možnost, že se molekula může nacházet v obou elektronických stavech.

Vlnová funkce je konfigurována z řešení v jednotlivých diabatických potenciálech

$$\Psi(r,R) = \sum_{i,J} c_{i,J}\phi_{i,J}(R)\Phi_i(r,R),$$



(a) $N = 12$ (b) $N = 16$

(c) $N = 24$ (d) $N = 32$

Obrázek 2.4: Vlnové funkce vlastních stavů Hamiltoniánu s potenciálem daným kvadrickou formulí spočtené pomocí N bázových funkcí. Každá vlastní funkce je vertikálně posunuta o hodnotu vlastní energie. Čárkovaná křivka reprezentuje harmonický člen Taylorova rozvoje potenciálu v minimu. Řešený problém rozměrově i průběhem potenciálu přibližně odpovídá potenciálu nevlastní torze molekuly amoniaku NH_3.

Tabulka 2.4: Konvergence čtyř vlastních energií dvouminimového potenciálu pro N bázových funkcí. Norma je určena z rozdílu po sobě jdoucích spočtených energií. Výsledky uvádíme s přesností na tři platné cifry. Též je ve spodní části uveden odhad vlastní energie pro 256 bázových funkcí.

	$\lvert E_m^{M_{k+1}} - E_m^{M_k} \rvert$ [eV]			
m	1	2	3	4
N=12	$\mathbf{3.12 \cdot 10^{-3}}$	$\mathbf{6.32 \cdot 10^{-3}}$	**0.0135**	**0.0120**
16	$7.37{\cdot}10^{-5}$	$9.59{\cdot}10^{-6}$	$\mathbf{4.87 \cdot 10^{-4}}$	$\mathbf{1.57 \cdot 10^{-4}}$
24	$1.08{\cdot}10^{-9}$	$1.33{\cdot}10^{-9}$	$4.44{\cdot}10^{-9}$	$8.27{\cdot}10^{-9}$
32	$1.360{\cdot}10^{-13}$	$5.09{\cdot}10^{-14}$	$2.85{\cdot}10^{-12}$	$3.37{\cdot}10^{-13}$
48	$5.27{\cdot}10^{-16}$	$5.27{\cdot}10^{-15}$	$5.05{\cdot}10^{-15}$	0.00
64	$4.82{\cdot}10^{-15}$	$2.78{\cdot}10^{-15}$	$4.64{\cdot}10^{-15}$	$3.58{\cdot}10^{-15}$
96	$2.23{\cdot}10^{-15}$	$6.52{\cdot}10^{-16}$	$6.83{\cdot}10^{-15}$	$6.02{\cdot}10^{-15}$
128	$2.60{\cdot}10^{-14}$	$2.31{\cdot}10^{-14}$	$2.38{\cdot}10^{-14}$	$3.12{\cdot}10^{-15}$
192	$3.34{\cdot}10^{-14}$	$9.81{\cdot}10^{-15}$	$1.31{\cdot}10^{-14}$	$1.09{\cdot}10^{-14}$
256	$2.80{\cdot}10^{-14}$	$3.39{\cdot}10^{-14}$	$8.43{\cdot}10^{-14}$	$1.10{\cdot}10^{-14}$
E_m^{256}	0.063648	0.063848	0.17121	0.18041

kde jsme vlastní funkce již rozepsali do báze a kde tedy $\phi_{i,J}(R)$ je J-tý vlastní stav harmonického potenciálu v i-tém (pro nás $i = 1, 2$) diabatickém potenciálu. Funkce $\Phi(r,R)$ pak vyjadřuje elektronovou vlnovou funkci.

Adiabatická aproximace pak odstraňuje kaplovací člen a pohyb jader popisuje jako pohyb v potenciálech daných diagonalizací původního problému (viz teoretický přehled), které spolu již dále neinteragují.

2.3.1 Diabatické potenciály

V diabatické bázi pozorujeme interakci dvou obecných potenciálů prostřednictvím kaplování (uvádíme počeštěný anglický termín *coupling*, dalo by se též říci vazba nebo interakční člen). V této práci není našim údělem hledat přesnou podobu nadplochy potenciální energie, tu lze nalézt v jiné, rozsáhlejší, literatuře (viz např. Fernández a Garcia (2021)). Není pro nás též potřeba implementovat co nejpřesnější potenciálovou nadplochu, pro první vhled postačí kvalitativně zanalyzovat interakci dvou identických, ovšem posunutých, harmonických oscilátorů. Zažitý postup se pak snadno rozšíří i na přesnější potenciály.

Rozměry úlohy

Nebudeme zde, jako výše, motivovat úlohu experimentálními daty konkrétní molekuly. Je ovšem potřebné alespoň si ujasnit v jakém poměru jsou různé užité konstanty. Harmonické potenciály charakterizujeme úhlovou frekvencí ω a jejich posunutím R_0. Pak nám stačí určit, v jakém poměru jsou mezi sebou a poměrově jak velký je vůči nim kaplovací člen V_{12}.

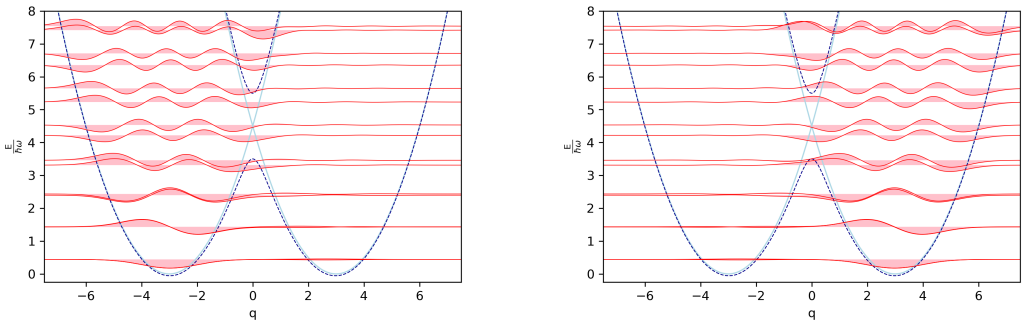
Velikost posunutí budeme volit tak, aby křížení (*crossing*) nastalo přibližně u pátého vlastního stavu harmonických potenciálů. Dále připomeňme že pro konstantní kaplovací člen V_{12} se potenciály rozštěpí na vzdálenost $2V_{12}$. Budeme tedy zkoumat velikosti kaplování (mající rozměr energie) od $V_{12} \sim \hbar\omega$ až po malé hodnoty $V_{12} \ll \hbar\omega$.

Analýza modelu

Zde po nás úloha vyžaduje rozšíření předchozího numerického postupu do dvou vibračních dimenzí. Jedná se v podstatě o diferenciální rovnici pro dvousložkovou vlnovou funkci

$$\boldsymbol{\psi}(R) = \begin{pmatrix} \psi_1(R) \\ \psi_2(R) \end{pmatrix},$$

kde první resp. druhá složka popisuje amplitudu pravděpodobnosti nalezení systému v místě R přičemž elektronový obal je lokalizovaný v prvním resp. druhém elektronickém stavu. Abychom se nemuseli v dalším zabývat rozměry úlohy, přejděme již nyní k bezrozměrné obecné souřadnici q. Rozepsáním Schrödingerovy rovnice pomocí takto pojaté vlnové funkce přejde Hamiltonián do blokové formy (1.34). Numerické řešení rovnice (1.34) nemusíme radikálně upravovat vzhledem k předchozím případům, podobně jako výše totiž budeme rozvíjet složky $\psi_1(q)$ a $\psi_2(q)$ do ortonormální báze. Rozdíl nalezneme pouze v rozměru maticového problému, jež bude dvakrát větší pro stejnou požadovanou přesnost. Obdržené



(a) $\psi_1(q)$ (b) $\psi_2(q)$

Obrázek 2.5: První a druhá složka vlnové funkce dvou kaplovaných harmonických oscilátorů s hodnotou kaplovací konstanty $\hbar\omega$. Přerušovanou čarou je vyznačen průběh adiabatických potenciálů.

vlastní funkce lze následně pozorovat různou optikou. Předně každá z jejích složek popisuje amplitudu pravděpodobnostního rozložení lokalizované v jednom elektronovém stavu. Lze se ovšem zabývat kompletní druhou mocninou vlnové funkce

$$|\boldsymbol{\psi}(q)|^2 = |\psi_1(q)|^2 + |\psi_2(q)|^2, \tag{2.12}$$

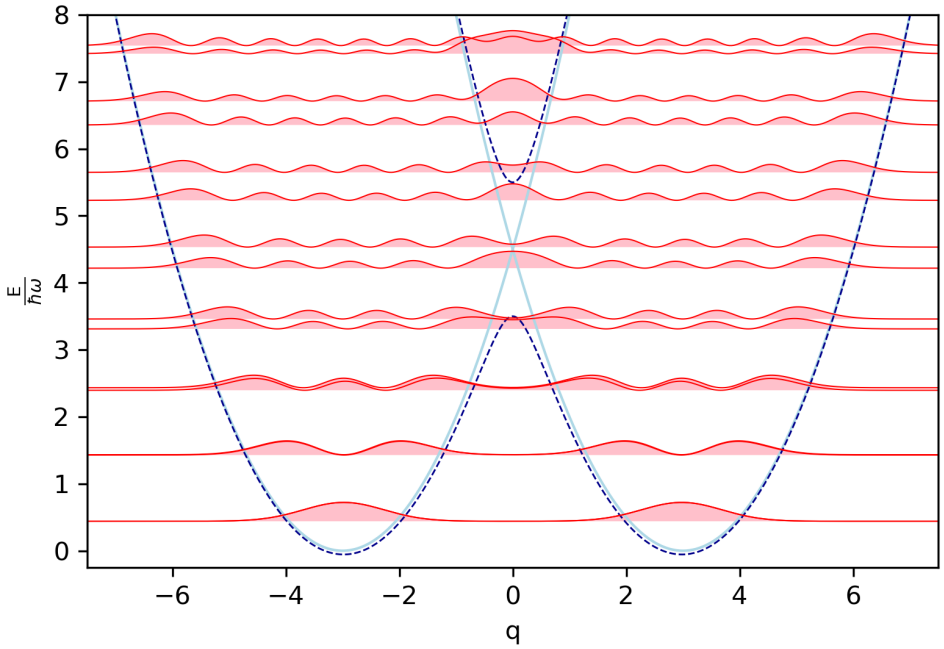
jedná se pak o pravděpodobnost výskytu nelokálně v obou potenciálech. Tahle pravděpodobnost nás bude zajímat primárně, neboť se dá snadno porovnat s výsledky v adiabatických potenciálech (viz graf na obrázku 2.6).

Diskutujme nejprve samostatně vykreslenou první a druhou složku vlnové funkce (viz obrázek 2.5) pro velikost kaplovací konstanty $V_{12} = \hbar\omega$. Především si všimněme tvaru samotných vlnových funkcí, které patrně oscilují i v druhé potenciálové jámě. Skrze kaplování se systém lokalizovaný v jednom elektronovém stavu může vyskytovat i v běžně zakázané oblasti nejen v exponenciálním poklesu. Kaplování způsobí dále rozštěpení degenerace energií. V grafu na tomtéž obrázku vykreslujeme již také tvary adiabatických potenciálů. které budou diskutovány dále.

V dalším se již omezíme na tvar průběhu druhé mocniny vlnové funkce (2.12) porovnanou s hrubší aproximací v adiabatické aproximaci a též hodnoty vlastních energií pro obě aproximace. Tento průběh je znázorněn v grafu na obrázku 2.6.

2.3.2 Adiabatické potenciály

Adiabatickou aproximaci jsme podrobně rozebrali výše v teoretické části, připomeňme pouze několik pro aplikaci důležitým poznatků. Hamiltonián v podobě blokové matice v rovnici (1.34) může být rozdělen na součet diagonální matice operátorů kinetické energie a matice operátorů potenciální energie a kaplovacích vazeb. Následnou diagonalizací druhé matice přejdeme do takzvané adiabatické reprezentace. Aproximativní krok zde spočívá v tom, že zanedbáváme korekce, které se objeví v matici operátorů kinetické energie vlivem přechodu do jiné báze.



Obrázek 2.6: Průběh druhé mocniny vlnových funkcí dvou kaplovaných harmonických oscilátorů. Čárkovanými čarami je vykreslen průběh potenciálů v adiabatické aproximaci.

V podstatě tedy rovnice (1.34) nabývá v adiabatické reprezentaci podoby

$$\left[\begin{pmatrix}\hat{T}_1 & 0\\ 0 & \hat{T}_2\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}W_1^{(A)}(q) & 0\\ 0 & W_2^{(A)}(q)\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\varphi_1(q)\\ \varphi_2(q)\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\varphi_1(q)\\ \varphi_2(q)\end{pmatrix},. \tag{2.13}$$

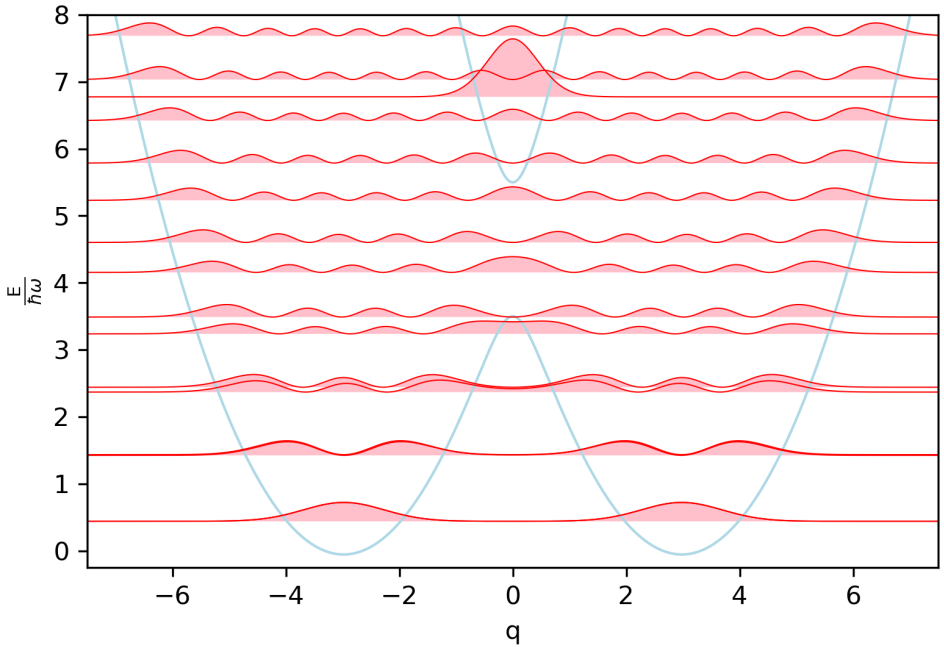
kde operátory $W_1^{(A)}$ a $W_2^{(A)}$ nazýváme adiabatické potenciály. Nové potenciálové jámy nyní už nejsou mezi sebou nijak kaplovány a také se nijak neprotínají (tento jev je v anglické literatuře nazýván *avoided crossing*).

Adiabatická aproximace nám numericky problém vrátila do známého problému hledání vlastních stavů v obecném potenciálu, jež jsme rozebrali výše.

2.3.3 Komparace použitých aproximací

Srovnání lze provést na několika úrovních. Nejprve budeme analyzovat rozdíly vlastních energií pro různé hodnoty kaplovacího členu a též v závislosti na samotné hodnotě vlastní energie. Posléze se zaměříme na srovnání průběhu vlastních funkcí a to nejen s ohledem na celkovou normu rozdílu funkcí, ale též vliv aproximace na průběh vlastních funkcí v oblasti křížení potenciálů.

Zběžné vizuální srovnání grafů v obrázcích 2.6 a 2.7 již může prozradit jistý trend. Patrně nejnižší stavy se u obou aproximací téměř neliší. Tohle je trend očekávaný, neboť harmonické oscilátory jsou při těchto energiích (a daném kaplovacím členu) efektivně dostatečně vzdálené. Odlišnosti se začínají projevovat u energií které se blíží místu křížení diabatických potenciálů, vizuálně jsou již patrné rozdíly v energiích jednotlivých stavů, ale také v průběhu vlnových funkcí.



Obrázek 2.7: Průběh druhé mocniny vlnových funkcí dvou kaplovaných harmonických oscilátorů v adiabatické reprezentaci.

Nejvyšší pozorovatelné stavy si již moc neodpovídají. Vlastní stav vyššího adiabatického potenciálu je pak již velmi odlišný od nalezených funkcí v diabatické reprezentaci.

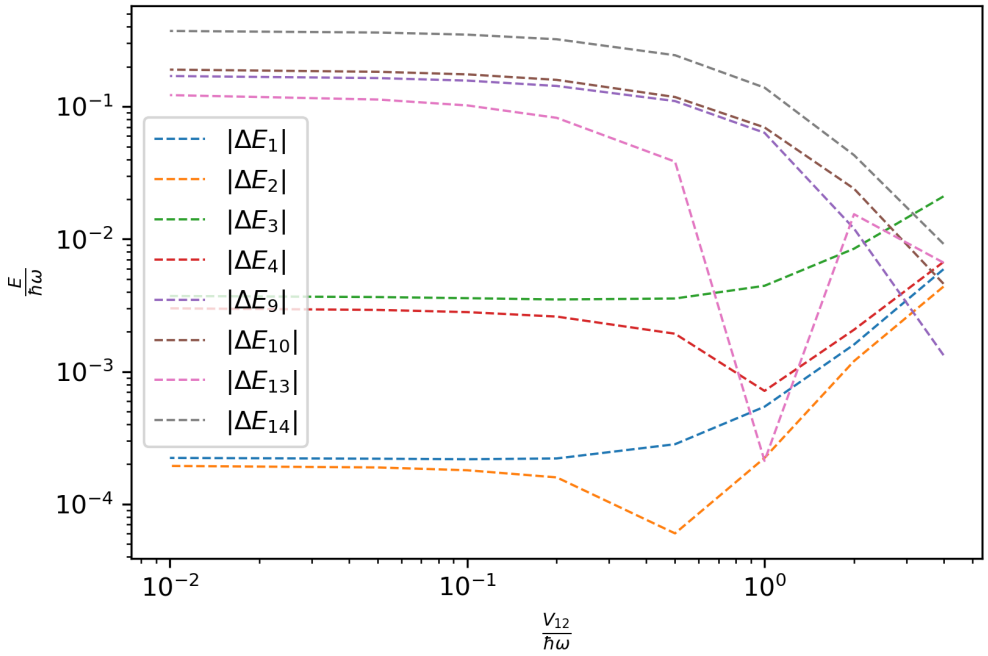
Energetické hladiny

Přistupme nyní k porovnání hladin několika vlastních energií. Podobně jako v sekci o dvouminimovém potenciálu výše, i zde lze sledovat jev inverzního dublování. Tento je pak výraznější v adiabatické reprezentaci. Pro srovnání bereme osm hodnot kaplovacího členu. V tabulkách 2.5 jsou uvedeny rozdíly energií vybraných stavů a pro porovnání taktéž velikosti inverzního dublování. Vizuálně pak tyto numerické výsledky můžeme porovnat v grafu na obrázku 2.8.

Nejprve si v tabulkách povšimneme dobře patrné nepřesnosti, kterou přináší adiabatická reprezentace pro malé hodnoty kaplovacího členu u vyšších stavů. Rozdíly jsou již řádu několik desetin $\hbar\omega$. Pro slabé kaplování se totiž řešení v diabatické reprezentaci blíží situaci dvou neinteragujících harmonických oscilátorů, adiabatický potenciál se pak pro tyto vyšší stavy chová diametrálně odlišně. To lze nejlépe pozorovat na velikosti inverzního dublování, které se u adiabatické reprezentace ustavuje na jisté nenulové hodnotě, u diabatické však s klesajícím kaplováním klesá výrazně k hodnotám blízkým nule (pro případ $V_{12} = 0$ by nulové být mělo). To, že pro adiabatickou reprezentaci získáváme vždy nějakou míru štěpení degenerace je způsobeno triviálně tím, že vlnové funkce lokalizované v jednotlivých jamách mají nenulový průnik. Čím větší tento průnik je, tím výrazněji

Tabulka 2.5: Srovnání hodnot vybraných dvojic vlastních energií pro dva interagující harmonické oscilátory v závislosti na velikosti kaplování. V posledních dvou sloupcích jsou uvedeny hodnoty inverzního dublování. Všechny hodnoty energií v tabulce jsou bezrozměrné (podělené $\hbar\omega$). E^D a E^{Ad} značí energie v jednotlivých reprezentacích.

	$E_1^D - E_1^{Ad}$	$E_2^D - E_2^{Ad}$	$E_2^D - E_1^D$	$E_2^{Ad} - E_1^{Ad}$
$V_{12} = 4$	$5.92{\cdot}10^{-3}$	$4.38{\cdot}10^{-3}$	0.0111	0.0127
2	$1.60{\cdot}10^{-3}$	$1.20{\cdot}10^{-3}$	$1.01{\cdot}10^{-3}$	$1.40{\cdot}10^{-3}$
1	$5.43{\cdot}10^{-4}$	$2.23{\cdot}10^{-4}$	$2.97{\cdot}10^{-4}$	$6.18{\cdot}10^{-4}$
0.5	$2.83{\cdot}10^{-4}$	$-6.01{\cdot}10^{-5}$	$1.29{\cdot}10^{-4}$	$4.72{\cdot}10^{-4}$
0.2	$2.21{\cdot}10^{-4}$	$-1.59{\cdot}10^{-4}$	$4.97{\cdot}10^{-5}$	$4.30{\cdot}10^{-4}$
0.1	$2.18{\cdot}10^{-4}$	$-1.80{\cdot}10^{-4}$	$2.47{\cdot}10^{-5}$	$4.23{\cdot}10^{-4}$
0.05	$2.20{\cdot}10^{-4}$	$-1.89{\cdot}10^{-4}$	$1.23{\cdot}10^{-5}$	$4.21{\cdot}10^{-4}$
0.01	$2.23{\cdot}10^{-4}$	$-1.94{\cdot}10^{-4}$	$2.47{\cdot}10^{-6}$	$4.20{\cdot}10^{-4}$
	$E_3^D - E_3^{Ad}$	$E_4^D - E_4^{Ad}$	$E_4^D - E_3^D$	$E_4^{Ad} - E_3^{Ad}$
$V_{12} = 4$	0.0210	$6.72{\cdot}10^{-3}$	0.140	0.154
2	$8.46{\cdot}10^{-3}$	$2.07{\cdot}10^{-3}$	0.0172	0.0236
1	$4.44{\cdot}10^{-3}$	$-7.15{\cdot}10^{-4}$	$5.08{\cdot}10^{-3}$	0.0102
0.5	$3.56{\cdot}10^{-3}$	$-1.93{\cdot}10^{-3}$	$2.20{\cdot}10^{-3}$	$7.69{\cdot}10^{-3}$
0.2	$3.50{\cdot}10^{-3}$	$-2.60{\cdot}10^{-3}$	$8.46{\cdot}10^{-4}$	$6.94{\cdot}10^{-3}$
0.1	$3.58{\cdot}10^{-3}$	$-2.81{\cdot}10^{-3}$	$4.20{\cdot}10^{-4}$	$6.81{\cdot}10^{-3}$
0.05	$3.65{\cdot}10^{-3}$	$-2.92{\cdot}10^{-3}$	$2.10{\cdot}10^{-4}$	$6.77{\cdot}10^{-3}$
0.01	$3.72{\cdot}10^{-3}$	$-3.00{\cdot}10^{-3}$	$4.20{\cdot}10^{-5}$	$6.76{\cdot}10^{-3}$
	$E_9^D - E_9^{Ad}$	$E_{10}^D - E_{10}^{Ad}$	$E_{10}^D - E_9^D$	$E_{10}^{Ad} - E_9^{Ad}$
$V_{12} = 4$	$-1.33{\cdot}10^{-3}$	$-4.60{\cdot}10^{-3}$	0.586	0.589
2	0.0120	-0.0240	0.495	0.531
1	0.0634	-0.0696	0.314	0.448
0.5	0.110	-0.118	0.168	0.395
0.2	0.143	-0.159	0.0682	0.371
0.1	0.157	-0.175	0.0342	0.365
0.05	0.164	-0.183	0.0171	0.364
0.01	0.170	-0.190	$3.42{\cdot}10^{-3}$	0.363
	$E_{13}^D - E_{13}^{Ad}$	$E_{14}^D - E_{14}^{Ad}$	$E_{14}^D - E_{13}^D$	$E_{14}^{Ad} - E_{13}^{Ad}$
$V_{12} = 4$	$-6.64{\cdot}10^{-3}$	$-9.20{\cdot}10^{-3}$	0.622	0.625
2	-0.0154	-0.0430	0.568	0.595
1	$-2.12{\cdot}10^{-4}$	-0.139	0.417	0.556
0.5	0.0384	-0.244	0.241	0.524
0.2	0.0822	-0.322	0.101	0.506
0.1	0.102	-0.349	0.0509	0.501
0.05	0.113	-0.362	0.0255	0.500
0.01	0.122	-0.372	$5.10{\cdot}10^{-3}$	0.499



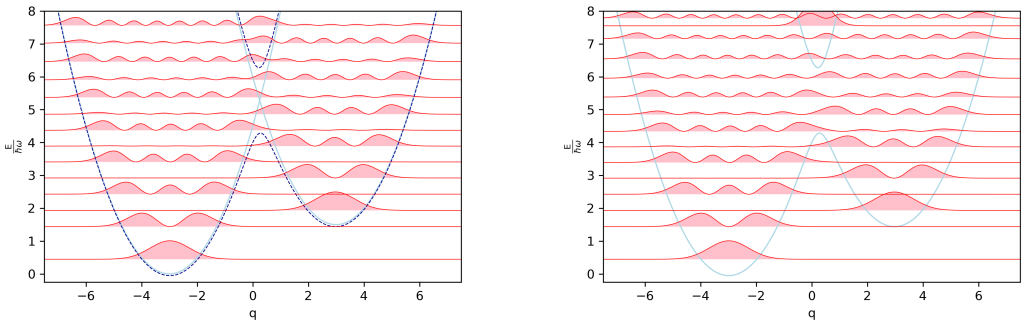
Obrázek 2.8: Rozdíly numericky získaných hodnot vlastních energií dvou interagujících harmonických oscilátorů pro dvě různé aproximace.

se rozštěpí energetické hladiny. U silně kaplovaných oscilátorů jsou naopak i tyto vyšší stavy aproximovány adiabaticky velmi dobře, řádu tisícin $\hbar\omega$.

Pro nejnižší vlastní stavy funguje adiabatická aproximace uspokojivě pro celou škálu velikostí užitého kaplování, přičemž pro menší kaplovací členy se přesnost zvyšuje. Pro tyto jsou totiž řešení v jednotlivých harmonických částech odděleny interakčně natolik, že se ovlivňují velmi málo.

Je patrné, že omezení přesnosti adiabatické reprezentace přímo souvisí s velikostí dublování v této aproximaci. To je zase závislé na velikosti bariéry oddělující klasicky povolené oblasti, což je skutečně horní odhad získané nepřesnosti pro malé vlastní energie a dané slabé kaplování dvou potenciálů. Nalezli jsme tedy první obecnější kritérium použitelnosti adiabatické reprezentace v modelech interagujících oscilátorů dané velikostí inverzního dublování.

Tohle kritérium má však jen omezenou škálu použitelnosti, neboť je podstatně závislé na požadavku, aby hladiny v jednotlivých diabatických potenciálech byly stejné, jen tehdy můžeme hovořit o rozštěpení degenerace (viz grafy na obrázku 2.9). Můžeme ovšem předpokládat, že velikost potenciálové bariéry (resp. pravděpodobnost průchodu/protunelování) bude sama dobrým kritériem použitelnosti adiabatické reprezentace především u nízkých stavů a malých kaplovacích členů. Tento odhad není nepodložený, neboť kaplovacím členem v podstatě volíme míru jakou funkce z druhého diabatického potenciálu bude ovlivňovat řešení v prvním diabatickém potenciálu. U adiabatického potenciálu tohle moderuje výška potenciálové bariéry (ta se zvyšuje například se vzdáleností druhého potenciálu). Proto pro malé kaplování a nízké stavy mají tyhle dva faktory stejný efekt. Naopak pro vyšší stavy je už ze stejných důvodů nutný vyšší kapling. Ověřme si takto argumentačně vyslovené kritérium pro případ interagujících potenciálů, z nichž



(a) Diabatické řešení

(b) Adiabatické řešení

Obrázek 2.9: Ukázka řešení interagujících potenciálů v případě, kdy je jeden vertikálně posunut.

Tabulka 2.6: Srovnání hodnot vybraných vlastních energií použitých aproximací pro vertikálně posunuté oscilátory. Označili jsme $\Delta E_i = E_i^D - E_i^{Ad}$.

V_{12}	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4	ΔE_{10}	ΔE_{11}
4	$3.14{\cdot}10^{-3}$	$8.04{\cdot}10^{-3}$	$9.89{\cdot}10^{-3}$	0.0184	$-4.15{\cdot}10^{-3}$	$-6.65{\cdot}10^{-3}$
2	$8.61{\cdot}10^{-4}$	$2.49{\cdot}10^{-3}$	$2.57{\cdot}10^{-3}$	$8.90{\cdot}10^{-3}$	-0.0116	-0.0241
1	$2.26{\cdot}10^{-4}$	$7.67{\cdot}10^{-4}$	$7.65{\cdot}10^{-4}$	$3.58{\cdot}10^{-3}$	-0.0109	-0.0488
0.5	$5.95{\cdot}10^{-5}$	$2.634{\cdot}10^{-4}$	$2.72{\cdot}10^{-4}$	$1.80{\cdot}10^{-3}$	$-7.27{\cdot}10^{-3}$	-0.0650
0.2	$1.17{\cdot}10^{-5}$	$1.02{\cdot}10^{-4}$	$1.18{\cdot}10^{-4}$	$1.14{\cdot}10^{-3}$	$-7.84{\cdot}10^{-3}$	-0.0738
0.1	$4.77{\cdot}10^{-6}$	$7.65{\cdot}10^{-5}$	$9.30{\cdot}10^{-5}$	$1.01{\cdot}10^{-3}$	$-8.67{\cdot}10^{-3}$	-0.0760
0.05	$2.99{\cdot}10^{-6}$	$6.94{\cdot}10^{-5}$	$8.61{\cdot}10^{-5}$	$9.74{\cdot}10^{-4}$	$-9.06{\cdot}10^{-3}$	-0.0767
0.01	$2.42{\cdot}10^{-6}$	$6.69{\cdot}10^{-5}$	$8.37{\cdot}10^{-5}$	$9.60{\cdot}10^{-4}$	$-9.27{\cdot}10^{-3}$	-0.0770

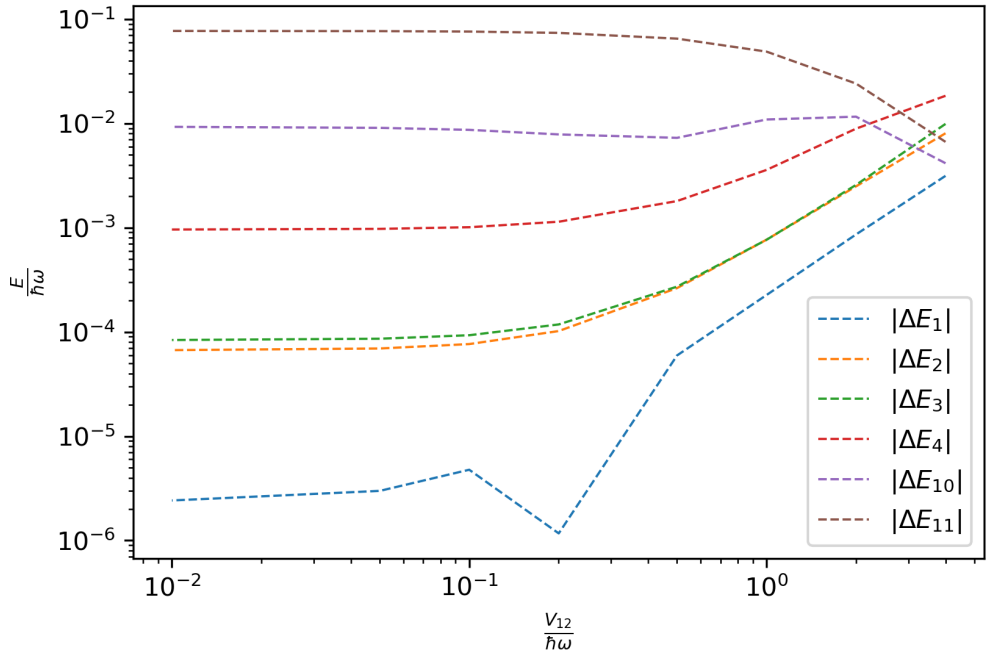
je jeden vertikálně posunut. V tabulce 2.6 a v grafu na obrázku 2.10 se očekávané chování potvrzuje. Nízké stavy pro malé kaplování jsou získány s obdobnou přesností jako pro předchozí případ.

Podařilo se nám tedy formulovat alespoň omezeně rozsáhlé obecné pravidlo, které dává do souvislosti všechny parametry zadané úlohy: jak vzdálenost potenciálů a jejich kaplování, tak i tuhost interagujících oscilátorů, vzhledem ke které jsme vždy vyjadřovali velikosti kaplování.

Zastavme se ještě u stavů druhého adiabatického potenciálu pro model kdy diabatické potenciály nejsou posunuty. Ten je rozumně reprezentován až tehdy, kdy je kaplovací člen velký, neboť pro menší kaplovací členy je v diabatické reprezentaci rozmytý do více stavů (viz obrázek 2.6). Pro $V_{12} = 4\hbar\omega$ je energetický rozdíl ve dvou diskutovaných aproximacích $0.151\hbar\omega$. Nemá se jím tedy příliš smysl zabývat, navíc při takto velkých kaplováních se tento první stav v druhém adiabatickém potenciálu nachází již na takové energetické hladině, kde je již třeba použít přesnějších tvarů interagujících potenciálů.

Vlnové funkce

Věnujme se nyní stručněji samotnému tvaru vlnových funkcí pro interagující potenciály. Nebudeme vlnové funkce porovnávat přímo, nýbrž srovnáme hustotu



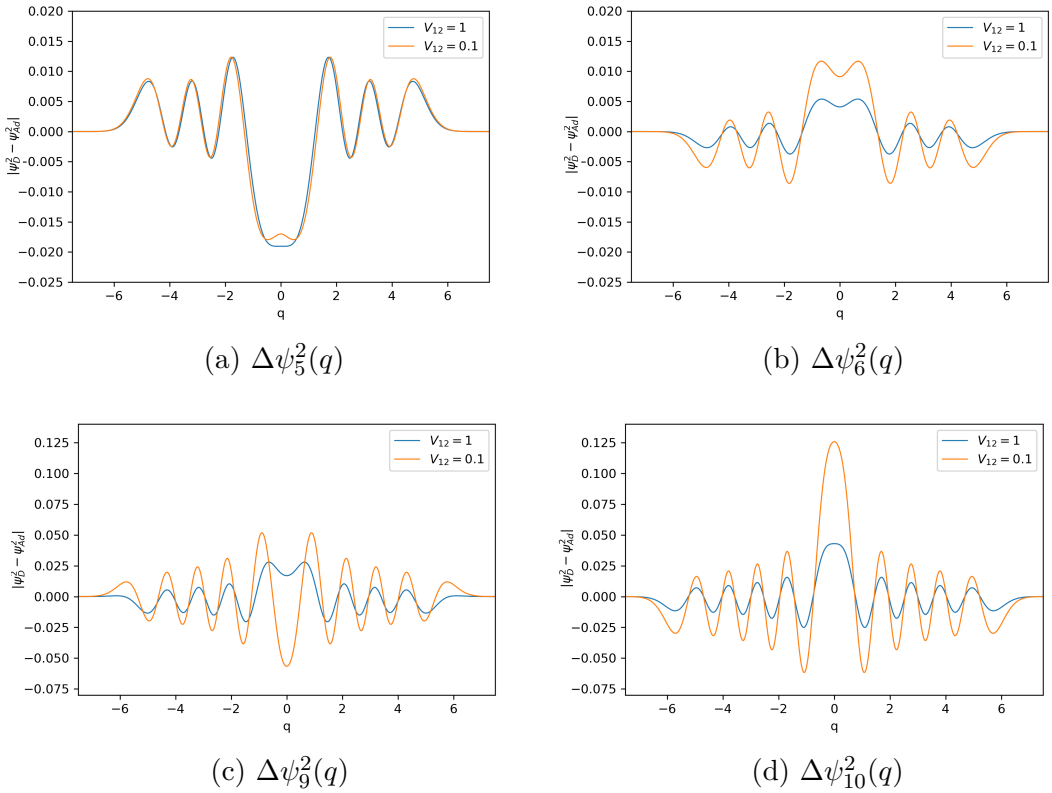
Obrázek 2.10: Rozdíly numericky získaných hodnot vlastních energií dvou interagujících harmonických oscilátorů, kdy jeden je vertikálně posunut.

pravděpodobnosti, kterou popisují. Přejdeme znovu do nejjednoduššího případu dvou energeticky stejně položených harmonických potenciálů. Zde si vybereme znovu několik vlastních funkcí a pro osm hodnot kaplovacího členu srovnáme normu rozdílu těchto funkcí v diskutovaných aproximacích. Očekáváme kvalitativně obdobné chování jako v případě srovnávání energií.

V tabulce 2.7 je tohle srovnání provedeno. Obdrželi jsme s uspokojivou přesností tvary vlnových funkcí pro všechny kaplovací členy u nižších stavů. Komplikace nastává teprve u energeticky vyšších stavů interagujících oscilátorů s malými kaplovacími konstantami. Zde se norma rozdílu hustoty pravděpodobnosti pohybuje v rámci jednotek procent.

Tabulka 2.7: Srovnání vybraných vlastních stavů získaných ve dvou použitých aproximacích. Označili jsme $\|\Delta\psi_i^2\| = \|\psi_{i,D}^2 - \psi_{i,Ad}^2\|$.

V_{12}	$\|\Delta\psi_1^2\|$	$\|\Delta\psi_2^2\|$	$\|\Delta\psi_{3\|}^2$	$\|\Delta\psi_4^2\|$	$\|\Delta\psi_9^2\|$	$\|\Delta\psi_{10}^2\|$
4	$1.03{\cdot}10^{-3}$	$5.17{\cdot}10^{-4}$	$3.24{\cdot}10^{-3}$	$6.59{\cdot}10^{-4}$	$6.28{\cdot}10^{-4}$	$5.94{\cdot}10^{-4}$
2	$2.75{\cdot}10^{-4}$	$1.52{\cdot}10^{-4}$	$1.85{\cdot}10^{-3}$	$2.19{\cdot}10^{-4}$	$4.46{\cdot}10^{-3}$	$3.32{\cdot}10^{-3}$
1	$1.15{\cdot}10^{-4}$	$2.21{\cdot}10^{-5}$	$1.07{\cdot}10^{-3}$	$2.92{\cdot}10^{-4}$	$8.28{\cdot}10^{-3}$	0.0105
0.5	$7.82{\cdot}10^{-5}$	$3.79{\cdot}10^{-5}$	$9.14{\cdot}10^{-4}$	$5.14{\cdot}10^{-4}$	0.0105	0.0183
0.2	$7.21{\cdot}10^{-5}$	$5.59{\cdot}10^{-5}$	$9.21{\cdot}10^{-4}$	$6.62{\cdot}10^{-4}$	0.0141	0.0250
0.1	$7.32{\cdot}10^{-5}$	$6.09{\cdot}10^{-5}$	$9.46{\cdot}10^{-4}$	$7.14{\cdot}10^{-4}$	0.0159	0.0274
0.05	$7.44{\cdot}10^{-5}$	$6.32{\cdot}10^{-5}$	$9.65{\cdot}10^{-4}$	$7.41{\cdot}10^{-4}$	0.0169	0.0287
0.01	$7.58{\cdot}10^{-5}$	$6.49{\cdot}10^{-5}$	$9.84{\cdot}10^{-4}$	$7.63{\cdot}10^{-4}$	0.0177	0.0297



(a) $\Delta\psi_5^2(q)$ (b) $\Delta\psi_6^2(q)$

(c) $\Delta\psi_9^2(q)$ (d) $\Delta\psi_{10}^2(q)$

Obrázek 2.11: Rozdíl v průběhu funkcí pro diabatickou a adiabatickou reprezentaci. Srovnání je provedeno pro čtyři vlastní stavy a dvě hodnoty kaplovacího členu.

Nyní se ještě podívejme na jedno zajímavé srovnání, a to na samotný průběh hustoty pravděpodobnosti (druhé mocniny vlnové funkce) v jednotlivých jejích bodech. Z tvaru řešených rovnic jsme odhadli, že největší nesrovnalosti by měly nastat kolem místa křížení dvou diabatických potenciálů. To proto, že zde se nejvíce projeví nehomogenní členy v soustavě rovnic (1.18) – (1.19) oproti adiabatickému řešení. Demonstrujme si tento jev na tvaru několika vlnových funkcí pro dvě hodnoty kaplovacích členů, $V_{12} = 0.1\hbar\omega$ a $V_{12} = 1\hbar\omega$. V grafech na obrázku 2.11 jsou tyto rozdíly ($\|\Delta\psi^2(q)\| = \|\psi_D^2(q) - \psi_{Ad}^2(q)\|$) vykresleny a zde také můžeme pozorovat potvrzení výše zmíněného odhadu. U všech případů pozorujeme největší nepřesnost kolem středu horizontální souřadnice, tedy v místě křížení.

2.4 Obrácení postupu a zobecnění

Přechod od diabatické do adiabatické reprezentace s příslušnými použitými aproximacemi je užitečným nástrojem pro redukci dimensionality numerického problému. Také efektivně slouží v teorii rozptylu pro popis pravděpodobnosti přechodů do jiných elektronických stavů, případně popisu disociací molekul a též se z jeho pomocí dá modelovat přenos elektrické excitace v řetízcích atomů (viz Sio a Lienau (2017)).

Je ovšem možné hovořit též o opačném přechodu, kdy naopak nějaké obecný

potenciál modelujeme soustavou interagujících potenciálů, abychom zjednodušili tvar u užitých funkcí. Této obrácené aproximativní činnosti se dá využít například v teorii rezonancí, neboli stavů trvalých záchytů elektronů na molekule. Po jejich záchytu se jádra pohybují znovu v nějaké nadploše potenciální energie. Je ovšem možné, že se takto vzniklý anion rozpadne. Energie produktů rozpadnuvší se molekuly však již nejsou diskrétní, mohou nabývat spojité škály energií, to se ovšem obtížně modeluje numerickými metodami, proto se často přistupuje k tomu, že se neuvažuje spojité spektrum nýbrž diskrétní spektrum v nějakém obecně velmi širokém potenciálu. Tento tvar potenciálu by tedy v principu šel nahradit modelem interagujících potenciálů. Existuje tedy potenciální motivace použití naopak přechodu do diabatické reprezentace jako aproximativní krok. Výsledky obdržené výše ovšem nejsou nikterak vázány na jednosměrný přechod od diabatické do adiabatické reprezentace a dají se tedy považovat stejně dobře za numerické testování použitelnosti kaplovaných harmonických oscilátorů jakožto aproximace složitějšího anharmonického potenciálu.

Tahle naznačená motivace má též další podklad. Je tím obtížnost při modelování složitějších molekul s vícero vibračními módy. Potenciál je pak funkcí několika vnitřních souřadnic. Dosud se užívá pouze harmonických aproximací vibrací neutrální molekuly. Namísto implementace složitějších tvarů vícedimenzionálních potenciálů, lze uvažovat o přiblížení těchto potenciálů pomocí interagujících harmonických potenciálů. Tuhle perspektivu bychom jindy rádi blíže prověřili.

Závěr

V naší práci jsme nejdříve studovali numerickou metodu hledání vlastních stavů systému pomocí konečné podmnožiny úplné ortonormální báze. Tu jsme v rámci práce naprogramovali v jazyce Python a otestovali její konvergenci vzhledem k počtu bázových funkcí pro dva typy anharmonických potenciálů. Bylo ukázáno, že rychlost konvergence použité metody úzce souvisí s velikostí klasicky povolené oblasti modelovaného potenciálu a s jejím pokrytím bázovými funkcemi.

Také jsme podrobně rozebrali numerickou přesnost obdržených výsledků z hlediska numerických jevů. Hlavní zdroje nepřesnosti tkví v řešení velkých matic a ve vlivech spjatých s tvarem modelovaného potenciálu.

U Morseho potenciálu tak představoval obtíž asymptotický průběh, kdy slabě vázané stavy konvergují pomaleji a je tedy zapotřebí větší množiny bázových funkcí. Pro Morseho potenciál bylo pak možné srovnat numerické výsledky s analytickým řešením, čímž jsme znovu ověřili funkčnost použité numerické metody. Ukázalo se, že spočtenou odchylku lze dobře odhadnout z výsledků Reyleigh-Schrödingerovy poruchové teorie.

Druhým modelovaným potenciálem byl potenciál se dvěma minimy, jež je podobný adiabatickému potenciálu v dalších částech práce. Zde se podobně problematické aspekty zhoršující konvergenci nevyskytují, proto bylo možné obdržet řádově lepší výsledky než u Morseho potenciálu. U tohoto případu byl též demonstrován důležitý jev inverzního dublování, jež souvisí s osovou symetrií daného potenciálu.

Hlavní část této práce se týká srovnání aproximativních přístupů k modelu dvou interagujících potenciálů. Ty jsme pro jednoduchost a s ohledem na zamýšlené budoucí aplikace zvolili za harmonické. Srovnáváme řešení problému dvou kaplovaných diabatických potenciálů a jeho aproximace v podobě přechodu ke dvěma adiabatickým anharmonickým potenciálům. Kvantitativně jsme prověřili, jaké chyby se dopustíme při přechodu z jednoho do druhého přístupu. Pro nízké stavy jsou oba popisy poměrné dobře zaměnitelné, přičemž dolní omezení přesnosti dodává právě inverzní dublování v anharmonickém adiabatickém potenciálu. Zaměnitelnost přístupů pro vyšší stavy se pak liší v závislosti na velikosti kaplování mezi potenciály, kdy pro silnější interakci funguje přechod lépe.

Jelikož jsme v principu prověřili funkčnost oboustranného přechodu mezi oběma přístupy, šlo by se dále zabývat otázkou, zda a nakolik by bylo možné modelovat libovolný potenciál právě konečným počtem interagujících harmonických potenciálů. Tento postup by byl výhodný zejména z hlediska jednoduchosti implementace řešení diabatických potenciálů.

Taktéž bychom výhledově rádi diskutovali případ rozšíření modelu do více vibračních módů. Tedy řešení problému ve vícedimenzionálních potenciálech, bez kterých v popisu komplexnějších molekul neobejdeme.

Potenciální aplikaci získaných výsledků a případných rozšíření na více elektronových stavů a do více dimenzí představuje modelování srážek elektronů s neutrální molekulou. V současné implementaci se zatím vibrace neutrální molekuly modelují pouze v jejich harmonickém (vícedimenzionálním) přiblížení, což je zpravidla dobrá aproximace pouze pro nízké vibrační stavy. Interagující harmonické potenciály by mohli zjednodušit potíž s implementací složitějších potenciálů.

Seznam použité literatury

Atkins, P. (1994). *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, USA, 4th edition.

Bauer, F. L. a Fike, C. T. (1960). Norms and exclusion theorems. *Numerische Mathematik*, **2**(1), 137–141.

Born, M. a Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, **389**(20), 457–484.

Dahl, J. P. a Springborg, M. (1988). The morse oscillator in position space, momentum space, and phase space. *The Journal of Chemical Physics*, **88**(7), 4535–4547.

Domcke, W. (1999). *Theorie der Molekülschwingungen und der vibronischen Wechselwirkung*. Vorlesung HHU Düsseldorf.

Espinosa-Garcia, J., Monge-Palacios, M. a Corchado, J. C. (2012). Constructing potential energy surfaces for polyatomic systems: Recent progress and new problems. *Advances in Physical Chemistry*, **2012**, 1–19.

Estrada, H., Cederbaum, L. S. a Domcke, W. (1986). Vibronic coupling of short-lived electronic states. *J. Chem. Phys.*, **84**(1), 152–169.

Fernández, F. M. a Garcia, J. (2021). Highly accurate potential energy curves for the hydrogen molecular ion. *Chemistry Select*, **6**(35), 9527–9534.

Formánek, J. (2004). *Úvod do kvantové teorie I.* Academia, Praha, druhé upravené a rozšířené vydání.

Hylleraas, E. A. a Undheim, B. (1930). Numerische berechnung der 2s-terme von ortho- und para-helium. *Zeitschrift für Physik*, **65**(11-12), 759–772.

Lampret, V. (2001). The Euler–Maclaurin and Taylor formulas: Twin, elementary derivations. *Mathematics Magazine*, **74**(2), 109–122.

Sio, A. D. a Lienau, C. (2017). Vibronic coupling in organic semiconductors for photovoltaics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**(29), 18813–18830.

Skála, L. (2011). *Úvod do kvantové mechaniky*. Karolinum, Praha, druhé vydání.

Waech, T. G. a Bernstein, R. B. (1967). Calculated spectrum of quasibound states for $H_2(^1\Sigma_g^+)$ and resonances in $H+H$ scattering. *The Journal of Chemical Physics*, **46**(12), 4905–4911.

Zahradník, R. (1976). *Základy kvantové chemie*. Nakladatelství technické literatury, n. p., Praha, první vydání.