Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jakub Višňák

Matematický úvod a identity používané pro studium funkcionálu střední kvadratické fluktuace energie v an initio kvantově mechanických výpočtech

Vedoucí bakalářské práce: *doc. RNDr. Miloš Zahradník, CSc.*
Studijní program: *Obecná Matematika*
2009

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu této bakalářské práce, panu doc. RNDr. Miloš Zahradníkovi, CSc. za odborné rady, doporučení ohledně korektur a úpravy práce a za zapůjčení literatury, za odborné konzultace a doporučení literatury děkuji Prof. J.Čížkovi, konzultantovi mé předchozí bakářské práce (na Obecné fyzice), Prof. RNDr. Lubomírovi Skálovi, DrSc. a Mgr. Jaroslavovi Zamastilovi Ph.D. za motivaci zabývat se také kvarkoniem.

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

V Praze dne *11.12.2009* *Jakub Višňák*

Obsah

Název práce: *Matematický úvod a identity používané pro studium funkcionálu střední kvadratické fluktuace energie v an initio kvantově mechanických výpočtech*

Autor: *Jakub Višňák*

Katedra (ústav):

Vedoucí bakalářské práce: *doc. RNDr. Miloš Zahradník, CSc.*

e-mail vedoucího: mzahrad@karlin.mff.cuni.cz

Abstrakt: *Práce se zabývá návrhem postupu výpočtu a studiem vlastností střední kvadratické fluktulace energie ve vybraných kvantově-mechanických systémech (víceelektronový atom, molekula, kvarkonium (v mechanickém přiblížení)) ve stavu popsaném přibližnou vlnovou funkcí. Motivací této práce byl výzkum objektivní „míry nesplnění" stacionární Schrödingerovy rovnice. Za tímto účelem byl definován funkcionál „integrální chyby" daný vztahem (4), tato veličina je identická se střední kvadratickou fluktulací energie (6) a je nejen vhodnou „mírou nesplnění" stacionární Schrödingerovy rovnice, ale umožňuje také konstrukci dolních i horních mezí k přesné hodnotě energie* E_n *(1), (kapitola 2.1). Rešerše obecné teorie ortogonálních polynomů, prostorů funkcí a Fourierovy transformace distribucí obsahuje identity důležité při výpočtu maticových elementů operátoru* $\hat{H}^2$*. Pro výpočet maticových elementů operátoru* $\hat{H}^2$ *mezi Slaterovými determinanty byla odvozena zobecněná Slater-Condonova pravidla určující, které maticové elementy jsou jistě nulové a z jakých jedno, dvou a tříelektrodových integrálů se skládají (Tabulky Y1, Y2 a Y3).*

Ukazuje se, že pro víceelektronové atomy jsou všechny integrály vyskytující se v matickových elementech $\hat{H}^2$ *analytické v bázích Slaterova (STO), Gaussova (GTO) i Vodíkového (VTO) typu. Pro obecnou molekulu jsem nalezl analytické vyjádření všech integrálů potřebných pro výpočet* $<\hat{H}^2>$ *až na 5-centrový (OM26) (7. v Tabulce Y2) a 6-centrový (3T1) (10. Tabulka Y3).*

Klíčová slova: *Integrální chyba řešení Schrödingerovy rovnice, Weinsteinova mez, Tempelova mez, Stevensonova mez, Löwdin Inner Projection, Ab initio výpočty v Kvantové chemii.*

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

Author: *Jakub Višňák*

Department:

Supervisor: *doc. RNDr. Miloš Zahradník, CSc.*

Supervisor's e-mail address: mzahrad@karlin.mff.cuni.cz

Abstract: *This work is devoted to the computation and study of properties of the mean quadratic fluctuation of energy in some quantum mechanical systems (multielectron atom, molecule, quarkonium in mechanical approximation) in the state described by an approximate wave function. The motivation for such a study is the investigation of a convenient "measure of approximation" of stationary Schroedinger equation. The functional (4) of "integral error" is defined for such purposes. It is identical to the mean quadratic energy fluctuation functional (6) which is not only a convenient measure of an error but it enables also the constructions of upper and lower bounds for the exact value of the energy* E_n *(in (1), chapter 2.1). I included also a short overview of the theory of orthogonal polynomials and some identities for Fourier transforms of distributions, needed in the computation of matrix elements of the operator* $\hat{H}^2$. *Generalized Slater Condon rules are introduced and investigated in this work (tables Y1,Y2,Y3). It turns out that for multielectron atoms, the integrals appearing in the matrix elements of* $\hat{H}^2$ *are analytical in the bases of Slater (STO), Gauss (GTO) and hydrogen (VTO) types. For a general molecule, an analytic expression of all (except of the 5-centered and 6-centered) integrals needed for the computation is found.*

Keywords: *Integral error of the solution of the Schroedinger equation, Weinstein bounnd, Tempel bound, Stevenson bound, Löwdin Inner Projection, Ab initio Quantum Chemical computations*

Kapitola 1 Motivace [1]

V bakalářské práci [1] jsem pro stacionární Schrödingerovu rovnici[1]

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

pro jejíž řešení[2] $\mathbf{\Psi_n}$ požadujeme splnění podmínky kvadratické integrability

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

definoval funkcionál na $\mathbf{L^2(R^{3N})}$, který každému přibližnému řešení $\mathbf{\Psi} \in \mathbf{L^2(R^{3N})}$ splňujícímu podmínku normalizace[3]

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} |\Psi|^2 \, d^{3N}\vec{r} = 1 \qquad (3)$$

přiřazuje „integrální chybu řešení“

$$ch^2[\Psi] = \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\hat{H}\Psi - E\Psi|^2 \, d^{3N}\vec{r} \qquad (4),$$

kde hodnotu **E** nazývám „střední energií“ a je také funkcionálem přibližného řešení tvaru

$$E \equiv \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Psi^* \hat{H} \Psi \, d^{3N}\vec{r} \qquad (5).$$

V kvantové chemii, která představuje typickou oblast aplikace pokročilých numerických metod na řešení problému vlastních čísel integrodiferenciálního operátoru $\mathbf{\hat{H}}$ – hamiltoniánu (1), se běžně zjišťuje přibližná hodnota $\mathbf{E_n}$ pro několik stavů (řešení (1)) o nejnižší energii (tj. např. **n** = 0, 1, 2, ...) a případně také rozvojové koeficienty $\mathbf{\Psi_n}$ do určité

---

[1] Operátor $\mathbf{\hat{H}}$ je v nejobecnějším případě charakterizován jako lineární hermitovský operátor na $\mathbf{L^{2,*}(R^{3N})}$ se zdola omezeným spektrem. $\mathbf{L^{2,*}(R^{3N})}$ je distributivní rozšíření Hilbertova prostoru všech kvadraticky integrabilních komplexních funkcí **3N** reálných proměnných, tj. obsahuje $\mathbf{L^2(R^{3N})}$ jako podprostor (podprostor regulárních distribucí) a navíc všechny temperované distribuce nad komplexními funkcemi **3N** reálných proměnných „normalizovatelné k 3N-rozměrné Diracově delta distribuci δ^{3N}“. V drtivé většině případů, ne-li vždy, jej lze charakterizovat jako integrodiferenciální operátor na (dostatečně hladkých) komplexních funkcích z $\mathbf{L^2(R^{3N})}$. V případě nerelativistické atomové fyziky se jedná o diferenciální operátor nejvýše druhého řádu ve všech z **3N** reálných proměnných.

[2] Řešením problému (1) s podmínkou (3) je soubor dvojic $\mathbf{\{(\Psi_n,E_n) \mid n \in \{0,1,..n_{max}\}\}}$, kde $\mathbf{(n_{max}+1)}$ je počet vázaných stavů systému popsaného hamiltoniánem $\mathbf{\hat{H}}$. V principu může nastat situace, kdy problém (1) žádné řešení nemá, tj. žádná taková dvojice neexistuje a formálně $\mathbf{n_{max} = -1}$. Hodnoty $\mathbf{E_n}$ jsou tvarem $\mathbf{\hat{H}}$ určeny jednoznačně (nazývají se „vlastní čísla“ $\mathbf{\hat{H}}$), tvar $\mathbf{\Psi_n}$ je dán hamiltoniánem H^ a podmínkou (3) až na konstantní faktor $\mathbf{N_n}$ tvaru $\mathbf{N_n = exp(i\ \phi)}$, kde $\boldsymbol{\phi}$ je reálné číslo. Tvar $\mathbf{\hat{H}}$ a tedy i hodnoty $\mathbf{E_n}$ jsou v nerelativistické fyzice dány fyzikálním systémem až na libovolnou aditivní konstantu (v případě hodnot $\mathbf{E_n}$, nezávislou na **n**), respektive stejný násobek operátoru identity (v případě operátoru $\mathbf{\hat{H}}$).

[3] Všechna řešení (1)+(2) lze přenásobením vhodnou konstantou „normalizovat“, aby vyhovovala podmínce (3). Násobení funkce konstantou nemění její vlastnost „vyhovovat rovnici (1)“ kvůli linearitě $\mathbf{\hat{H}}$.

výpočetní báze (podmnožiny určité úplné báze $\mathbf{L^2(R^{3N})}$). Přibližná hodnota $\mathbf{E_n}$ v nejjednodušším případě („metoda lineární parametrizace“[4]) závisí na kardinalitě použité výpočetní báze, ($\mathbf{E_n}$ je pak *n*-tým vlastním číslem restrikce operátoru $\hat{\mathbf{H}}$ na podprostor generovaný výpočetní bází) s rostoucí kardinalitou limituje k přesné hodnotě **E**. Pro metodu lineární parametrizace dále platí (viz Ritzův variační teorém), že přibližné hodnoty $\mathbf{E_n}$ jsou vždy vyšší nebo rovny než přesná hodnota $\mathbf{E_n}$. Přesná hodnota je však výpočtu nepřístupná a její extrapolace z empiricky zjišťované „závislosti přibližné hodnoty $\mathbf{E_n}$ na velikosti báze“ je neobjektivní. Míra přesnosti přibližné hodnoty $\mathbf{E_n}$ (a tedy i míra přesnosti přibližného tvary $\mathbf{\Psi_n}$) bývá posuzována na základě velikosti změny přibližné hodnoty $\mathbf{E_n}$ s kardinalitou použité výpočetní báze. Takováto „míra přesnosti“ může být z mnoha důvodů neobjektivní. Zmenšující se rozdíl mezi následujícími členy posloupnosti nedokazuje konvergenci této posloupnosti, viz částečné součty harmonické řady. Ačkoliv v případě rovnice (1) poskytuje samotná fyzika (chemie) jistotu existence konečné limitní hodnoty $\mathbf{E_n}$ (limity přibližných hodnot $\mathbf{E_n}$ a zároveň přesné hodnoty $\mathbf{E_n}$, v daných případech pro různé hodnoty **n**), při nevhodné volbě výpočetních bází (systém postupně se zvětšujících výpočetních bází) může být opomenuta důležitá „část“ Hilbertova prostoru, což povede k existenci „falešné limity“ posloupnosti přiblížení k hodnotě $\mathbf{E_n}$. Existence „falešné limity“ se může projevit i při použití systému výpočetních bází, jehož „posledním členem“ je úplná báze $\mathbf{L^2(R^{3N})}$.

Funkcionál integrální chyby $\mathbf{ch^2[\Psi]}$ (4) umožňuje jednak kvatifikovat „míru nepřesnosti“ přibližného řešení $\mathbf{\Psi}$ objektivněji a navíc je z něj možné jednoduše vypočíst dolní mez k přibližné hodnotě energie $\mathbf{E_n}$ a tím získat lepší informaci o přesné hodnotě $\mathbf{E_n}$ než z pouhého výpočtu funkcionálu $\mathbf{E[\Psi]}$ (5), který je (dle Ritzova variačního principu) pro variačním výpočtem získanou $\mathbf{\Psi}$ horní mezí k přesné hodnotě $\mathbf{E_n}$. Z $\mathbf{ch^2[\Psi]}$ je možné jednoduše vypočíst jak horní, tak dolní mez k přesné hodnotě $\mathbf{E_n}$ a to nezávisle na způsobu, jakým bylo zjištěno přibližné řešení $\mathbf{\Psi}$.

Hlavním důvodem, proč nebyl funkcionál $\mathbf{ch^2[\Psi]}$, s vyjímkou několika nejjednodušších fyzikálních systémů (a tedy několika nejjednodušších tvarů hamiltonova operátoru $\hat{\mathbf{H}}$), počítán (tj. nebyly stanoveny jeho tvary pro dané tvary $\hat{\mathbf{H}}$ a tvary bázových funkcí výpočetní báze[5] ani nebyly vypočteny jeho konkrétní hodnoty pro dobře definovaná přibližná řešení problému (1) pro daný $\hat{\mathbf{H}}$) je komplikovaný tvar operátoru[6] $\hat{\mathbf{H}}^2$, jehož střední hodnota se vyskytuje ve vztahu (4) pokud jej vhodně upravíme na tvar[7]

---

[4] Nebo také „lineární variační metoda“. Metoda založená na řešení problému vlastních čísel restrikce $\hat{\mathbf{H}}$ na Hilbertův podprostor $\mathbf{L^2(R^{3N})}$ konečné dimenze **d**. Na tomto podprostoru (který je generován pevně zvolenou „výpočetní bází“) se problém vlastních čísel redukuje na nalezení vlastních čísel matice **d x d** s maticovými elementy tvaru $\mathbf{H_{ij}} = \langle\varphi_i|\hat{\mathbf{H}}|\varphi_j\rangle$, kde $|\varphi_i\rangle$ a $|\varphi_j\rangle$ jsou ket-vektory odpovídající i-té, resp. j-té bázové funkci (z „výpočetní báze“).

[5] Jinými slovy nebyla nalezena funkční závislost hodnoty $\mathbf{ch^2[\Psi]}$ na souboru parametrů charakterizujících $\mathbf{\Psi}$ a $\hat{\mathbf{H}}$ (z nějaké třídy operátorů $\hat{\mathbf{H}}$, např. hamiltoniány pro dvouelektronové atomy s různým nábojem jádra Z).

[6] Kde definuji $\hat{\mathbf{H}}^2$: $\hat{\mathbf{H}}^2(\varphi) = \hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{H}}(\varphi))$ pro všechna $\varphi \in \mathbf{L^2(R^{3N})}$, která splňují $\varphi \in \mathbf{D}(\hat{\mathbf{H}})$ a zároveň $\hat{\mathbf{H}}(\varphi) \in \mathbf{D}(\hat{\mathbf{H}})$.

[7] Zde a dále v textu používám „Bracketovou notaci“, tj. pro maticový element operátoru $\hat{\mathbf{A}}$ mezi stavy φ a $\mathbf{\Psi}$ platí

$$\langle \varphi \,|\, \hat{A} \,|\, \Psi \rangle \equiv \left(\hat{A}\Psi, \varphi\right) \equiv \int_{\mathbb{R}^{3N}} \varphi^* \, \hat{A}\Psi \, d^{3N}\vec{r} \qquad (7),$$

$$\mathbf{ch}^2[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}^2 | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^2 \qquad (6).$$

Dalším důvodem je obava, že maticové elementy operátoru $\hat{\mathbf{H}}^2$ budou obsahovat velké množství neanalytických integrálů, jejichž numerický výpočet bude značně zdlouhavý.

Cílem, kterého bych ve vzdálené budoucnosti rád dosáhl, je odvození tvaru funkční závislosti $\mathbf{ch}^2[\Psi]$ na parametrech přibližného řešení Ψ pro problém (1) s hamiltoniánem $\hat{\mathbf{H}}$ pro obecnou molekulu v co nejobecnějším tvaru (skoromějším cílem může být konkrétně nalezení funkční závislosti $\mathbf{ch}^2[\Psi]$ (pro problém (1) pro elektronovou část plně nerelativistického hamiltonova operátoru $\hat{\mathbf{H}}$ obecné molekuly) na souboru souřadnic středů jader Z' = $\{(x_i^{(Nu)}, y_i^{(Nu)}, z_i^{(Nu)}) \mid i \in \{1,2,...,M\}\}$ (M je počet jader, $M \in \{1,2,...\}$), jejich protonových číslech Z_i, celkovém náboji molekuly q a parametrech přibližné vlnové funkce (např. pro metodu konfigurační interakce jde o rozvojové koeficienty vlnové funkce do lineární kombinace Slaterových determinantů[8]).

Naprogramování výpočtu hodnoty $\mathbf{ch}^2[\Psi]$ na základě výše uvedené funkční závislosti by umožnilo objektivní verifikaci přibližných řešení Ψ a $\mathbf{E} = \langle\Psi| \hat{\mathbf{H}} |\Psi\rangle$ získaných jako výsledek kvantově-chemických výpočtů a výpočet horních i dolních mezí k přesné hodnotě energie $\mathbf{E_n}$. V práci [1] uvádím „Chybový funkcionál (4) je součástí tří „klasických" dolních mezí pro energie (Weinsteinovy, Tempelovy, 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 verfifikaci jakéhokoliv přibližného řešení."

Podařilo se mi dokázat, že maticové elementy $\hat{\mathbf{H}}^2$ jsou pro obecný víceelektronový atom analytické pro libovolnou bázi typu GTO, STO, nebo VTO.[9]

---

pro skalární součin vektorů φ a Ψ platí

$$\langle \varphi | \Psi \rangle \equiv \langle \varphi | \hat{1} | \Psi \rangle \equiv (\Psi, \varphi) \equiv \int_{\mathbb{R}^{3N}} \varphi^* \, \Psi \, d^{3N} \vec{r} \qquad (8).$$

Podotýkám, že $\langle\varphi|\Psi\rangle = (\Psi,\varphi)$ je identita hovořící o konvenci různého značení skalárního součinu, kdežto $\langle\varphi|\Psi\rangle = \langle\Psi|\varphi\rangle^*$, kde * značí komplexní sdružení, je identita, která hovoří o antisymetrii skalárního součinu na komplexním Hilbertově prostoru.

[8] A o tvar bázových jednoelektronových funkcí ze kterých jsou Slaterovy determinanty sestaveny – tvar molekulových orbitalů (tj. rozvojové koeficienty molekulových orbitalů do lineární kombinace atomových orbitalů) a nakonec o tvar atomových orbitalů samotných (v závislosti na typu báze – nejčastěji používanou bázi je tzv. GTO báze, kde jsou jako parametry radiální části koeficienty lineární kombinace primitivních gaussiánů a jejich exponenty a jako parametry angulární části pak angulární exponenty (u kartézké GTO) nebo hodnota kvadrátu momentu hybnosti $L^2 = l(l+1)$ a jeho třetí komponenta $L_3 = m$ (u sférické GTO)).

[9] GTO = Gaussian type orbital. Prostorová část vlnové funkce je popsána součinem sférické harmonické funkce $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ a funkce typu

$$R_{n,\zeta,GTO}(r) \;=\; N_n\, r^{n-1} \exp\left(-\zeta\, r^2\right), \qquad (8.a)$$

kde $n \geq l$, $n \in Z$, $n > 0$, případně lineární kombinací takových součinů $R_{n,\zeta}(r)\, Y_{l,m}(\theta,\phi)$ pro různé hodnoty n, ζ, l a m. Pro molekuly „GTO" znamená, že za bázové jednoelektronové funkce jsou brány lineární kombinace

Kapitola 2 Úvod

Cílem této práce mělo být především odvození analytického tvaru (a nebo alespoň tvaru co nejjednoduššího pro další numerický výpočet) integrálů vyskytujících se v maticových elementech operátoru $\hat{H}^2$ pro obecný atom (uvažujme rovnici (1) s podmínkou (2)) (výhledově zobecněno na obecnou molekulu) v bázi Slaterových determinantů sestavených z jednoelektronových funkcí „typu STO, GTO nebo VTO" (viz (8.a) a (8.b)). Pojem Slaterova determinantu je poprvé použit v kapitole o přibližných metodách řešení Schrödingerovy rovnice („Hartree-Fockova metoda", vztah (x124)). Jedná se o plně antisymetrizovaný součin N (kde N je počet elektronů) jednoelektronových spinorbitalů (tj. prvků prostoru $L^2(R^3) \otimes C^2$) a lze jej zapsat jako

$$\varphi_n(\vec{r}_i, \sigma_{z,i}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{n(1)}(\vec{r}_1)\left|\sigma_{z,1}\right\rangle_1 & \psi_{n(1)}(\vec{r}_2)\left|\sigma_{z,2}\right\rangle_1 & \cdots & \psi_{n(1)}(\vec{r}_N)\left|\sigma_{z,N}\right\rangle_1 \\ \psi_{n(2)}(\vec{r}_1)\left|\sigma_{z,1}\right\rangle_2 & \psi_{n(2)}(\vec{r}_2)\left|\sigma_{z,2}\right\rangle_2 & \cdots & \psi_{n(2)}(\vec{r}_N)\left|\sigma_{z,N}\right\rangle_2 \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ \psi_{n(N)}(\vec{r}_1)\left|\sigma_{z,1}\right\rangle_N & \psi_{n(N)}(\vec{r}_2)\left|\sigma_{z,1}\right\rangle_N & \cdots & \psi_{n(N)}(\vec{r}_N)\left|\sigma_{z,N}\right\rangle_N \end{pmatrix}, \tag{UV1}$$

φ_n je Slaterův determinant sestavený ze spinorbitalů (n(1), $\sigma_{z,1}$), (n(2), $\sigma_{z,2}$), ..., (n(N), $\sigma_{z,N}$). Tvoří-li spinorbitaly ($n(j)$, $\sigma_{z,j}$) ortonormální bázi nějakého podporostoru $L^2(R^3) \otimes C^2$, tvoří Slaterovy determinanty z nich sestavené ortonormální bázi odpovídajícího podprostoru *Antisym*($L^2(R^3) \otimes C^{2^N}$), tj. prostoru všech kvadraticky integrabilních funkcí 3N reálných proměnných s N-částicovou spinovou částí, které jsou antisymetrické vzhldem k záměnám proměnných (prostorových i spinových) libovolných dvou částic. Spinorbitaly ze kterých je Slaterův determinant musejí být nazvájem lineárně nezávislé (speciálně různé jeden od druhého), jinak je výsledný determinant nulový, což není užitečná bázová funkce. Tento zápis je výhodný právě kvůli antisymetrizaci vlnové funkce požadované 5.postulátem [1], která je tímto zápisem automaticky zajištěna. Spinorbitaly jsou dané direktním součinem prostorové části (funkce z $L^2(R^3)$) a spinové části (v nerelativistické kvantové mechanice reprezentovatelné jako vektor z C^2, obvykle jeden ze dvou vektorů

---

takovýchto funkcí „centrované" na všech atomech dané molekuly. STO = Slater type orbital, funkce lišící se od GTO pouze mocninou r v argumentu exponenciály v radiální části $R_{n,\eta}(r)$, tj.

$$R_{n,\zeta,STO}(r) = N_n\, r^{n-1} \exp\left(-\eta\, r\right). \tag{8.b}$$

VTO = Orbital vodíkového typu – přesné řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu, radiální část má tvar součinu polynomu v r a exponenciály stejného tvaru jako v (8.b) (s $\eta = Z/n$, kde Z je protonové číslo a n je hlavní kvantové číslo).

kanonické báze, nebo jako komplexní funkce jedné diskrétní proměnné nabývající dvou možných hodnot). Prostorovou část (orbital) lze psát ve tvaru

$$\psi_n(\vec{r}) \;=\; \sum_{k=1}^{M} c_{nk}\, \phi_k(\vec{r} - \vec{R}_{j(k)})\,, \tag{UV2}$$

kde M je kardinalita jednoelektronové báze (výpočetní báze jedenoelektronových funkcí), $j(.)$ je funkce přiřazující každému atomovému orbitalu (jak se nazývají elementy báze jednoelektronových funkcí) číslo/index atomového jádra na kterém je „centrován" (jeho prostorový střed, těžiště se nachází v bodě výskytu toho jádra), $\vec{R}_p$ je polohový vektor p-tého jádra (u atomů je jediné $\vec{R}_p$ a to $\vec{R}_p$ = 0 a funkce $j(.)$ je identita) a $\vec{r}$ je polohový vektor elektronu – proměná jednoelektronových funkcí ϕ_k i Ψ_n. c_{nk} jsou (obecně) komplexní čísla volená tak, aby Ψ_n byly ortonormální vzhledem ke skalárnímu součinu na $L^2(R^3)$ (respektive tvořily dvě ortonormální množiny vůči tomuto součinu, jedna pro α-spin (odpovídající spinová část je 1.kanonickou složkou báze C^2), druhá pro β-spin (odpovídající spinová část je 2.kanonickou složkou báze C^2), spinová část pak zajistí kolmost všech bázových spin-orbitalů na $L^2(R^3)\otimes C^2$)) a aby Ψ_n byly pro danou bází ϕ_k v nějakém smyslu optimální (například poskytovaly minimální energii pro základní stav při použití jediného Slaterova determinantu, jak se požaduje v Hartree-Fockově metodě. Používané tvary ϕ_k uvádím níže. $\phi_k^{(STO)}$ jsou funkce Slaterova typu, $n(q)$ je přirozený parametr pro dané q, $\eta(q)$ je reálný kladný parametr pro dané q, $l(q)$ a $m(q)$ jsou celočíselné parametry pro dané k splňující $l \in N_0$, $|m| \le l$. Podobně pro $\phi_k^{(GTO)}$. $\phi_k^{(VTO)}$ jsou přesná řešení pro atom vodíkového typu o protonovém čísle Z (v praxi může být voleno reálné kladné (ne nutně celočíselné)) s kvantovými čísly $n(q)$, $l(q)$ a $m(q)$, kde celočíselné parametry l a m splňují výše uvedené nerovnosti a $n \in N$.

$$\phi_k^{(STO)}(\vec{r}) \;=\; N_k^{(STO)}\left(\sum_{q=1}^{U(k)} d_{kq}\; r^{\,n(q)+l(q)-1}\exp(-\eta(q)\, r)\right) Y_{l(k),m(k)}(\theta,\phi)\,, \tag{UV3}$$

$$\phi_k^{(GTO)}(\vec{r}) \;=\; N_k^{(GTO)}\left(\sum_{q=1}^{V(k)} \tilde{d}_{kq}\; \exp(-\xi(q)\, r^2)\right) r^{\,l(k)} Y_{l(k),m(k)}(\theta,\phi)\,, \tag{UV4}$$

$N_k^{(STO)}$ a $N_k^{(GTO)}$ jsou případné normalizační konstanty, které lze zahrnout do c_{nk}. d_{kq} a $\tilde{d}_{kq}$ jsou také obecně komplexní konstanty, ale na rozdíl od c_{nk} jsou pevnými konstantami. c_{nk} lze ovšem považovat také za pevné konstanty a v řešení (1) (rozvíjeného do báze Slaterových determinantů dle vztahu (UV5)) optimalizovat jen rozvojové koeficienty jednotlivých Slaterových determinantů v řešení (projekce vektoru řešení do báze Slaterových determinantů). Přibližnou vlnovou funkci pro obecný atom či molekulu lze psát ve tvaru

$$\Psi_q(\vec{r}_i) \;=\; \sum_{m=1}^{D} \mu_{qm}\, \varphi_m(\vec{r}_i,\, \sigma_{z,i}), \tag{UV5}$$

kde D je dimenzionalita použité výpočetní báze Slaterových determinantů a q je číslo indexůjící (indexace zahrnuje spinové proměnné) konkrétní řešení Stacionární Schrödingerovy rovnice (1) s podmínkou (2). Lineární parametrizace a její speciální případy pro atomovou/molekulovou fyziku elektronového obalu – Konfigurační interakce a Valence Bond jsou metody poskytující pro zadanou bázi Slaterových determinantů přibližnou hodnotu energie E_q hledaného stavu q danou vztahem (5). Ta je horním odhadem skutečné hodnoty energie (vlastního čísla E_n z rovnice (1)) tohoto stavu, tj. platí (funkci Ψ_q předpokládáme normalizovanou)

$$E_q^{skut} \;\le\; E_q \;\equiv\; \left\langle \Psi_q \middle| \hat{H} \middle| \Psi_q \right\rangle \;\equiv\; \int_{R^{3N}} \overline{\Psi}_q(\vec{r}_i)\; \hat{H}\; \Psi_q(\vec{r}_i)\, d^{3N}\vec{r}_i, \tag{UV6}$$

Kde pruh značí komplexní sdružení, což lze za použití linearity $\hat{H}$ zapsat pomocí (UV5) jako

$$E_q \;=\; \sum_{i=1}^{D}\sum_{j=1}^{D} \overline{\mu}_{qi}\, \mu_{qj} H_{ij} \;=\; \vec{\mu}_q \cdot H\vec{\mu}_q, \tag{UV7}$$

Kde H je matice s prvky H_{ij} danými vztahem (UV7.b) (maticová reprezentace hamiltoniánu $\hat{H}$ na prostoru generovaném Slaterovými determinanty φ_i) a μ_q je vektor se složkami μ_{qi}. Podobným způsobem lze vypočíst výraz (UV8) (používaný společně s (UV7) ve vyjádření vzorce pro integrální chybu (6) a ve větách o dolních mezích k energii (poskytujících dolní odhady k přesné energii E_n z rovnice (1))) jako (UV9).

$$H_{ij} \;=\; \left\langle \varphi_i \middle| \hat{H} \middle| \varphi_j \right\rangle \;\equiv\; \int_{R^{3N}} \varphi_i(\vec{r}_i,\, \sigma_{z,i})\, \hat{H} \varphi_j(\vec{r}_j,\, \sigma_{z,j})\, d^{3N}\vec{r}_i, \tag{UV7.b}$$

$$\left\langle \hat{H}^2 \right\rangle_q \;\equiv\; \left\langle \Psi_q \middle| \hat{H}^2 \middle| \Psi_q \right\rangle \;\equiv\; \int_{R^{3N}} \overline{\Psi}_q(\vec{r}_i)\; \hat{H}^2 \Psi_q(\vec{r}_i)\, d^{3N}\vec{r}_i, \tag{UV8}$$

jako

$$\left\langle \hat{H}^2 \right\rangle_q \;=\; \sum_{i=1}^{D}\sum_{j=1}^{D} \overline{\mu}_{qi}\, \mu_{qj} (H^2)_{ij} = \; \vec{\mu}_q \cdot (\ddot{H}^2)\vec{\mu}_q, \tag{UV9}$$

kde pro maticové elementy $(H^2)_{ij}$ platí analogicky

$$(H^2)_{ij} \;=\; \left\langle \varphi_i \middle| \hat{H}^2 \middle| \varphi_j \right\rangle \;\equiv\; \int_{R^{3N}} \varphi_i(\vec{r}_i,\, \sigma_{z,i})\, \hat{H}^2 \varphi_j(\vec{r}_j,\, \sigma_{z,j})\, d^{3N}\vec{r}_i, \tag{UV10}$$

a kde dvojtečka nad symbolem H (v (UV9)) zdůrazňuje, že matice na levé straně *NENÍ* kvadrátem matice H (s elementy (UV7.b). Taková identita by platila, jen když by D bylo nekonečné a výběr bázových Slaterových determinantů φ_i takový, že by generovaly celý *Antisym*($L^2(R^3)\otimes C^{2^N}$). V takovém případě bychom však pomocí přibližných metod mohli získat přesnou energii E_n z rovnice (1) (kdybychom dokázali zdiagonalizovat sestavenou nekonečnou matici...) a výpočet $\left\langle \hat{H}^2 \right\rangle$, nebo integrální chyby by byl bezcenný (pro přesnou vlnovou funkci je integrální chyba rovna nule a všechny dolní i horní odhady energie se shodují a poskytují přesnou energii). Snadno se to nahlédne, pokusíme-li se vyčíslit veličinu (UV11) pomocí „vsunutí identity“,

$$\left\langle \Sigma \middle| \hat{H}^2 \middle| \Psi \right\rangle \;=\; \left\langle \Sigma \middle| \hat{H} \sum_{r=1}^{\infty} \middle| \Omega_r \right\rangle\left\langle \Omega_r \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle \;=\; \sum_{r=1}^{\infty} \left\langle \Sigma \middle| \hat{H} \middle| \Omega_r \right\rangle\left\langle \Omega_r \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle, \quad \text{(UV11)}$$

kde Σ a Ψ jsou libovolné vektory z *Antisym*($L^2(R^3)\otimes C^{2^N}$) a Ω_r je nějaká spočetná ortonormální báze *Antisym*($L^2(R^3)\otimes C^{2^N}$) (*Antisym*($L^2(R^3)\otimes C^{2^N}$) je podprostor separabilního Hilbertova prostoru $L^2(R^3)\otimes C^{2^N}$). Pro jednoduchost volme $\Omega_r = \varphi_r$ pro $r < D+1$ a $\Sigma = \varphi_a$, $\Psi = \varphi_b$, $a, b \in \{1, 2, \ldots, D\}$ libovolné. Pak z (UV11) vyplývá

$$(\ddot{H}^2)_{ab} \;=\; \sum_{r=1}^{D} H_{ar}\, H_{rb} \;+\; \left\langle \varphi_a \middle| \hat{H}\, \hat{P}\, \hat{H} \middle| \varphi_b \right\rangle, \quad \text{(UV12)}$$

tj. $(H^2)_{ab}$ se od elementu „*a b*“ součinu maticové reprezentace $\hat{H}$ na *D*-dimenzionálním výpočetním prostoru se sebou samotnou (první člen na pravé straně (UV12)) liší o druhý člen na pravé straně (UV12), který obsahuje projektor $\hat{P}$ na ortogonální doplněk *D*-dimenzionálního výpočetního prostoru v *Antisym*($L^2(R^3)\otimes C^{2^N}$), což je nekonečně rozměrný prostor do kterého bude mít jak φ_b tak φ_a po akci $\hat{H}$ jistě nenulové projekce (jinak by bylo možné vyřešit Schrödingerovu rovnici (1) přesně v konečné výpočetní bázi, což, až na několik málo ukázkových případů, nelze). Projektor $\hat{P}$ je dán vztahem

$$\hat{P} \;=\; \sum_{r=D+1}^{\infty} \left| \Omega_r \right\rangle\left\langle \Omega_r \right|. \quad \text{(UV13)}$$

Cílem práce tedy není integrální chybu ani dolní odhady energie vypočíst (to jsem prováděl v práci [1] pro velmi jednoduchý fyzikální systém, který nemá analyticky řešitelnou stacionární Schrödingerovu rovnici (1) – kvartický anaharmonický oscilátor), ale odvodit identity pomocí kterých bude možné tyto výpočty uskutečnit pro přibližné řešení reálnějších systémů, jako je kvarkonium, atom helia (*He*), atom lithia (*Li*), nebo molekula vodíku (H_2). V této kapitole uvedu souhrn vět o několika dolních mezích a tzv. „Zobecněná Slater-Condonova pravidla“, které jsem pro výpočet maticových elementů operátoru $\hat{H}^2$ mezi Slaterovými determinanty odvodil a jsou uvedena stručně i v [1]. V následujících kapitolách se zabývám ortogonálními polynomy, které se vyskytují v analytických řešeních rovnice (1) pro jednodušší fyzikální systémy (např. lineární harmonický oscilátor, izotropní harmonický oscilátor – Hermitovy polynomy, atom vodíku – Legendreovy a Laguerrovy polynomy) a které jsou výsledkem ortogonalizace bázových funkcí typu $\{r^n \exp(-\ \eta\, r) \mid n \in N_0\}$ (Laguerrovy) a $\{r^n \exp(-\ \xi\, r^2) \mid n \in N_0\}$ (Hermitovy) a tak se mohou vyskytovat i v metodách přibližného řešení rovnice (1) pro jiné fyzikální systémy než výše jmenované. V dalších kapitolách jsou poznatky o ortogonálních polynomech aplikovány na řešení atomu vodíkového typu a to jak postupem „analytickým“, kdy se řeší parciální diferenciální rovnice separací proměných, tak postupem „algebraickým“, kdy se vychází čistě z komutačních realcí operátorů vystupujících v hamiltoniánu $\hat{H}$ pro atom vodíku, tyto komutační relace odpovídají realcím pro generátory SO(3) (úhlová část) a SO(2,1) (radiální část). Algebra operátorů $\hat{T}_j$ zavedených v algebraickém řešením radiální části Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku je pak použita i v případě kvarkonia, kde jsou již odvozeny i vztahy pro střední hodnotu $\hat{H}^2$. Podobně může být použita i v případě numericky stabilního a časově efektivního variačního výpočtu elektronové struktury atomu *He* v úplné bázi, jak je uvedeno v [2] a já doufám v použití algebry operátorů $\hat{T}_j$ i pro numericky stabilní a efektivní výpočet střední hodnoty $\hat{H}^2$ a dolních odhadů pro energii. Práce je zakončena odvozením tvaru integrálů vystupujících v maticových elementech operátoru $\hat{H}^2$.

2.1 Věty o integrální chybě a o mezích k energii

Lemma UL1 [1]: Integrální chyba je nulová právě tehdy a jen tehdy, je-li přibližné řešení rovno přesnému. Platí

$$ch^2[\psi] \quad \geq \quad 0, \qquad \forall\, \psi \in Antisym(L^2(R^{3N})),\ N \in Z^+, \tag{UV14}$$

$$(ch^2[\psi] \quad = \quad 0) \qquad \Leftrightarrow \qquad (\hat{H}\,|\psi\rangle = E\,|\psi\rangle) \quad \forall\,|\psi\rangle \in Antisym(L^2(R^{3N})), \tag{UV15}$$

Důkaz: (UV14) je zřejmé vzhledem k definici (4), stejně jako implikace v (UV15) „zprava doleva“. Opačná implikace vyplývá z (rozumného) požadavku na spojitost zkusmé vlnové funkce (spojitost vlnové funkce je jedním z fyzikálních předpokladů, které na ni klademe [3]). Q.E.D.

Věta UL2 [1]: *Ritzův variační princip*

Buď $\hat{H}$ lineární, hermitovský operátor se zdola omezeným spektrem. Jeho definiční obor nechť je hustý v Hilbertově prostoru $H = Antisym(L^2(R^{3N}) \otimes H_{spin})$. Uvažujme konečně-rozměrný podprostor (*N* rozměrný, *N* > 0) prostoru *H* a označme jej H_N. Restrikce hamiltoniánu $\hat{H}$ na H_N nechť je označována jako $\hat{H}_N$ a má tvar

$$\hat{H}_N \quad = \quad \hat{P}_N\, \hat{H}\, \hat{P}_N\,, \tag{UV15.01}$$

Vlastní čísla $\hat{H}$ označme jako $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \ldots$, vlastní čísla jeho restrikce $\hat{H}_N$ označme jako $E_0 \leq E_1 \leq \ldots \leq E_{N-1} \leq E_N$, vlastní funkce $\hat{H}$ označme jako $|\phi_0>$, $|\phi_1>$, …, vlastní funkce $\hat{H}_N$ označme jako $|\Psi_0>$, $|\Psi_1>$, …, $|\Psi_{N-1}>$, $|\Psi_N>$. Pro jednoduchost předpokládejme, že výše jmenované funkce jsou normalizované a že vlastní funkce odpovídající degenerovaným (vícenásobným) vlastním číslům jsou dodatečně ortogonalizované (tj. $\{|\phi_j> \mid j \in N_0\}$ tvoří ortonormální bázi H a $\{|\Psi_j> \mid j \in \{1, 2, \ldots, N\}\}$ tvoří ortonormální bázi H_N. Pak platí

$$(\varepsilon_j \quad \leq \quad E_j) \qquad \forall j \in \{0, 1, \ldots, N\}, \tag{UV15.02}$$

Důkaz:

V [1] jsem proved důkaz, částečně převzatý z [4], zde provedu důkaz, podle postupu naznačeného v „příkladu k řešení“ v kvantově-chemických skriptech [5], který je podstatně názornější. V případě $j = 0$ je tvrzení (UV15.02) zřejmé a je zvláštním případem tvrzení Lemmatu UL3:

Lemma UL3: Nechť platí označení z předešlé věty UL2 (Ritzův variační princip). Buď $|\Psi>$ libovolná funkce z H, pak platí

$$\varepsilon_0 \quad \leq \quad \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \tag{UV15.03}$$

tj. je-li $|\Psi>$ normalizovaná, platí

$$\varepsilon_0 \quad \leq \quad \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \tag{UV15.04}$$

Důkaz lemmatu: Díky linearitě oprátoru $\hat{H}$ stačí ukázat (UV15.04). Rozvineme libovolnou, normalizovanou funkci $|\Psi>$ do báze vlastních funkcí operátoru $\hat{H}$ a dosadíme do (UV15.04). Uvážíme ortonormalitu použité báze a na pravé straně nám vystoupí konvexní ($|\Psi>$ má jednotkovou normu, tj. kvadráty absolutních hodnot rozvojových koeficientů vzhledem k dané bázi se sečtou do 1) lineární kombinace ε_0 a vlastních čísel ε_1, ε_2, …, která (díky zvolenému uspořádání) nejsou nižší. Odtud je nerovnost (UV15.04) již patrná. Q.E.D.

Pro případ $j > 0$ pak plyne tvrzení (UV15.02) z tvrzení (UV15.02) pro j-1. Tj. budeme postupovat matematickou indukcí. Uvažuji normalizovanou funkci $|\varphi_j>$ z prostoru H takovou, že je kolmá na j-1 přesných vlastních funkcí operátoru $\hat{H}$, pak bude jistě splňovat

$$\varepsilon_j \quad \leq \quad \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_j \rangle, \tag{UV15.05}$$

Neboť podmínky ortogonality, které pro ni předpokládám,

$$\left(\left\langle \phi_k \middle| \varphi_j \right\rangle \;=\; 0\right) \quad \forall k \in \{0, 1, \ldots, j-1\}, \tag{UV15.06}$$

vedou na rozvoj $|\varphi_j>$ do vlastních funkcí operátoru $\hat{H}$ ve tvaru

$$\left|\varphi_j\right\rangle \;=\; \sum_{n>j-1} c_n \left|\phi_n\right\rangle, \tag{UV15.07}$$

jehož dosazení do pravé strany (UV15.05) vede na tvar lineární konvexní kombinace vlastních čísel ε_j, ε_{j+1}, …, tj. zaručeně vyšší hodnotu než ej, podrobně:

$$\left\langle \varphi_j \middle| \hat{H} \middle| \varphi_j \right\rangle \;=\; \sum_{n>j-1} \left|c_n\right|^2 \varepsilon_n \;=\; \varepsilon_j \;+\; \sum_{n>j} \left|c_n\right|^2 \left(\varepsilon_n - \varepsilon_j\right) \;\geq\; \varepsilon_j\;, \tag{UV15.08}$$

kde v poslední rovnosti v (UV15.08) byl využit fakt, že $|c_n|^2$ se sečtou do jednotky a za c_j bylo dosazeno $|\,c_j\,|^2 \;=\; 1 - \sum_{n>j} \left|c_n\right|^2$, nerovnost v (UV15.08) pak vyplývá z nezápornosti rozdílů $\varepsilon_n - \varepsilon_j$, která je důsledkem uspořádání. Nyní dokáži, že $E_j \geq \left\langle \varphi_j \middle| \hat{H} \middle| \varphi_j \right\rangle$. Protože $|\varphi_j>$ byla, až na normalizaci a podmínky ortogonality (UV15.06) volena libovolně, mohu ji uvažovat jako lineární kombinaci prvních $j+1$ funkcí z množiny vlastních funkcí restrikce hamiltoniánu $\hat{H}$ na prostor H_N, tj. operátoru $\hat{H}_N$, tj. množiny funkcí $\{|\Psi_0>, |\Psi_1>, \ldots, |\Psi_N>\}$,

$$\left|\varphi_j\right\rangle \;=\; \sum_{n=0}^{j} d_n \left|\psi_n\right\rangle, \tag{UV15.09}$$

Spočtením střední hodnoty hamiltoniánu, kde opět vyjádřím $|d_j|^2$ jako $|\,d_j\,|^2 = 1 - \sum_{n>j} \left|d_n\right|^2$ snadno usoudím, že platí

$$\left\langle \varphi_j \middle| \hat{H} \middle| \varphi_j \right\rangle \;=\; \left\langle \varphi_j \middle| \hat{H}_N \middle| \varphi_j \right\rangle = \sum_{n=0}^{j} \left|d_n\right|^2 E_n \;=\; E_j + \sum_{n=0}^{j} \left|d_n\right|^2 \left(E_j - E_n\right) \geq E_j\;, \tag{UV15.10}$$

tj. platí (UV15.02) pro dané j. Tento postup lze opakovat až do $j = N$.

Q.E.D.

2.2 „Klasické“ meze

Jako „Klasické“ meze zde označuji ty meze (k přesné hodnotě vlastních čísel lineárního hermitovského operátoru $\hat{H}$ se zdola omezeným spektrem), které obsahují ve výrazu pro svůj výpočet střední hodnotu druhé mocniny hamiltoniánu $\hat{H}^2$ a platí za relativně obecných podmínek. V [1] uvádím (upraveno) „(tyto meze) vyžadují určitou znalost rozložení vlastních čísel [1] (v případě Weinsteinovy meze postačuje znalost reálného čísla, které je bezpečně blíže p-tému vlastnímu číslu $\hat{H}$ než p+1-nímu vlastnímu číslu, optimalizovaná Tempelova mez vyžaduje znalost dolní meze pro nejbližší vyšší vlastní číslo $\hat{H}$ odpovídající vlnové funkci „o stejné symetrii“ [7] (tj. odpovídající stejným ostrým hodnotám veličin, které společně s energií tvoří ÚMP))“.

Definice: „Mez“ versus „chyba“

Buď $E_{M,p}$ dolní mez k p-té vlastní hodnotě operátoru $\hat{H}$ (tj. nechť platí (UV15.a), kde E_p je p-tá vlastní hodnota $\hat{H}$ (předpokládáme, že $\hat{H}$ je hermitovský, lineární a má zdola omezené spektrum, vlastní hodnoty seřadíme vzestupně dle velikosti)) (Weinsteinova, Templova, Stevensonova).

$$E_{M,p} \leq E_p \,, \tag{UV15.a}$$

pak jako chybu (Weinsteonovu, Templovu, Stevensonovu) označuji výraz $ch_{M,p}$

$$ch_{M,p} \equiv \left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle - E_{M,p} \,, \tag{UV15.b}$$

$$\left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle \geq E_p \,, \tag{UV15.d}$$

$$ch_{M,p} \geq 0 \qquad \forall \left| \psi_p \right\rangle \in L^2(R^{3N}) \,, \tag{UV15.c}$$

kde Ψ_p je normalizovaná zkusmá vlnová funkce (získaná například variační metodou). Vzhledem k tomu, že dle Ritzova variačního principu platí (UV15.d), je patrné, že výraz $ch_{M,p}$ označuje šířku intervalu možných hodnot p-té vlastní hodnoty $\hat{H}$ pro zkusmou vlnovou funkci Ψ_p a je nezáporný. Nuly nabývá $ch_{M,p}$ právě když je Ψ_p shodná s vlastní funkcí $\hat{H}$ příslušné vlastní hodnotě E_p (pro Weinsteinovu mez/chybu a pro Templovu mez/chybu pro libovolnou přípusnou volbu parametru α. Pro Stevensonovu dolní mez pak pro Ψ_p rovnu přesné vlastní funkci $\hat{H}$ existuje volba parametru γ, že uvedené tvrzení platí (a ta volba je $\gamma = \left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle$).

2.2.1 Weinsteinova mez

Věta UW1 [7,1]: *Weinsteinova dolní mez (Weinstein 1934)*

Buď $\hat{H}$ integrodiferenciální lineární hermitovský operátor na komplexním separabilním Hilbertově prostoru $L^2(R^{3N})$ se zdola omezeným spektrem. Buď Ψ normalizovaná „zkusmá vlnová funkce“, prvek prostoru $L^2(R^{3N})$ splňující nerovnost (UV16). Buď E_p p-tá vlastní hodnota (v tom smyslu, že vícenásobná vlastní čísla v tomto číslování zahrnujeme pouze jednou a vlastní hodnoty jsou uspořádány dle velikosti (viz

(UV17)) operátoru $\hat{H}$. Výraz $E_{W,p}$ (UV18) označme jako „*Weinsteinova dolní mez*“. Pak platí (UV19).

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \;\leq\; \frac{1}{2}\left(E_p + E_{p+1}\right), \qquad \text{(UV16)}$$

$$E_1 \;<\; E_2 \;<\; E_3 \;<\; \ldots, \qquad \text{(UV17)}$$

$$E_{W,p} \;\equiv\; \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \;-\; ch[\psi], \qquad \text{(UV18)}$$

$$E_{W,p} \;\leq\; E_p, \qquad \text{(UV19)}$$

Poznámka I: Funkcionál $ch[\Psi]$ je zaveden přirozeně jako $ch[\Psi] = (ch^2[\Psi])^{1/2}$, kde $ch^2[\Psi]$ je definováno vztahem (4), nebo ekvivalentně vztahem (6).

Poznámka II [8]: Tvrzení věty UW1 lze ekvivaletně vyjádřit: „Pro hodnotu vlastního čísla E_p umístěnou nejblíže hodnotě $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ platí

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \;-\; ch[\psi] \;\leq\; E_p \;\leq\; \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \;+\; ch[\psi]. \qquad \text{(UV20)}$$

Důkaz: Bude naznačen u Stevensonovy meze, která zahrnuje Weinsteinovu jako svůj speciální případ.

2.2.2 Tempelova mez

Věta UW2 [7,1]: *Templova dolní mez (Temple 1928)*

Za předpokladů předcházející věty UW1 (pouze přeznačme Ψ na Ψ_p) platí (UV21), kde výraz $E_{T,p}(\alpha)$ se označujme jako *Templova mez (dolní)* pro hodnotu parametru α. Splnění nerovnosti (UV21) je podmíněno platností nerovnosti (UV22) pro tento parametr.

$$E_p \;\geq\; E_{T,p}(\alpha) \;=\; \langle\psi_p|\hat{H}|\psi_p\rangle \;-\; \frac{ch^2[\psi_p]}{\alpha - \langle\psi_p|\hat{H}|\psi_p\rangle}, \qquad \text{(UV21)}$$

$$E_p \;\leq\; \langle\psi_p|\hat{H}|\psi_p\rangle \;<\; \alpha \;\leq\; E_{p+1}, \qquad \text{(UV22)}$$

Poznámka I: Čím blíže je a hodnotě E_{p+1} (p+1-ní vlastní hodnota operátoru $\hat{H}$), tím je mez optimálnější (a nerovnost (UV21) vnímaná jako výrok o hodnotě vlastní hodnoty E_p je tak silnější). To si vyžaduje znalost dolní meze k p+1-ní vlastní hodnotě (UV21) je mezí k p-té vlastní hodnotě. Pro tu lze tedy použít (předbíhám: Templova mez je sofistikovanější a při vhodné volbě parametru α je i podstatně optimálnější než Weinsteinova mez) tedy volbu (označme parametr pro dolní mez k p-té vlastní hodnotě $\hat{H}$ jako α_p) $\alpha_p = E_{T,p+1}$, kde $E_{T,p+1}$ je opět dáno vztahem (UV21) pro $p \rightarrow p + 1$, $\Psi_p \rightarrow \Psi_{p+1}$ (místo Ψ_p (přibližná normalizovaná vlnová funkce (odhad vlastního vektoru $\hat{H}$) pro p-tou vlastní hodnotu $\hat{H}$) je třeba dosadit přibližnou vlnovou funkci pro p+1-ní vlastní hodnotu $\hat{H}$). Tento postup je možno libovolně-krát iterovat (pro příklad řekněme k-1-krát), ukončit jej je třeba pomocí dolní meze k p+k-té vlastní hodnotě $\hat{H}$, která nebude ve svém výrazu obsahovat mez k p+k+1-ní vlastní hodnotě. Proto se nabízí Weinsteinova mez. Iterovanou optimalizovanou Templovu mez „k-tého řádu“ pak charakterizuje vztah

$$E_{T,p,k,OPT} \quad = \quad E_{T,p}(E_{T,p+1}(E_{T,p+2}(...E_{T,p+k-1}(E_{W,p+k})...))) , \tag{UV23}$$

v [1] uvádím, že zvýšením řádu nad 2 se již žádného podstatného zlepšení dolní meze (UV23) nedosáhne v porovnání se zvýšením kvality zkusmé vlnové funkce Ψ_p (například zvětšením výpočetní báze). Z hodnot uvedených na str. 91 v [1] pro anharmonický lineární oscilátor s faktorem β = 0,1 (faktor před anharmonickým členem x^4 v hamiltoniánu) vyplývá, že zvýšení řádu nad 2 nevede k poklesu odchylky dolní meze od variační hodnoty energie $\langle \psi_p | \hat{H} | \psi_p \rangle$ (určitá míra optimality dolní meze) ani o 1% (a s rostoucí velikostí výpočetní báze tato odchylka dále klesá), kdežto nárůst výpočetní báze o jedinou novou bázovou funkci vede k poklesu (v průměru, odchylky dolní meze a variační energie) o půl řádu (!). Jak-koliv je tento výsledek dán i značnou rychlostí konvergence hodnoty variační energie k přesné energii pro kvartický anharmonický oscilátor s β = 0,1 (exponenciální pokles variační energie s velikostí výpočetní báze), která není zachována pro složitější systémy, hovoří jasně ve prospěch volby nízkých řádů pro Iterovanou optimalizovanou Templovu mez (UV23).

Poznámka II: Templova mez (respektive její iterovaná optimalizovaná varianta) má tedy za vstup posloupnost několika po sobě jdoucích variačních odhadů vlastních hodnot $E_p < E_{p+1} < \ldots < E_{p+k}$ a jim odpovídajících variačních vlnových funkcí Ψ_p, Ψ_{p+1}, ..., Ψ_{p+k}. Výstupem je *nejsilnější <u>klasická</u> dolní mez dostupná v běžných výpočtech*.

Důkaz I(pro základní stav, p = 0) [1]: Tvrzení (UV21) postačuje dokázat patrně pouze pro $\alpha = E_{p+1}$, pro jiné hodnoty a z intervalu ($\langle \psi_p | \hat{H} | \psi_p \rangle$; E_{p+1}> je pak nerovnost (UV21) splněna také. Uvažujme noramlizovanou přibližnou vlnovou funkci $|\Psi\rangle$. Tu lze rozvinout do ortonormální báze vlastních stavů $|\phi_i\rangle$ operátoru $\hat{H}$ (UV23.b), tj. platí (UV23.c). Vlastní čísla operátoru $\hat{H}$ uvažujme uspořádaná dle (UV23.d).

$$\hat{H} | \psi_i \rangle \quad = \quad E_i | \psi_i \rangle , \tag{UV23.b}$$

$$| \psi \rangle \quad = \quad \sum_{i \in M} a_i \, | \phi_i \rangle , \tag{UV23.c}$$

$$((i-1) < i) \;\Rightarrow\; (E_{i-1} \leq E_i)\,, \tag{UV23.d}$$

Pak lze snadno nahlédnout, že musí platit

$$0 \;\leq\; \sum_{i\in M} |a_i|^2 (E_i - E_0)(E_i - E_1) \;=\; \left\langle \psi \middle| \left(\hat{H} - E_0\right)\left(\hat{H} - E_1\right) \middle| \psi \right\rangle, \tag{UV23.1}$$

Roznásobením pravé strany, odečtením střední hodnoty druhé mocniny hamiltoniánu a přičtením součinu E_1 a střední hodnoty hamiltoniánu získáme nerovnici

$$-\left\langle \psi \middle| \hat{H}^2 \middle| \psi \right\rangle + E_1 \eta \;\leq\; E_0 (E_1 - \eta)\,, \tag{UV23.2}$$

kde jsem pro jednoduchost označil

$$\eta \;\equiv\; \left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle. \tag{UV23.3}$$

Uvažme, že platí předpoklad věty (UV22), tj. $E_1 > \eta$. Pak lze nerovnici (UV23.2) dělit výrazem $E_1 - \eta$ bez změny znaménka nerovnosti, čímž vzniká dolní mez pro energii základního stavu E_0 ve tvaru

$$\frac{E_1 \eta - \left\langle \psi \middle| \hat{H}^2 \middle| \psi \right\rangle}{E_1 - \eta} \;\leq\; E_0\,, \tag{UV23.4}$$

úpravou pak

$$\eta - \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H}^2 \middle| \psi \right\rangle - \eta^2}{E_1 - \eta} \;=\; \frac{(E_1 - \eta + \eta)\eta - \left\langle \psi \middle| \hat{H}^2 \middle| \psi \right\rangle}{E_1 - \eta} \;\leq\; E_0\,, \tag{UV23.5}$$

snadno zjistíme (např. derivováním dle E_1, kdy se derivace bude rovnat $ch^2[\Psi]/(E_1 - \eta)^2 \geq 0$), že levá strana nerovnosti (UV23.5) vnímaná jako funkce E_1 je rostoucí, tj. nahrazením hodnoty E_1 nižší hodnotou zůstává nerovnost (UV23.4) stále v platnosti. Proveďme náhradu E_1 za α, které splňuje předpoklad (UV22), čímž vzniká nerovost

$$\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle - \frac{ch^2[\psi]}{\alpha - \left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle} \;\leq\; E_0\,, \tag{UV23.6}$$

která je obsahem věty pro $p = 0$ a při označení $|\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi\rangle$. Q.E.D.

2.2.3 Stevensonova mez

Věta UW3 [7,1]: *Stevensonova dolní mez (Stevenson 1938)*

Buď $\hat{H}$ lineární hermitovský operátor na $L^2(R^{3N})$ se zdola omezeným spektrem. Jeho vlastní hodnoty nechť jsou značeny jako ve větě UW1 a seřazeny podle velikosti jako ve větě UW1 (tj. všechna vlastní čísla z množiny vícenásobných vlastních čísel o stejné hodnotě značíme jako jedinou „vlastní hodnotu“). Nechť γ je reálný parametr splňující nerovnost

$$\gamma \quad \leq \quad \frac{1}{2}\left(E_p + E_{p+1}\right), \tag{UV24}$$

Ψ_p buď zkusmá (tj. přibližná) vlnová funkce odpovídající p-té vlastní hodnotě $\hat{H}$ (E_p). Pak platí

$$E_p \quad \geq \quad E_{S,p}(\gamma) \quad \equiv \quad \gamma - \sqrt{\gamma^2 \; - \; 2\gamma\left\langle\psi_p\middle|\hat{H}\middle|\psi_p\right\rangle + \left\langle\psi_p\middle|\hat{H}^2\middle|\psi_p\right\rangle}\,, \tag{UV25}$$

$E_{S,p}$ označujeme jako „*Stevensonovu dolní mez*“.

Poznámka I [1]: Volba $\gamma = \left\langle\psi_p\middle|\hat{H}\middle|\psi_p\right\rangle$ ve znění věty UW3 vede na větu UW1 (vztah (UV25) přechází v (UV18) (až na rozdíl ve značení vlnové funkce)) a zároveň podmínka platnosti (UV24) přechází v podmínku platnosti (UV16)). Stevensonova mez je tedy zobecněním (zesílením) Weinsteinovy meze.

Poznámka II: Zatímco ve Weinsteinově i Templově mezi vystupovala střední hodnota druhé mocniny hamiltoniánu v takové kombinaci se střední hodnotou hamiltoniánu, že bylo možné snadno využít definice chybového funkcionálu (4), v případě Stevensonovy meze tomu tak tak není.

Důkaz [9]:

Weinstein [10] odvodil dolní i horní meze pro vlastní hodnoty hamiltoniánu[10] $\hat{H}$ pomocí aplikace Riztova variačního teorému na operátor $(\hat{H} - \lambda)^2$, $\lambda \in R$ (jeho vlastní hodnoty označme W_n, vlastní funkce označme $|\Psi_n\rangle$ (lze[11] je volit[12] tak, že jsou zároveň vlastnímy funkcemi operátoru $\hat{H}$) tj. platí rovnice

$$\hat{H}\left|\psi_n\right\rangle \quad = \quad E_n\left|\psi_n\right\rangle, \tag{UV25.0}$$

[10] Majícího reálný přímý fyzikální význam, tj. předpokládáme linearitu, hermicitu a zdola omezené spektrum.

[11] Vlastní funkce $\hat{H}$ je vždy vlastní funkcí $(\hat{H} - \lambda)^2$ (je-li tento definován), opačná implikace platit nemusí.

[12] Zatímco vlastní funkce můžeme (v případě degenerace vlastních čísel) „volit“ (pro nedegenerovaný případ lze volit jen fázi, případně normalizaci), vlastní čísla jsou determinována pouze operátorem a prostorem na kterém působí. Rovnice (UV25.2) tak platí nezávisle na zmiňované volbě funkcí Ψ_n.

$$(\hat{H}-\lambda)^2 |\psi_n\rangle \quad = \quad W_n |\psi_n\rangle, \tag{UV25.1}$$

$$W_n \quad = \quad (E_n - \lambda)^2, \tag{UV25.2}$$

volme nyní obecnou normalizovanou funkci $|\Psi>$ z prostoru *Antisym(L*^{2}*(R*^{3N}*))*, pak jistě platí

$$\sqrt{\langle\psi|(\hat{H}-\lambda)^2|\psi\rangle} \quad \geq \quad |E_p - \lambda|, \tag{UV25.3}$$

p je zatím blíže nespecifikovaný index. Úpravou výrazu (U25.3) obdržíme

$$\lambda - \sqrt{\langle\psi|\hat{H}^2|\psi\rangle - 2\lambda\eta + \lambda^2} \quad \leq \quad E_p \quad \leq \quad \lambda + \sqrt{\langle\psi|\hat{H}^2|\psi\rangle - 2\lambda\eta + \lambda^2}\,, \tag{UV25.4}$$

kde bylo použito označení (UV23.3). Weinsteinova metoda odhadu mezí k vlastním číslům $\hat{H}$ tak jak ji prvně uvedl [9,10] však neposkytuje žádný náznak pro jaké *p* (pro obecnou volbu normalizované Ψ) tento odhad platí. Lze však tvrdit, že „Interval *I* vymezený levou a pravou stranou (UV25.4) pro libovolnou hodnotu λ obsahuje alespoň jedno vlastní číslo operátoru $\hat{H}$". Bude-li platit (horní index „*low*" znamená dolní mez)

$$\lambda + \sqrt{\langle\psi|\hat{H}^2|\psi\rangle - 2\lambda\eta + \lambda^2} \quad = \quad E_{p+1}^{low} \quad \leq \quad E_{p+1}, \tag{UV25.5}$$

Pak zákonitě musí platit

$$\lambda - \sqrt{\langle\psi|\hat{H}^2|\psi\rangle - 2\lambda\eta + \lambda^2} \quad = \quad E_p^{low} \quad \leq \quad E_p. \tag{UV25.6}$$

Jinak by v intervalu *I* neleželo ani jedno vlastní číslo $\hat{H}$, což je ve sporu s tvrzením (UV25.4) odvozeným v začátku důkazu. Vyšetřujme dále případ

$$\lambda \quad \in \quad \left\langle E_p; \frac{E_p + E_{p+1}}{2} \right\rangle, \tag{UV25.7}$$

v této oblasti je funkce (viz (UV25.4), jedná se o horní mez k energii)

$$D(\lambda) \quad \equiv \quad \lambda - \sqrt{\langle\psi|\hat{H}^2|\psi\rangle - 2\lambda\eta + \lambda^2}\,, \tag{UV25.8}$$

klesající a funkce (viz (UV25.4), jedná se o dolní mez k energii)

$$H(\lambda) \quad \equiv \quad \lambda + \sqrt{\langle\psi|\hat{H}^2|\psi\rangle - 2\lambda\eta + \lambda^2}\,, \tag{UV25.9}$$

je rostoucí. Pro $\lambda < E_p$ je $D(\lambda)$ platnou dolní mezí zcela zjevně (neboť již samotná λ je dolní mezí a odečítám od ni záporný výraz). Pro λ splňující (UV25.7) dokážu, $D(\lambda)$ je dolní mezí i pro nejvyšší hodnotu z tohoto intervalu a tím bude dokázáno, že pro parametr λ (shodný s γ ve formulaci věty UW3) splňujcí (UV24) platí tvrzení (UV25) a tím věta UW3. Stačí tedy dosadit

$$\lambda \;=\; \frac{E_p + E_{p+1}}{2} \tag{UV25.10}$$

do vztahu $E_p \geq D(\lambda)$, kde $D(\lambda)$ je dáno vztahem (UV25.8) a shoduje se tvarem s $E_{S,p}(\gamma)$ z (UV25) a ověřit, zda vzniklá nerovnost platí, vznikají postupně výrazy

$$\frac{E_{p+1} + \eta}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_{p+1} - \eta}{2}\right)^2 + ch^2[\psi]} \;\leq\; E_p\,, \tag{UV25.11}$$

$$\frac{\eta - E_p}{2} + \frac{E_{p+1} - E_p}{2} \;\leq\; \sqrt{\left(\frac{E_{p+1} - \eta}{2}\right)^2 + ch^2[\psi]}\,, \tag{UV25.12}$$

na levé straně jsou oba výrazy nezáporné (první z variačního Riztova principu, kdy předpokládáme, že Ψ splňuje předpoklad věty UW3 pro Ψ_p, druhý z uspořádání hladin) a tedy je umocnění nerovnice (UV25.12) na druhou ekvivalentní úpravou, která poskytne

$$E_p(E_p - \eta) \;\leq\; ch^2[\psi] \;\equiv\; \langle \psi | \hat{H}^2 | \psi \rangle - \eta^2\,, \tag{UV25.13}$$

pro pozitivně definitní hamiltonián $\hat{H}$ lze zde důkaz ukončit[13], neboť v takovém případě je na levé straně nerovnosti (UV25.13) záporné číslo a na pravé straně nezáporné číslo, tj. v takovém případě je splněna. V tvrzení věty UW3 lze bez újmy na obecnosti předpokládat, že $\hat{H}$ je pozitivně definitní, neboť každý lineární hermitovský operátor se zdola omezeným spektrem lze převést na případ pozitivně definitního operátoru (přičtením reálné konstanty vyšší než nejmenší vlastní číslo původního operátoru $\hat{H}$) bez změny množiny vlastních funkcí a s pouhým posunem všech prvků spektra o stejnou konstantu. Q.E.D

2.2.3.1 Vzájemné vztahy mezi dolními mezemi

2.2.3.1.1 Weinsteinova mez není preferovatelná, je-li platná

Walmsley (1967) si všiml [7], že platí

[13] Jsem přesvědčen, že důkaz lze dokončit i pro obecný hamiltonián se zdola omezeným spektrem, ale důkaz naznačený v [9] se mi do odevzdání práce nepodařilo důkladně provést.

$$\left(\gamma \;\ge\; \left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle\right) \;\Rightarrow\; \left(E_{S,p}(\gamma) \;\ge\; E_{W,p}\right), \qquad \text{(UV26)}$$

Podmínka platnosti pravé strany (UV26) ve spojení s podmínkou platnosti Stevensonovy meze (UV24) vede po zavedení vzdálenosti hladin vztahem (UV27) na nerovnost (UV28)

$$\Delta_p \;\equiv\; E_{p+1} - E_p, \qquad \text{(UV27)}$$

$$\left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle - E_p \;\le\; \frac{1}{2}\Delta_p. \qquad \text{(UV28)}$$

Podmínku (UV28) lze vyslovit jako „hodnota $\left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle$ leží ze všech vlastních hodnot $\hat{H}$ nejblíže E_p“ (Ritzův variační teorém [1,11] totiž doplňuje nerovnost (UV28) nerovností $E_p \le \left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle$), což je zároveň podmínkou platnosti Weinsteinovy meze z věty UW1. Vztah na pravé straně (UV26) tak platí v celém oboru aplikovatelnosti Weinsteinovy meze. Což lze formulovat jako „Weinsteinova mez není preferovatelná, je-li platná“. Neboli, Stevensonova dolní mez je vždy vyšší (a tedy silnější).

2.2.3.1.2 Vztah mezi Weinsteinovou a Templovou mezí

V [1] ukazuji, že platí

$$\left(E_{T,p}(\alpha) \;>\; E_{W,p}\right) \;\Leftrightarrow\; \left(\alpha - \left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle \;>\; \left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle - E_{W,p}\right), \qquad \text{(UV29)}$$

Tuto podmínku (pravá strana (UV29), podmínka, aby Templova mez byla vyšší než Weinsteinova) lze upravit pomocí (UV22) (za a se dosadí E_{p+1}) a Ritzova variačního teorému (za $\left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle$ se dosadí E_p) na tvar (UV30) platný pro libovolnou volbu a respektující (UV22).

$$\Delta_p \;\ge\; \left\langle \psi_p \middle| \hat{H} \middle| \psi_p \right\rangle - E_{W,p} \;=\; ch[\psi]. \qquad \text{(UV30)}$$

Podmínka (UV30) říká „Templova mez je lepším dolním odhadem energie (je vyšší) než Weinsteinova právě když vzdálenost mezi p+1-ní hladinou a p-tou hladinou (tj. rozdíl odpovídajících vlastních hodnot $\hat{H}$) je vyšší, než chybový funkcionál (tj. Weinsteinova chyba) vyčíslený pro zkusmou vlnovou funkci pro p-tou hladinu.“ Podmínka (UV30) bude splněna pro dostatečně přesnou vlnovou funkci nezávisle na rozložení hladin ($E_{p+1} > E_p$, tj. v principu vždy lze nalézt dostatečně přesné přibližné řešení Schrödingerovy rovnice Ψ_p, tak aby bylo splněno (UV30). Závěr: Pro většinu výpočtů ve fyzice nebývá Δ_p dramaticky nízké a tak lze splnění podmínky (UV30) očekávat již pro velmi nepřesné zkusmé vlnové funkce Ψ_p a tedy Templovu mez lze považovat za lepší než Weinsteinovu. Pouze pro systémy s velmi malou vzdáleností p-té a p+1-ní hladiny (tzv. „kvazidegenerace“, známá například ve fenoménu „Vyhnutého křížení disociačních křivek biatomických molekul“ [12]) může být (UV30) nesplněno i pro přesnější tvary zkusmé vlnové funkce Ψ_p a Weinsteinova mez může být lepší než Templova. Stále však platí, že Stevensonova mez je lepší než Weinsteinova za všech okolností (jsou-li obě definovány).

2.2.3.1.3 Vztah mezi Templovou a Stevensonovou mezí

Na základě Schmidovy identity (1963) [7,1] (UV31), kde α splňuje (UV22) lze ukázat [7] platnost vztahu (UV32) pro odchylky Stevensonovy a Templovy meze od střední hodnoty energie (UV33), (UV34), (UV15.b), která je označována jako (UV35).

$$E_{S,p}(E_{T,p}+\alpha) \quad = \quad E_{S,p}(E_{S,p}+\alpha) \quad = \quad E_{T,p}(\alpha)\,, \tag{UV31}$$

$$\frac{ch_{S,p}}{ch_{T,p}} \quad = \quad \frac{\alpha-\eta}{2(\gamma-\eta)}\left(1-\frac{ch^2[\psi_p]}{4(\gamma-\eta)}+O\left(ch^4[\psi_p]\right)\right) \quad \cong \quad \frac{\alpha-\eta}{2(\gamma-\eta)}\,, \tag{UV32}$$

$$ch_{S,p} \quad = \quad \eta-E_{S,p}\,, \tag{UV33}$$

$$ch_{T,p} \quad = \quad \eta-E_{T,p}\,, \tag{UV34}$$

$$\eta \quad \equiv \quad \left\langle\psi_p\middle|\hat{H}\middle|\psi_p\right\rangle. \tag{UV35}$$

Podíl $ch_{S,p}/ch_{T,p}$ je konečný pro jakou-koli volbu a splňující (UV22) a jako-koli volbu γ splňující (UV24), posloupnost výpočtů $ch_{S,p}/ch_{T,p}$ pro Ψ_p rozvíjenou do stále větší a větší báze je rychlost konvergence $ch_{S,p}$ i $ch_{T,p}$ k nule stejné (až na multiplikativní konstantu, obvykle hodnoty blízké jedné (Stevensonova mez bývá lepší)). Optimalizací hodnot α a γ lze pro zvětšující se bázi docílit limitního přechodu $ch_{S,p}/ch_{T,p} \rightarrow 0$. Pro Weinsteinovu mez naopak platí pro velikost výpočetní báze (do které rozvíjím Ψ_p při variačním výpočtu) jdoucí do nekonečna limita

$$\cdot\frac{ch_{W,p}}{ch_{S,p}} \quad \rightarrow \quad +\infty\,. \tag{UV36}$$

2.3 Inner Projection

Věta UW4: Inner Projection

Uvažujme problém nalezení vlastních funkcí[14] ϕ_n (a vlastních čísel ε_n) hamiltoniánu $\hat{H}$ pro určitý fyzikální systém[15] (UV37). (Tyto funkce uvažujme jako normalizované vektory z *Antisym*$(L^2(R^{3N}))$, nebo jiného vhodného podprostoru $L^2(R^{3N})$, $N \in Z^+$ je počet částic spojených s vnitřními stupni volnosti studovaného fyzikálního systému)

$$\hat{H} \left|\phi_n\right\rangle = \varepsilon_n \left|\phi_n\right\rangle , \tag{UV37}$$

Operátor $\hat{H}$, nechť lze psát jako součet dvou operátorů (kde oba jsou lineární a hermitovské),

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} , \tag{UV38}$$

z nichž pro první ($\hat{H}_0$) jsou explicitně známy vlastní funkce[16] $\Psi_n \in L^2(R^{3N})$ i vlastní čísla E_n (tj. známe analytická netriviální řešení rovnice (UV39)) a druhý ($\hat{V}$) je pozitivně definitní (UV40).

$$\hat{H}_0 \left|\psi_n\right\rangle = E_n \left|\psi_n\right\rangle , \tag{UV39}$$

$$\hat{V} > 0 . \tag{UV40}$$

Předpokládejme, že (nezávisle na normalizaci[17] ϕ_0 a volbě fáze vlnových funkcí ϕ_0 a Ψ_0) platí

$$\left|\left\langle \phi_0 \middle| \psi_0 \right\rangle\right| > 0 , \tag{UV40.b}$$

Definujme nyní funkci jedné reálné proměnné f pomocí následujícího vztahu

$$f(\varepsilon) = E_0 + \sum_{i=0}^{K-1} \sum_{j=0}^{K-1} V_{0i} \left(A^{-I}\right)_{ij} V_{j0} , \tag{UV40}$$

[14] $n \in I$, kde I je vhodná indexová množina, která se obvykle shoduje s přirozenými čísly a nulou (N_0), ale může být i sjednocením N_0 a R (reálných čísel). „Vlastní funkce“ příslušné k „nespočetné části“ (R) této indexové množiny odpovídají spojité části spektra a nemají charakter funkcí z $L^2(R^{3N})$, ale funkcí z jeho distributivního rozšíření. Jsou tzv. „normalizovatelné k δ-distribuci“ ve smyslu v jakém je tento pojem používán v [4]. K prvkům distributivního rozšíření $L^2(R^{3N})$ lze vždy najít posloupnosti prvků z $L^2(R^{3N})$, že norma rozdílu n-tého členu posloupnosti a daného prvku distributivního rozšíření konveruje k nule.

[15] Tj. $\hat{H}$ buď lineární, hermitovský se zdola omezeným spektrem.

[16] O vlastních funkcích a indexové množině platí totéž co je uvedeno v předpředchozí poznámce pod čarou. Indexování nechť jak pro $\hat{H}$, tak pro $\hat{H}_0$ odpovídá narůstající hodnotě vlastních čísel. Nejmenší vlastní číslo označme indexem $n = 0$ a předpokládejme, že je jednonásobné.

[17] Tj. nezávisle na tom, předpokládáme-li ϕ_0 normalizovanou ($<\phi_0|\phi_0> = 1$) či nikoliv.

kde E_0 je nejmenší vlastní číslo operátoru $\hat{H}_0$, K je kardinalita[18] použité výpočetní báze[19] (V praxi jde o nenulové konečné číslo, s jeho nárůstem do nekonečna se meze (Inner Projection poskytuje velmi přesné dolní i horní meze) zlepšují (dolní zvyšují, horní snižují)). V a A jsou čtvercové (hermitovské) matice s indexy probíhajícími množinu {0, 1, …, K-1}, jejichž elementy jsou dány vztahy (matice A je ve skutečnosti funkcí proměné ε)

$$V_{n\,k} \;\equiv\; \left\langle \psi_n \middle| \hat{V} \middle| \psi_k \right\rangle , \tag{UV41}$$

$$A_{i\,j}(\varepsilon) \;\equiv\; V_{i\,j} \;-\; \sum_{k\,\neq\,0} \frac{V_{i\,k}\,V_{k\,j}}{\varepsilon - E_0} , \tag{UV42}$$

Sčítání v (UV42) probíhá přes k indexující *všechny* vlastní funkce hamiltoniánu $\hat{H}_0$ (včetně těch „vlastních funkcí“ odpovídajících spojité části spektra $\hat{H}_0$, je-li tato přítomna), tedy se jedná o řadu (Je-li e různé od čísel ze spektra $\hat{H}_0$, tato řada konverguje a jedná se tedy dokonce o součet řady).

---

[18] Může nastat situace, že hamiltonián $\hat{H}_0$ má nejen bodové, ale i spojité spektrum. Pak množina jeho vlastních funkcí příslušejících pouze bodovému spektru netvoří úplný systém v *Antisym*($L^2(R^{3N})$) a aby byl *Antisym*($L^2(R^{3N})$) generován je třeba do ni připojit „vlastní funkce“ ze spojité části spektra. Množina vlastních funkcí (a „vlastních funkcí“) takového hamiltoniánu $\hat{H}_0$ je pak nespočetná a při numerických výpočtech je třeba kromě funkcí z bodové části spektra přidávat postupně i funkce ze spojité části spektra (jejich index, pokrývající část R, nebo celé R, případně i R^p, kde $p \in Z^+$ pak je třeba volit tak, aby posloupnost používaných výpočetních bází při stále přesnějších výpočtech postupně hustě pokrývaly nespočetnou indexovou množinu odpovídající spojité části spektra $\hat{H}_0$ (mluvíme o procesu „zahušťování“). Maticové elementy odpovídající funkcím ze spojité části spektra $\hat{H}_0$ jsou pak nekonečně malé (v praxi funkce ze spojité části spektra vždy renormalizujeme tak, aby tyto elementy byly konečně malé) a suma v (UV40) přechází pro plnou bázi (i s funkcemi ze spojité části spektra $\hat{H}_0$) v součet sumy a integrálu (suma je přes funkce z bodové části spektra $\hat{H}_0$ a integrál přes funkce ze spojité části spektra $\hat{H}_0$). To situaci značně komplikuje („zahušťování“ si může vyžádat značné teoretické úsilí co do implementace a stát i mnoho výpočetního času při praktickém provedení) a používané kroky nebývají ve fyzikální literatuře zpravidla podepřeny žádnými argumenty z pole funkcionální analýzy. Proto je vhodné, je-li to možné, nalézt takový $\hat{H}_0$, který nemá spojitou část spektra (příkladem může být například hamiltonián pro lineární harmonický oscilátor nebo operátor $\hat{T}_3$ z části o algebraickém řešení radiální části Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku). Nejintuitivnější hamiltonián kvantové mechaniky elektronového obalu s přesně řešitelnou vlastní rovnicí – hamiltonián pro atom vodíkového typu, naneštěstí, spojitou část spektra má. Proto jsou snahy pomocí násobení Schrödingerovy rovnice radiální proměnou r a škálování nalézt v hamiltoniánech pro atomy a molekuly jako $\hat{H}_0$ operátor $\hat{T}_3$, který má jen bodové spektrum. Nevýhodou je, že násobení radiální proměnou r mění problém vlastních čísel na problém zobecněných vlastních čísel a vyjádření Inner Projection (zejména funkce f) pro tento problém je složitější (ale stále možné!).

[19] Množina funkcí {|Ψ_0>, |Ψ_1>, …, |Ψ_{K-1}>}

<u>Nyní lze ukázat následující:</u>

1) ***definičním oborem*** f je reálná osa s vyňatým spektrem $\hat{H}_0$ ($D_f = R \setminus \sigma(\hat{H}_0)$)

2) ***dolní mez***: Je-li $\varepsilon_{+,0}^{(0)} \in D_f$ horní mezí k přesné energii základního stavu ε_0, pak $\varepsilon_{-,0}^{(1)}$ = $f(\varepsilon_{+,0}^{(0)})$ je dolní mezí k přesné energii základního stavu ε_0, což lze zapsat jako

$$\left(\varepsilon_{+,0}^{(0)} \geq \varepsilon_0\right) \Rightarrow \left(\varepsilon_0 \geq \varepsilon_{-,0}^{(1)} \equiv f(\varepsilon_{+,0}^{(0)})\right), \tag{UV43}$$

3) ***horní mez***: Je-li $\varepsilon_{-,0}^{(0)} \in D_f$ dolní mezí k přesné energii základního stavu ε_0, pak $\varepsilon_{+,0}^{(1)} = f_C(\varepsilon_{-,0}^{(0)})$ je horní mezí k přesné energii základního stavu ε_0. <u>Funkce f_C je definována stejným způsobem jako funkce f, ale liší se indexovou množinou přes kterou probíhá sumace v definici matice A (tj. ve vztahu (UV42)). V případě funkce f_C je tato množina konečná a jedná se o množinu {1, 2, ..., K-1}, tj. jde o indexy právě všech funkcí výpočetní báze. Definiční obor f_C je stejný jako v případě f.</u> Tvrzení „3)“ lze tedy zapsat jako

$$\left(\varepsilon_{-,0}^{(0)} \leq \varepsilon_0\right) \Rightarrow \left(\varepsilon_0 \leq \varepsilon_{+,0}^{(1)} \equiv f_C(\varepsilon_{-,0}^{(0)})\right), \tag{UV44}$$

<u>Důsledek</u>: Znalost libovolné (ať již horní nebo dolní) meze umožňuje použít ji pro výpočet meze toho druhého typu (dolní nebo horní) metodou Inner Projection (používá se terminologie „vstupní mez“) a získanou mez („výstupní mez“) lze použít jako vstupní mez pro výpočet nové meze stejnou metodou. Tento iterativní postup, *konverguje-li*, vede k určitým limitním hodnotám pro dolní i horní mez (posloupnost dolních mezí konverguje monotoně zdola ke svému suprému, posloupnost horních mezí konverguje shora monotoně ke svému infimu). Začátkem tohoto procesu bývá variační hodnota energie základního stavu[20] $\varepsilon_{+,0}^{(0)} = \langle\varphi_0|\hat{H}|\varphi_0\rangle$, která je (dle Ritzova variačního teorému) horní mezí k přesné energii a postupem popsaným výše slovy a níže (UV45)-(UV51) rovnicemi získáme posloupnost zpřesňujících se dolních a horních mezí k přesné energii základního stavu ε_0.

$$\varepsilon_{+,0}^{(0)} = \langle\varphi_0|\hat{H}|\varphi_0\rangle, \tag{UV45}$$

$$\varepsilon_{-,0}^{(1)} = f(\varepsilon_{+,0}^{(0)}), \tag{UV46}$$

$$\varepsilon_{+,0}^{(1)} = f_C(\varepsilon_{-,0}^{(1)}), \tag{UV47}$$

[20] φ_0 nechť je normalizovaná

$$\varepsilon_{-,0}^{(2)} = f(\varepsilon_{+,0}^{(1)}), \quad \text{(UV48)}$$

$$\varepsilon_{+,0}^{(2)} = f_C(\varepsilon_{-,0}^{(2)}), \quad \text{(UV49)}$$

...

$$\varepsilon_{-,0}^{(k)} = f(\varepsilon_{+,0}^{(k-1)}), \quad \text{(UV50)}$$

$$\varepsilon_{+,0}^{(k)} = f_C(\varepsilon_{-,0}^{(k)}). \quad \text{(UV51)}$$

Metoda používající rovnic (UV45)-(UV51) se nazývá Optimalizovaná Inner Projection (interací se provede konečný, zpravidla nevelký počet[21], v ideálním případě platí (UV52), pokud ne, tak z množiny $\{\varepsilon_{+,0}^{(0)}, \varepsilon_{+,0}^{(1)}, \varepsilon_{+,0}^{(2)}, \ldots, \varepsilon_{+,0}^{(k)}\}$ vybereme nejmenší prvek, jako optimální hodnotu pro horní mez a z množiny $\{\varepsilon_{-,0}^{(0)}, \varepsilon_{-,0}^{(1)}, \varepsilon_{-,0}^{(2)}, \ldots, \varepsilon_{-,0}^{(k)}\}$ naopak největší, jako optimální hodnotu pro dolní mez.

$$\varepsilon_{-,0}^{(0)} \le \varepsilon_{-,0}^{(1)} \le \ldots \le \varepsilon_{-,0}^{(k-1)} \le \varepsilon_{-,0}^{(k)} \le \varepsilon_0 \le \varepsilon_{+,0}^{(k)} \le \varepsilon_{+,0}^{(k-1)} \le \ldots \le \varepsilon_{+,0}^{(1)} \le \varepsilon_{+,0}^{(0)}, \quad \text{(UV51)}$$

Důkaz: [1], [8] a [13].

Kapitola 3 Ortogonální polynomy

Definice O1: *Posloupnost ortogonálních polynomů*

Buď $P = \{p_n(x) \mid n \in N_0\}$ posloupnost reálných polynomů, n je řád polynomu p_n.

Buď $I = \langle a; b\rangle$ interval na reálné ose ($a < b$, připouští se $a = -\infty$, či $b = +\infty$), označme jej *interval ortogonality*, buď $\rho(x)$: $\langle a; b\rangle \rightarrow R_0^+$ funkce kladná na vnitřku I, nezáporná na jeho krajích taková, že integrál (O1) je konečný pro každý polynom $f(x)$,

[21] Provádění procesu (UV45)-(UV51) pro $k > 2$ je zpravidla plýtvání výpočetním časem. Zvýšením kardinality výpočetní báze K (tj. rozměru čtvercových matic A a V a zpřesněním vstupního odhadu pomocí variační vlnové funkce mající o několik parametrů více) totiž dosáhneme (zpravidla) podstatně lepších mezí než prováděním dalších iterací. Pro konečné K navíc prováděním dalších iterací nelze dosáhnout toho, aby horní, nebo dolní mez splynula se skutečnou hodnotou energie e (ani v limitě pro $k \rightarrow +\infty$, důvod je zřejmý – až na několik kuriozních protipříkladů je vždy část informace o systému popsaném hamiltoniánem $\hat{H}$ skryta v podprostoru Hilbertova prostoru $L^2(R^{3N})$ generovaném $\{|\Psi_K\rangle, |\Psi_{K+1}\rangle, |\Psi_{K+2}\rangle, \ldots\}$), naopak, pro úplnou bázi, pokud K zvyšujeme tak, že zahrnujeme postupně všechny vlastní funkce Ψ_0 hamiltoniánu $\hat{H}_0$ dosáhneme toho, že horní i dolní mez budou konvergovat k přesné energii e s rostoucím K (domnívám se, že toto tvrzení pak platí nezávisle na k, tj. nezávisle na počtu provedených iterací).

$$\int_a^b \rho(x)\; f(x)\, dx\,, \tag{O1}$$

rak $\rho(x)$ nazveme „váhovou funkcí“ nebo „váhou“. Pomocí ní ($\rho(x)$) nechť je na prostoru polynomů nad I zaveden skalární součin[22] vztahem (f, g jsou reálné polynomy nad I)

$$\langle f \,|\, g \rangle \;\;\equiv\;\; \int_a^b \rho(x)\, f(x)\, g(x)\, dx\,, \tag{O2}$$

Pak posloupnost P je posloupností ortogonálních polynomů na intervalu I s vahou ρ, právě když $p_n(x)$ má řád n a pro každé m, $n \in N_0$, $m \neq n$, platí

$$\langle p_n \,|\, p_m \rangle \;\;=\;\; 0\,. \tag{O3}$$

Dle [14] “Jinými slovy, posloupnost ortogonálních polynomů je ortogonální bází vektorového prostoru všech polynomů (v obou případech nad I s vahou ρ) s požadavkem, aby n-tý člen posloupnosti pn měl řád n.“

Definice O2: *Standartizace*

Volbou I a $\rho(x)$ jsou tvary p_n dány až na libovolný nenulový reálný násobek (pro každý polynom může být jiný). Tato nejednoznačnost je fixována „standartizační podmínkou“. Tou může být zvolení funkční hodnoty v určitém bodě I (např. $p_n(0) = 1$), fixování vedoucího koeficientu polynomů (koeficientu u nejvyšší mocniny), nebo fixovaní normy (optimálně na hodnotu 1, pak dostáváme dokonce ortonormální báze) a fáze (optimálně tak, aby v okolí počátku byly polynomy reálné, kladné). Poslední možnost vede k odmocninám v koeficientech polynomů, což komplikuje jejich zápis a tak se tato možnost nepoužívá.

Lemma O3: *Kolmost p_n na polynomy nižšího řádu*

Polynom $p_n(x) \in P$ je ortogonální (ve smyslu skalárního součinu (O2)) ke všem polynomům nižšího řádu

Důkaz: Jaký-koliv polynom nižšího řádu lze rozvinout do lineární kombinace p_0, p_1 až p_{n-1} a ty jsou všechny kolmé na p_n.

Věta O4: *Rekurentní relace I*

Pro každou posloupnost (reaálných) ortogonálních polynomů $P = \{p_n(x) \mid n \in N_0\}$ existují posloupnosti reálných čísel a_n, b_n a c_n tak, že platí rekurentní relace

[22] Tím se prostor polynomů nad I s vahou ρ stává Hilbertovým prostorem (separabilním, protože má spočetnou množinu generátorů).

$$p_{n+1}(x) \quad = \quad (a_n\, x + b_n)\, p_n(x) \; - \; c_n\, p_{n-1}(x), \qquad \forall x \in I\,, \tag{O4}$$

zavedeme-li navíc

$$h_n \quad \equiv \quad \langle p_n \,|\, p_n \rangle\,, \tag{O5}$$

a označíme-li k_n jako vedoucí koeficient polynomu p_n a k_n' jako koeficient p_n u druhé nejvyšší mocniny, pak platí

$$a_n \quad = \quad \frac{k_{n+1}}{k_n}\,, \tag{O6}$$

$$b_n \quad = \quad a_n \left(\frac{k_{n+1}'}{k_{n+1}} - \frac{k_n'}{k_n} \right), \tag{O7}$$

$$c_n \quad = \quad a_n \left(\frac{k_{n-1}}{k_n} \frac{h_n}{h_{n-1}} \right), \tag{O8}$$

Věta O5: *Existence reálných kořenů ve vnitřku I*

Každý polynom $p_n(x)$ z posloupnosti ortogonálních polynomů P nad I s vahou ρ má všech n kořenů od sebe navzájem různých a všechny se nacházejí uvnitř intervalu ortogonality I.

Důkaz:

Tvrzení říká „Polynom $p_n(x)$ na I n-krát změní znaménko“

Sporem: Nechť polynom $p_n(x)$ v intervalu I změní znaménko m-krát a nechť $m < n$ (opačnou ostrou nerovnost ($m > n$) lze vyloučit dle fundamentální věty algebry – polynom n-tého řádu nemůže mít více jak n různých reálných kořenů protože má právě n komplexních kořenů (včetně násobností)). Předpokládáme tedy, že $p_n(x)$ má n - m kořenů komplexníxh, nebo mají některé z jeko m odlišných kořenů vyšší násobnosti než 1. Označme oněch m bodů, kde $p_n(x)$ mění znaménko jako x_1, x_2, .., x_m, Pak konstruujme polynom $S(x)$ řádu m, který mění znaménko přesně ve stejných bodech jako $p_n(x)$, tj.

$$S(x) \quad \equiv \quad s \prod_{j=1}^{m} (x - x_j)\,, \tag{O8.1}$$

kde $s \in \{-1,+1\}$ zvolme tak, aby mimo body x_j byly znaménka $p_n(x)$ a $S(x)$ stejná. Pak je součin $S(x)\, p_n(x)\, \rho(x)$ nezáporný v I a dokonce ostře větší než nula v I až na množinu míry nula (body x_j) a tedy musí platit

$$\int_I \rho(x)\, S(x)\; p_n(x)\, dx \;=\; \langle S \,|\, p_n \rangle \;>\; 0, \tag{O8.2}$$

jenže *S(x)* jako polynom nižšího řádu (součástí spor-předpoklad byl $m < n$) je dle lemmatu O3 kolmý na $p_n(x)$, tj. platí

$$\int_I \rho(x)\, S(x)\; p_n(x)\, dx \;=\; \langle S \,|\, p_n \rangle \;=\; 0, \tag{O8.3}$$

což je spor.

Věta O6: *Oscilační pro polynomy*

Kořeny každého polynomu $p_n(x)$ leží ve vnitřku intervalu vymezeného kořeny polynomu $p_{n+1}(x)$.

Důkaz:

Zaveďme bez újmy na obecnosti standartizaci, že vedoucí koeficienty všech polynomů jsou kladné. To nijak neovlivní polohu kořenů.

Nejprve dokažme lemma: $\forall n \in N_0, \forall x \in I: \quad p_{n+1}'(x)\; p_n(x) \;>\; p_{n+1}(x)\; p_n'(x)$, (O9) důkaz lemmatu bude vycházet z matematické indukce. Pro $n = 0$ za zvolené standartizace výrok (O9) zjevně platí. Pro obecné n lze pomocí rekuretní formule dokázat platnost (O9) za předpokladu splnění výroku pro $n - 1$. Tím bude Lemma dokázáno pro libovolné $n \in N_0$. Tedy:

$$p_{n+1}(x) \;=\; (a_n\, x + b_n)\, p_n(x) \;-\; c_n\, p_{n-1}(x), \tag{O10}$$

kde

$$a_n \;=\; \frac{k_{n+1}}{k_n} \;>\; 0, \qquad c_n \;=\; a_n \frac{k_{n-1}}{k_n}\frac{h_n}{h_{n-1}} \;>\; 0, \tag{O11}$$

tj.[23]

$$p_{n+1}'(x) \;=\; a_n\; p_n(x) \;+\; (a_n x + b_n)\, p_n'(x) \;-\; c_n\; p_{n-1}'(x), \tag{O12}$$

po dosazení (O12) do levé strany (O9) a úpravách

$$p_{n+1}'(x)\, p_n(x) - p_{n+1}(x)\, p_n'(x) \;=\; a_n\; p_n^2(x) \;+\; c_n \left(p_n'(x)\, p_{n-1}(x) \;-\; p_n(x)\, p_{n-1}'(x)\right), \tag{O13}$$

první člen na pravé straně (O13) je nezáporný a tak platí

[23] Čárka značí derivaci.

$$p_{n+1}'(x)p_n(x) - p_{n+1}(x)p_n'(x) \;\geq\; c_n(p_n'(x)p_{n-1}(x) \;-\; p_n(x)p_{n-1}'(x)) \;>\; 0\,,\tag{O14}$$

$c_n > 0$ dle (O11) a závorka na pravé straně (O14) je kladná z indukčního předpokladu. Tím je lemma dokázáno a lze jej použít následujícím způsobem: Buď x_1 (ne nejvyšší z hlediska uspořádání podle velikosti na reálné ose) kořen p_{n+1}, pak platí

$$p_{n+1}'(x_1)\; p_n(x_1) \;>\; p_{n+1}(x_1)\; p_n'(x_1) \;=\; 0\,,\tag{O15}$$

tj. $p_{n+1}'(x_1)$ a $p_n(x_1)$ musejí mít stejná znaménka. Uvažujme x_2 nejbližší kořen p_{n+1} vyšší než x_1, pak platí zcela analogicky

$$p_{n+1}'(x_2)\; p_n(x_2) \;>\; p_{n+1}(x_2)\; p_n'(x_2) \;=\; 0\,,\tag{O16}$$

znaménko $p_{n+1}'(x_2)$ musí být ale nyní opačné než v případě $p_{n+1}'(x_1)$ a tedy i znaménko $p_n(x_2)$ bude opačné než $p_n(x_1)$. p_n je spojitá funkce a proto musí mezi body x_1 a x_2 procházet nulou, tj. musí existovat $x_{12} \in (x_1, x_2)$, že $p_n(x_{12}) = 0$. x_{12} nemůže koincidovat ani s x_1 ani s x_2, neboť by nebyla splněna jedna z nerovností (O15), (O16).

Věta: *Diferenciální rovnice generující ortogonální polynomy*

Uvažujme na intervalu I, $0 \neq I \subseteq R$ rovnici

$$Q(x)f''(x) \;+\; L(x)f'(x) \;+\; \lambda f(x) \;=\; 0\,,\tag{O17}$$

kde $Q(x)$ je polynom řádu 2 nebo méně, $L(x)$ je polynom řádu 1 nebo méně a λ je konstanta. Úlohou je nalézt funkci f mající určitou vlastnost (konečnost, chování v nekonečnu a funkční hodnota v určitém bodě), nebo najít dvojice (λ_n, f_n) tak, aby f_n byl polynom (se zadanou hodnotou v určitém bodě). Tato rovnice je tzv. typu „Sturm-Liouville“ a může být přepsána jako úloha pro vlastní čísla diferenciálního operátoru $\hat{D}$ daného vztahem

$$\hat{D} \;\;\equiv\;\; Q(x)\frac{d^2}{d\,x^2} \;+\; L(x)\frac{d}{d\,x}\,,\tag{O18}$$

Vlastní číslo pak je $-\lambda$ z rovnice (O17). Vedlejší podmínkou je nesingulárnost f na I, nebo chování f v nekonečnu (neroste rychleji než zadaná funkce, např.). Vlastní čísla, tvoří spočetnou posloupnost λ_0, λ_1, λ_2, ... a odpovídající řešení f, označme je nyní p_j tvoří poslouopnost ortogonálních polynomů P na intervalu I s vahou $\rho(x)$ vyjádřitelnou pomocí $Q(x)$ a $L(x)$, když jedna z následujících podmínek je splňena

1. deg(Q) = 2, deg(L) = 1, Q ma dva různé reálné kořeny a kořen L leží ostře mezi nimy, vedoucí koeficienty Q a L mají stejné znaménko
2. deg(Q) = 1, deg(L) = 1, kořeny Q a L jsou odlišné a vedoucí koeficienty Q a L jsou stejné, je-li kořen L menší než kořen Q

3. $\deg(Q) = 0$ (Q je nenulová konstanta), $\deg(L) \leq 1$, vedoucí koeficient L má opačné znaménko než vedoucí koeficient Q.

V závislosti na tom, která z výše uvedených tří podmínek je splněna obdržíme polynomy

1. Jacobiho typu
2. Laguerrova typu
3. Hermitova typu

Ve všech třech případech platí (I lze vymezit pomocí kořenů Q, pro $\deg(Q) = 2$ vymezují dva reálné kořeny Q (případ Jacobiho typu) konečný interval $I \subset R$, pro $\deg(Q) = 1$ je jediný kořen dolní mezí intervalu I a horní mez je $+\infty$ a pro $\deg(Q)$ platí $I = (-\infty, +\infty) = R$), že řešení (O17) (nesingulární na I a pro neomezené I pro $x \rightarrow +\infty$ rostoucí pomaleji než exponenciála) jsou posloupností polynomů $P = \{p_0, p_1, p_2, \ldots\}$, kde $\deg(p_n) = n$ na intervalu I a s vahou $\rho(x)$ danou rovnicí (O19)

$$\rho(x) = \frac{R(x)}{Q(x)} \ , \tag{O19}$$

kde

$$R(x) = \exp\left(\int \frac{L(x)}{Q(x)} dx \right). \tag{O20}$$

Veličina $R(x)$ je vztahem (O20) dána až na libovolnou kladnou multiplikativní konstantu, stejně jako $\rho(x)$. Aby $\rho(x)$ bylo kladné uvnitř I, vynásobíme případně rovnici (O17) minus jednou. $\rho(x)$ daná vztahem (O19) je nenulová a konečná na vnitřku I. Skalární součin na I s vahou $\rho(x)$ je dobře definován (tj. konečný pro libovolné dva polynomy nad I). Posloupnost P je ortogonální, je-li navíc splněna podmínka

$$\left[R(x)\left(p_m(x) p_n'(x) - p_n(x) p_m'(x) \right) \right]_a^b = 0 . \tag{O21}$$

Důkaz: Viz [14]

3.1 Klasické ortogonální polynomy

1. Jacobiho typu: [14] říká „Každá posloupnost polynomů Jacobiova typu může mít I převeden posunutím či škálováním na <-1;1> a Q na $Q = 1 - x^2$“. Pak mohou být standartizovány na Jacobiho polynomy $P_n^{(\alpha,\beta)}$, jejichž důležitými podtřídami jsou Gegenbauerovy, Legendreovy $P_l(x)$ a dva typy Čebyševových polynomů“.
2. Podobné transformace dle [14] mohou převést libovolnou posloupnost ortogonálních polynomů Laguerrova typu na posloupnost ortogonální polynomů na intervalu $I = <0; +\infty)$ a s $Q = x$ v rovnici (O17). Ty mohou být standartizovány na

zobecněné[24] Laguerrovy polynomy $L_n^a(x)$, Laguerrovy polynomy $L_n(x)$ jsou jejich podtřídou (pro a = 0).

3. Transformace naznačené v „1.“ mohou převést libovolnou posloupnost ortogonálních polynomů Hermitova typu na ortogonální polynomy na $I = R$ s $Q = 1$ a $L(0) = 0$ (Q a L viz (O17)), ty pak mohou být standartizovány na Hermitovy polynomy $H_n(x)$.

Hermitovy polynomy se vyskytují při řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro lineární harmonický oscilátor a také při konstrukci jednoduché výpočetní báze (ovšem se špatným asymptotickým chováním) pro numerické řešení anharmonických oscilátorů a podrobně jsem se jimy zabýval v [1]. Hermitovy polynomy mají nezanedbatelnou roli i v kvantové mechanice elektronového obalu atomů a molekul (jako alternativní (úplná) výpočetní báze k bázím GTO a STO, které se běžně používají), ale důležitější zde jsou Legendreovy polynomy $P_l(x)$ (respektive Přidružené Legedreovy „polynomy“ $P_l^m(x)$ (pro lichá m se o polynomy nejedná, ale je-li $x = \cos\,\theta$ ($\theta \in$ <0; π> je jedna ze sférických souřadnic), i pro lichá m se jedná o polynomy v $\cos\,\theta$ a $\sin\,\theta$, veličině $P_l^m(\cos\theta)\exp(i\,m\,\phi)$ jsou úměrné tzv. „Kulové funkce“ $Y_{l,m}(\theta,\ \phi)$ nebo také „Sférické harmonické“, což jsou standartizované ortogonální funkce na jednotkové sféře v R^3, které jsou vlastními funkcemi Laplaceova operátoru na této sféře (a tvoří na ní úplný systém prostoru $L^2(S^3)$, kde S^3 je jednotková sféra v 3-rozměrném prostoru)) a sdružené Laguerrovy polynomy $L_n^a(x)$ (součást řešení radiální části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu a polynomy vzniknuvší ortonormalizací úplného systému funkcí $\{x^{n+l-1} \exp(-\ \eta\ x) \mid n \in N\}$ s vahou x^β, kde $\beta \in \{0,\ 1,\ 2\}$, což je důležitá operace při přibližném řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro víceelektronové atomy, nebo pro systémy jejichž hamiltonián obsahuje jako hlavní část hamiltonián pro atom vodíkového typu)

Pro klasické ortogonální polynomy lze nalézt

1. Vytvořující diferenciální rovnici se standartizační podmínkou
2. Rodriguesovu formuli (pro obecný polynom daný diferenciální rovnicí (O17) je dána vztahem (O22) níže)
3. Vytvořující funkci (funkce dvou proměnných, její Taylorův rozvoj okolo počátku v jedné z těchto proměnných má za koeficienty u mocniné této proměné právě „vytvořené“ ortogonální polynomy v druhé proměné)
4. Rekurentní relace typu (O10) , nebo jiné ve kterých figuruje první derivace
5. Relace ortogonality včetně kvadrátu normy každého polynomu
6. Speciální vztahy (zejména důležité pro kvantovou mechaniku jsou „skládací relace“, tj. vztahy „umožňující vyjádřit součin dvou polynomů, nebo s nimi nějak souvisejících speciálních funkcí jako součet polynomů, nebo s nimy nějak souvisejících speciálních funkcí jiných řádů/stupňů“, nebo naopak vztahy umožňující naopak jeden polynom (nebo ... atd.) vyjádřit jako součet součinů

[24] Termín „zobecněné“ se používá ve [Formy I], v [Wiki-ortogon.poly] se nazývají „Associated“, což lze přeložit jako „přidružené“.

polynomů nižších řádů a relace popisující funkční hodnotu polynomu nebo související funkce pro součet nebo rozdíl argumentů)

7. Různé integrální identity.

Rodriguesova formule pro obecný ortogonální polynom

$$p_n(x) \quad = \quad \frac{1}{e_n\,\rho(x)}\,\frac{d^n}{d\,x^n}\left(\rho(x)\left(Q(x)\right)^n\right), \tag{O22}$$

kde posloupnost e_n závisí na konkrétní volbě standartizace.

Vztah hodnot λ_n ke koeficientům diferenciální rovnice (O17)

$$\lambda_n \quad = \quad -n\left(\frac{n-1}{2}Q'' \; + \; L'\right), \tag{O23}$$

Sturm-Liouvillova forma rovnice (O17) v [14] označovaná jako „druhá“ forma rovnice (O17),

$$\frac{d}{d\;x}\left(R(x)\,\frac{d}{d\,x}\,f(x)\right)+\frac{R(x)\,\lambda}{Q(x)}\,f(x) \quad = \quad 0\,, \tag{O24}$$

$$\frac{1}{R(x)}\frac{d}{d\;x}\left(R(x)\,\frac{d}{d\,x}\,f(x)\right) \quad = \quad -\lambda\,Q(x)\;f(x)\,, \tag{O25}$$

Forma rovnice (O17) bez členu s první derivací v [14] označovaná jako „třetí“ forma rovnice (O17)

$$\frac{d^2}{d\,x^2}u(x) \quad + \quad \left(\frac{\lambda}{Q(x)}-\frac{S''(x)}{S(x)}\right)u(x) \quad = \quad 0\,, \tag{O26}$$

kde *u* je dáno vztahem

$$u(x) \quad = \quad S(x)\;f(x)\,, \tag{O27}$$

a *S* je dáno vztahem (O28) až na kladnou multiplikativní konstantu (což ve vztahu (O26) nevadí, neb v podílu *S*’’/*S* se multiplikativní konstanta zkrátí a změna *u* o multiplikativní konstantu ponechává tvar rovnice (O26) stejný).

$$S(x) \quad = \quad \sqrt{R(x)} \quad = \quad \exp\left(\int\frac{L(x)}{2\;Q(x)}\,dx\right), \tag{O28}$$

3.2 Speciální případy ortogonálních funkcí/polynomů

Níže uvedu některé ze vztahů typu 1.-7. pro *Laguerrovy*, *Zobecněné Laguerrovy*, *Legendreovy polynomy*, *Přidružené Legendreovy funkce* a *Kulové funkce*.

3.2.1 Zobecněné Laguerrovy funkce/polynomy

Jsou pojmenovány po Edmondu Laguerrovi (1834-1886) a jsou řešeními *Laguerrovy rovnice,* [14], kde požadujeme „$-a \notin N$“

$$z \frac{d^2}{d z^2} L_n^a(z) \; + \; (a+1-z) \frac{d}{d z} L_n^a(z) \; + \; n L_n^a(z) \;\; = \;\; 0 \,, \tag{O23}$$

vyhovující podmínce (standartizace)

$$L_n^a(0) \;\; = \;\; \binom{n+a}{n}, \tag{O29}$$

tato řešení je možné vyjádřit pomocí *degenerované Hypergeometrické funkce F* [4] jako

$$L_n^a(z) \;\; \equiv \;\; \binom{n+a}{n} F(-n,\, a+1;\, z)\,, \tag{O30}$$

kde degenerovanou Hypergeometrickou funkci F můžeme zavést pro všechna komplexní z Taylorovým rozvojem

$$F(\alpha,\gamma;\, z) \;\; = \;\; \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{(\alpha)_k}{(\gamma)_k} z^k\,, \tag{O31}$$

kde $(\alpha)_k$ je „vzestupný faktoriál komplexního čísla α“, tj. $(\alpha)_k = \alpha \cdot (\alpha + 1) \cdot ... \cdot (\alpha + k - 1)$, $(\alpha)_0 = 1$. Lze ukázat, že F a tedy i L se redukují na polynom tehdy a jen tehdy když α je nekladné celé číslo[25], tj. $n \in N_0$ (n z definice $L_n^a(z)$ v (O23)). Zároveň musí být „γ“ (pro F) a tedy i „a+1“ (pro L) různé od nekladného celého čísla, tj. musí být $a \in N_0$. Dosazením (O31) do (O30) lze získat explicitní vyjádření koeficientů Zobecněných Laguerrových polynomů jako[26]

[25] V opačném případě lze z asymptotického odhadu podílu koeficientů v k+1-ní a k-té mocniny (podíl je roven ((1/(k+1)). ($\alpha + k$)/($\gamma + k$), což pro velká k odpovídá převrácené hodnotě) z v rozvoji (O31) usoudit (pro velká z hrají roli stále vyšší a vyšší k v rozvoji, proto asymptotický rozvoj vzhledem ke k), že asymptotické chování F (a tedy i L) v nekonečnu odpovídá funkci exp(z).

[26] Odvoďme to:

$$L_n^a(z) \;=\; \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \binom{n+a}{n-k} \frac{z^k}{k!}, \tag{O32}$$

což lze[27] zapsat pomocí Rodriguesovy formule jako

$$L_n^a(z) \;=\; \frac{1}{n!} e^z z^{-a} \frac{d^n}{d z^n}\left(e^{-z} z^{n+a}\right), \tag{O33}$$

Platí klasické rekurentní realce, které jsou speciálním případem obecných rekuretních relací (O10),

$$L_{n+1}^a(x) \;=\; \frac{1}{n+1}\Big((2n+1+a-x)\,L_n^a(x) \;-\; (n+a)\,L_{n-1}^a(x)\Big), \tag{O38}$$

Literatura [4] uvádí „Výpočet integrálů z výrazů obsahujících zobecněné Laguerrovy polynomy obvykle značně usnadňuje použití *vytvářející funkce*, tj. rozvoje (O39) platného pro $|\xi| < 1$“, $\xi \in C$,

$$\frac{1}{(1-\xi)^{1+a}} \exp\left(-\;\frac{x\,\xi}{1-\xi}\right) \;=\; \sum_{n=0}^{\infty} L_n^a(x)\,\xi^n\,, \tag{O39}$$

$$L_n^a(z) \;=\; \binom{n+a}{n} \sum_{k=0}^{n} \frac{1}{k!} \frac{(-n)_k}{(a+1)_k} z^k = \frac{(n+a)!}{n!\,a!}\left(1+\sum_{k=1}^{n} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{n(n-1)\dots(n-k+1)}{(a+1)(a+2)\dots(a+k)} z^k\right)$$

$$= \frac{(n+a)!}{n!\,a!}\left(\sum_{k=0}^{n} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{a!\,n!}{(a+k)!(n-k)!} z^k\right) = \sum_{k=0}^{n} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{(n-k+a+k)!}{(a+k)!(n-k)!} z^k$$

[27] Důkaz se provede snadno pomocí aplikace Leibnitzova pravidla (O34) a vztahů (O35), (O36) na (O33)

$$\frac{d^n}{d x^n}(f\cdot g) \;=\; \sum_{j=0}^{n} \binom{n}{j} \frac{d^{n-j}}{d x^{n-j}}(f)\cdot \frac{d^j}{d x^j}(g)\,, \tag{O34}$$

$$\frac{d^j}{d z^j}\left(e^{-z}\right) \;=\; (-1)^j e^{-z}\,, \tag{O35}$$

$$\frac{d\left(z^{n+a}\right)}{d z^j} \;=\; \frac{(n+a)!}{(n+a-j)!} z^{n+a-j} \;\;\Rightarrow\;\; \frac{d\left(z^{n+a}\right)}{d z^{n-j}} \;=\; \frac{(n+a)!}{(a+j)!} z^{a+j}\,, \tag{O36}$$

$$L_n^a(z) \;=\; \frac{1}{n!} z^{-a} e^z \sum_{j=0}^{n} \frac{(-1)^j n!}{(n-j)!\,j!} \frac{(n+a)!}{(a+j)!} z^{a+j} e^{-z} = \sum_{j=0}^{n} \frac{(n+a)!}{(a+j)!(n-j)!} \frac{(-1)^j z^j}{j!} \,, \tag{O37}$$

například lze pomocí (O39) snadno dokázat platnost relací ortogonality (O40) a nalézt i kvadrát normy *n*-tého polynomu, což je řešením úlohy U-I-1 (dokázat (O40)) z [4]

Věta O7: *Tvar relací ortogonality pro zobecněné Laguerrovy polynomy*

Nechť Re(a) > - 1, pak platí:

$$\int_0^\infty e^{-x} x^a \, L_n^a(x)\, L_m^a(x)\, dx \quad \equiv \quad \left\langle L_n^a \middle| L_m^a \right\rangle_{L^2_{\exp(-x)\,x^a}} \quad = \quad \delta_{n\,m} \frac{\Gamma(a+n+1)}{n\,!}, \qquad \text{(O40)}$$

Důkaz:

Z (O39) vyplývá

$$L_n^a(x) \quad = \quad \frac{1}{n!} \frac{d^n}{d\,\xi^n} \left(\frac{1}{(1-\xi)^{1+a}} \exp\left(- \frac{x\,\xi}{1-\xi} \right) \right) \Bigg|_{\xi=0}, \qquad \text{(O41)}$$

$$\int_0^\infty e^{-x} x^a \, L_n^a(x)\, L_m^a(x)\, dx \quad =$$

$$\frac{1}{n!\,m!} \frac{d^n}{d\,\xi_2^n} \left(\frac{1}{(1-\xi_2)^{1+a}} \frac{d^m}{d\,\xi_1^m} \frac{1}{(1-\xi_1)^{1+a}} \left(\int_0^\infty x^a \exp\left(- \left(\frac{\xi_1}{1-\xi_1} + \frac{\xi_2}{1-\xi_2} + 1 \right) x \right) dx \right) \Bigg|_{\xi_1=0} \right) \Bigg|_{\xi_2=0}, \qquad \text{(O42)}$$

upravme

$$\int_0^\infty x^a \exp\left(- \left(\frac{\xi_1}{1-\xi_1} + \frac{\xi_2}{1-\xi_2} + 1 \right) x \right) dx = \int_0^\infty x^a \exp\left(- \left(\frac{1-\xi_1\xi_2}{(1-\xi_1)(1-\xi_2)} \right) x \right) dx =$$
$$= \quad \frac{\Gamma(a+1)}{(1-\xi_1\xi_2)^{a+1}} \left((1-\xi_1)(1-\xi_2)\right)^{a+1}, \qquad \text{(O43)}$$

$$\int_0^\infty e^{-x} x^a \; L_n^a(x) \; L_m^a(x) \; dx \quad =$$

$$= \quad \frac{\Gamma(a+1)}{n!\,m!} \; \frac{d^n}{d\,\xi_2^n}\left(\frac{d^m}{d\,\xi_1^m}\left(\frac{1}{(1-\xi_1\xi_2)^{a+1}} \right)\Bigg|_{\xi_1=0} \right)\Bigg|_{\xi_2=0} \quad = \tag{O44}$$

$$= \frac{\Gamma(a+1)}{n!\,m!} \; \frac{d^n}{d\,\xi_2^n}\left(\left(\frac{(a+1)_m}{(1-\xi_1\xi_2)^{a+1}} \, \xi_2^m \right)\Bigg|_{\xi_1=0} \right)\Bigg|_{\xi_2=0} \quad =$$

$$= \frac{\Gamma(a+m+1)}{n!\,m!} \; \frac{d^n}{d\,\xi_2^n}\left(\xi_2^m \right)\Big|_{\xi_2=0} ,$$

Nyní použijeme známou identitu

$$\frac{d^n}{d\,\xi_2^n}\left(\xi_2^m \right)\Big|_{\xi_2=0} \quad = \quad n!\,\delta_{nm} , \tag{O45}$$

a po dosazení (O45) do (O44) vyjde požadované (O40), kde pouze stačí prohodit roli m a n, což je možné

Věta O8: *Integrál důležitý pro normalizaci radiální části vlnové funkce pro atom vodíku*

Nechť Re(a) > - 1, pak platí:

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{a+1} \left[L_m^a(x) \right]^2 dx \quad = \quad \frac{\Gamma(a+m+1)(2m+a+1)}{m!} , \tag{O46}$$

Důkaz: Vyjdeme z rekurentních relací (O38), kde použijeme $n = m$ a upravíme je na tvar kde na levé straně bude jen člen $x\,L_m^a(x)$, tj.

$$x\,L_m^a(x) \quad = \quad (2m+a+1) L_m^a(x) \; + \; (m+1)\,L_{m+1}^a(x) \; + \; (m+a)\,L_{m-1}^a(x) , \tag{O47}$$

rovnici (O47) vynásobíme výrazem $e^{-x} x^a \; L_m^a(x)$, zintegrujeme přes R^+ a použijeme relací ortogonality z předchozí věty (O40).

Věta O9: *Integrál důležitý výpočet integrálu typu < Ψ|1/r^2| Ψ>*

Nechť Re(a) > - 1, pak platí:

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{a-1} \left[L_m^a(x)\right]^2 \, dx \quad = \quad \sum_{n=0}^{m} \frac{\Gamma(n+a)}{n!}\,, \tag{O48}$$

Důkaz:

Plyne hned z lemmatu, které tvrdí

$$L_n^{a+1}(z) \quad = \quad \sum_{m=0}^{n} L_m^a(z)\,, \tag{O49}$$

stačí pouze dosadit do (O48) $a \rightarrow a + 1$ (tím se podmínka Re(a) > - 1 mění na Re(a) > 0), dosadit tam z (O49) a použít relace ortogonality (O40).

Poznámka PP1: *Laguerrovy funkce*

Laguerrovy funkce jsou speciálním případem zobecněných Laguerrových funkcí a jsou definovány pomocí vztahu

$$L_n(z) \quad \equiv \quad L_n^0(z)\,, \tag{O50}$$

Lemma OL1: *O derivaci*

Platí ($a, m, n \in N_0$):

$$L_n^{(a+m)}(z) \quad = \quad (-1)^m \frac{d^m}{d\ z^m}\left(L_{n+m}^a(z)\right), \tag{O51}$$

Identita OI1: Rekurentní relace s první derivací [15]

Tj. rekurentní relace typu (O12), nechť $n \in N_0$, $x \in \mathrm{R}^+$, pak platí

$$z\,\frac{d\,L_n(z)}{d\ z} \quad = \quad n\left(L_n(z) \quad - \quad L_{n-1}(z)\right), \tag{O52}$$

3.2.2 Přidružené Legendreovy funkce

3.2.2.1 Zavedení

Jsou pojmenovány po Adrien-Marie Legendreovi (1752-1833), [16] který je poprvé (1782) zavedl jako koeficienty v rozvoji Newtonova potenciálu ($1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, kde $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ jsou poloha zdroje a místo v prostoru, kde nás zajímá hodnota toho potenciálu), což odpovídá vztahu (XX0.1f) a definici pomocí vytvořující funkce (O61). Lze je ale také zavést jako řešení „*Obecné Legendreovy rovnice*“ (nebo „*Přidružené Legendreovy rovnice*“), [17]

$$\frac{d}{d\,z}\left[\left(1-z^2\right)\frac{d\,P_l^m(z)}{d\,z}\right]+\left(l(l+1)\;-\;\frac{m^2}{1-z^2}\right)P_l^m(z)\;\;=\;\;0\,, \tag{O52}$$

na intervalu (-1;1). Řešení jsou nesingulární v[28] <-1;+1> jen pokud m i l jsou celá čísla (parametr l se označuje jako *stupeň* a parametr m jako *řád*) a $|m| \le l$, nebo pro ekvivalentní případy odpovídající záměnám $m \rightarrow -m$ a $l \rightarrow -l$-1, které ponechávají tvar rovnice (O52) neměný. Pro m sudé je $P_l^m(z)$ polynomem v z. Tato rovnice se přirozeně objevuje v celé řadě fyzikálních a technických aplikací, v tomto případě je významné, že na ni vede problém společných vlastních čísel a vlastních funkcí kvantově-mechanických operátorů $\hat{L}^2$ (druhá mocina velikosti (orbitálního) momentu hybnosti) a $\hat{L}_z$ (z-ová komponenta (orbitálního) momentu hybnosti, v textu také označována jako 3.komponenta, tj. $\hat{L}_3$) o čemž je blíže pojednáno v kapitole 6.1 „*Atomy vodíkového typu*“, alternativně to lze formulovat tak, že rovnice (O52) představuje „úhlovou část“ (angulární část) Laplaceovy rovnice $\Delta\,\Psi(\vec{r}\,) = 0$ ($\vec{r}\,\in R^3$, v $\Omega = R^3$, $\Psi(\vec{r}\,) \in L^2(R^3) \cap C^2(R^3)$) při separaci proměnných ve sférických souřadnicích[29] a po substituci z = cos θ, $\Psi(\vec{r}\,) = R(\mathrm{r})\,P(\cos\theta)\exp(\,i\,m\,\phi)$. Jak bude uvedeno v kapitole „*Elektronová repulze*, $<\mu\nu|1/r_{12}|\sigma\rho>$“, Přidružené Legendreovy funkce $P_l^m(z)$ i Legendreovy funkce $P_l^0(z)\;\equiv\;P_l(z)$ jsou důležité pro multipólový rozvoj elektrostatického potenciálu bodového náboje okolo jiného centra (viz vztahy (XX0.1f) a (XX0.1m), kde je použito označení (XX0.1a)), což umožňuje výpočet integrálů typu (XX4), (OM23) a (3T1) v situaci, kdy všechny zde vystupující jednoelektronové vlnové funkce Ψ jsou centrovány na stejném atomu. Přidružené Legendreovy funkce jsou kromě rovnice (O52) dodefinovány požadavkem nesingularity v intervalu $z \in$ <-1; +1> (druhým, lineárně nezávislým řešením jsou „Legendreovy funkce druhého druhu“[30] [18] $Q_l^m(z)$, ty jsou singulární v bodech z = -1 a z = +1. Nesingulární řešení $P_l^m(z)$ se v souladu s tím někdy také označuje jako „Legendreovy funkce prvního druhu“) a fixací funkční honodty v bodě z = +1 (tzv. „standartizace“) vztahem[31]

---

[28] V krajních bodech uvažujeme jejich spojité rozšíření, existuje-li.

[29] Standartní volba, $x = r\sin\theta\cos\phi$, $y = r\sin\theta\sin\phi$, $z = \cos\theta$.

[30] Při substituci z = cos θ jim odpovídají funkce které nejsou (po vynásobení netriviální radiální částí a částí závislou na ϕ) kvadraticky integrabilní (nejsou elementy prostoru $L^2(R^3)$) a ani nejsou „normalizovatelné k δ-distribuci (nejsou elementy $L^{2*}(R^3)$) a tedy nemají v kvantové mechanice žádný význam.

[31] Ani těmito požadavky není funkce $P_l^m(z)$ pro $m \neq 0$ určena jednoznačně, proto je vhodnější pomocí diferenciální rovnice (O52) definovat jen $P_l^0(z) = P_l(z)$ a $P_l^m(z)$ definovat pomocí vztahu (O59). Zde, a v [Formy I] jsou funkce $P_l^m(z)$ zavedeny vztahem (O60), nebo jiným ekvivaletním způsobem (např. rovnice (O52), požadavek nesingularity, (O53) a (O59)), ale v [Wiki, Legendreovy funkce], [MathWorld, Legendreovy funkce] jsou zavedeny Přidružené Legendreovy funkce $\widetilde{P}_l^m(z)$ tak, že platí

$$\widetilde{P}_l^m(z)\;\;=\;\;\left(-1\right)^m P_l^m(z)\,, \tag{O56.b}$$

$$P_l^m(1) \quad = \quad \delta_{m0}\,, \tag{O53}$$

tj. obecné řešení rovnice (O52) lze psát ve tvaru

$$Z_l^m(z) \quad = \quad C_1\,P_l^m(z) \quad + \quad C_2\,Q_l^m(z)\,, \tag{O54}$$

kde C_1 a C_2 jsou (obecně komplexní) konstanty. S ohledem na invarianci rovnice (O52) vzhledem k záměně $m \rightarrow -m$ je třeba ještě dodefinovat vzájemný vztah P_l^m a P_l^{-m}. Protože podmínka regularity řešení P vymezuje z 2-rozměrného lineárního prostoru řešení (O54) rovnice (O52) jediný paprsek, je zřejmé, že tyto dvě funkce (P_l^m a P_l^{-m}) musejí být lineárně závislé a ukazuje se, že je vhodné vztah mezi nimi definovat vzorcem [4]

$$P_l^{-m}(z) \quad = \quad (-1)^m\,\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\,P_l^m(z)\,,^{32} \tag{O55}$$

Pro $m = 0$ označujeme P_l^m jako P_l, tj. Legendreovy polynomy (l celé nezáporné). Ty jsou dle (O19) a (O20) ortogonální s vahou $\rho(x) = 1$ na intervalu <-1; +1>, dokonce lze odvodit [4] obecnější vztahy

$$\int_{-1}^{1} P_k^m(z)\,P_l^m(z)\,dz \quad = \quad 2\,\frac{(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!}\,\delta_{k\,l}\,, \tag{O56}$$

$$\int_S P_l(\vec{n}\cdot\vec{n}_1)\,P_k(\vec{n}\cdot\vec{n}_2)\,d\Omega \quad = \quad \frac{4\pi}{2l+1}\,P_l(\vec{n}_1\cdot\vec{n}_2)\,\delta_{k\,l}\,, \tag{O57}$$

kde S je povrch jednotkové sféry v R^3, $\vec{n}$, $\vec{n}_1$ a $\vec{n}_2$ jsou vektory jednotkové délky v R^3 a $d\Omega$ je element prostorového úhlu v souřadnicích vektoru $\vec{n}$. Alternativním zavedením Legendreových polynomů je Rodriguesova formule (O22) (kde se použije tvar (O52) jako (O17) a dosazením do (O20), (O19) a (O22) – aby bylo splněno (O53), je potřeba volit $e_n = 2^n\,n! = (2n)!!$), ta má tvar

$$P_l^0(z) \quad = \quad P_l(z) \quad = \quad \frac{1}{2^l\,l!}\,\frac{d^l}{d\,z^l}\,(z^2-1)^l\,, \tag{O58}$$

---

tj. v takovém případě by se ve vztazích (O59) i (O60) musel objevit faktor $(-1)^m$ a tento by zasáhl i do rekurentních formulí a dalších vztahů.

[32] Podobně se někdy definuje P_l^m i pro záporná l, s ohledem na invarianci rovnice (O52) vzhldem k záměně $l \rightarrow -l-1$, pak se uvádí vztah

$$P_{-l}^m(z) \quad = \quad P_{l-1}^m(z)\,, \tag{O56}$$

Přidružedé Legendreovy funkce lze pro nezáporná, celá *m* definovat vztahem

$$P_l^m(z) \quad = \quad (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\,z^m} P_l(z)\,, \tag{O59}$$

pro záporná celá *m* se použije formule (O55), takto definované funkce splňují rovnici (O52) a standartizační podmínku (O53) a prostým dosazením (O58) do (O59) pro ně lze odvodit obecnější Rodriguesovu formuli

$$P_l^m(z) \quad = \quad \frac{(1-z^2)^{m/2}}{2^l\, l!} \frac{d^{l+m}}{d\,z^{l+m}} (z^2-1)^l\,, \tag{O60}$$

tato formule dovoluje definovat Přidružené Legendreovy funkce pro všechna nezáporná celá l a celá m taková, že $|m| \le l$. Další možný způsob zavedení jsou je tzv. „vytvořující funkce“, tj. pro $|x| < 1$, platí (z: $|z| < 1$). [4]

$$\frac{1}{\sqrt{1-2\,x\,z+x^2}} \quad = \quad \sum_{l=0}^{+\infty} x^l P_l(z)\,, \tag{O61}$$

Další alternativní způsob definice jsou rekurentní relace, které zde uvedu naopak jako vlastnosti Přidružených Legendreových funkcí definovaných Rodriguesovou formulí (O60), nebo kombinací rovnice (O52), požadavku nesingularity v intervalu $z \in$ <-1; +1> a splnění standartizační podmínky (O53).

3.2.2.2 Rekurentní relace, parita a derivace v krajním bodě

Rekurentní relace typu (O10) pro pevné $m \in Z$ ($l \ge |m|$, $l \in Z$), [17,4] uvádím níže (O62), stejně jako rekurentní relace typu (O10) pro pevné $l \in N_0$ ($m \in Z$, $l \ge |m|$) (O63).

$$(l-m+1)P_{l+1}^m(z) \quad = \quad (2l+1)\,z\,P_l^m(x) \quad - \quad (l+m)\,P_{l-1}^m(z)\,, \tag{O62}$$

$$2\,m\,P_l^m(z) \quad = \quad \sqrt{1-z^2}\left[P_l^{m+1}(z) \quad + \quad (l+m)(l-m+1)P_l^{m-1}(z)\right]. \tag{O63}$$

Rekurentní relace s první derivací, tj. typu (O12) pro pevné *m* (stejné omezení na *m* a *l* jako v (O62)) je uvedena ve vztahu (O64) a analogické relace pro pevná *l* ve vztazích (O65) a (O66). Pro integraci Legendreových polynomů $P_l(z)$ je velmi výhodná formule (O67).

$$(z^2-1)\frac{d\,P_l^m(z)}{d\,z} \quad = \quad l\,z\,P_l^m(z) \quad - \quad (l+m)P_{l-1}^m(z)\,, \tag{O64}$$

$$(z^2-1)\frac{d\,P_l^m(z)}{d\;z} \;=\; -\sqrt{1-z^2}\,P_l^m(z) \;+\; m\,z\,P_l^m(z)\,, \tag{O65}$$

$$(z^2-1)\frac{d\,P_l^m}{d\,z} \;=\; (l+m)(l-m+1)\sqrt{1-z^2}\,P_l^{m-1}(z) \;-\; m\,z\,P_l^m(z)\,, \tag{O66}$$

$$(2l+1)P_l(z) \;=\; \frac{d}{d\;z}\left[P_{l+1}(z) \;-\; P_{l-1}(z)\right]. \tag{O67}$$

Jako vhodné počáteční funkce pro rekurenční vztahy lze použít formule (O67.b) a (O67.c)

$$P_l^l(z) \;=\; (2l-1)!!\left(1-z^2\right)^{l/2}, \tag{O67.b}$$

$$P_{l+1}^l(z) \;=\; (2l+1)\,z\,P_l^l(z) \;=\; (2l+1)!!\;z\;(1-z^2)^{l/2}\,. \tag{O67.c}$$

Parita funkcí $P_l^m(z)$ je dána součtem parametrů *l* a *m*, tj. platí

$$P_l^m(-z) \;=\; (-1)^{l+m}\,P_l^m(z)\,. \tag{O68}$$

Pro funkce $P_l(z)$ je znám [17] vztah analogický s (O53), pro první derivaci,

$$P_l(1) \;=\; \frac{l\,(l+1)}{2}\,, \tag{O69}$$

3.2.2.3 Úplnost

Reparametrizací $z = \cos\,\theta$ a doplněním o ortogonální systém 2p-periodických funkcí proměnné ϕ vznikne úplný ortogonální systém funkcí z prostoru $L^2(S)$, kde S je povrch jednotkové koule v R^3

$$M \;\equiv\; \left\{\,P_l^m\left(\cos(\theta)\right)\exp\left(i\,m\,\phi\right)|\,m\in\{-l,-l+1,...,l\},\quad l\in N_0\right\}. \tag{O73}$$

To vyplývá z faktu, že dvojice operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$ zavedených v kapitole „*Atomy vodíkového typu*“ tvoří úplnou množinu komutujících operátorů na prostoru $L^2(S)$.

3.2.2.4 Uzavřený tvar Legendreových polynomů $P_l(z)$

R. Schmied [19,20] odvodil vyjádření přirozené mocniny proměnné z jako lineární kombinace funkcí $P_l(z)$ ve tvaru

$$z^n = \sum_{l = n, n-2, n-4, \ldots,} \frac{(2l+1)\, n\,!}{2^{\frac{n-l}{2}} \left(\frac{1}{2}(n-l)\right)! \, (l+n+1)!!} P_l(z) \,, \tag{O74}$$

kde sumace probíhá přes *l* od *n* směrem k nule po kroku 2, tj. $l \in \{n, n\text{-}2, ..., 1\}$ pro *l* liché a $l \in \{n, n\text{-}2, \ldots, 0\}$ pro *l* sudé. Uvedená formule je vhodná například pro výpočet maticových elementů operátoru třetí komponenty polohového vektoru mezi bázovými funkcemi, které byly sestaveny ze Sférických harmonických funkcí.

Z Rodriguesovy formule (O58) lze odvodit [20] explicitní tvar $P_l(z)$ pro $l \in N_0$, tj. inverzní rozvoj k (O74),

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l} \sum_{k=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} \frac{(-1)^k \, (2l-2k)!}{k! \; (l-k)! \; (l-2k)!} z^{l-2k} \,, \tag{O75}$$

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l} \sum_{k=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} (-1)^k \binom{l}{k} \binom{2l-2k}{l} z^{l-2k} \,. \tag{O76}$$

Legendreovy polynomy lze, podobně jako Laguerrovy (O30) vyjádřit pomocí *degenerované Hypergeometrické funkce F* zavedené Taylorovým rozvojem (O31) absolutně konvergujícím v celé komplexní rovině,

$$P_l(z) = F\left(l+1, -l; \frac{1}{2}(1-z)\right) . \tag{O77}$$

3.2.2.5 Sférické harmonické funkce („Kulové funkce“)

Nechť *l* a *m* jsou celočíselné parametry Přidružené Legendreovy funkce $P_l^m(z)$ splňující nerovnost $l \geq |m|$. Nechť $\theta \in$ <0; π>, pak

$$P_l^m(\cos(\theta)) \quad \textit{je pro m sudé } \underline{\textit{polynom v} \cos(\theta)}. \tag{O78}$$

$$P_l^m(\cos(\theta)) \quad \textit{je pro m liché } \underline{\textit{polynom v} \cos(\theta) \textit{ a} \sin(\theta)}. \tag{O79}$$

Sférické harmonické funkce, označované také jako “*Kulové*” lze definovat vztahem

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{l,m}(\cos(\theta)) \, e^{i m \phi} \,, \tag{O80}$$

tyto tvoří úplnou ortonormální bázi prostoru $L^2(S)$, kde S je jednotková sféra v R^3, což lze vyjádřit dvojicí rovnic [4] – relacemi ortonormality (O81) a relacemi uzvařenosti (O82),

$$\int_S \overline{Y}_{l,m}(\vec{n})\, Y_{l',m'}(\vec{n})\, d\Omega \quad = \quad \delta_{l\,l'}\; \delta_{m\,m'}\,, \tag{O81}$$

$$\sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(\vec{n})\, \overline{Y}_{l,m}(\vec{n}\,') \quad = \quad \delta^{(2)}\left(\vec{n}-\vec{n}\,'\right), \tag{O82}$$

kde $\vec{n}$ je jednotkový vektor v R^3 (slouží jako jiné vyjádření závislosti $Y_{l,m}$ na sférických úhlech θ a ϕ, pruh označuje komplexní sdružení a $d\Omega$ plošný element povrchu jednotkové koule v R^3 ($d\Omega$ = sin θ dθ dϕ, $\theta \in (0;\ \pi)$, $\phi \in (0;\ 2\pi)$), suma na levé straně (O82) konverguje v normě pro fixní hodnotu jednoho z argumentů, pravá strana je dvourozměrná Diracova delta-distribuce „vyčíslená“ v bodě $\vec{n}\ -\ \vec{n}\,'$ (korektně je třeba na rovnici (O82) nahlížet jako na rovnost dvou temperovaných distribucí, levá strana pak odpovídá řadě z regulárních distribucí generovaných sférickými harmonickými funkcemi a pravá strana může být nahlížena pro fixní $\vec{n}\,'$ jako δ-distribuce v proměnné $\vec{n}$ se středem v $\vec{n}\,'$, nebo opačně (role $\vec{n}$ a $\vec{n}\,'$ prohozena).) Další vlastnosti Kulových funkcí uvádím až v místech, kde jsou tyto využity. Kulové funkce jsou společné vlastní funkce operátoru čtverce (orbitálního) impulsmomentu $\hat{L}^2$ (Z27) a operátoru třetí (z-ové) komponenty (orbitálního) impulsmomentu $\hat{L}_3$ (Z30), tj. splňují rovnice (Z33) a (Z34) (při nahrazení Ψ_q za $Y_{l,m}$), jak je uvedeno v kapitole „*Atomy vodíkového typu*“. Vlnové funkce odpovídající stacionárním stavům atomu vodíku (nebo jiného kvantově-mechanického systému popsaného bezspinovým hamiltonovým operátorem se sféricky symetrickým potenciálem) lze volit tak, aby obsahovaly Kulové funkce jsou svoji součást popisující závislost vlnové funkce na úhlových proměnných, tj. měly tvar (Z35) (kde je použito označení (ZZ1) a (Z41)).

Pro Kulové funkce platí teorém o skládání (ZZA11.j), ze kterého plyne, že lineární obal množiny funkcí $Y_{l,m}$ ($l \in N_0$, $m \in Z$, $|m| \le l$) tvoří algebru. Toho lze s výhodou využít při zjednodušování výpočtů maticových elementů celé řady kvantově-mechanických operátorů mezi bázovými funkcemi obsahujícími ve svém tvaru Kulové funkce $Y_{l,m}$. V této práci se jedná zejména o operátory $(1/r_{12})$ a $(1/(r_{12}r_{13}))$, kde

$$r_{ij} \quad \equiv \quad \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|. \tag{O83}$$

Tyto výpočty lze nalézt v kapitolách „*Elektronová repulze,* $<\mu\nu|1/r_{12}|\sigma\rho>$“ a „*Tříelektronový integrál,* $<\mu\nu\lambda|1/(r_{12}r_{13})|\sigma\rho\zeta>$”.

3.2.2.6 Věta o skládání Kulových funkcí (na Legendreův polynom) a Gauntova formule

Věta o skládání Kulových funkcí (na Legendreův polynom) tvrdí [4,21] (XX0.1i), že platí

$$P_l(\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2) \quad = \quad \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(\vec{n}_1)\, \overline{Y}_{l,m}(\vec{n}_2)\,, \tag{O84}$$

kde l je celé nezáporné a $\vec{n}_1$ a $\vec{n}_2$ představují jednotkové vektory ve směru vektorů $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ z prostoru R^3, tj.

$$\vec{n}_j = \frac{\vec{r}_j}{r_j} = \left(\sin\theta_j\ \cos\phi_j,\ \sin\theta_j\ \sin\phi_j,\ \cos\theta_j\right), \quad j \in \{0,1\}\,. \tag{O85}$$

Tato věta má za důsledek platnost rozvoje (XX0.1m)-pravá strana, který se přímo dosadí za levou stranu (XX0.1m) při výpočtu maticových elementů typu $<\mu\nu|1/r_{12}|\sigma\rho>$, nebo $<\mu\nu\lambda|1/(r_{12}r_{13})|\sigma\rho\zeta>$, jak je uvedeno v kapitolách „*Elektronová repulze,* $<\mu\nu|1/r_{12}|\sigma\rho>$“ a „*Třielektronový integrál,* $<\mu\nu\lambda|1/(r_{12}r_{13})|\sigma\rho\zeta>$”. Věta o skládání kulových funkcí je dokazována v textu mezi vztahy (XYA1) až (XYA4) v kapitole „*Elektronová repulze,* $<\mu\nu|1/r_{12}|\sigma\rho>$“.

Jako důsledek teorému o skládání kulových funkcí [4](ZZA11.j) a jejich ortonormality (O81) platí vztah pro integrál součinu trojice Kulových funkcí

$$\int_{S^3} \overline{Y}_{l,m}(\vec{n})\ Y_{l(1),\,m(1)}(\vec{n})\ Y_{l(2),\,m(2)}(\vec{n})\ d\Omega \quad = \\ (l(1), m(1), l(2), m(2)\,|\,l', m')(l(1),\,0,\,l(2),\,0\,|\,l',\,0)\,\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{(2l(1)+1)(2l(2)+1)}{(2l'+1)}}\,, \tag{O86}$$

kde (•,•,•,• |•, •) je Clebshův-Gordanův koeficient pro skládání vlastních vektorů operátorů $\hat{L}^2$, $\hat{L}_3$. Vztah (O86) je odvozen v (XX9), (XX11) a (XX12) v kapitole „*Elektronová repulze,* $<\mu\nu|1/r_{12}|\sigma\rho>$“. Analogický vztah existuje i pro trojici Legendreových polynomů (je mu ekvivalentní a jednoduchou transformací souřadnic lze tuto ekvivalenci ukázat) a nazývá se Gauntova formule [17], nechť platí[33]:

1. $l, m, n \geq 0$,
2. $u, v, w \geq 0$,
3. $u = \max(u, v, w) = v + w$
4. $m \geq n$

[33] Druhá část požadavku „3.“ odpovídá zachování třetí komponenty impulsmomentu a je splněna pro všechny v této práci reálně se vyskytující integrály typu (O87), podmínka „1.“ Odpovídá nezáporné hodnotě „*l*“ (stupně) všech Legendreových polynomů, což je opět, v realných výpočtech vždy spljěno (záporné hodnoty stupňů jsou nefyzikální). Podmínce „2.“ lze vždy vyhovět použitím vztahu (O55) a podmínce „4.“ Přeuspořádáním Přidružených Legendreových funkcí P za sebou v součinu v (O87).

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{1} P_l^u(x)\,P_m^v(x)\,P_n^w(x)\,dx \;=\; (-1)^{s-m-w}\,\frac{(m+v)!\,(n+w)!\,(2s-2n)!\,s!}{(m-v)!\,(s-l)!\,(s-m)!\,(s-n)!\,(2s+1)!}\times$$
$$\times\sum_{t=p}^{q}(-1)^t\,\frac{(l+u+t)!\,(m+n-u-t)!}{t!\,(l-u-t)!\,(m-n+u+t)!\,(n-w-t)!} \qquad ,\text{(O87)}$$

kde $s = (l + m + n)/2$, $p = \max(0, n - m - u)$ a $q = \min(m + n - u, l - u, n - w)$.

Kapitola 4 Postuláty kvantové mechaniky

Čtenářům této práce se musím omluvit, že tuto kapitolu poněkud zestručním. Jednak proto, že je obsažena již v mé předchozí práci [1] (ač zde používané pojmy nemusejí být definovány zcela matematicky korektně) a Postuláty kvantové mechaniky ve vhodné formě lze nalézt i v [22], [4], nebo [3]. Pro účely této práce stačí poznamenat, že stav libovolného fyzikálního systému bude popisován komplexní kvadraticky integrabilní funkcí neidentickou s nulovou funkcí. Všechny možné fyzikální stavy[34] společně s identicky nulovou funkcí tak tvoří podprostor Hilbertova prostoru $H = L^2(M)$, kde M je konfigurační prostor prostor systému (obyčejně je jedná o $M = R^{3N}$, jde o prostor všech prostorových vnitřních stupňů volnosti daného fyzikálního systému), nebo, v případě uvažování spinových stupňů volnosti

$$H \;=\; L^2(M)\otimes H_{spin}, \qquad \text{(PO1)}$$

kde

$$H_{spin} \;=\; \otimes_{j=1}^{N} C^{2s_j+1}. \qquad \text{(PO2)}$$

[34] Není to tak docela pravda, stavy, které odpovídající hodnotám energie pro které není popisovaný systém vázaný patří do distributivního rozšířený příslušného prostoru $L^2(R^{3N})$. V [Formy I] jsou charakterizovány jako „vlnové funkce normalizovatelné k δ-distribuci“ (viz [Formy I] a viz kapitola o atomu vodíku, kde se k otázce těchto stavů ještě vracím). Navíc, systém se může nacházet ve stavu, kdy „jeho fyzikální stav známe jen s určitou pravděpodobností“ (Ovšem i v případě, že jeho stav známe přesně, výsledky měření fyzikálních veličin jsou známy pouze co do možných hodnot a distribuce pravděpodobností pro jejich změření, což je důsledek platnosti kvantové teorie, k této neurčitosti se ale může přičítat i neurčitost experimentátora ohledně přípravy stavu a pak hovoříme o „smíšených stavech“ naproti „statisticky čistým stavům“). Tyto smíšené stavy již nelze popsat vlnovými funkcemi – vektory prostorů H, ale konvexními lineárními kombinacemi projekčních operátorů na podprostory H, tzv. „operátory hustoty“ $\hat{W}$. Pro takový případ zůstávají vlastní rovnice ve stejném tvaru, ale pravděpodobnosti změření hodnoty a_n fyzikální veličiny A je třeba počítat jako stopu součinu operátoru hustoty a projektoru na charakteristický podprostor operátoru $\hat{A}$ odpovídající vlastnímu číslu a_n, což vede na vyjádření střední hodnoty A jako $Tr\,(\hat{W}\,\hat{A})$. A nestacionární Schrödingerova rovnice je nahrazena Liouvilovou rovnicí

$$\frac{d\hat{W}}{dt} \;=\; \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{H},\hat{W}\right]. \qquad \text{(LV1)}$$

Kde s_i je velikost spinu[35] i-té částice. Elektrony, které jsou nejčastějším objektem zájmu této práce mají $s = ½$. Bezspinové částice mají spin $s_i = 0$ a tedy H_{spin} je izomorní s tělesem komplexních čísel C (pro N bezspinových částic) a H je izomorní s $L^2(M)$. Po vlnových funkcích se kterými pracujeme ovšem požadujeme ještě několik dalších předpokladů

1. spojitost
2. konečnost
3. (anti)symetrii vzhledem k záměně (proměnných – spinových i souřadnicových) identických bosonů (fermionů)

Kvůli poslednímu předpokladu (který je nejdůležitější) hovořím o prostoru $Antisym(L^2(R^{3N}))$ (mlčky předpokládám, že pracuji se systémem identických fermionů, ale „*Antisym*“ lze překládat i jako označení pro prostor funkcí splňujících 3.podmínku, na konkrétním složení (kolik fermionů a kolik bosonů) žádné z tvrzení uvedených v této práci nezáleží. Každé fyzikální veličině A lze přiřadit hermitovský, lineární operátor $\hat{A}$, jehož vlastní čísla[36] (řešení an rovnice (PO3)) odpovídají možným výsledkům měření této fyzikální veličiny.

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle, \tag{PO3}$$

Pravděpodobnosti nalezení systému popsaného normalizovanou (mající jednotkovou normu) vlnovou funkcí $|\Psi\rangle$ ve stavu odpovídajícím hodnotě a_n veličiny A se rovnají čtvercům

---

[35] Spin je vektorová fyzikální veličina, která nemá klasickou analogii (ač bývá někdy připodobňována k vlastnímu momentu hybnosti) a její existenci je v nerelativistické kvantové mechanice třeba postulovat. Rozlišujeme „spin“ s jako „parametr velikosti spinu“, což je nezáporná veličina nabývající polocelých, nebo celých nezáporných hodnot (je to charakteristika daného druhu částic, např. všechny elektrony ve vesmíru mají $s = ½$) a „spin“ jako „spinovou proměnou“, což je parametr třetí komponenty vektoru spinu označujeme s_3, nebo s_z. s_z může nabývat všech možných hodnot z množiny $\{-s, -s+1, ..., s-1, s\}$, což pro $s = 0$ znamená jedinou hodnotu $s_z = 0$, pro $s = ½$ dvě možné hodnoty $s_z \in \{-1/2, +1/2\}$. Složky vektoru spinu mají přiřazeny odpovídající operátory $\hat{s}_1$, $\hat{s}_2$ a $\hat{s}_3$, které splňují komutační realce stejného typu jako operátory impulsomemntu (viz kapitola o atomu vodíku, „*Atomy vodíkového typu*“, (Z21)). Pouze operátor $\hat{s}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_3^2$ má pro daný typ částic jedinou možnou vlastní hodnotu $s(s+1)$, jak vyplývá z předchozí charakteristiky spinu, což je rozdíl oproti impulsmomentu, kde operátor $\hat{L}^2$ má vlastní hodnoty $l(l+1)$ pro *všechna* $l \in N_0$. Operátory spinu reprezentujeme téměř výhradně maticově a pro případ $s = ½$ jsou reprezentovány v bázi vlastních stavů s_3 Pauliho maticemi násobenými faktorem ½.

[36] Ve fyzice vnímáme pojem „vlastního čísla“ (alespoň v tomto případě) obecněji a za vlastní čísla považujme i elmenty ze spojité části spektra. Jako příklad uvádím tvrzení „Operátor násobení nezávislou proměnou x má na prostoru $L^2(R)$ spektrum identické s reálnou osou R, každé vlastní číslo $x_0 \in R$ je jednonásobné a odpovídající normalizovaná vlastní funkce je Diracova delta-distribuce δ se středem v bodě x_0. Tu zapisujeme jako $\delta(x-x_0)$ a pracujeme s ní jako s obyčejnou funkcí proměnné x za předpokladu platnosti určitých základních identit [Formy I]“. Je to matematicky nekorektní, δ-distribuce nejsou z $L^2(R)$, proto hovořím v takovém případě o distributivním rozšíření $L^2(R)$ a značím jej $L^{2,*}(R)$. Naneštěstí, fyzikální veličiny mnohdy skutečně mají spojité množiny výsledků měření a fyzikální systémy připouštějí existenci rozptylových stavů (které jsou z $L^{2,*}(R)$) a tak nelze tuto oblast úplně ignorovat (ale většinou se lze ji v praktických výpočtech vyhnout).

norem projekcí $|\Psi\rangle$ na charakteristické podprostory operátoru $\hat{A}$. Pro střední hodnotu veličiny A tak musí platit

$$\overline{A} \quad = \quad \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle . \qquad \text{(PO4)}$$

Po změření dané hodnoty *A*, např. a_n se fyzikální systém již nenachází ve stavu $|\Psi\rangle$ v jakém byl před měřením, ale ve stavu popsaném vektorem z přislušného Hilbertova prostoru (PO1) (nebo jeho distributivního rozšíření)

Nejdůležitější fyzikální veličinou je energie *E*, jí odpovídající operátor je hamiltonián[37] $\hat{H}$ a jeho rovnice pro vlastní čísla (společně s podmínkou na (v závislosti na formulaci) konečnou a nenulovou, jednotkovou, normou vlastní funkce) se označuje jako (stacionární) Schrödingerova rovnice,

$$\hat{H} | \psi_n \rangle \quad = \quad E_n | \psi_n \rangle , \qquad \text{(PO5)}$$

časový vývoj (kterým se zde ani v [1] je popsán dynamickým postulátem kvantové teorie – (nestacionární) Schrödingerovou rovnicí, která má tvar

$$\hat{H} | \psi \rangle \quad = \quad i\hbar \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} , \qquad \text{(PO6)}$$

---

[37] Což není tak docela pravda. Hamiltonián obecně odpovída hamiltonově funkci *H*, která je obecně definována jako

$$H(q_j, p_j) \quad \equiv \quad L(q_j,\ \dot{q}_j(p_j)) - \sum_{k=1}^{3N} p_j \cdot \dot{q}_j(p_j) , \qquad \text{(PO7)}$$

Kde *L* je Lagrangeova funkce definovaná vztahem

$$L(q_j,\ \dot{q}_j) \quad \equiv \quad T(q_j,\ \dot{q}_j) \ - \ V(q_j,\ \dot{q}_j) , \qquad \text{(PO8)}$$

q_j je *j*-tá zobecněná souřadnice, $\dot{q}_j$ je *j*-tá zobecněná rychlost a p_j je *j*-tá zobecněná hybnost, vztah mezi zobecněnými rychlostmi a hybnostmi je dán

$$p_j \quad = \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} , \qquad \text{(PO9)}$$

a $\dot{q}_j(p_j)$ je tak jeho inverze. Lze ukázat (jedná se o postačující podmínky), že pro časově nezávislý *L* a takový tvar kinetické energie, že je kvadratickou formou v zobecněných rychlostech odpovídá hamiltonova funkce energii. A hamiltonův operátor tak odpovídá energii v kvantové mechanice. Časová nezávislost je ve všech případech v této práci diskutovaných splněna a kvadratičnost *T* v $\dot{q}_j$ také, neboť v prvním kroku vycházím z kartézských souřadnic.

V celé další práci také hovořím jak o řešeních (PO5) jako o vlnových funkcích (např. „vlnové funkce pro atom vodíku“), tak o přibližných řešeních stejné rovnice. Rovnicí (PO6), ani časovými závislostmi jiného typu se nezabývám. Rovnici (PO5), stejné jako všechny rovnice v kvantové teorii, lze psát v různých reprezentacích (více v [4], [1]). Nejčastěji používanou je pro nerelativistickou kvantovou mechnaiku *x*-reprezentace ve které je operátor souřadnice *x* realizován operátorem násobení touto nezávislou proměnou. Operátor hybnosti (syn. impulsu) má v *x*-reprezentaci tvar

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \nabla , \tag{PO7}$$

tj. např. *x*-ová složka má tvar

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} . \tag{PO8}$$

Operátory fyzikálních veličin, které mají klasickou analogii (tj. nikoliv spin, izospin, atd.) lze konstruovat jako hermitovské[38] operátorové funkce operátorů polohy a hybnosti stejného tvaru jako jsou tyto veličiny funkcemi polohy a hybnosti v klasické fyzice v Hamiltonově formalismu (kdy jsou veličiny popisovány jako pole na varietě poloh a hybností). Například pro operátor kinetické energie (v nerelativistickém případu) hmotné částice platí

$$\hat{T} = \frac{\hat{\vec{p}}^{\,2}}{2m} , \tag{PO10}$$

kde m je hmotnost částice. Neboť pro kinetickou energii (v nerelativistickém případě) v kartézských souřadnicích platí $T = p^2/2m$, kde p^2 je skalární součin vektoru $\vec{p}$ se sebou samotným. Po dosazení (PO7) do (PO10) tak obdržíme pro operátor kinetické energie $\hat{T}$ v *x*-reprezentaci

$$\hat{T} = -\frac{1}{2m}\Delta = -\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) , \tag{PO11}$$

Operátorem potenciální energie je v nejjednoduším případě (na hybnostech nezávislého potenciálu) operátor násobení funkcí odpovídající této potenciální energii. Hamiltonián pro jedinou částici (v nerelativistickém případě) ve vnějším poli o potenciální energii $V(\vec{r})$ pak má tvar součtu operátoru kinetické energie (PO11) a operátoru násobení funkcí $V(\vec{r})$. Hamiltonián pro soustavu více částic má tvar (v nerelativistickém případě) součtu operátorů kinetické energie působících na trojice proměných odpovídajcích jedmotlivým částicím,

[38] Díky nekomutativnosti operátorů v kvantové mechanice není přechod mezi výrazem zapsaným v proměných x a p a v operátorech $\hat{x}$ a $\hat{p}$ vždy jednoznačný. Po aplikaci podmínky hermitovskosti by se však měl stát jednoznačným, alespoň ve všech běžně používaných případech.

součtu operátorů násobení funkcí závislých pouze na polohových vektorech jediné částice (interakce s vnějším polem) a operátorů násobení funkcí závislou na dvojicích polohových vektorů (vzájemné, párové interakce)[39].

4.1 Úplná množina komutujících operátorů

Úplná množina komutujících operátorů (ÚMKO) na hilbertově prostoru H studovaného kvantového systému je taková množina hermitovských, lineárních operátorů na H (s definičním oborem hustým v H), že každý operátor z této množiny komutuje s každým jiným operátorem z této množiny a tuto množinu nelze rozšířit o další hermitovské lineární operátory na H, které by nebyly pouhou funkcí operátorů v množině již obsažených. Množina pozorovatelných odpovídajících jednotlivým operátorům z ÚMKO se označuje jako úplná množina kompatibilních pozorovatelných. Soubor všech vektorů z H, které jsou současně vlastnímy vektory všech operátorů z ÚMKO tvoří ortonormální bázi H (označme ji B). V B neexistují dva lineárně nezávislé vektory odpovídající stejné kombinaci vlastních čísel všech operátorů z ÚMKO. Obsahuje-li ÚMKO Hamiltonův operátor, umožňuje tak konstrukce ÚMKO definovat řešení stacionární Schrödingerovy rovnice až na fázový faktor. Obsahuje-li ÚMKO Hamiltonův operátor a jsou-li všechny operátory z ÚMKO explicitně časově nezávislé, označujeme je za „Integrály pohybu“, neboť se jejich střední hodnota v libovolném stavu nemění s časem (při vývoji systému popsaném rovnicí (PO6) (obecněji o tomto hovoří Ehrenfestův teorém [4]).

Kapitola 5 Některé prostory funkcí a funkcionálů, Fourierova transformace pro distribuce[40]

5.1 Prostory funkcí a distribuce

Definice PR1: <u>*Prostory funkcí*</u> $L^p(R^m)$

Pro Lebesguovsky měřitelné (*L.m.*) (komplexní) funkce definované na R^m definuji pro $p \in \langle 1; +\infty)$ prostor funkcí[41]

[39] To je jen nejjednodušší případ, obecně se v systému mohou nacházet i operátory pro tří- a vícečásticové interakce, které současně závisejí na polohách tří a více částic, jako je tomu například v případě některých hamiltoniánů pro vnitřní stupně volnosti atomových jader.

[40] Vycházel jsem z těchto zdrojů: [Zápisky z mat.pro.fyz, Kopacek-distr, Lukes-fcionala vetsi, clanek z netu]

[41] Přesněji řečeno se jedná o prostor tříd funkcí, neboť v prostorech L^p existují nenulové funkce mající nulovou míru. Je to důsledek existence nenulových množin nulové Lebesguovy míry. Pokud se v dalším mluví o funkci $f \in L^p(R^m)$, myslí se tím (v závislosti na kontextu) buď třída funkcí vzhledem k ekvivalenci „rovná se s.v. vzhledem k Lebesguově míře“ a nebo její libovolný reprezentant. Vyjímkou je stacionární Schrödingerova rovnice, kde o vlnové funkci sice mluvíme jako o elementu $L^2(R^m)$, ale požadujeme její spojitost nebo „maximální míru spojitosti“, tj. hovoří se o unikátním reprezentantu dané třídy mající tuto vlastnost. Splnění stacionární Schrödingerovy rovnice se obvykle požaduje nikoliv ve smyslu s.v., ale bodově (souvisí to s tím, že se vlastně pohybujeme v distributivní rozšíření $L^{2*}(R^m)$).

$$L^p(R^m) \equiv \{ f \in L.m. | \exists (L) \int_{R^m} | f(\vec{x})|^p \, d^m \vec{x} < +\infty \}. \tag{RR1}$$

Lze ukázat, že tyto prostory jsou *Banachovy* (normované a úplné) s normou

$$||f||_{L^p(R^m)} \equiv \left(\int_{R^m} | f(\vec{x})|^p \, d^m \vec{x} \right)^{1/p}, \tag{RR2}$$

V kvantové mechanice i jinde je důležitý případ je $p = 2$, tj. $L^2(R^m)$, takový prostor je dokonce Hilbertův (úplný a se skalárním součinem) se skalárním součinem definovaným jako

$$\langle f | g \rangle_{L^2(R^m)} \equiv \int_{R^m} f^*(\vec{x}) \, g(\vec{x}) \, d^m \vec{x} \,. \tag{RR3}$$

Integrál v (RR2) i (RR3) je Lebesguův. Někdy je třeba pracovat v prostorech s „vahou“, které jsou zvláštním případem obecnějších prostorů $L^p(X, S, \mu)$, kde $p \in \langle 1; +\infty)$, S je sigma-algebra prostoru na kterém jsou tyto μ-měřitelné funkce definovány a μ je obecná míra. Prostory s „vahou“ jsou pak případem, kdy má míra μ absolutně spojitou hustotu $\rho(\vec{x})$, kterou označujme jako váha a odpovídající prostor s „vahou“ tedy definujeme jako

$$L^p_\rho(R^m) \equiv \{ f \in \mu - m. | (L) \int_{R^m} \rho(\vec{x}) | f(\vec{x})|^p \, d^m \vec{x} < +\infty \}, \tag{RR4}$$

Odpovídající norma pak má tvar

$$\forall f \in L^p_\rho(R^m): \; ||f||_{L^p_\rho(R^m)} \equiv \left(\int_{R^m} \rho(\vec{x}) | f(\vec{x})|^p \, d^m \vec{x} \right)^{1/p}, \tag{RR5}$$

a skalární součin pro $p = 2$ má tvar

$$\forall f \in L^2_\rho(R^m): \; \langle f | g \rangle_{L^2_\rho(R^m)} \equiv \int_{R^m} \rho(\vec{x}) \, f^*(\vec{x}) \, g(\vec{x}) \, d^m \vec{x} \,, \tag{RR6}$$

Funkce $\rho(\vec{x})$ jakožto absolutně spojitá hustota by měla být spojitá vzhledem k Lebesguově míře (integrál přes množinu míry nula musí být nula), nezáporná a integrál (vzhledem k Lebesguově míře) přes množinu R^m by měl být roven jedné. Poslední požadavek se obvykle zeslabuje na konečnost onoho integrálu.

Definice PRA: <u>Multiindex</u> α

Jako multiindex α označuji (pro prostor R^m) uspořádanou m-tici celých nezáporných (tj. přirozených, $\in N_0$) čísel α_j. *Výška* multiindexu α se označuje $|\alpha|$ a je definvána

$$|\alpha| \equiv \sum_{j=1}^{m} \alpha_j \,, \tag{RR6.1}$$

Multiindex umožňuje následující zápis součinu různých mocnin složek vektoru $\vec{x} \in R^m$

$$x^\alpha \equiv \prod_{j=1}^{m} x_j^{\alpha_j} = x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_m^{\alpha_m} . \qquad \text{(RR6.2)}$$

Zápis parciální derivace dle různých složek vektoru $\vec{x}$ lze provést

$$\frac{D^\alpha \varphi(\vec{x}^{(0)})}{D x^\alpha} \equiv \frac{\partial^{\alpha_1}}{\partial x_1^{\alpha_1}} \frac{\partial^{\alpha_2}}{\partial x_2^{\alpha_2}} \dots \frac{\partial^{\alpha_m}}{\partial x_m^{\alpha_m}} \varphi(\vec{x}^{(0)}) . \qquad \text{(RR6.3)}$$

Dalším objektem je pak faktoriál multiindexu α definovaný jako

$$a! \equiv \prod_{j=1}^{m} \alpha_j = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_m . \qquad \text{(RR6.4)}$$

Definice PR2: Prostory $C^k(R^m)$

Prostor komplexních k-krát spojitě diferencovatelných funkcí na R^m označuji jako $C^k(R^m)$ ($k \in N_0$), $C(R^m) \equiv C^0(R^m)$ je prostor spojitých funkcí na R^m.

$$C^k(R^m) \equiv \{ f : R^m \to C \mid \frac{D^\alpha}{D x^\alpha} f \quad spojit\acute{a} \quad \forall \alpha : \ |\alpha| \le k \}, \qquad \text{(RR6.5)}$$

Definice PR2b: Lokálně integrovatelné funkce a pomalu rostoucí v nekonečnu

Prostor komplexních funkcí f na R^m, pro které pro každou kompaktní podmnožinu R^m existuje konečný Lebesguův integrál $|f|^p$ přes ni ($p \ge 1$) označuji jako lokálně integrovatelné s p-tou mocninou na R^m a zapisuji $L^p_{loc}(R^m)$. Funkce v nekonečnu pomalu rostoucí lokálně integrovatelné s p-tou mocninou ($p \ge 1$) definuji

$$L^p_{loc,prv\infty}(R^m) \equiv \{ f \in L^p_{loc}(R^m) \mid \exists K > 0 \quad \exists P(\vec{x}) \ polynom: \ |f(\vec{x})| < P(\vec{x}) \quad \forall \vec{x} \in R^m : |\vec{x}| > K \} \qquad \text{,(RR7)}$$

Definice PR3: <u>*Schwarzův prostor testovacích funkcí*</u> $S(R^m)$

Definujeme

$$S(R^m) \equiv \{ \varphi \in C^\infty(R^m) \mid \sup_{x \in R^m} \left| x^\beta D^\alpha \varphi(x) \right| < +\infty \quad \forall \alpha, \beta \in multiindexy \} \qquad \text{,(RR8)}$$

což je ekvivalentní definici

$$S(R^m) \equiv \{\varphi \in C^\infty(R^m) \mid \sup_{\substack{\vec{x}\in R^m \\ |\alpha|\le q}} |\left(1+|\vec{x}|^2\right)^q D^\alpha \varphi(\vec{x})| < +\infty, \quad \forall \alpha \in multiindexy \quad \forall q \in N_0\}, \tag{RR9}$$

kde se poprvé objevují q-normy na $S(R^m)$ definované pro $q \in N_0$ jako

$$\forall \varphi \in S(R^m): \ |\varphi|_q \equiv \sup_{\substack{\vec{x}\in R^m \\ |\alpha|\le q}} |\left(1+|\vec{x}|^2\right)^q D^\alpha \varphi(\vec{x})|, \tag{RR10}$$

lze ukázat, že platí

$$\forall \varphi \in S(R^m): \ 0 \le |\varphi|_0 \le |\varphi|_1 \le |\varphi|_2 \le \ldots \le |\varphi|_\infty < +\infty, \tag{RR11}$$

Definice PR3b: <u>*Konvergence ve Schrwazově prostoru*</u>

Řeknu, že posloupnost funkcí $f_n \in S(R^m)$ konverguje k nulové funkci $0 \in S(R^m)$ pokud pro každý multiindex α a pro každé $k \in N_0$ platí

$$\left|\left(1+|x|^2\right)^k D^\alpha f_n(\vec{x})\right| \underset{n\to\infty}{\overset{s.k.}{\to}} 0, \text{[42]} \tag{RR11b}$$

$\vec{x} \in R^m$. Tj. posloupnost f_n konverguje k 0 pokud k ní stejnoměrně konverguje libovolná derivace i po přenásobení polynomem libovolně vysokého řádu.

<u>*Zápis*</u>:

$$f_n \xrightarrow{S(R^m)} 0, \tag{RR11c}$$

<u>*Dodatek I*</u>: Řeknu, že f_n konverguje v $S(R^m)$ k f, pokud $(f_n - f)$ konverguje k nule.

<u>*Dodatek II*</u>: Platí tvrzení:

$$(f_n \xrightarrow{S(R^m)} 0) \quad \Leftrightarrow \quad |f_n|_{q,S} \overset{n\to\infty}{\to} 0 \quad \forall q \in N_0, \tag{RR11d}$$

Definice PR4: <u>*Prostor*</u> $D(R^m)$ <u>*testovacích funkcí pro distribuce*</u> $D'(R^m)$

Definuji $D(R^m)$ jako prostor nekonečně-krát spojitě diferencovatelných (syn. Nekonečně hladkých) funkcí s kompaktním nosičem[43] (*spp*) jako

$$D(R^m) \equiv C^\infty(R^m) \cap \{f;\ spp\ f\ \ je\ kompaktn\acute{\imath}\}, \tag{RR12}$$

---

[42] Kde „s.k." nad šipkou značí stejnoměrnou konvergenci.

[43] V [Zapisky, kopacek, Lukes] se používá „*supp*" pro nosič a horní pruh pro uzávěr. Já jsem byl nucen z typografických důvodů zvolit jiná označení („Editor rovnic" v MS Wordu nechápe „*supp*" jako jediné slovo a dělí jej na „*sup*" a „*p*", podobně nedokáže nad jakým-koli objektem vykreslit horní pruh.)

kde nosič funkce *f* (*spp f*) je definován jako uzávěr množiny na které je tato funkce nenulová, tj.

$$spp\ f \quad \equiv \quad Cl\,[\{x \in R^m \mid f(\vec{x}) \neq 0\}], \tag{RR13}$$

kde *Cl[M]* je uzávěr množiny *M* v R^m. Platí $D(R^m) \subseteq S(R^m)$.

Definice PR4b: <u>Konvergence v</u> $D(R^m)$

Řeknu, že f_n konverguje k *0* v $D(R^m)$, pokud libovolná derivace $D^\alpha f_n(x)$ stejnoměrně konverguje na R^m k *0* (s $n \to \infty$), tj.

$$\left(f_n \xrightarrow{D(R^m)} 0\right) \overset{def}{\Leftrightarrow} \left(\left(D^\alpha f_n(x) \underset{n\to\infty}{\overset{s.k.}{\to}} 0\right) \quad \forall \alpha \in multiindex\right), \tag{RR14}$$

Řeknu, že f_n konverguje k *f* v $D(R^m)$, pokud $(f_n - f)$ konverguje v $D(R^m)$ k *0*, což je ekvivalentní

$$\left(f_n \xrightarrow{D(R^m)} f\right) \overset{def}{\Leftrightarrow} \left(\left(D^\alpha f_n(x) \underset{n\to\infty}{\overset{s.k.}{\to}} D^\alpha f(x)\right) \quad \forall \alpha \in multiindex\right), \tag{RR15}$$

Definice PR5: <u>Temperované distribuce</u> $S'(R^m)$

Prostor temperovaných distribucí nad R^m je prostorem všech lineárních spojitých funkcionálů nad prostorem $S(R^m)$. Značíme jej $S'(R^m)$.

$$S'(R^m) \quad \equiv \quad \{T : S(R^m) \to C \mid T\ lineární, \quad T\ spojitý\}, \tag{RR16}$$

<u>*Poznámka*</u>: <u>Linearita</u> znamená ($\forall \alpha, \beta \in C$, $\forall f_1, f_2 \in S(R^m)$)

$$T(\alpha\, f_1 \ + \ \beta\, f_2) \quad = \quad \alpha\, T(f_1) \ + \ \beta\, T(f_2), \tag{RR17}$$

Spojitost znamená ($\forall$posloupnost $f_n \in S(R^m)$)

$$\left(f_n \xrightarrow{S'(R^m)} 0\right) \quad \Rightarrow \quad \left(T(f_n) \overset{n\to\infty}{\to} 0\right), \tag{RR18}$$

tj. vzhledem k linearitě platí

$$\left(f_n \xrightarrow{S'(R^m)} f\right) \quad \Rightarrow \quad \left(T(f_n) \overset{n\to\infty}{\to} T(f)\right), \tag{RR19}$$

Definice PR5a: *Konvergence v prostoru (temperovaných) distribucí*

Řekneme, že posloupnost distribucí T_n konverguje (s $n \to \infty$) k distribuci T ve smyslu konvergence v $D'(R^m)$ ($S'(R^m)$), pokud posloupnost čísel $T_n(\varphi)$ konverguje k $T(\varphi)$ pro každé $\varphi \in D(R^m)$ ($\in S(R^m)$). Tj.

$$\left(T_n \xrightarrow{D'(R^m)} T\right) \quad \Leftrightarrow \quad \left(\left(\forall \varphi \in D(R^m)\right): \ T_n(\varphi) \to T(\varphi)\right), \tag{RR19a}$$

$$\left(T_n \xrightarrow{S'(R^m)} T\right) \quad \Leftrightarrow \quad \left(\left(\forall \varphi \in S(R^m)\right): \ T_n(\varphi) \to T(\varphi)\right), \tag{RR19b}$$

Definice PR5b: *Regulární temperované distribuce*

Distribuci nazvu regulární, je-li generovatelná pomocí skalárního součinu s pevně zvolenou funkcí. Jako tuto pevně zvolenou funkci budu požadovat funkci z prostoru funkcí lokálně integrovatelných a pomalu rostoucích v nekonečnu, $f \in L^1_{loc,prv\infty}(R^m)$, odpovídající regulární temperovanou distribuci pak označím T_f a definuji ji pomocí akce na libovolnou funkci z prostoru testovacích funkcí $\varphi \in S(R^m)$

$$T_f[\varphi] \ \equiv \ \int_{R^m} f^*(\vec{x}) \ \varphi(\vec{x}) \ d^m\vec{x} \ , \tag{RR20}$$

Tvrzení PR5b2: *Inkluze a hustoty*

Platí:

$$D(R^m) \ \subset \ S(R^m) \ \subset \ L^p(R^m) \ \subset \ L^p_{loc,prv\infty}(R^m) \ \subset \ S'(R^m) \ \subset \ D'(R^m), \tag{RR21}$$

Navíc platí:

$$\left(\forall T \in S'(R^m)\right) \ \exists f_n \in S(R^m): \ T_{f_n} \xrightarrow{S'(R^m)} T \ , \tag{RR22}$$

Tj. slovy: Pro každou temperovanou distribuci T existuje posloupnost funkcí f_n ze Schwarzova prostoru testovacích funkcí $S(R^m)$ taková, že posloupnost regulárních distribucí generovaných n-tou funkcí této posloupnosti funkcí f_n konverguje ve smyslu distribucí (Ve smyslu definice PR5a)

Definice PR5c: *Diracova δ-distribuce*

Buď $x_0 \in R^m$ parametr, pak temperovanou distribuci $\delta^{(m)}(x_0)$ (značenou tímto parametrem) nazvu m-rozměrnou Diracovou δ-distribucí, právě když splňuje následující

$$\left(\forall \varphi \in S(R^m)\right) \quad \delta^{(m)}(x_0)[\varphi] \;=\; \varphi(x_0)\,, \qquad \text{(RR23)}$$

Poznámka I: $\varphi \in S(R^m)$ je zobrazení $R^m \rightarrow C$, tedy δ zobrazuje z $S(R^m)$ do C. Linearita $\delta(x_0)$ $\forall x_0 \in R^m$ je zřejmá a spojitost $\delta(x_0)$ „v nule" je zřejmá z toho, že konvergence φ_n k nule v $S(R^m)$ implikuje konvergenci $|\varphi_n|_0$ k nule, tj. konvergenci suprema $\varphi_n(x)$ přes $x \in R^m$ k nule, tj, konvergenci $\varphi_n(x_0)$ k nule také (to je ale zároveň výsledek akce distribuce na této testovací funkci).

Poznámka II: Existuje celá řada posloupností $\delta_\varepsilon^{(1)}(0)(x)$ funkcí z různých funkčních prostorů/množin ($S(R)$, $L^1(R)$, $L^1(R) \cap L^2(R)$ ...) tak, že pro $\varepsilon \rightarrow 0+$ „vzniká" δ-distribuce $\delta^{(1)}(0)$ (matematicky korektnější by bylo položit $\varepsilon = 1/n$ a hovořit o konvergenci ve smyslu prostoru $S'(R)$ k $\delta^{(1)}(0)$). Obvykle požadujeme, aby každý člen posloupnosti byl integrovatelný přes R s výsledkem „1". Tyto posloupnosti mají ve fyzice praktický výpočetní význam a slouží i jako dobrá představa „chování/průběhu δ-funkce".

V [4], kde je celý Dodatek C věnován Diracově δ-distribuci (v [4] nazývané „δ-funkce") je uvedeno několik posloupností funkcí $\delta_\alpha(x-x_0) \in L^1(R)$ limitujících (ve smyslu $S'(R)$) k $\delta^{(1)}(x_0) \in S'(R)$ (v [4] označováno jako $\delta(x-x_0)$) pro $\alpha \rightarrow \alpha_0$, jsou to tyto:

„Obdelníkové" peaky – tj. diference ze skokové funkce definované vztahem (RR25)

$$\delta_\alpha(x-x_0) \;=\; \frac{\theta\left(x-x_0+\dfrac{\alpha}{2}\right) \;-\; \theta\left(x-x_0-\dfrac{\alpha}{2}\right)}{\alpha}, \qquad \alpha_0 = 0+, \qquad \text{(RR24)}$$

$$\begin{aligned} \theta(x) &= 0 \quad \forall x<0 \\ \theta(x) &= 1 \quad \forall x \geq 0 \end{aligned}, \qquad \text{(RR25)}$$

Často zmiňovaná (nejen v [4], ale i v [23][44], [24]) je varianta

$$\delta_\alpha(x-x_0) \;=\; \frac{1}{\pi}\frac{\alpha}{(x-x_0)^2+\alpha^2}, \quad \alpha_0 = 0+, \qquad \text{(RR26)}$$

Další možností je Gaussova funkce pro narůstající exponent

$$\delta_\alpha(x-x_0) \;=\; \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\exp\left(-\alpha^2(x-x_0)^2\right), \quad \alpha_0 = +\infty\,, \qquad \text{(RR27)}$$

Nebo posloupnost funkcí

[44] Tato posloupnost je (mimo jiné) zmíněna i v ilustraci obalu knihy.

$$\delta_\alpha(x-x_0) \;=\; \frac{1}{\pi}\frac{1-\cos(\alpha(x-x_0))}{\alpha(x-x_0)^2}, \quad \alpha = +\infty, \tag{RR28}$$

Velmi důležité je další vyjádření, neboť souvisí s Fourierovou transformací jednotky,

$$\delta_\alpha(x-x_0) \;=\; \frac{1}{\pi}\frac{\sin(\alpha(x-x_0))}{(x-x_0)} \;=\; \frac{1}{2\pi}\int_{-\alpha}^{\alpha} \exp\left(i\,q\,(x-x_0)\right) dq, \quad \alpha_0 = +\infty, \tag{RR29}$$

V [4] je zmíněn podstatný rozdíl mezi vyjádřeními (RR24)-(RR28) a vyjádřením (RR29). Dřívější vyjádření (RR24)-(RR28) splňovala, že „pro libovolně malou konstantu ε a zároveň libovolně malé Δ vždy najdu a ner α_0, tak, že přiblížení $\delta_\alpha(x\text{-}x_0)$ k δ-distribuci bude v absolutní hodnotě menší než ε v oblasti $|x\text{-}x_0| > \Delta$“ - jinými slovy, „funkce postupně vymírají mimo počátek“. Vyjádření (RR29) toto nesplňuje a přechod k δ-distribuci (vzhledem k akci na testovací funkce) tak zajišťuje Riemann-Lebesguova věta („Lebesguovsky integrabilní funkce s ohraničenou variací na (a; b) Ψ splňuje[45] (RR30)“).

$$\int_a^b \psi(x)\sin(\lambda\,x)\,dx \;=\; O\!\left(\frac{1}{\lambda}\right). \tag{RR30}$$

Metadefinice PR5d: *Diracova δ-distribuce nahlížená jako funkce – δ-funkce*

Požadujme splnění následujících indetit pro „objekt“ $\delta(x\text{-}x_0)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-x_0)\,dx \;=\; 1, \tag{RR31}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-x_0)\,f(x)\,dx \;=\; f(x_0), \tag{RR32}$$

$$x\,\delta(x) \;=\; 0, \quad \forall x \in R, \tag{RR33}$$

Uvedené idenity formálně vyžadují nulovost funkce δ všude kromě bodu $x = 0$, kde má být nekonečná a nekonečno „takového charakteru“, aby bylo splněno (RR31)-(RR33). To pro žádnou měřitelnou funkci není možné, neboť bod {0} je množinou Lebesguovy míry nula a tak je funkční hodnota v něm irelevantní. Pro δ-funkci pak ale nelze splnit ani (RR31) ani (RR32). Jedním z možných „řešení“ je zavést místo Lebesguovy míry míru Diracovu, která právě odpovídá Diracově δ-distribuci. Distribuce jako duál na hladkých rychle klesajících funkcích (zjednodušeně řečeno) lze skutečně chápat jako míry.

Ve fyzice však s δ-distribucí často pracujeme jako s funkcí a vztah (RR32) s výhodou používáme i pro případ $f(x) \equiv \delta(x-x_1)$, kde výsledkem integrálu je „funkční

[45] a i b se připouštějí i nevlastní

hodnota“ δ-distribuce v bodě x_0-x_1. Tímto způsobem je tak „zaveden formálně skalární součin“ i na distributivní rozšíření prostoru $L^2(R^m)$ (doplnění $L^2(R^m)$ o temperované distribuce, které jsou pomocí (RR32) „normalizovatelné k δ-distribuci“), kde, dle exaktní matematiky, skalární součin nelze zavést. Všechny tyto nekorektní úpravy však lze snadno regularizovat vhodnou hrou s konvergentními posloupnostmi integrabilních funkcí typu (RR24)-(RR29).

5.2 Fourierova transformace

O Fourierově transformaci jsem se zmiňoval v souvislosti s kvantovou mechanikou již v [1] a to jako transformací převádějící mezi sebou vlnové (a tudíž buď kvadraticky integrabilní, nebo temperované z distributivního rozšíření $L^2(R^m)$) funkce v x-reprezentaci a v p-reprezentaci a operátory v x-reprezentaci a v p-reprezentaci, obě reprezentace mají totiž stejnou použitelnost v případě lineárního harmonického oscilátoru jehož hamiltonián je (pro jednotkovou frekvenci a v relativních jednotkách) symetrický vzhledem k záměně operátoru hybnosti a polohy. Zde hraje Fourierova transformace stěžejní roli při výpočtu integrálů [5] vyskytujících se v maticových elementech operátoru $\hat{H}$ i operátoru $\hat{H}^2$ pro víceelektronové atomy i molekuly (v bázi Gaussovských funkcí).

Definice PR8: <u>*Fourierova transformace pro funkce z*</u> $L^1(R^m)$

Pro každou funkci $f \in L^1(R^m)$ definujeme pár dopředná(F) – zpětná (F_{-1}) Fourierova transforamce, který je parametrizován dvojicí konstant A, K > 0, které rozhodují o škálování os nezávisle a závisle proměných.

$$(F(f))(\vec{k}) \equiv A^m \int_{R^m} f(\vec{x}) \exp\left(-K\, i\, \vec{x}\cdot\vec{k}\right) d^3\vec{x}, \tag{RR34}$$

$$(F_{-1}(f))(\vec{k}) \equiv \frac{2\pi}{A^m} \int_{R^m} f(\vec{x}) \exp\left(K\, i\, \vec{x}\cdot\vec{k}\right) d^3\vec{x}, \tag{RR35}$$

<u>Základní vlastnosti</u>:

1. Fourierova transformace je dobře definována provs $f \in L^1(R^m)$ $\forall k \in R^m$
2. $(F(f))(k) \in C(R^m)$ $\forall f \in L^1(R^m)$
3. $\lim_{|\vec{k}|\to\infty} (F(f))(\vec{k}) = 0$
4. Je-li f sudá ($x \in R^m$: $f(-x) = f(x)$, s.v. na R^m), je $F(f)$ sudá,
5. Je-li f lichá ($x \in R^m$: $f(-x) = - f(x)$, s.v. na R^m), je $F(f)$ lichá
6. Je-li f sféricky symetrická ($\exists g$: <0; +∞) → C: $f(x) = g(|x|)$ s.v. na R^m), pak $F(f)$ je sféricky symterická a platí pro ni
7. Platí $(F(f))(k) = (F_{-1}(f))(-k)$
8. Věta o inverzi pro funkce z $L^1(R^m)$: Pokud $f \in L^1(R^m)$ je taková funkce, že navíc platí $(F(f)) \in L^1(R^m)$, pak platí $F_{-1}(F(f)) = F(F_{-1}(f)) = f$ s.v. na R^m

Obvyklé volby konstant A a K:

Věta PR9 [25]: *Spojistost a bijektivnost Fourierovy transforamce v* $S(R^m)$

$S(R^m)$ je hustý[46] v $L^p(R^m)$ pro libovolné $p \geq 1$. „Fourierova transformace je spojité zobrazení $S(R^m)$ na $S(R^m)$ a pro $f \in S(R^m)$ platí inverzní formule“

$$f \;=\; F_{-1}(F(f)) \;=\; F(F_{-1}(f)), \tag{RR36}$$

Tj. Fourierova transformace je spojitou bijekcí $S(R^m)$ na $S(R^m)$.

Definice PR10: *Fourierova transformace pro funkce* z $L^2(R^m)$

Pro funkce $f \in L^2(R^m)$ se definuje Fourierova transformace pomocí vztahů

$$(F(f))(\vec{k}) \;\equiv\; A^m \lim_{R\to+\infty} \int_{R^m \cap K_R(0)} f(\vec{x}) \exp\left(-K\, i\, \vec{x}\cdot\vec{k}\right) d^3\vec{x}\,, \tag{RR37}$$

$$(F_{-1}(f))(\vec{k}) \;\equiv\; \frac{2\pi}{A^m} \lim_{R\to+\infty} \int_{R^m \cap K_R(0)} f(\vec{x}) \exp\left(K\, i\, \vec{x}\cdot\vec{k}\right) d^3\vec{x}\,, \tag{RR38}$$

Nebo ekvivalentně (jako spojité rozšíření Fourierovy transformace z $S(R^m)$):

Nechť $f \in L^2(R^m)$, nechť $f_n \in S(R^m)$ je libovolná posloupnost z $S(R^m)$ která konverguje k $f \in L^2(R^m)$ v L^2 normě. Pak lze definovat

$$F(f) \;\equiv\; \lim_{n\to\infty} F(f_n), \tag{RR39}$$

a platí $F(f) \in L^2(R^m)$.

Poznámka I: “Nebo ekvivalentně” je užitečnější definice, lze dokázat, že výsledek limity (RR39) skutečně leží v $L^2(R^m)$ a nezávisí na konkrétní volbě posloupnosti f_n (použije se Parsevalova rovnost a úplnost L^2).

Poznámka II: Inverzní formule v $L^2(R^m)$

Pro libovolné $f \in L^2(R^m)$ platí

$$f \;=\; F_{-1}(F(f)) \;=\; F(F_{-1}(f)), \quad s.v.\,, \tag{RR40}$$

Definice PR11: *Fourierova transformace distribucí*

---

[46] V L^p-normě.

Buď $T \in S'(R^m)$ temperovaná distribuce. Definuji její Fourierovu transformaci pomocí akce na libovolnou funkci $\varphi \in S(R^m)$ ze Schwarzova prostoru testovacích funkcí:

$$(F(T))(\varphi) \quad = \quad T(F(\varphi))\,, \tag{RR41}$$

Věta PR12: *Násobení distribucí*

Věta PR12b: *Spojité rozšíření Fourierovy transformace z $S(R^m)$ na $S'(R^m)$. Regularizátor*

Buď $f_n \in S(R^m)$ posloupnost funkcí ze Schwarzova prostoru testovacích funkcí $S(R^m)$ taková, že jí generované regulární temperované distribuce tvoří posloupnost konvergující ve smyslu $S'(R^m)$ k temperované distribuci $T \in S'(R^m)$. Pak platí

$$F(T_{f_n}) \xrightarrow{S'(R^m)} F(T)\,, \tag{RR41}$$

Jinými slovy, Fourierova transformace distribucí je spojitým rozšířením Fourierovy transformace funkcí z $S(R^m) \subseteq L^1(R^m)$ a přes konvergenci přebírá většinu jejích dobrých vlastností. Například platí...

Dodatek I:

1. F je bijektivní zobrazení $S'(R^m)$ na $S'(R^m)$
2. Platí inverzní formule[47]: $\forall T \in S'(R^m)$:

$$F(F_{-1}(T)) \quad = \quad F_{-1}(F(T)) \quad = \quad T\,, \tag{RR42}$$

Důkaz:

$$\begin{aligned}
&\left(T_{f_n} \xrightarrow{S'(R^m)} T_f\right) \Leftrightarrow \left(T_{f_n}(\varphi) \overset{n\to\infty}{\to} T_f(\varphi) \quad (\forall \varphi \in S(R^m))\right) \\
&\underset{\substack{F \text{ je bijekce} \\ S(R^m) \text{ na } S(R^m)}}{\overset{\varphi = F(\tilde\varphi)}{\Leftrightarrow}} \left(T_{f_n}(F(\tilde\varphi)) \overset{n\to\infty}{\to} T_f(F(\tilde\varphi)) \quad (\forall \tilde\varphi \in S(R^m))\right) \overset{def.F.T.}{\Leftrightarrow} \\
&\left(F(T_{f_n})(\varphi) \overset{n\to\infty}{\to} F(T_f)(\varphi) \quad (\forall \varphi \in S(R^m))\right) \Leftrightarrow \left(F(T_{f_n}) \xrightarrow{S'(R^m)} F(T_f)\right)
\end{aligned} \quad ,\text{(RR43)}$$

Věta PR12c: *Spojitost Fourierovy transformace temperovaných distribucí*

Nechť platí

[47] V $L^2(R^m)$ platila rovnost jen „skoro všude“, zde platí rovnost „ve smyslu rovnosti akce temperované distribuce na levé straně na libovolnou testovací funkci a akce temperované distribuce na pravé straně na libovolnou testovací funkci“.

$$T_n \in S'(R^m): \quad T_n \xrightarrow{S'(R^m)} T, \tag{RR44}$$

Pak

$$F(T_n) \xrightarrow{S'(R^m)} F(T), \tag{RR45}$$

$$F_{-1}(T_n) \xrightarrow{S'(R^m)} F_{-1}(T), \tag{RR46}$$

Důkaz:

Stejný jako v předchozí větě, pouze místo f_n píšeme v dolních indexexh distribucí jen n a “limitní” distribucí není T_f, ale T.

Věta PR12d:

Buď $f_n \in L^1_{loc,pvr\infty}(R^m)$ posloupnost konvergující ve smyslu s.v. (bodově), tj.

$$f_n \;\to\; f \qquad s.v., \tag{RR47}$$

nechť existuje $h \in L^1_{loc,pvr\infty}(R^m)$ taková, že

$$|f_n| \le h, \tag{RR48}$$

pak platí

$$f_n \xrightarrow{S'(R^m)} f. \tag{RR49}$$

Kapitola 6 Některé fyzikální systémy a jim odpovídající tvary hamiltonova operátoru

6.1 Atomy vodíkového typu

Nerelativistický Hamiltonův operátor (vnitřních stupňů volnosti) atomu vodíkového typu má tvar

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta' - \frac{Z e_q^2}{4\pi\varepsilon_0 r'}, \tag{Z1}$$

kde $\hbar = h/2\pi$ je redukovaná Planckova konstanta, μ je redkovaná hmota elektronu, tj. splňuje (Z2), kde m_e je hmota elektronu a m_J je hmota jádra, Z je protonové číslo (elektrický náboj jádra vztažený na elementární náboj e_q), ε_0 je permitivita vakua a r' je vzdálenost elektronu od jádra (tj. velikost polohového vektoru $\vec{r}\,'$ – argumentu vlnové funkce v x-reprezentaci), Δ' je Laplaceův operátor v SI (Z3).

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_J}, \tag{Z2}$$

$$\Delta' \equiv div'\, grad' \equiv \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2}{\partial (x_i')^2}, \tag{Z3}$$

výraz (Z1) lze snadno převést do bezrozměrného tvaru zavedením tzv. Bohrova poloměru, tj. konstanty a_0 škálující vzdálenost (současně zavedu bezrozměrné složky polohového vektoru x_i),

$$x_i' = a_0\, x_i \quad \Rightarrow \quad r' = a_0 r. \tag{Z4}$$

Substitucí (Z4) do (Z1) obdržíme

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu\, a_0^2}\Delta - \frac{Z\, e_q^2}{4\pi\, \varepsilon_0 a_0\, r}, \tag{Z5}$$

kde Δ je Laplaceův operátor v bezrozměrných souřadnicích a $\hat{H}'$ definovaný vztahem (Z5) je operátorem na prostoru vlnových funkcí majících bezrozměrné prostorové souřadnice jako argumenty. Zaveďme nyní jednotku energie jako multiplikační konstantu před Δ ve výrazu (Z5)

$$E_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}. \tag{Z6}$$

Hodnotu a_0 stanovíme z požadavku, aby podíl koeficientu před proměnnou[48] částí Z/r a E_0 (tj. koeficientu před Δ) v (Z5) byl roven podílu celých čísel (např. 1/2, pak totiž bude a_0 odpovídat také argumentu maxima radiální distribuční funkce (v SI) pro základní stav a pro $m_J \rightarrow +\infty$ (tj. $\mu = m_e$) bude odpovídat tabelované konstantě „Bohrův poloměr“), tj. požadujme

$$\frac{e_q^2}{4\pi\, \varepsilon_0\, a_0} = 2\, E_0 = \frac{\hbar^2}{\mu a_0^2}, \tag{Z7}$$

[48] Resp. před součinem proměnné části $1/r$, která působí netriviálně na prostoru $L^2(R^3)$ a parametru Z, který může být pro různé atomy různý.

pak lze snadnou úpravou (vynásobení (Z7) a_0^2 a vydělení e_q^2 / (4 π ε_0)) vyjádřit a_0 jako

$$a_0 = \frac{4\pi\,\varepsilon_0\,\hbar^2}{\mu\, e_q^2}\,, \tag{Z8}$$

hodnota a_0 pro m_J → +∞ (tj. $m_e = m$) činí a_0 = 5,2917720859(36) · 10^{-11} m i pro nejlehčí nuklid (^{1}H), tj. pro atom s nejlehčím jádrem je a_0 jen o asi 0.0545% větší než výše uvedená hodnota aktuální ke zprávě Komise pro data ve vědě a technologii z roku 2006 [26,27]

Hamiltonův operátor v bezrozměrných jednotkách má nyná tvar

$$\hat{H} \;=\; \frac{\hat{H}'}{E_0} \;=\; -\,\Delta - \frac{2Z}{r}\,, \tag{Z9}$$

kde

$$\Delta \;\equiv\; div\, grad \;=\; \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2}{\partial\, x_i^2}\,, \tag{Z10}$$

pro další úvahy se vyplatí zavést sférické souřadnice (kvůli kulové symetrii problému vyplývající ze skutečnosti, že elektrické pole bodového náboje je centrální a kulově symetrické) vztahy

$$x_1 = r\,\sin(\theta)\,\cos(\phi)\,, \tag{Z11}$$

$$x_2 = r\,\sin(\theta)\,\sin(\phi)\,, \tag{Z12}$$

$$x_3 = r\,\cos(\theta)\,, \tag{Z13}$$

A nalézt tvar Laplaceova operátoru (Z10) v těchto souřadnicích. Tak lze učinit dle pravidla o derivování složené funkce – uvažujme, že Laplaceův operátor působí na $\Psi \in C^2(R^3)$, pak platí

$$\Delta\psi = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2\, \psi(r(x_j),\theta(x_j),\phi(x_j))}{\partial\, x_i^2} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial}{\partial\, x_i}\left(\frac{\partial\,\psi}{\partial\, x_i}\right), \tag{Z14}$$

$$\frac{\partial\,\psi}{\partial\, x_i} = \frac{\partial\,\psi}{\partial\, r}\frac{\partial\, r}{\partial\, x_i} + \frac{\partial\,\psi}{\partial\,\theta}\frac{\partial\,\theta}{\partial\, x_i} + \frac{\partial\,\psi}{\partial\,\phi}\frac{\partial\,\phi}{\partial\, x_i} \equiv \sum_{q\in\{r,\theta,\phi\}} \frac{\partial\,\psi}{\partial\, q}\frac{\partial\, q}{\partial\, x_i}\,, \tag{Z14b}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\sum_{q\in\{r,\theta,\phi\}} \frac{\partial \psi}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial x_i}\right) = \sum_{\substack{q\in\{r,\theta,\phi\}\\ s\in\{r,\theta,\phi\}}} \left(\frac{\partial q}{\partial x_i}\right)\left(\frac{\partial s}{\partial x_i}\right)\frac{\partial^2 \psi}{\partial s\,\partial q} + \sum_{q\in\{r,\theta,\phi\}}\left(\frac{\partial^2 q}{\partial x_i^2}\right)\frac{\partial \psi}{\partial q}, \tag{Z15}$$

po vysčítání výrazu (Z15) lze tedy psát

$$\Delta = \sum_{\substack{q\in\{r,\theta,\phi\}\\ s\in\{r,\theta,\phi\}}} (\nabla q\cdot\nabla s)\frac{\partial^2 \psi}{\partial s\,\partial q} + \sum_{q\in\{r,\theta,\phi\}} (\Delta\, q)\frac{\partial \psi}{\partial q}, \tag{Z16}$$

o sférických souřadnicích je známo, že jsou ortogonální, tj. $\nabla q\cdot\nabla s = 0$, pokud $q \neq s$, tj. lze psát

$$\Delta = \sum_{q\in\{r,\theta,\phi\}} \left\{ |\nabla q|^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + (\Delta\, q)\frac{\partial \psi}{\partial q}\right\}, \tag{Z17}$$

po výpočtu akce gradientu a Laplaceova operátoru na souřadnice r, θ a ϕ jako funkce x_1, x_2, x_3 (inerzi třeba provést zvlášť pro jednotlivé části R^3 a porovnáním zjistit, že výsledek (tvar Δ) je vždy stejný) a dosazení obdržíme

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot g\,(\theta)\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right), \tag{Z18}$$

lze ukázat (*Příloha A*), že část závislá na úhlech θ a ϕ (závorka v (Z18)) má (až na znaménko) význam operátoru čtverce momentu hybnosti (v souřadnicové reprezentaci a bezrozměrných jednotkách) definovaného jako

$$\hat{L}^2 \equiv \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2, \tag{Z19}$$

kde

$$\hat{L}_l = -i\,\varepsilon_{l\,j\,k} x_j \frac{\partial}{\partial x_k}. \tag{Z20}$$

Pro operátory jednotlivých tří složek impulsmomentu platí následující komutační realce

$$[\hat{L}_l, \hat{L}_j] = i\,\varepsilon_{l\,j\,k}\hat{L}_k, \tag{Z21}$$

$$[\hat{x}_l, \hat{L}_j] = i\varepsilon_{l\,j\,k}\hat{x}_k, \tag{Z22}$$

$$[\hat{p}_l, \hat{L}_j] = i\,\varepsilon_{l\,j\,k}\hat{p}_k. \tag{Z23}$$

V *Příloze A* je tedy vlastně uveden důkaz, že platí

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{r^2}\,, \tag{Z24}$$

tedy i

$$\hat{H} = -\hat{p}_r^2 - \frac{2Z}{r} + \frac{\hat{L}^2}{r^2}\,, \tag{Z25}$$

kde

$$\hat{p}_r = -i\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right). \tag{Z26}$$

Také platí

$$\hat{L}^2 = -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot g(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} = -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot g(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\hat{L}_3^2}{\sin^2(\theta)}\,, \tag{Z27}$$

odtud (Z25), (Z27):

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_3] = [\hat{L}^2, \hat{L}_3] = 0\,, \tag{Z28}$$

Úplná množina komutujících operátorů má tedy tvar

$$U = \left\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_3\right\}, \tag{Z29}$$

kde

$$\hat{L}_3 = -i\frac{\partial}{\partial\phi}\,. \tag{Z30}$$

Úplnost plyne z faktu, že vlastní vektory $\hat{L}_3$ ($e^{i m \phi}$, $m \in Z$) tvoří úplnou ortogonální bázi na prostoru 2π periodických kvadraticky integrabilních komplexních funkcí (označme teto prostor jako W, $W = \{f \in L^2(0; 2\pi) | f(0) = f(2\pi)\}$), společné vlastní vektory $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$ lze volit tak, že tvoří ON bázi prostoru $L^2(S)$ (kvadraticky integrabilní funkce definované na jednotkové sféře v R^3), jak je zřejmé ze zápisu (Z27) (akce $\hat{L}^2$ na proměnou ϕ probíhá pouze skrz operátor $\hat{L}_3$, který je v zápisu $\hat{L}^2$ obsažen, $\hat{L}^2$ je hermitovský) a konečně $\hat{H}$ je hermitovský a jeho akce na proměné ϕ a θ probíhá pouze skrz operátor $\hat{L}^2$, který je v jeho zápise obsažen (Ź25) a tedy společné vlastní vektory všech tří operátorů z množiny U lze volit tak, že tvoří úplnou ON bázi prostoru $L^2(R^3)$.

Úlohou je najít řešení (soubor všech dvojic (E_q, Ψ_q), kde E_q je číslo a Ψ_q funkce) diferenciální rovnice

$$\hat{H}\psi_q = E_q \psi_q, \tag{Z31}$$

s integrální podmínkou

$$\int_{R^3} \left|\psi_q\right|^2 d^3\vec{r} = 1, \tag{Z32}$$

kde operátor $\hat{H}$ je dán vztahem (Z25). Z jeho hermitovskosti plyne, že E_q jsou reálná. Jedná se tedy o úlohu nalezení normalizovaných generátorů všech vlastních podprostorů $L^2(R^3)$ (vlastních vzhledem k operátoru $\hat{H}$). Úloha není v takovémto tvaru jednoznačná (v případě, že existují netriviální vlastní podprostory, lze nalézt nekonečně mnoho různých generátorů) ale lze (vzhledem k existenci úplné množiny komutujících operátorů U (Z29)) nalézt dodatečnou podmínku (Z33),(Z34), která zaruči jednoznačnost řešení i ortonormalitu množiny všech Ψ_q, které jsou řešeními (Z31), tato podmínka má tvar vlastních problémů pro ostatní operátory z U působící na Ψ_q (Ψ_q tedy hledáme jako společný vlastní vektor všech operátorů z množiny U), tj.

$$\hat{L}^2 \psi_q = l(l+1)\psi_q, \tag{Z33}$$

$$\hat{L}_3 \psi_q = m\psi_q. \tag{Z34}$$

Vlastní čísla pozitivně-semidefinitního hermitovského operátoru $\hat{L}^2$ lze vždy parametrizovat jako l (l+1), později ukáži, že podmínka $\Psi_q \in L^2(R^3)$ si vyžaduje, aby l bylo celé nezáporné, tj. přirozené nebo nula a stejná podmínka (respektive podmínka jednoznačnosti Ψ_q při opakovaném otáčení v prostoru) si také vyžaduje, aby m splňovalo $|m| \leq l$ (a aby m bylo celé číslo). Vzhledem ke struktuře operátoru $\hat{H}$ (Z25), respektive jeho vztahu k $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$ je vhodné uvažovat řešení Ψ_q ve tvaru

$$\psi_q(\vec{r}) = R_{n,l}(r)\,\Theta_{l,m}(\theta)\,\Phi_m(\phi). \tag{Z35}$$

Řešit nejprve vlastní problém (Z34) jako

$$\hat{L}_3\Phi_m(\phi) = m\Phi_m(\phi), \tag{Z36}$$

za $\hat{L}_3$ ze zápisu $\hat{L}^2$ (Z27) dosadit ze (Z36) a řešit vlastní problém

$$\hat{L}_m^2\Theta_{l,m}(\theta) = l(l+1)\Theta_{l,m}(\theta), \tag{Z37}$$

kde $\hat{L}_m^2$ je operátor na funkcích jedné úhlové proměnné získaný z $\hat{L}^2$ dosazením čísla „*m*“ za operátor $\hat{L}_3$ v zápise (Z27). Vlastní číslo $\hat{L}_m^2$ nezávisí na *m*, jak bude později ukázáno (v opačném případě bych označil vlastní číslo ze vztahu (Z37) jako $\lambda_{l,m}$ a postupoval analogicky). Následně dosadit ze (Z37) do (Z31) a obdržet tak rovnici

$$\hat{H}_l R_{n,l}(r) = E_{n,l} R_{n,l}(r)\,, \tag{Z38}$$

později se ukáže, že pro atom vodíkového typu dokonce ani $E_{n,l}$ nezávisí na *l*. Uvedený postup (Z35) → (Z36) → (Z37) → (Z38) odpovídá metodě řešení parciálních diferenciálních rovnic známé jako „separace proměných“. Postupovat lze i čistě algebraicky (jak pro nalezení společných vlastních vektorů $\hat{L}_3$ a $\hat{L}^2$, kde je tento postup znám již dlouhou dobu, tak i pro radiální část (Z38), kde je tento postup novější), bez řešení jediné diferenciální rovnice (jak bude uvedeno v kapitole „*Algebraický postup řešení úhlové (angulární) části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu*“).

6.1.1 Analytický postup řešení úhlové (angulární) části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu

Nyní se podívejme na (obyčejnou, lineární a prvního řádu) diferenciální rovnici (Z36), ta má tvar (Z39) s podmínkami (Z40) a (Z41) ((Z40) odpovídá cykličnosti souřadnice ϕ a (Z41) odpovídá noramlizační podmínce (Z32) – „1“ z pravé strany (Z32) lze rozdělit do součinu tří kladných faktorů vcelku libovolně, zde jsem zvolil rozdělení, kterému odpovídá (Z41))

$$-i\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi_m(\phi) = m\Phi_m(\phi)\,, \tag{Z39}$$

$$\Phi_m(0) = \Phi_m(2\pi)\,, \tag{Z40}$$

$$\int_0^{2\pi} \left|\Phi_m(\phi)\right|^2 d\phi = 2\pi\,. \tag{Z41}$$

Obecné řešení je má tvar

$$\Phi_m(\phi) = N_m\, e^{im\phi}\,, \tag{Z41}$$

kde *m* je konstanta. Aby byla splněna podmínka (Z40), musí být *m* celé číslo. N_m určíme z podmínky (Z41), tj. $N_m = 1$ (fázový faktor volím tak aby získané funkce měly tvar stejný jako v [4], [28]), tj.

$$\Phi_m(\phi) = e^{im\phi}, \quad m \in Z\,. \tag{Z42}$$

Rovnice (Z37) má tedy tvar (Z43) s podmínkami (Z44) a (Z45).

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}-\cot g(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{m^2}{\sin^2(\theta)}\right)\Theta_{l,m}(\theta)=\lambda_{l,m}\Theta_{l,m}(\theta)\,, \tag{Z43}$$

$$\int_0^\pi\left|\Theta_{l,m}\right|^2\sin\theta\,d\theta=1\,, \tag{Z44}$$

kde bylo pro větší obecnost vloženo $\lambda_{l,m}$ na místo $l(l+1)$ (později se ukáže, že uvažovat závislost na m je zbytečné). Zavedením substituce $w = \cos(\theta)$ se rovnice převede pro $\theta \in (0;\pi)$ na rovnici (Z45)

$$(1-w^2)\frac{d^2\chi_{l,m}(w)}{d\,w^2}-2w\frac{d\chi_{l,m}(w)}{d\,w}-\left(\frac{m^2}{1-w^2}-\lambda_{l,m}\right)\chi_{l,m}(w)=0\,, \tag{Z45}$$

nebo ekvivalentně

$$\frac{d}{d\,w}\left((1-w^2)\frac{d\chi_{l,m}(w)}{d\,w}\right)+\left(\lambda_{l,m}-\frac{m^2}{1-w^2}\right)\chi_{l,m}(w)=0\,, \tag{Z46}$$

kde

$$\chi_{l,m}(\cos\theta)=\Theta_{l,m}(\theta)\,. \tag{Z47}$$

Podmínka (Z44) pak přejde na

$$\int_{-1}^1\left|\chi_{l,m}(w)\right|^2dw=1\,. \tag{Z48}$$

Rovnice (Z45) je rovnicí generující Legenderovy funkce, které se pro $|m| \leq l$ (uvažme $\lambda_{l,m} = l\,(l+1)$), m celé, l celé nezáporné redukují na polynom a odpovídající funkce $\Theta_{l,m}(\theta)$ pak splňuje podmínku (Z44) a je konečná pro každé $\theta \in <0;\pi>$.

Platí tedy

$$\Theta_{l,m}(\theta)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,P_{l,m}(\cos(\theta))\,, \tag{ZZ1}$$

tj.

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\,\Phi_m(\phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\; P_{l,m}(\cos(\theta))\, e^{i\,m\,\phi}\,, \qquad \text{(ZZ2)}$$

takové funkce $Y_{l,m}(\theta,\ \phi)$ označujme jako „Sférické harmonické“, nebo „Kulové“. Několik Kulových funkcí pro nejnižší hodnoty indexů uvádím níže,

$$Y_{0,0}(\theta,\phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\,, \qquad (s_0) \qquad \text{(ZZ2.a)}$$

$$Y_{1,1}(\theta,\phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin(\theta)\,e^{i\phi} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\frac{x_+}{r}\,, \qquad (p_1) \qquad \text{(ZZ2.b)}$$

$$Y_{1,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\theta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{z}{r}\,, \qquad (p_0) \qquad \text{(ZZ2.c)}$$

$$Y_{2,2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2(\theta)\,e^{2i\phi} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\frac{x_+^2}{r^2}\,, \qquad (d_2) \qquad \text{(gh1)}$$

$$Y_{2,1}(\theta,\phi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos(\theta)\,\sin(\theta)\,e^{i\phi} = -\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\frac{x_+ z}{r^2}\,, \qquad (d_1) \qquad \text{(gh2)}$$

$$Y_{2,0}(\theta,\phi) = -\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,(1-3\cos^2(\theta)) = -\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,\frac{3z^2-r^2}{r^2}\,, \qquad (d_0) \qquad \text{(gh3)}$$

$$Y_{3,3}(\theta,\phi) = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3(\theta)\,e^{3i\phi} = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\,\frac{x_+^3}{r^3}\,, \qquad (f_3) \qquad \text{(gh4)}$$

$$Y_{3,2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}}\cos(\theta)\,\sin^2(\theta)\,e^{2i\phi} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}}\,\frac{x_+^2 z}{r^3}\,, \qquad (f_2) \qquad \text{(gh5)}$$

$$Y_{3,1}(\theta,\phi) = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\sin(\theta)\left(5\cos^2(\theta)-1\right)e^{i\phi} = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\,\frac{x_+(5z^2-r^2)}{r^3}\,, (f_1) \qquad \text{(gh6)}$$

$$Y_{3,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}}\cos(\theta)\left(5\cos^2(\theta)-3\right) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}}\,\frac{z(5z^2-r^2)}{r^3}\,, (f_0) \qquad \text{(gh7)}$$

$$Y_{4,4}(\theta,\phi) \;=\; \frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^4(\theta)\,e^{4\,i\,\phi} \;=\; \frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\,\frac{x_+^4}{r^4}\,, \qquad (g_4) \qquad (gh8)$$

$$Y_{4,3}(\theta,\phi) \;=\; -\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\cos(\theta)\sin^3(\theta)\,e^{3\,i\,\phi} \;=\; -\frac{3}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\,\frac{z\,x_+^3}{r^4}\,, \qquad (g_3) \qquad (gh9)$$

$$Y_{4,2}(\theta,\phi) \;=\; \frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{2\pi}}\sin^2(\theta)\left(7\cos^2(\theta)-1\right)e^{2\,i\,\phi} \;=\; \frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{2\pi}}\,\frac{x_+^2(7z^2-r^2)}{r^4}\,,(g_2) \;(gh10)$$

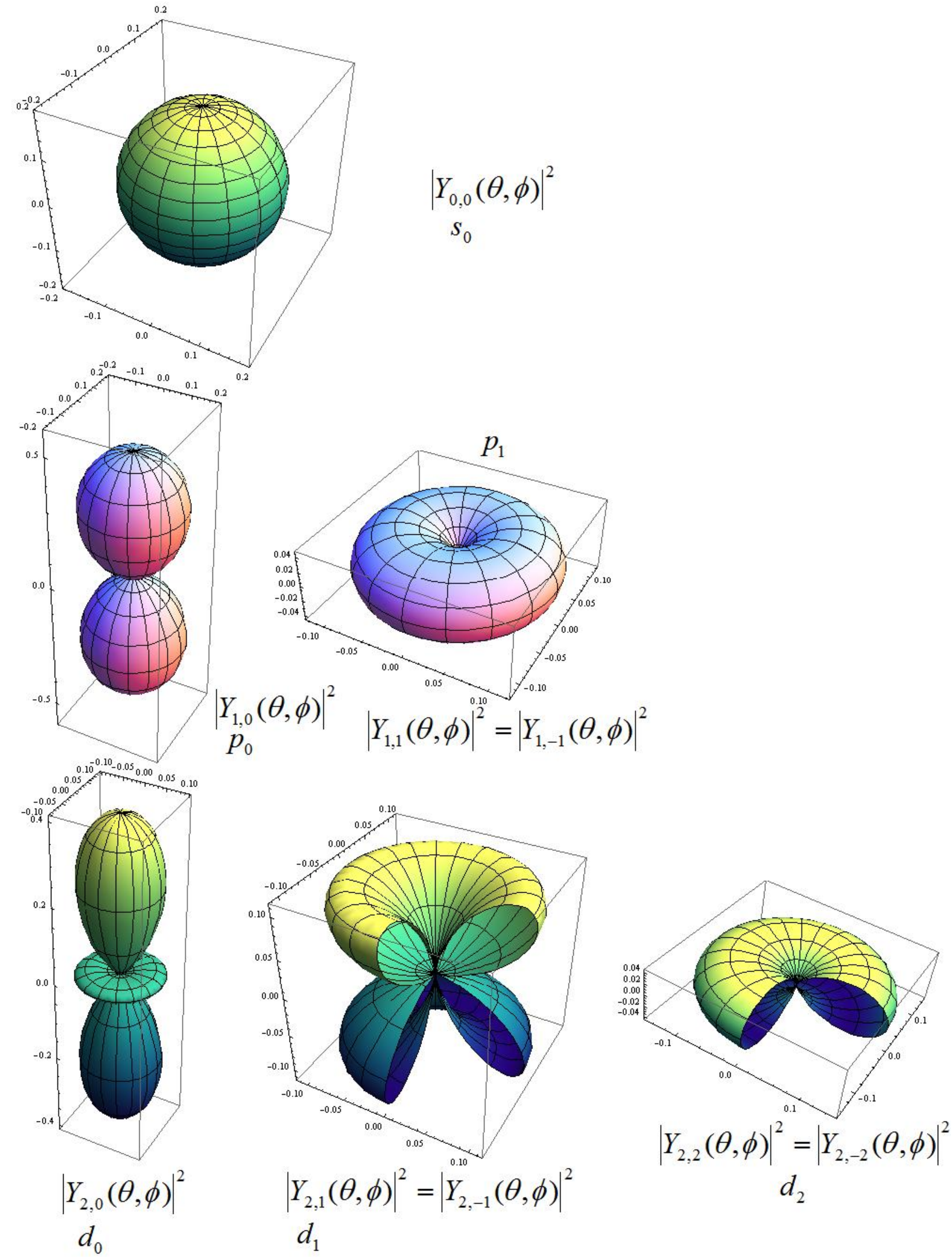
$$Y_{4,1}(\theta,\phi) \;=\; -\frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\cos(\theta)\sin(\theta)\left(7\cos^2(\theta)-3\right)e^{i\,\phi} \;=\; -\frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\,\frac{z\,x_+(7z^2-3r^2)}{r^4}\,,(g_1) \qquad (gh11)$$

$$Y_{4,0}(\theta,\phi) \;=\; -\frac{3}{16}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left(3 \;-\; 30\cos^2(\theta) \;+\; 35\cos^4(\theta)\right) \;=\; -\frac{3}{16}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\,\frac{(35z^4-30\,r^2z^2+3r^4)}{r^4}\,,(g_0) \;\; (gh12)$$

kde

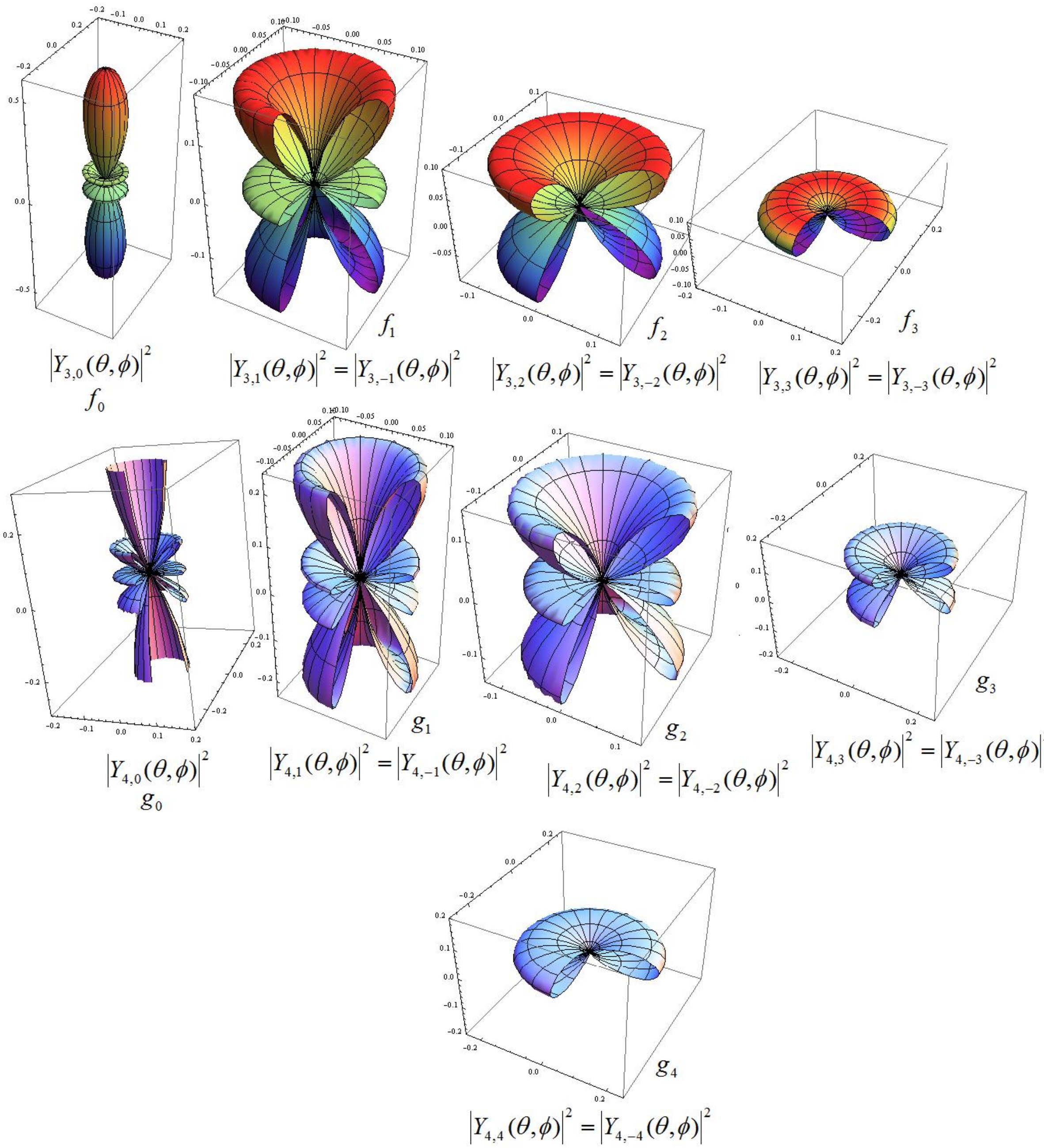
$$x_+ \;\equiv\; x \;+\; i\,y \;=\; r\sin(\theta)\,e^{i\phi}\,, \qquad (gh12.a)$$

$$x_- \;\equiv\; x \;-\; i\,y \;=\; r\sin(\theta)\,e^{-i\,\phi}\,, \qquad (gh12.b)$$



Obr. SF1: Grafy druhých mocnin absolutních hodnot Kulových funkcí.[49]

[49] Obrázek SF1 i SF2 pocházejí ze skriptu, který jsem napsal v programu Mathematica.



Obr. SF2: Grafy druhých mocnin absolutních hodnot Kulových funkcí.

V závorce uvádím spektroskopické označení odpovídajícího orbitalu s dolním indexem rovným *m*. Kulové funkce pro záporná *m* neuvádím, ale lze je snado spočíst pomocí vztahu $Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m\, Y_{l,m}{}^*(\theta, \phi)$. V kvantové chemii hamiltoniány neobsahují operátor toku a tedy lze volit reálné báze (vytvořené ze sférických harmonických funkcí následující transformací (gh13), (gh14))

$$Y^{c}_{l,|m|}(\theta,\phi) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(Y_{l,m}(\theta,\phi) + (-1)^m Y_{l,-m}(\theta,\phi)\Big) = \frac{2}{\sqrt{2}}\mathrm{Re}\Big(Y_{l,m}(\theta,\phi)\Big), \tag{gh13}$$

$$Y^{s}_{l,|m|}(\theta,\phi) \equiv \frac{-i}{\sqrt{2}}\Big(Y_{l,m}(\theta,\phi) - (-1)^m Y_{l,-m}(\theta,\phi)\Big) = \frac{2}{\sqrt{2}}\mathrm{Im}\Big(Y_{l,m}(\theta,\phi)\Big), \tag{gh14}$$

$$Y^{c}_{l,|m|}(\theta,\phi) = \sqrt{2}\, N_{l,m}\; P_l^m(\theta)\, \cos(m\,\phi), \tag{gh15}$$

$$Y^{s}_{l,|m|}(\theta,\phi) = \sqrt{2}\, N_{l,m}\; P_l^m(\theta)\, \sin(m\,\phi), \tag{gh16}$$

$$N_{l,m} \equiv (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi\,(l+m)!}}, \tag{gh17}$$

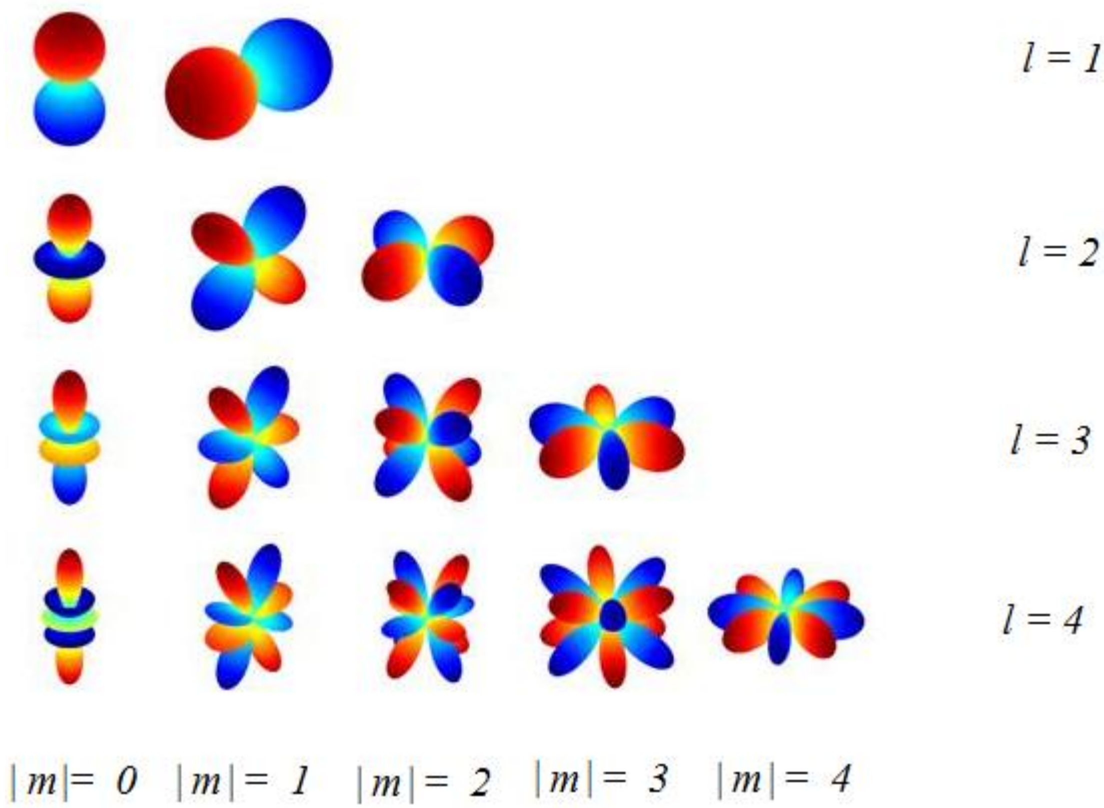
Funkce $Y^{c}_{l,|m|}(\theta,\phi)$ a $Y^{s}_{l,|m|}(\theta,\phi)$ (bez normalizační konstanty $N_{l,m}$ a faktoru $\sqrt{2}$) se nazývají (společně) jako “zonal harmonics”, pokud $m = 0$ (potom jsou shodné s původními Kulovými funkcemi $Y_{l,m}$), jako “tesseral harmonics”, pokud $|m| \neq l$ a “sectorial harmonics” pro $|m| = l$ [29]. Níže uvádím izoplochy funkcí $Y^{c}_{l,|m|}(\theta,\phi)$ pro $l \in \{1, 2, 3, 4\}$, izoplocha odpovídající kladné hodnotě je vyvedena teplými barvami (červená, žlutá, světle zelená), izoplocha odpovídající záporné hodnotě je vyvedena v odstínech modré. Je třeba zdůraznit, že funkcím typu (gh15) a (gh16) již nelze přiřadit ostrá hodnota třetí komponenty momentu hybnosti $L_z \equiv L_3$ (parametrizovaná kvantovým číslem m), neboť funkce (gh15) a (gh16) již nejsou vlastními funkcemi operátoru třetí komponenty impulsomomentu

$$\hat{L}_3 \equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}, \tag{gh18}$$

ale pouze vlastními funkcemi druhé mociny tohoto operátoru,

$$\hat{L}_3^2 \equiv -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}. \tag{gh19}$$

Funkce typu (gh15) a (gh16) by se neměly nikdy dávat do souvislosti s indexem m, ale s indexem $|m|$, protože jsou složeny z Kulových funkcí s indexy „-m“ a „+m“.



Obr. SF3: Grafy [30][50] izoploch funkcí $Y^{c}_{l,|m|}(\theta,\phi)$. Popis viz text nad obrázkem.

6.1.2 Algebraický postup řešení úhlové (angulární) části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu

Vztahem (Z20) byla zavedena trojice operátorů komponent impulsmomentu (momentu hybnosti, vektorová fyzikální veličina definovaná jako vektorový součin polohy a hybnosti, příslušná kvantově-mechanický operátor je tak v *x*-reprezentaci vektorovým součinem vektoru trojice operátorů polohy (násobení příslušnou nezávislou proměnou – x_1, x_2, nebo x_3) a vektoru „nabla" násobeného $i\ \hbar$, kde $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta. V atomových jednotkách pak $\hbar$ = 1.[51]

Komutační relace (Z21) odpovídají tomu, že operátory $\hat{L}_i$ ($i \in$ {1, 2, 3}), jsou generátory grupy *SO(3)* a tvoří algebru (*SO(3)*) s operací komutování. $\hat{L}_i$ jsou tedy generátory rotací v R^3 ($\hat{L}_i$ je generátorem rotace okolo *i*-té souřadné osy v R^3)). To lze

[50] Podobné, zdařile provedené diagramy lze nalézt např. v [http://people.csail.mit.edu/sparis/sh/index.php?img=64].

[51] Následuje poněkud teoretičtější text, jehož přečtení není nutnou podmínkou k orientaci se ve vlastním algebraickém odvození tvaru spektra operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3 \equiv \hat{L}_z$, které následuje až v začátku první podkapitoly vnořené do této podkapitoly, při rychlém čtení doporučuji přejít přímo tam.

vystihnout akcí exponenciály z $\hat{L}_i$ na libovolný prvek z $L^2(R^3)$ (pro jednoduchost dostatečně, tj. nekonečně, hladký),

$$\exp\left(i\,\varphi\,\hat{L}_z\right)\psi(r,\theta,\phi) = \exp\left(\varphi\,\frac{\partial}{\partial\,\phi}\right)\psi(r,\theta,\phi) = \psi(r,\theta,\varphi+\phi), \qquad \text{(ZZA1)}$$

kde $\varphi \in R$, $\Psi \in L^2(R^3) \cap C^\infty(R^3)$, r, θ, ϕ jsou sférické souřadnice, $\hat{L}_z$ je operátor $\hat{L}_3$ v *x*-reprezentaci (viz (Z20)). Exponenciála (hermitovského nebo anti-hermitovského) operátoru je zavedena pomocí spektrálního rozkladu (tj. jako operátor mající stejné vlastní podprostory a vlastní čísla parametrizována jako exponenciály z vlastních čísel původního operátoru (zde $\hat{L}_z$ násobený konstantou $i\ \varphi$). Vztah (ZZA1) je analogický podobnému vztahu pro operátor hybnosti (Ten je generátorem translace. Obecně exponenciála z operátoru zobecněné hybnosti p_j tvaru $\exp(i\,c\,\hat{p}_j)$ je generátorem translace o „*c*“ ve směru zobecněné souřadnice q_j kanonicky sdružené s p_j (tj. takové q_j splňující $\lfloor \hat{p}_j, \hat{q}_j \rfloor = i\hbar$, kde $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta, pro operátory, respektive $[p_j, q_j] = 1$ pro Poissonovy závorky)),

$$\exp\left(i\,\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\right)\psi(\vec{x}) = \exp\left(\sum_{j=1}^{3} a_j \cdot \frac{\partial}{\partial\,x_j}\right)\psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x}+\vec{a}), \qquad \text{(ZZA2)}$$

kde $\vec{a} \in R^3$, $\hat{\vec{p}}$ je operátor hybnosti v *x*-reprezentaci a v relativních jednotkách ($\hbar = 1$), $\Psi \in L^2(R^3) \cap C^\infty(R^3)$, $\vec{x} \in R^3$, $\vec{x}$ je vektor kartézských souřadnic. Vztah (ZZA2) se dokáže snadno. V braketovém zápisu má tvar levé strany (ZZA3) (jde o projekci ketu $\exp(i\,\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}})\,|\psi\rangle$ do vlastního vektoru operátoru polohy odpovídajícího vlastní hodnotě $\vec{x}$). Mezi operátorovou exponenciálu a ket $|\Psi\rangle$ je vsunuta relace uzavřenosti pro součet projektorů ze všech normalizovaných vlastních „vektorů“[52] operátoru hybnosti

[52] Nejedná se o prvky $L^2(R^3)$, ale o funkce/distribuce normalizovatelné k δ-distribuci (tj. prvky $L^{2*}(R^3)$), tj. kontinuum funkcí $\varphi(\vec{b},\vec{x})$, kde $\vec{b}$ je parametr nabývající hodnoty $\vec{b} \in R^3$ a $\vec{x}$ je proměná $\vec{x} \in R^3$, pro které existuje „noramlizační konstanta“ $C(\vec{b})$ tak, že platí ($C: R^3 \to C$, C je komplexní funkcí parametru $\vec{b}$)

$$\int_{R^3} C(\vec{b})\bar{C}(\vec{b}')\,\bar{\varphi}(\vec{b}',\vec{x})\,\varphi(\vec{b},\vec{x}) \quad d^3\vec{x} \quad = \quad \delta^{(3)}(\vec{b}'-\vec{b}) \quad \equiv \quad \prod_{j=1}^{3}\delta(b_j'-b_j), \qquad \text{(P1)}$$

kde zápis „$\delta(a)$“ znamená Diracovu δ-distribuci s nosičem $\{a\}$, tj. lineární funkcionál přiřazjící každé funkci ze Schwarzova prostoru testovacích funkcí jedné reálné proměnné její hodnotu v bodě a podle vztahu (P2), který ve fyzice formálně přepisujeme často jako (P3).

$$\delta(a)[f] \quad \equiv \quad \delta_a[f] \quad = \quad f(a), \qquad \text{(P2)}$$

($\hat{\vec{p}} \; = \; -i \; grad$). Ty mají tvar (ZZA4) (jak se snadno ukáže vyřešením rovnice pro vlastní čísla pro každou složku operátoru $\hat{\vec{p}}$ (ZZA5) a uvážením normalizace k δ-funkci/distribuci (ZZA6)) a akce exponenciály na ket[53] $\left|\vec{P} = \vec{p}\,'\right\rangle$ poskytuje (ZZA7).

$$\left\langle \vec{X} = \vec{x} \,\middle|\, \exp\left(i\,\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\right) \middle| \psi \right\rangle = \int_{R^3} \left\langle \vec{X} = \vec{x} \middle| \exp\left(i\,\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\right) \middle| \vec{P} = \vec{p}\,' \right\rangle \left\langle \vec{P} = \vec{p}\,' \middle| \psi \right\rangle d^3\vec{p}\,', \quad \text{(ZZA3)}$$

$$\left\langle \vec{X} = \vec{x} \middle| \vec{P} = \vec{p} \right\rangle \;=\; \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(i\,\vec{p}\cdot\vec{x}\right) \;\equiv\; \varphi^{(\vec{X})}_{\vec{p}}(\vec{x}), \qquad \text{(ZZA4)}$$

$$-i\,\frac{\partial}{\partial x_j}\varphi^{(X_j)}_{p_j}(x_j) \;=\; p_j\,\varphi^{(X_j)}_{p_j}(x_j), \qquad \text{(ZZA5)}$$

$$-i\;grad\;\varphi^{(\vec{X})}_{\vec{p}}(\vec{x}) \;=\; \vec{p}\,\varphi^{(\vec{X})}_{\vec{p}}(\vec{x}), \qquad \text{(ZZA5.b)}$$

$$\varphi^{(\vec{X})}_{\vec{p}}(\vec{x}) \;=\; \varphi^{(X_1)}_{p_1}(x_1)\;\varphi^{(X_2)}_{p_2}(x_2)\;\varphi^{(X_3)}_{p_3}(x_3), \qquad \text{(ZZA5.c)}$$

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{R^3} \exp\left(i\,(\vec{p}-\vec{p}\,')\cdot\vec{x}\right) d^3\vec{x} \;=\; \left\langle \vec{P} = \vec{p}\,' \middle| \vec{P} = \vec{p} \right\rangle \;=\; \delta^{(3)}(\vec{p}-\vec{p}\,'), \quad \text{(ZZA6)}$$

$$\exp\left(i\,\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\right)\left|\vec{P} = \vec{p}\,'\right\rangle \;=\; \exp\left(i\,\vec{a}\cdot\vec{p}\,'\right)\left|\vec{P} = \vec{p}\,'\right\rangle, \qquad \text{(ZZA7)}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a)\,f(x)\,dx \;=\; f(a). \qquad \text{(P3)}$$

[53] V běžném zápise se často označuje obecný ket z $L^2(R^3)$ jako $|\Psi\rangle$, ket z $L^{2*}(R^3)$ odpovídající normalizovanému vlastnímu „vektoru“ (trojice) operátor(ů) polohy $\hat{\vec{x}}$ pro vlastní číslo $\vec{x}$ (resp. trojici vlastních čísel $\vec{x}$ = (x_1, x_2, x_3) odpovídajících po řadě trojici operátorů $\hat{x}_1$, $\hat{x}_2$ a $\hat{x}_3$) se označuje jako $|\vec{x}\rangle$ a pro ket z $L^{2*}(R^3)$, který je vlastním „vektorem“ (trojice) operátor(ů) hybnosti $\hat{\vec{p}}$ pro vlastní číslo $\vec{p}$ (resp. trojici vlastních čísel $\vec{p}$ = (p_1, p_2, p_3) odpovídajících po řadě trojici operátorů $\hat{p}_1$, $\hat{p}_2$ a $\hat{p}_3$) se označuje jako $|\vec{p}\rangle$, ket z $L^2(S^3)$, který je normalizovaným společným vlastním vektorem dvojice operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$ (a dodejme, splňující Condon-Shortleyovu fázovou konvenci) odpovídajícím vlastním číslům $l(l+1)$ a m se označuje $|l, m\rangle$. Jak-koli taková konvence (viz předchozí věta) nečiní problémy při zápisech $|\Psi\rangle$ a $|l, m\rangle$, v případě $|\vec{x}\rangle$, nebo $|\vec{p}\rangle$ vzniká oprávněná námitka, že ne vždy musí být poloha označována jako $\vec{x}$ a hybnost jako $\vec{p}$. Pak oba zápisy splývají... (vlastní „funkce“ operátoru polohy jsou úměrné třírozměrné delta-„funkci“, kdežto vlastní „funkce“ operátoru hybnosti jsou úměrné funkci $\exp\left(i\;\vec{p}\cdot\vec{x}\right)$), rozlišil jsem proto kety pomocí názvu veličiny uvnitř ketu napsané velkým písmenem. Použítí stejného označení pro $|l, m\rangle$ by však vedlo k označení $|L^2 = l(l+1), L_3 = m\rangle$, které je těžkopádné a proto jej nepoužívám.

Spojením (ZZA4) a (ZZA7) obdržíme (ZZA8), kde byl použit zápis (ZZA9) pro funkci Ψ v p-reprezentaci v bodě $\vec{p}\,'$. Porovnáním s poměrně zřejmou indentitou (ZZA10) nakonec máme (ZZA11), což bylo dokázat (ZZA2).

$$\left\langle \vec{X}=\vec{x}\,\middle|\, \exp\left(i\,\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\right)\middle|\psi\right\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int_{R^3} \exp(i\,(\vec{x}+\vec{a})\cdot\vec{p}\,')\,\psi^{(\vec{P})}(\vec{p}\,')\;d^3\vec{p}\,', \quad \text{(ZZA8)}$$

$$\psi^{(\vec{P})}(\vec{p}\,') \;\equiv\; \left\langle \vec{P}=\vec{p}\,'\middle|\psi\right\rangle, \quad \text{(ZZA9)}$$

$$\psi(\vec{x}) = \left\langle \vec{X}=\vec{x}\,\middle|\psi\right\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int_{R^3} \exp(i\,\vec{x}\cdot\vec{p}\,')\,\psi^{(\vec{P})}(\vec{p}\,')\;d^3\vec{p}\,', \quad \text{(ZZA10)}$$

$$\left\langle \vec{X}=\vec{x}\,\middle|\, \exp\left(i\,\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\right)\middle|\psi\right\rangle = \left\langle \vec{X}=\vec{x}+\vec{a}\,\middle|\, \exp\left(i\,\vec{a}\cdot\hat{\vec{p}}\right)\middle|\psi\right\rangle = \psi(\vec{x}+\vec{a}), \quad \text{(ZZA11).}$$

Analogickým postupem se dokáže také platnost (ZZA1):

$$\begin{aligned}
&\exp\left(i\,\varphi\,\hat{L}_z\right)\psi(r,\theta,\phi) = \left\langle \vec{X}=\vec{x}(r,\theta,\phi)\middle|\exp\left(i\,\varphi\,\hat{L}_z\right)\middle|\psi\right\rangle = \\
&\sum_{l=0}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \left\langle \vec{X}=\vec{x}(r,\theta,\phi)\middle|\exp\left(i\,\varphi\,\hat{L}_z\right)\middle|l,m\right\rangle\langle l,m|\psi\rangle = \\
&\sum_{l=0}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \exp(i\,\varphi\,m)\left\langle \vec{X}=\vec{x}(r,\theta,\phi)\middle|l,m\right\rangle\langle l,m|\psi\rangle = \\
&\sum_{l=0}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \exp(i\,\varphi\,m)\Theta_{l,m}(\theta)\exp(i\,\phi\,m)\langle l,m|\psi\rangle = \\
&\sum_{l=0}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \Theta_{l,m}(\theta)\exp(i\,(\varphi+\phi)m)\langle l,m|\psi\rangle = \\
&\sum_{l=0}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \left\langle \vec{X}=\vec{x}(r,\theta,\phi+\varphi)\middle|l,m\right\rangle\langle l,m|\psi\rangle = \psi(r,\theta,\varphi+\phi)
\end{aligned}, \quad \text{(ZZA11.a)}$$

kde bylo opakovaně (pátá a sedmá rovnost v (ZZA11.a) použito zápisu

$$\left\langle \vec{X}=\vec{x}(r,\theta,\phi)\middle|l,m\right\rangle = Y_{l,m}(\theta,\phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\,\exp(i\,m\,\phi), \quad \text{(ZZA11.b)}$$

kde

$$\vec{x}(r,\theta,\phi) = \begin{pmatrix} r\sin\theta\cos\phi \\ r\sin\theta\sin\phi \\ r\cos\theta \end{pmatrix}. \quad \text{(ZZA11.c)}$$

Lze snadno usoudit, že vztah (ZZA1) je zobecnitelný pro libovolnou orietovanou osu $\vec{n}$ ($\vec{n}$ je jednotkový vektor v R^3), operátor projekce impulsmomentu do této osy $\hat{L}_{\vec{n}}$ (ten lze vyjádřit jako skalární součin $\vec{n}$ a vektoru operátorů $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ a $\hat{L}_z$ (ZZA11.d)) a orientovaný úhel otočení (dle konvence „pravá ruka“) φ, tj., že platí pro libovolnou funkci $\Psi(\vec{n})$

$$\hat{L}_{\vec{n}} \;=\; \vec{n}\cdot\hat{\vec{L}} \;=\; n_x\hat{L}_x \;+\; n_y\hat{L}_y \;+\; n_z\hat{L}_z\,, \qquad \text{(ZZA11.d)}$$

$$\hat{L}_{\vec{n}} \;=\; \sin\theta_n\,\cos\phi_n\;\hat{L}_x \;+\; \sin\theta_n\sin\phi_n\;\hat{L}_y \;+\; \cos\theta_n\;\hat{L}_z\,, \qquad \text{(ZZA11.e)}$$

$$\hat{D}(\vec{n},\varphi)\psi(\vec{r}) \;=\; \psi(R^{-1}(\vec{n},\varphi)\vec{r})\,, \qquad \text{(ZZA11.f)}$$

$$\hat{D}(\vec{n},\varphi) \;\equiv\; \exp\left(-i\,\varphi\,\hat{L}_{\vec{n}}\right) \;=\; \exp\left(-i\,\varphi\,\vec{n}\cdot\hat{\vec{L}}\right), \qquad \text{(ZZA11.g)}$$

kde $R^{-1}(\vec{n},\varphi)\vec{r}$ je polohový vektor $\vec{r}$ otočený o úhel $-\varphi$, tj. $R(\vec{n},\varphi) \in R^{(3,3)}$ je matice realizující rotaci v R^3 pro osu $\vec{n}$ a úhel φ. Odtud je patrné, že operátory $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ a $\hat{L}_z$ tvoří generátory grupy $SO(3)$ (vlastních rotací v R^3). Protože libovolný z operátorů $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ a $\hat{L}_z$ komutuje s operátorem $\hat{L}^2$, komutuje i $\hat{L}_{\vec{n}}$ s $\hat{L}^2$ a tedy jeho maticová reprezentace na prostoru generovaném $|l,m\rangle$ je blokově diagonální s bloky odpovídajícími pevným hodnotám $l \in N_0$, je i každý z množiny operátorů $D(\vec{n},j)$, $\vec{n} \in R^3$, $\varphi \in R$, definovaných vztahem (ZZA11.g) blokově diagonální. A lze tak bez ztráty informace hovořit jen o jejich restrikcích na podprostory $L^2(R^3)$ odpovídající konstantním hodnotám $l \in N_0$ (ve smyslu společných vlastních vektorů operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$ - $|l,m\rangle$). Tyto restrikce jsou $2l+1$ – rozměrnými jednoznačnými unitárními reprezentacemi grupy $SO(3)$ na Hilbertově prostoru $L^2(R^3)$.[54]

V dalším se bude hodit znalost následujících vztahů vyplývajících z předchozího [4]. Definujme sadu unitárních matic řádu $(2l+1)$, $D^{(l)}(\vec{n},j)$ indexovaných $l \in N_0$ s indexy m, m' ($m, m' \in \{-l, -l+1, \ldots, l-1, l\}$) vztahem

$$\left\langle l,m\right|\hat{D}(\vec{n},\,\varphi)\left|l',m'\right\rangle \;=\; \delta_{l,l'}\;D^{(l)}_{m,m'}(\vec{n},\varphi)\,, \qquad \text{(ZZA11.h)}$$

a znalost vztahu (který plyne přímo z definice (ZZA11.h) výše)

$$Y_{l,m}\left(R^{-1}(\vec{n},\varphi)\,\vec{N}\right) \;=\; \sum_{p=-l}^{+l} D^{(l)}_{m,p}(\vec{n},\varphi)\,Y_{l,p}(\vec{N})\,, \qquad \text{(ZZA11.i)}$$

[54] Existují i dvojznačné reprezentace odpovídající poločíselným hodnotám l (jejichž existence (poločíselných hodnot l) vyplyne z následující podkapitoly), ale s ohledem na to, že pro poločíselná l nelze nalézt odpovídající reprezentaci vlastních vektorů jako funkci spojité proměné (např. úhlových proměných ve sférických souřadnicích) [Formy II], nezabývám se jimi zde. Existence dvojznačných unitárních reprezentací grupy $SO(3)$ je odrazem toho, že grupa $SO(3)$ je dvojnásobně souvislá [Formy II], [Wiki SO(3)]

kde $\vec{N} \in R^3$ je jednotkový vektor. Vztah (ZZA11.i) nám tedy říká, že pootočení argumentu (jednotkového vektoru v R^3, což je jiný zápis bodu na jednotkové kouli se středem v počátku v R^3, tj. jiný zápis dvojice úhlových proměných θ, ϕ) sférické harmonické funkce okolo osy $\vec{n}$ o úhel φ je ekvivalentní lineární kombinaci sférických harmonických funkcí o stejném indexu l, ale různých indexech p s koeficienty, které odpovídají jisté unitární matici, která je $2l+1$ rozměrnou reprezentací této rotace na $L^2(R^3)$. Hodnoty jejích maticových elementů nejsou v této práci přímo použity, proto jen dodávám, že literatura [4] jejich hodnotu vyčísluje explicitně a odvozuje z nich i velmi užitečné vztahy pro skládání Kulových (sférických harmonických) funkcí

$$Y_{l(1),m(1)}(\theta,\phi)Y_{l(2),m(2)}(\theta,\phi) \quad = \quad \sum_{l=|l(1)-l(2)|}^{l(1)+l(2)} cgr(l(1), m(1), l(2), m(2), l, m)\, Y_{l,m}(\theta,\phi), \qquad \text{(ZZA11.j)}$$

kde $m = m(1) + m(2)$,

$$cgr(l(1), m(1), l(2), m(2), l, m) \quad \equiv \quad \sqrt{\frac{(2l(1)+1)(2l(2)+1)}{4\pi(2l+1)}} \times \\ \times \big(l(1), m(1), l(2), m(2) | l, m\big)\big(l(1), 0, l(2), 0 \,|\, l, 0\big), \qquad \text{(ZZA11.k)}$$

koeficienty *cgr* označuji dále jako „redukované Clebsch-Gordanovy", koeficienty (·,·,·,·|·,·) pak jako Clebsch-Gordanovy, existuje explicitní formule vyčíslující jejich hodnotu pro obecná $l(j)$, $m(j)$, l, m, kterou lze nalézt v libovolné pokročilejší učebnici kvantové teorie/mechaniky (pod klíčovými slovy „skládání impulsmomentů"), nebo v knihách zabývajících se speciálními funkcemi (u sférických harmonických funkcí), tuto formuli lze dovodit i z Gauntovy formule (O87).

6.1.2.1 Posunovací operátory

Zaveďme operátory $\hat{L}_+$ a $\hat{L}_-$ (na $L^2(S)$, tj. na prostoru kvadraticky integrabilních funkcí na jednotkové sféře v R^3 – skutečný definicční obor je, pochopitelně, $L^2(S) \cap C^2(S)$, ale lze jej rozšířit pomocí konvergence v $L^2(S)$) pomocí vztahů

$$\hat{L}_+ \quad \equiv \quad \hat{L}_1 \; + \; i\,\hat{L}_2\,, \qquad \text{(ZZA12)}$$

$$\hat{L}_- \quad \equiv \quad \hat{L}_1 \; - \; i\,\hat{L}_2\,. \qquad \text{(ZZA13)}$$

Na základě znalosti tvaru operátorů $\hat{L}_j$ v x-reprezentaci ve sférických souřadnicích (který byl odvozen v *Příloze A*) lze nalézt také tvar $\hat{L}_+$ a $\hat{L}_-$ v x-reprezentaci ve sférických souřadnicích, tj. dokázat vztah (2.139) [4]

$$\hat{L}_+ \quad = \quad \exp\left(i\phi\right)\left(\frac{\partial}{\partial\,\theta} + i\cot g\left(\theta\right)\frac{\partial}{\partial\,\phi}\right), \tag{ZZA14}$$

$$\hat{L}_- \quad = \quad \exp\left(-i\phi\right)\left(-\frac{\partial}{\partial\,\theta} + i\cot g\left(\theta\right)\frac{\partial}{\partial\,\phi}\right). \tag{ZZA15}$$

V dalším se také bude hodit znalost vzájemného komutátoru $\hat{L}_+$ a $\hat{L}_-$ zjistitelná přímým výpočtem za použití jejich definic (ZZA12) a (ZZA13) a komutační relace (Z21),

$$\left[\hat{L}_+, \hat{L}_-\right] \quad = \quad -2\,i\,[\hat{L}_1, \hat{L}_2] \quad = \quad 2\,\hat{L}_3. \tag{ZZA16}$$

Důležitá jsou také formule (ZZA16.b) a (ZZA16.c)

$$(\hat{L}_+)^\dagger \quad = \quad \hat{L}_-, \tag{ZZA16.b}$$

$$(\hat{L}_3)^\dagger \quad = \quad \hat{L}_3, \tag{ZZA16.c}$$

Komutátor $\hat{L}_+$ a $\hat{L}_-$ s $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$ je vypočten níže

$$\left[\hat{L}_\pm, \hat{L}^2\right] \quad = \quad \left[\hat{L}_1, \hat{L}^2\right] \pm\ i\left[\hat{L}_2, \hat{L}^2\right] \quad = \quad 0\ +\ 0 \quad = \quad 0, \tag{ZZA17}$$

$$\left[\hat{L}_\pm, \hat{L}_3\right] \quad = \quad [\hat{L}_1, \hat{L}_3]\ \pm\ i\left[\hat{L}_2, \hat{L}_3\right] = -i\,\hat{L}_2 \mp \hat{L}_1 \ = \mp\left(\hat{L}_1 \pm i\,\hat{L}_2\right) = \ \mp\,\hat{L}_\pm\,. \tag{ZZA18}$$

Levou i pravou stranu (ZZA17) i (ZZA18) aplikujme na společný vlastní vektor $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$, který označme $|l, m>$ (vlastní čísla $\hat{L}^2$ buď parametrizována jako $l(l+1)$, kde l je zpočátku obecné reálné číslo a vlastní čísla $\hat{L}_3$ buď parametrizována jako m, kde o m budeme zpočátku obecně předpokládat, že je reálné) tj. nechť platí (ZZA19) a (ZZA20). Pak aplikace (ZZA17) na $|l, m>$ vede na vztah (ZZA21) ze kterého lze usoudit, že posunovací operátory nemění hodnotu l vektoru $|l, m>$ na který působí (tj. posunovací operátory mají podprostory o pevném l jako svoje invariantní podporostory, což plyne přímo z (ZZA17)). Aplikace (ZZA18) na $|l, m>$ pak vede na vztah (ZZA22) ze kterého lze soudit, že posunovací operátory mění hodnotu m o jednotku, $\hat{L}_+$ zvyšuje m o jednotku, $\hat{L}_-$ snižuje m o jednotku.

$$\hat{L}^2\left|l,m\right\rangle \quad = \quad l(l+1)\left|l,m\right\rangle, \tag{ZZA19}$$

$$\hat{L}_3\left|l,m\right\rangle \quad = \quad m\left|l,m\right\rangle, \tag{ZZA20}$$

$$\hat{L}^2\left(\hat{L}_\pm\left|l,m\right\rangle\right) \quad = \quad \hat{L}_\pm\left(\hat{L}^2\left|l,m\right\rangle\right) \quad = \quad l(l+1)\left(\hat{L}_\pm\left|l,m\right\rangle\right), \tag{ZZA21}$$

$$\hat{L}_3\left(\hat{L}_{\pm}|l,m\rangle\right) = \hat{L}_{\pm}\left(\hat{L}_3|l,m\rangle\right) \pm \left(\hat{L}_{\pm}|l,m\rangle\right) = (m\pm 1)\left(\hat{L}_{\pm}|l,m\rangle\right), \qquad \text{(ZZA22)}$$

Tj. musí platit (ZZA23) a (ZZA24), kde obecně komplexní koeficienty $\alpha^{(+)}(l, m)$ a $\alpha^{(-)}(l, m)$ je třeba ještě vyčíslit.

$$\hat{L}_{+}|l,m\rangle = \alpha^{(+)}(l,m)\,|l,m+1\rangle, \qquad \text{(ZZA23)}$$

$$\hat{L}_{-}|l,m\rangle = \alpha^{(-)}(l,m)\,|l,m-1\rangle, \qquad \text{(ZZA24)}$$

Toto vyčíslení je provedeno pomocí výpočtu maticového elementu operátoru $\hat{L}_{-}\hat{L}_{+}$ mezi stavy $|l, m>$ a $|l, m>$,

$$\langle l,m|\hat{L}_{-}\hat{L}_{+}|l,m\rangle = l(l+1)-m^2-m = l(l+1)-m(m+1), \qquad \text{(ZZA25)}$$

$$\langle l,m|\hat{L}_{-}\hat{L}_{+}|l,m\rangle = |\,\alpha^{(+)}(l,m)\,|^2 = (\overline{\alpha}^{(-)}(l,m+1))\;\alpha^{(+)}(l,m), \qquad \text{(ZZA26)}$$

kde bylo použito

$$(\hat{L}_{+})^{\dagger} = \hat{L}_{-}, \qquad \text{(ZZA27)}$$

$$\hat{L}_{-}\hat{L}_{+} = \hat{L}^2 - \hat{L}_3^2 - \hat{L}_3, \qquad \text{(ZZA31)}$$

Výraz na levé straně (ZZA25) lze také zapsat jako (ZZA29) a tedy vidíme, že operátor $\hat{L}_{-}\hat{L}_{+}$ je pozitivně semidefinitní, což je v souladu s (ZZA26).

$$\langle l,m|\,\hat{L}_{-}\hat{L}_{+}\,|l,m\rangle = \left\|\,\hat{L}_{+}|l,m\rangle\right\|^2, \qquad \text{(ZZA29)}$$

Ze vztahu (ZZA26) je zřejmé, že všechny hodnoty $\alpha^{(+)}$, $\alpha^{(-)}$ jsou dány algebraickými relacemi mezi $\hat{L}_j$ až na společný faktor tvaru *exp (i* τ*)* pro $\alpha^{(+)}$ a *exp(-i* τ*)* pro $\alpha^{(-)}$, kde $\tau \in R$. V souladu s fázovou konvencí Condon-Stortleyovou [4] volím

$$\alpha^{(+)}(l,m) = \sqrt{l(l+1)-m(m+1)} = \sqrt{(l-m)(l+m+1)}, \qquad \text{(ZZA27)}$$

$$\alpha^{(-)}(l,m) = \alpha^{(+)}(l,m-1) = \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,. \qquad \text{(ZZA28)}$$

Jelikož vektor $|l, m>$ je také vlastním vektorem operátoru $\hat{L}_{12}$ definovaného vztahem

$$\hat{L}_{12} \quad \equiv \quad \hat{L}_1^2 \;+\; \hat{L}_2^2 \quad = \quad \hat{L}^2 \;-\; \hat{L}_3^2, \tag{ZZA32}$$

který je hermitovský a pozitivně definitní, příslušný (vektor $|l, m>$) vlastní hodnotě $l_{12}(l, m)$ dané vztahem

$$l_{12}(l,m) \quad = \quad l(l+1) - m^2 \quad \geq \quad 0\,, \tag{ZZA33}$$

musejí být hodnoty (vlastního čísla operátoru $\hat{L}_3$) m odpovídající ho vlastnímu podprostoru operátoru $\hat{L}^2$ příslušnému danému l (tj. $m(l)$) omezené zdola i shora (jinak nemůže platit (ZZA33)). Je-li $m_{\max}(l)$ nejvyšší hodnota m příslušná danému l, pak pro odpovídající vlastní vektor platí

$$\hat{L}_+ \left| l, m_{\max}(l) \right\rangle \quad = \quad 0\,, \tag{ZZA34}$$

tj.

$$\alpha^{(+)}(l, m_{\max}(l)) \quad = \quad 0\,, \tag{ZZA35}$$

a tedy

$$\big(l - m_{\max}(l)\big) \;\; \big(l + 1 + m_{\max}(l)\big) \quad = \quad 0\,. \tag{ZZA36}$$

Možnost $(l + 1 + m_{\max}(l) = 0) \Leftrightarrow (m_{\max}(l) \;=\; - l - 1)$ odporuje nerovnosti (ZZA33), která musí být splněna pro každé $m(l)$ a tedy včetně krajní hodnoty $m_{\max}(l)$. Zbývá tedy

$$m_{\max}(l) \quad = \quad l\,, \tag{ZZA37}$$

zcela analogicky vyplývá z (ZZA33) existence nejnižší přípustné hodnoty m pro dané l, tj. $m_{\min}(l)$. Ta musí splňovat (diferenciální, operátorovou) rovnici (ZZA38) ekvivalentní s (obyčejnou algebraickou) rovnicí (ZZA39). Vyloučení možnosti $m_{\min}(l) = l + 1$ (pak by totiž jednak nebyla splněna nerovnost (ZZA33) a navíc by $m_{\min}(l) > m_{\max}(l)$ a dvojice komutujících hermitovských operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$ by měla prázdé spektrum (!)) pak vede analogicky se (ZZA37) na (ZZA40), což lze společně se (ZZA37) zapsat jako (ZZA41).

$$\hat{L}_- \left| l, m_{\min}(l) \right\rangle \quad = \quad 0\,, \tag{ZZA38}$$

$$\big(l + m_{\min}(l)\big)\big(l + 1 - m_{\min}(l)\big) \quad = \quad 0\,, \tag{ZZA39}$$

$$m_{\min}(l) \quad = \quad -\,l\,, \tag{ZZA40}$$

$$|\,m\,| \quad \leq \quad l\,. \tag{ZZA41}$$

Lze ukázat, že řešení (ZZA34) a (ZZA38) jsou jednoznačná až na fázový faktor (požadujeme-li normalizaci[55] ketů |*l*, *m*>). Pak lze vyjít ze vztahů (ZZA38),(ZZA40) a libovolný ket |*l*, *m*> konstruovat pomocí opakované aplikace operátoru $\hat{L}_+$ na vektor |*l*,- *l* >, tj. dle vztahu

$$\left|l,m\right\rangle \equiv \frac{1}{\prod_{n=-l}^{m-1}\alpha^{(+)}(l,n)}\left(\hat{L}_+\right)^{l+m}\left|l,-l\right\rangle. \qquad \text{(ZZA41.c)}$$

Tím lze vygenerovat právě všechna |*l*, *m*>, kde $m \in \{-l, -l+1, ..., l-1, l\}$, vlastní podprostor $\hat{L}^2$ odpovídající vlastnímu číslu *l*(*l*+1) je tak (2*l* + 1)-dimenzionální, *l* musí být celé, nebo polocelé. V případě trojice operátorů $\hat{L}_j$ definovaných pouze jejich vzájemnými komutačními relacemi (Z21) připadá v úvahu jak nezáporné celočíselné *l*, tak nezáporné poločíselné *l* (např. v případě spinu elektronu, *l* = ½). Jsou-li $\hat{L}_j$ definovány přímo výrazem (Z20), poločíselná *l* jsou vyloučena (poločíselná *l* vedou k poločíselným *m*, což by znamenalo, že by část vlnové funkce (jeden z faktorů v součinu) závislá na úhlu ϕ nebyla 2π-periodcká, ale 4π-periodická (viz (Z42), (Z35) a (Z11)-(Z13)) a tedy nikoliv jednoznačná v R^3, ale dvojznačná). V případě angulární části Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu, což je úloha ekvivalentní úloze hledání vlastních stavů impulsmomentu, jsou $\hat{L}_j$ dány přímo (Z20) a tedy jsou přípustná pouze celá, nezáporná *l*. Condon-Shortleyova fázová konvence je dána např. spefikací fáze |*l*,-*l*> a vztahem (ZZA41.c), kde $\alpha^{(+)}$ splňují (ZZA27). Tím bylo nalzeno spektrum dvojice komutujících operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$ – (ZZA41.d)

$$\sigma(\hat{L}^2, \hat{L}_3) = \left\{\, (l(l+1),\ m)\,|\, l \in N_0, |\,m\,| \le l,\, m \in Z\right\}, \qquad \text{(ZZA41.d)}$$

Vlastní funkce nalezneme snadno pomocí formulí (ZZA38) a (ZZA41.c), napsaných v x-reprezentaci, ve sférických souřadnicích.

6.1.2.2 Tvar společných vlastních funkcí operátorů L^2 a L_3

Snadno se ukáže, že vztahy (ZZA34) a (ZZA38) představují po zapsání v x-reprezentaci (za použití (ZZA14) a (ZZA15) a za označení (ZZA41.b)) parciální diferenciální rovnice

[55] Ekvivalentně řečeno: $Ker\ \hat{L}_+$ jako podprostor vlastního podprostoru $\hat{L}^2$ příslušného vlastnímu číslu *l* (*l*+1) pro dané *l* ($l \in N_0$) je jednorozměrný nezávisle na *l*. Totéž platí pro $Ker\ \hat{L}_-$.

$$\left\langle \vec{\Omega} = (\theta,\phi) \middle| l,m \right\rangle \quad \equiv \quad Y_{l,m}(\theta,\phi)\,, \tag{ZZA41.b}$$ [56]

$$\frac{\partial\, Y_{l,l}}{\partial\, \theta} \;+\; i \cot g\left(\theta\right) \frac{\partial\, Y_{l,l}}{\partial\, \phi} \quad = \quad 0\,, \tag{ZZA42}$$

$$-\frac{\partial\, Y_{l,-l}}{\partial\, \theta} \;+\; i \cot g\left(\theta\right) \frac{\partial\, Y_{l,-l}}{\partial\, \phi} \quad = \quad 0\,, \tag{ZZA43}$$

kde hledané funkce $Y_{l,l}$ a $Y_{l,-l}$ jsou definované na jednotkové sféře popsané sférickými proměnými $\theta \in (0;\ \pi)$ a $\phi \in (0;\ 2\pi)$ a zároveň splňují (ZZA19) a (ZZA20), rovnici (ZZA20) lze napsat v x-reprezentaci jako (ZZA44), respektive (ZZA45),

$$-i\,\frac{\partial\, Y_{l,l}}{\partial \phi} \quad = \quad l\, Y_{l,l}\ , \tag{ZZA44}$$

$$-i\,\frac{\partial\, Y_{l,-l}}{\partial \phi} \quad = \quad -\,l\, Y_{l,-l}\,. \tag{ZZA45}$$

Z (ZZA44) a (ZZA45) pak vyplývá

$$Y_{l,l}(\theta,\phi) \quad = \quad \Theta_{l,l}(\theta)\exp(i\,l\,\phi)\,, \tag{ZZA46}$$

$$Y_{l,-l}(\theta,\phi) \quad = \quad \Theta_{l,-l}(\theta)\exp(-i\,l\,\phi)\,, \tag{ZZA47}$$

což po dosazení do (ZZA42) a (ZZA43) (a např. separaci proměných) vede na[57]

$$\Theta_{l,-l}(\theta) \quad = \quad N_{-}\sin^{l}\left(\theta\right) \quad = \quad N_{-}\,\frac{(-1)^{l}}{l\,!\,2^{l}}\,P_{l}^{-l}\left(\cos\theta\right), \tag{ZZA48}$$

kde bylo použito definice přidružených Legendreových funkcí

$$P_{l}^{m}(x) \quad \equiv \quad \frac{(1-x^{2})^{m/2}}{l!\,2^{l}}\,\frac{d^{\,l+m}}{d\ x^{l+m}}\,(1-x^{2})^{l}\,. \tag{ZZA49}$$

Použitím relací ortogonality pro Legendreovy funkce (ZZA49.b) nebo přímou integrací (renormalizací) (ZZA48) zjistíme, že aby $Y_{l,-l}$ byla normalizována je třeba volit N_{-} rovno

[56] Kolize označení se (ZZ2) je záměrná. Pro vlastní vektory |*l*, *m*> lze nalézt fáze tak, aby jejich vyjádření ve sférických souřadnicích v x-reprezentaci bylo dáno vztahem (ZZ2) – tedy pro $l \in Z$. Pro poločíselné l není podobné vyjádření možné.

[57] Dále uvádím pouze ten postup, kdy se zkonstruuje |*l*, -*l*> a postupnou aplikací operátoru $\hat{L}_{+}$ se vytvoří všechny ostatní vektory |*l*, *m*>, kde l je pevné.

(ZZA49.c), kde *exp(i τ)* je fázový faktor. Volba τ = 0 vede na tvar $Y_{l,-l}$ konzistentní s definicí Sférických harmonických (Kulových) funkcí (ZZ2) a tedy odpovídající Condon-Shortleyově fázové konvenci.

$$\int_{-1}^{1} P_k^m(x)\, P_l^m(x)\, dx \;=\; 2\frac{(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!}\delta_{kl}, \qquad \text{(ZZA49.b)}$$

$$N_- \;=\; \exp(i\,\tau)\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}}\sqrt{(2l)!}\cdot(l!\;2^l)\,. \qquad \text{(ZZA49.c)}$$ [58]

Po dosazení (ZZA49.c) s $\tau = 0$ do (ZZA48) a (ZZA47) obdržíme

$$Y_{l,-l}(\theta,\phi) \;=\; (-1)^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{(2l)!}\;P_l^{-l}(\cos\theta)\exp(-i\,l\,\phi)\,. \qquad \text{(ZZA49.d)}$$ [59]

V [4] je čtenáři ponecháno za cvičení definici Legendreova polynomu (ZZA49) derivovat a obdržet relaci

$$\frac{d}{d\,x}P_l^m(x) \;=\; -m\frac{(1-x^2)^{m/2-1}}{l!\,2^l}\,x\frac{d^{\,l+m}}{d\,x^{l+m}}(x^2-1)^l + \frac{(1-x^2)^{m/2}}{l\,!\,2^l}\frac{d^{\,l+m+1}}{d\,x^{l+m+1}}(x^2-1)^l\,, \qquad \text{(ZZA50)}$$

a po vynásobení $(1-x^2)^{1/2}$, použití (ZZA49) pro vyjádření prvního i druhého členu součtu na pravé straně a přičtení výrazu $m\,x\,P_l^m(x)$ k rovnici

$$(1-x^2)\frac{d}{d\,x}P_l^m(x) \;+\; m\,x\,P_l^m(x) \;=\; \sqrt{1-x^2}\,P_l^{m+1}(x)\,, \qquad \text{(ZZA51)}$$

provedeme-li substituci (ZZA52) naznačenou argumentem P v (ZZA48), můžeme vyjádřit operátor $\hat{L}_+$ na ve tvaru (ZZA53),

$$x \;=\; \cos\theta\,, \qquad \text{(ZZA52)}$$

$$\hat{L}_+ \;=\; -\frac{\exp(i\,\phi)}{\sqrt{1-x^2}}\left((1-x^2)\frac{d}{d\,x} \;+\; \hat{L}_z\;x\right), \qquad \text{(ZZA53)}$$

odtud je patrné (z relace (ZZA51)), že

---

[58] N_- bylo získáno dosazením $k = l$, $m = -l$ do (ZZA49.b), odmocněním a převrácením pravé strany (ZZA49.b), násobením normalizační konstantou pro exp(i m ϕ) (tj. $(2\pi)^{-1/2}$), převrácenou hodnotou prefaktoru v (ZZA48) (tj. $(-1)^l\, l\,!\; 2^l$) a fázovým faktorem *exp(i τ)*.

[59] V [Formy I, str.62] je tento vztah uveden jako (2.146), ovšem *chybně* s $(2l\,!)^{1/2}$ ve *jmenovateli*. Tato chyba je patrná, když v [Formy I, str.62] porovnáme vztah (2.146) s obecnou definicí $Y_{l,m}$ (2.150).

$$\hat{L}_+ \left(P_l^{\,p}(x)\exp(i\,p\phi)\right) \;=\; (-1)\cdot\left(P_l^{\,p+1}(x)\exp(i\,(p+1)\,\phi)\right), \tag{ZZA54}$$

a tedy také

$$\left(\hat{L}_+\right)^{l+m} \left(P_l^{\,p}(x)\exp(i\,p\phi)\right) \;=\; (-1)^{l+m}\cdot\left(P_l^{\,p+l+m}(x)\exp(i\,(p+l+m)\,\phi)\right), \tag{ZZA55}$$

Použitím (ZZA27) snadno upravíme

$$\frac{1}{\prod\limits_{n=-l}^{m-1} \alpha^{(+)}(l,n)} \;=\; \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,\frac{1}{\sqrt{(2l)!}}, \tag{ZZA56}$$

Pokud do (ZZA55) dosadíme $p = -\,l$ a po vynásobení (ZZA55) výrazem $(-1)^l\,(2l+1)^{1/2}\,(4\pi)^{-1/2}\,(2l!)^{1/2})$ obdržíme s pomocí (ZZA56) z (ZZA41.c) vztah

$$\left\langle \Omega = (\theta,\phi) \middle| l,m \right\rangle \;=\; (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)\,(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}\; P_l^{\,m}(\cos\theta)\,\exp(i\,m\,\phi), \tag{ZZA57}$$

kde, použijeme-li označení (ZZA41.b) obdržíme vztah (ZZ2), který definuje Sférické harmonické funkce. Tím byly nalezeny také společné vlastní funkce dvojice komutujících operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$.

6.1.3 Analytický postup řešení radiální části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu

Analytickým postupem řešení radiální části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu myslím řešení rovnice (Z38) za podmínky (r^2 je člen z Jacobiánu sférických souřadnic)

$$(0 \neq R_{n,l} \in L^2_{r^2}(R^+)) \quad \overset{def}{\Leftrightarrow} \quad \left(0 \;<\; \int\limits_0^\infty r^2\,|\,R_{n,l}(r)\,|^2\;dr \;<\; +\infty\right), \tag{ZZC1}$$

ta, je-li splněna, může být zesílena bez ztráty jediného řešení $R_{n,l}$ (pouhou volnou normalizační konstanty $N_{n,l}$) na

$$\int\limits_0^\infty r^2\,|\,R_{n,l}(r)\,|^2\;dr \;=\; 1, \tag{ZZC2}$$

Protože operátor $\hat{H}_l$ na $L^{2,*}_{r^2}(R^+)$ tvoří sám ÚMKO (úplnou množinu komutujících operátorů), jsou pak funkce $R_{n,l}(r)$ jednoznačně dány rovnicí (Z38) a podmínkou (ZZC2) až na libovolný komplexní prefaktor tvaru exp(i τ), kde $\tau \in$ R. Tvar $\hat{H}_l$ zjistíme dosazením separovaného tvaru vlnové funkce Ψ (Z35) do (Z31), kde $\hat{H}$ je dán vztahy (Z25)-(Z27) a (Z30). Po dosazení separovaného tvaru vlnové funkce (Z35) použijeme znalost (Z36) a (Z37) a výslednou rovnici formálně vydělíme částí vlnové funkce závislou na úhlových proměnných[60], tím vznikne rovnice

$$-\frac{d^2 R_{n,l}(r)}{d r^2} + \frac{2}{r}\frac{d R_{n,l}(r)}{d r} + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r}\right] R_{n,l}(r) = E_{n,l} R_{n,l}(r), \quad \text{(ZZC3)}$$

kterou řeším pomocí substituce

$$\chi_{n,l}(r) \equiv r R_{n,l}(r), \quad \text{(ZZC4)}$$

tou přejde[61] rovnice (ZZC3) na tvar

$$-\frac{d^2}{d r^2}\chi_{n,l}(r) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r}\right]\chi_{n,l}(r) = E_{n,l}\,\chi_{n,l}(r), \quad \text{(ZZC5)}$$

Integrální podmínka (ZZC2) přechází na

---

[60] Tento postup je poněkud nekorektní. Nevíme, zda-li nedělíme nulou. Funkce kterým dělíme jsou sice nulové jen na množinách míry nula, ale i tak je to nekorektní. Správnější by bylo celou rovnici vynásobit částí komplexně sdruženou k úhlové části a vyintegrovat přes úhlové proměnné. Operátor $\hat{H}_l$ pak lze vnímat jako restrikci původního hamiltoniánu daného vztahem (Z25)

[61] Jak-koliv se jedná o triviální úpravy, připomenu zde Leibnitzovo pravidlo pro vyšší derivaci součinu dvou funkcí

$$\frac{d^n}{d x^n}\big(f(x)\cdot g(x)\big) = \sum_{j=0}^{n}\binom{n}{j} f^{(j)}(x)\cdot g^{(n-j)}(x), \quad \text{(ZZC6)}$$

kde $f^{(j)}(x)$ značí j-tou derivaci funkce f v bodě x. Aplikací tohoto pravidla a dosazením za $R_{n,l}(r)$ výraz $R_{n,l}(r) = \chi_{n,l}(r)/r$ do (ZZC3) obdržíme

$$\frac{d^2}{d r^2}\left(\frac{\chi_{n,l}}{r}\right) = \frac{\chi_{n,l}''}{r} - \frac{2\chi_{n,l}'}{r} + \frac{2\chi_{n,l}}{r^3}, \quad \text{(ZZC7)}$$

$$\frac{2}{r}\frac{d}{d r}\left(\frac{\chi_{n,l}}{r}\right) = \frac{2\chi_{n,l}'}{r^2} - \frac{2\chi_{n,l}}{r^3}. \quad \text{(ZZC8)}$$

Ze součtu (ZZC7) a (ZZC8) je patrné, že tímto postupem zmizí člen spojený s první derivací, aniž by vznikl člen nový.

$$\int_0^\infty |\,\chi_{n,l}(r)\,|^2 \; dr \;=\; 1, \qquad \text{(ZZC9)}$$

což je ekvivalentní zesílení podmínky

$$0 \quad \neq \quad \left|\chi_{n,l}\right\rangle \quad \in \quad L^2(R^+)\,. \qquad \text{(ZZC10)}$$

díky substituci (ZZC4), která je singulární v počátku je navíc nutné[62] požadovat také

$$\chi_{n,l}(0) \quad = \quad 0\,, \qquad \text{(ZZC11)}$$

Úloha (ZZC5), (ZZC9), (ZZC11) je ekvivalentní řešení Schrödingerovy rovnice pro pohyb částice na přímce (-∞, +∞) = R ve vnějším potenciálu $V_{eff}(r)$ daném vztahy (ZZC14) a (ZZC15),

$$V_{eff}(x) \quad = \quad +\infty, \qquad \forall x \le 0\,, \qquad \text{(ZZC14)}$$

$$V_{eff}(x) \quad = \quad V(r) \;+\; \frac{l(l+1)}{r^2} \quad = \quad -\frac{2Z}{r} \;+\; \frac{l(l+1)}{r^2}, \qquad \forall x > 0\,, \qquad \text{(ZZC15)}$$

kde první rovnost (ZZC15) se vztahuje k případu obecného sféricky symetrického potenciálu. Člen $l(l+1)/r^2$ o který se liší „efektivní potenciál“ V_{eff} od skutečného fyzikálního potenciálu (resp. potenciální energie) se nazývá „centrifugální bariéra“ (nebo „odstředivá bariéra“), tento člen má odpudivý charakter a brání částicím o velkém momentu hybnosti proniknout do blízkosti počátku. Vyšší impulsmoment tak znamená menší šanci na existenci vázaného stavu. Podmínka (ZZC14) zajišťuje nulovost vlnové

---

[62] Pokud by tomu tak nebylo ($R_{n,l}(r)$ i $\chi_{n,l}(r)$ uvažujeme z nejen z $L^2_{r^2}(R^+)$ resp. $L^2(R^+)$ ale i z $C^2(R^3)$), tj. pokud by

$$|\,\chi_{n,l}(0)\,| \quad = \quad K \quad > \quad 0\,, \qquad \text{(ZZC12)}$$

pak by $R_{n,l}(r)$ v okolí $r = 0$ divergovalo alespoň jako $1/r$ a s ohledem na to, že víme, že platí [Formy I]

$$\Delta\left(\frac{1}{r}\right) \quad = \quad -4\pi\,\delta^{(3)}(\vec{r})\,, \qquad \text{(ZZC13)}$$

ale δ-distribuce se jinde ve Schrödingerově rovnici pro atom vodíku nevyskytuje a tento člen by se tak neměl s čím odečíst, $\chi_{n,l}(r)$ nevyhovující podmínce (ZZC10) by nemohlo být po zpětné substituci součástí řešení $\Psi_{n,l,m}(r,\,\theta,\,\phi) = R_{n,l}(r)\;Y_{l,m}(\theta,\,\phi)$ původní Schrödingerovy rovnice (Z31) ani kdyby vyhovovalo jak rovnici (ZZC5), tak podmínce (ZZC9). Dodatečná podmínka (ZZC11) je tak důsledkem singularity sférických souřadnic (ZZC13) a singularity substituce (ZZC4) [Formy I].

funkce v počátku a pro záporná x (jediná šance jak „vyrovnat“ konstantní nekonečnou hodnotu potenciálu nalevo od nuly je nulová hodnota vlnové funkce, potenciál singulární v jediném bodě může být vyrovnán „hrotem“ vlnové funkce – nespojitostí první derivace).

Vraťme se k rovnici (ZZC5): Řešení bude navrhnuto jako součin tří částí – části řešící rovnici (ZZC5) v okolí počátku, části řešící (ZZC5) v nekonečnu a neznámé části $P_{n,l}(r)$ pro kterou bude nalezena nová diferenciální rovnice.

V okolí počátku dominuje cetrifugální člen $l(l+1)/r^2$ nad Coulombickým $-2Z/r$ i nad pravou stranou (ta jde dokonce k nule), v okolí počátku tedy platí ($\chi_{n,l}(r)$ v okolí počátku značím jako $\chi_{n,l}^{(0)}$)

$$r^2 \frac{d^2 \chi_{l,n}^{(0)}}{d r^2} = l(l+1), \tag{ZZC16}$$

Taková rovnice se řeší se pomocí Anzatsu typu r^α. Snadno se nalezne dvojice fundamentálních řešení (libovolné řešení (ZZC16) je pak jejich lineární kombinací) a to (ZZC17) a (ZZC18)

$$\chi_{n,l}^{(0,1)}(r) = r^{l+1}, \tag{ZZC17}$$

$$\chi_{n,l}^{(0,2)}(r) = r^{-l}, \tag{ZZC18}$$

nyní vidíme, že (ZZC18) nevyhovuje podmínce (ZZC11) pro žádné nezáporné l (z předchozího víme, že l nabývá nezáporných celých čísel) a tedy přípustné řešení (ZZC16) musí být násobkem (ZZC17). Pišme proto dále (normalizační konstanta bude dodána nakonec)

$$\chi_{n,l}^{(0)}(r) = r^{l+1}, \tag{ZZC19}$$

V „okolí nekonečna“ ($r \rightarrow \infty$) přechází rovnice (ZZC5) na obyčejnou homogenní lineární diferenciální rovnici druhého stupně s konstantními koeficienty (Coulombický i centrifugální člen je zanedbán)

$$\frac{d^2 \chi_{n,l}^{(1)}(r)}{d r^2} = - E_{n,l} \, \chi_{n,l}(r), \tag{ZZC20}$$

pokud hledáme vázané stavy a tedy požadujeme (ZZC10) je nutné, aby $E_{n,l}$ byla záporná, pak existuje právě jedno řešení (ZZC20), které v nekonečnu ubývá dostatečně rychle. Pokud bychom hledali rozptylové stavy, lze připustit $E_{n,l}$ nezápornou a vlnové funkce v nekonečnu budou mít charakter imaginárních exponenciál[63]. Zabývejme se tedy vázanými stavy a požadujme

$$E_{n,l} \quad < \quad 0 \ , \tag{ZZC21}$$

pak existují tyto dvě funkce ((ZZC22) a (ZZC23)) jako elementy fundamentálního systému rovnice (ZZC20),

$$\chi_{n,l}^{(1,1)}(r) \quad = \quad \exp(-\sqrt{-E_{n,l}}\ r)\,, \tag{ZZC22}$$

$$\chi_{n,l}^{(1,2)}(r) \quad = \quad \exp(+\sqrt{-E_{n,l}}\ r)\,. \tag{ZZC23}$$

Funkce (ZZC23) v nekonečnu diverguje a není tudíž přípustná ani jako nepatrná kontaminanta v lineární kombinaci s (ZZC22). Funkce (ZZC22) je naproti tomu integrovatelná po umocnění na libovolnou mocninu a vynásobení libovolným polynomem. Funkce z $L^2(R^+)$ jak má být ☺. A proto lze psát

$$\chi_{n,l}^{(1)}(r) \quad = \quad \exp(-\sqrt{-E_{n,l}}\ r)\,. \tag{ZZC24}$$

Nyní použiji Anzats vlnová funkce = konstanta * „okolo počátku“ * „uprostřed“ * „v nekonečnu“, tj.

$$\chi_{n,l}(r) \quad = \quad N_{n,l}\, r^{l+1}\, W_{n,l}(r)\, \exp(-\sqrt{-E_{n,l}}\ r)\,, \tag{ZZC25}$$

funkce $W_{l,n}(r)$, kterou hledám by již neměla být nikterak „divoká“ (ukáže se, že se jedná o polynom), po dosazení do (ZZC5) a vydělení rovnice výrazem $c_{n,l}(r)$ / $W_{n,l}(r)$ vznikne diferenciální rovnice

$$-W_{n,l}^{''}(r) \quad + \quad \left[-\frac{2(l+1)}{r} + 2\sqrt{-E_{n,l}}\right] W_{n,l}^{'}(r) + \left[2\sqrt{-E_{n,l}}\,\frac{(l+1)}{r} - \frac{2Z}{r}\right] W_{n,l}(r) \quad = \quad 0\,, \tag{ZZC26}$$

kde derivování dle r značím čárkou. Nyní se zbavím mnoha r ve jmenovateli vynásobením rovnice (ZZC26) proměnou r, tj.

$$-r\,W_{n,l}^{''}(r) \quad + \quad \left[-2l - 2 + 2\sqrt{-E_{n,l}}\ r\right] W_{n,l}^{'}(r) + 2\left[\sqrt{-E_{n,l}}\,(l+1) - Z\right] W_{n,l}(r) \quad = \quad 0\,, \tag{ZZC27}$$

poslední člen v součtu v koeficientu u první derivace naznačuje substituci (ZZC28) (před očima mám v tu chvíli již tabulky speciálních funkcí a snažím se rovnici (ZZC27) napasovat na jednu z rovnic definujících vhodnou speciální funkci – vypadá to na „*Zobecněnou Laguerrovu funkci*“)

[63] Nebo konstanty pro $E_{n,l} = 0$, což je mezní případ imaginární exponenciály pro nulový exponent...

$$\rho \;=\; 2\sqrt{-E_{n,l}}\; r\,, \tag{ZZC28}$$

novou funkci (po dosazení za *r* ze (ZZC28) do $W_{n,l}(r)$) označím jako *U* a bude splňovat

$$U_{n,l}(\rho) \;\equiv\; W_{n,l}\left(\frac{\rho}{2\sqrt{-E_{n,l}}}\right), \tag{ZZC29}$$

po provdení substituce na (ZZC27) a vydělení rovnice výrazem $-2\sqrt{-E_{n,l}}$ vznikne nová diferenciální rovnice

$$\rho\, U'' \;+\; \left[(2l+1)+1-\rho\right]U' \;+\; \left[-l-1+\frac{Z}{\sqrt{-E_{n,l}}}\right]U \;=\; 0\,, \tag{ZZC30}$$

což odpovídá diferenciální rovnici pro speciální funkci *LaguerreL (Zobecněná Laguerrova funkce),* kterou Mathematica definuje jako funkci $L^{a}_{n_r}(z)$ (dolní index je n_r, v manuálu k Mathematice je, pochopitelně, jen *n*, ale já jsem si *n* rezervoval již jako hlavní kvantové číslo a parametr Zobecněné Laguerrovy funkce „*n*“ se ukáže být radiálním kvantovým číslem n_r, neboť indexuje počet uzlů radiální části vlnové funkce mimo počátek) splňující

$$z\frac{d^2}{dz^2}\left(L^{a}_{n_r}(z)\right) \;+\; \left[a+1-z\right]\frac{d}{dz}\left(L^{a}_{n_r}(z)\right) \;+\; n_r\, L^{a}_{n_r}(z) \;=\; 0\,, \qquad \text{(ZZC31)}^{64}$$

lze tedy ztotožnit

$$a \;\equiv\; 2l+1, \tag{ZZC32}$$

$$n_r \;\equiv\; -l-1+\frac{Z}{\sqrt{-E_{n,l}}}\,. \tag{ZZC33}$$

Zbývá se ujistit pro jaké kombinace *a* a n_r a tedy pro jaké kombinace *l* a *n*, kde označíme

$$n \;\equiv\; \frac{Z}{\sqrt{-E_{n,l}}} \;=\; n_r + l + 1\,, \tag{ZZC34}$$

splňuje nalezené řešení

---

[64] Tím nejsou funkce *L* určeny jednoznačně, je nutno doplnit například podmínku $L(0) = \binom{n_r+a}{n_r}$. Vhodnější je proto je zavádět pomocí Rodriguezovy formule, nebo rekurentních relací.

$$U_{n,l}(\rho) \quad = \quad L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \tag{ZZC35}$$

resp.

$$W_{n,l}(r) \quad = \quad U_{n,l}\left(\frac{2\,Z}{n}r\right) \quad = \quad L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\,Z\,r}{n}\right), \tag{ZZC36}$$

resp.

$$\chi_{n,l}(r) \quad = \quad N_{n,l}\, r^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\,Z\,r}{n}\right) \exp\left(-\frac{Z\,r}{n}\right), \tag{ZZC37}$$

podmínky (ZC10) a (ZC11)... Lze snadno ukázat, že platí

$$L_{n_r}^{a}(z) \quad = \quad \binom{n_r + a}{n_r} F\left(-n_r, a+1; z\right), \tag{ZZC38}$$

kde $F(\alpha,\ \gamma;\ z)$ je degenerovaná hypergeometrická funkce (v Mathematice označovaná jako *Hypergeometric1F1*) řešící rovnici (rovnici pro degenerované hypergemetrické funkce)

$$z\,F''(\alpha,\gamma;\ z) \quad + \quad (\gamma - z)F'(\alpha,\gamma;\ z) \quad - \quad \alpha\,F(\alpha,\gamma;\ z) \quad = \quad 0\,, \tag{ZZC39}$$

a splňující

$$F(\alpha,\gamma;\ 0) \quad = \quad 1, \qquad \forall \alpha,\gamma \in C\,, \tag{ZZC40}$$

její Taylorův rozvoj konverguje pro všechna konečná z a má tvar

$$F(\alpha,\gamma;\ z) \quad = \quad 1 \quad + \quad \frac{\alpha}{1!\,\gamma}z \quad + \quad \frac{\alpha(\alpha+1)}{2!\,\gamma(\gamma+1)}z^2 \quad + \quad \ldots \quad , \tag{ZZC41}$$

což lze zapsat jako

$$F(\alpha,\gamma;\ z) \quad = \quad \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\frac{(\alpha)_k}{(\gamma)_k} z^k\,, \tag{ZZC42}$$

kde bylo použito označení

$$(u)_k \quad \equiv \quad \prod_{j=0}^{k}(u+j) \quad = \quad u\cdot(u+1)\cdot\ldots\cdot(u+k)\,, \tag{ZZC43}$$

spočtěme, k jaké hodnotě limituje podíl koeficientů v Taylorově rozvoji $W_{n,l}(r)$ pro velká k na základě znalosti (ZZC42), ozančme

$$W_{n,l}(r) \quad = \quad \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k \ , \tag{ZZC44}$$

pak

$$c_k \quad = \quad \binom{n+l}{n-l-1} \frac{1}{k\,!} \frac{(-(n-l-1))_k}{(2l+2)_k} \left(\frac{2\,Z}{n}\right)^k , \tag{ZZC45}$$

což lze přepsat jako

$$c_k \quad = \quad \frac{1}{k} \frac{(k-n-l-1)}{(2l+2+k)} \frac{2\,Z}{n} c_{k-1} , \tag{ZZC46}$$

Jsou-li všechna c_k nenulová (tj. Jsou-li výrazy ($k - n - l$ - 1) nenulové pro všechna $k \in N_0$, což nastává pro $l \in N_0$ jen v případě, že $n \notin \{l+1, l+2, l+3, ...\}$), pak lze psát

$$\frac{c_k}{c_{k-1}} \quad = \quad \frac{1}{k} \frac{(k-n-l-1)}{(2l+2+k)} \frac{2\,Z}{n} \quad \overset{k \to \infty}{\approx} \quad \frac{1}{k} \cdot \frac{2\,Z}{n} , \tag{ZZC47}$$

z čehož lze usuzovat, že v takovém případě ($n \notin \{l+1, l+2, l+3, ...\}$) bude platit

$$W_{n,l}(r) \quad = \quad L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\,Z\,r}{n}\right) \quad \overset{r \to \infty}{\approx} \quad \binom{n+l}{n-l-1} \exp\left(+\frac{2\,Z}{n} r\right), \tag{ZZC48}$$

což po dosazení do (ZZC37) poskytne

$$\chi_{n,l}(r) \quad \overset{r \to \infty}{\approx} \quad konst \ \exp\left(+\frac{Z\,r}{n}\right) \quad \to \quad \infty , \tag{ZZC49}$$

tj. o splnění podmínky (ZZC9) nemůže být ani řeč. Tj. je třeba, aby platilo pro n,

$$n \ \in \ \{l+1, l+2, \ldots\} \ , \tag{ZZC50}$$

nebo ekvivalentně

$$n \quad \in \quad \{n_r + l + 1 \,|\, n_r \in N_0\} , \tag{ZZC51}$$

což lze obrátit jako podmínku pro l

$$0 \le l < n, \quad 0 \le n, \quad l, n \in Z, \tag{ZZC52}$$

Vyjádřeme nyní vlastní čísla hamiltoniánu pro atom vodíkového typu pomocí n (ze vztahu (ZZC34))

$$E_{n,l} \quad = \quad -\frac{Z^2}{n^2} \quad = \quad -\frac{Z^2}{(n_r + l + 1)^2}\,. \tag{ZZC53}$$

Podmínka (ZZC11) je pro funkci typu (ZZC37) splněna pro každé $l \in N_0$ a n dané vztahem (ZZC51), neboť se jedná o součin mocniné funkce pro nejulový exponent, polynomu a exponenciály. Podle věty o kořenech ortogonálních polynomů (viz kapitola o ortogonálních polynomech) má $L^{a}_{n_r}(r)$ právě n_r kořenů uvnitř intervalu (0; +∞), tedy $n_r = n - l - 1$ skutečně udává počet uzlových bodů $\chi_{n,l}(r)$ a tedy i počet uzlových bodů (kořenů) radiální části vlnové funkce $R_{n,l}(r)$. Určeme nyní normalizační konstantu $N_{n,l}$ ve vztahu (ZZC25) dosazením (ZZC37) do (ZZC9). S ohledem na reálnost celého výrazu (ZZC25) volím fázi radiální vlnové funkce tak, že $N_{n,l} \in R^{+}$, pak

$$N_{n,l}^{-2} \quad = \quad \int_0^\infty r^{2l+2} \left[L^{2l+1}_{n-l-1}\left(\frac{2 Z r}{n} \right) \right]^2 \exp\left(-\frac{2 Z r}{n} \right) dr\,, \tag{ZZC54}$$

Zaveďme substituci

$$\rho \quad \equiv \quad \frac{2\, Z\, r}{n}\,, \tag{ZZC55}$$

po dosazení do (ZZC37) má regulární vlnová funkce $\chi_{n,l}\left(\frac{n \rho}{2\, Z} \right) \; = \; \tilde{\chi}_{n,l}(\rho)$ tvar

$$\tilde{\chi}_{n,l}(\rho) \quad = \quad \tilde{N}_{n,l}\, \rho^{l+1} L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2} \right), \tag{ZZC56}$$

kde

$$\tilde{N}_{n,l} \quad \equiv \quad N_{n,l} \left(\frac{n}{2\, Z} \right)^{l+1}. \tag{ZZC57}$$

Dosazení substituce (ZZC55) do vztahu (ZZC54) vede na výraz

$$\tilde{N}_{n,l}^{-2} \quad = \quad \frac{n}{2 Z} \int_0^\infty \rho^{2l+2} \left[L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho) \right]^2 \exp(-\rho)\, d\rho\,, \tag{ZZC58}$$

který (ZZC58) snadno vyčíslíme použitím věty O8 („Integrál důležitý pro normalizaci radiální části vlnové funkce pro atom vodíku“) odvozené v kapitole „Ortogonální polynomy“ pro zobecněné Laguerrovy polynomy pro $a = 2l + 1$ a $m = n - l - 1$, oba parametry jsou z množiny N_0 (a dokonce z N). Tj. platí

$$\tilde{N}_{n,l}^{-2} \quad = \quad \frac{n^2}{Z} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}, \tag{ZZC59}$$

to znamená (dle (ZZC57))

$$N_{n,l}^{-2} \quad = \quad \frac{n^{2l+4}}{2^{2l+2} Z^{2l+3}} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}, \tag{ZZC60}$$

tj. dle volby $N_{n,l} \in R^+$

$$N_{n,l} \quad = \quad \sqrt{\frac{4Z^3}{n^4} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{n} \right)^l, \tag{ZZC61}$$

Tvar $R_{n,l}(r)$ určíme zpětnou substitucí ze (ZZC4), platí

$$R_{n,l}(r) \quad = \quad \sqrt{\frac{4Z^3}{n^4} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2Z\,r}{n} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z\,r}{n} \right) \exp\left(-\frac{Z\,r}{n} \right), \tag{ZZC62}$$

což lze zapsat pomocí substituce (ZZC55) jako

$$\tilde{R}_{n,l}(\rho) \quad = \quad \sqrt{\frac{4Z^3}{n^4} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}\, \rho^l \; L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2} \right), \tag{ZZC63}$$

kde

$$\tilde{R}_{n,l}(\rho) \quad \equiv \quad R_{n,l}\left(\frac{n\,\rho}{2Z} \right). \tag{ZZC64}$$

Nechceme-li přijmout metodu řešení založenou na identifikaci rovnic (ZZC27)-(ZZC30) s rovnicí pro zobecněné Laguerrovy funkce, můžeme tyto rovnice „řešit řadou“ (tzn. hledáme řešení úlohy (ZZC27) ve třídě reálně analytických funkcí – to můžeme, neboť tato třída je hustá v množině přípustných řešení (nesingulárních a nerostoucích v nekonečnu rychleji než polynomiálně)), jak je podrobně uvedeno např. v [3]. Chemická literatura, např. [31] často používá jinou definici zobecněných Laguerrových polynomů (označme je jako $\tilde{L}_n^a(z)$), kdy platí

$$\widetilde{L}_n^a(z) \equiv (-1)^a \frac{(n!)^2}{a!(n-a)!} F(-(n-a),\ a+1;\ z), \tag{ZZC65}$$

a tedy

$$\widetilde{L}_n^a(z) \equiv (-1)^a n!\, L_{n-a}^a(z), \tag{ZZC66}$$

Takto definované zobecněné Laguerrovy polynomy byly použity k zápisu radiální části vlnové funkce i v [3], což snadno zjistíme, když invertujme vztah (ZZC66) na

$$L_n^a(z) \equiv \frac{(-1)^a}{(n+a)!} \widetilde{L}_{n+a}^a(z), \tag{ZZC67}$$

a dosadíme za n a za a výrazy z řešení (ZZC62) ($n \rightarrow n - l - 1$, $a \rightarrow 2l + 1$), čímž vznikne zápis

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{4Z^3}{n^4} \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Z\,r}{n}\right)^l \widetilde{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z\,r}{n}\right) \exp\left(-\frac{Z\,r}{n}\right), \tag{ZZC68}$$

takové vyjádření tedy není chybné, jen je zapsáno pomocí jinak definované speciální funkce. Definice zobecněných Laguerrových polynomů použitá v zápisu by měla být specifikována, což, jinak vynikající, kniha [31] nesplňuje. Naopak literatura [3] na str. 121 uvádí definici (16.51), přepišme

$$\widetilde{L}_k^s(\xi) \equiv \frac{d^s}{d\,\xi^s} L_k(\xi), \tag{ZZC69}$$

Společně s Rodriguesovým vztahem pro $\widetilde{L}_k$

$$\widetilde{L}_k(\xi) \equiv e^{\xi} \frac{d^k}{d\,\xi^k}\left(e^{-\xi}\,\xi^k\right), \tag{ZZC70}$$

ze kterého lze porovnáním s (O33) lze usoudit

$$\widetilde{L}_k(z) = k!\, L_k(z). \tag{ZZC71}$$

Podobně, použijeme-li lemma OL1 („O derivaci“) z kapitoly o ortogonálních polynomech pro hodnotu a = 1, obdržíme ze (ZZC69) vztah (ZZC67). Lze shrnout, že prameny [14], [15], [32], [4] používají zobecněné Laguerrovy funkce/polynomy, které značím $L_n^a(z)$, kdežto [3] a [31] používají zobecněné Laguerrovy funkce/polynomy, které značím $\widetilde{L}_n^a(z)$ (ale značí je bez vlnky), k rozlišení jsem použil definic a relací mezi jednotlivými funkcemi uvedenými v daných pramenech. Pouze [31] ve své nedůslednosti definici zde použitého tvaru zobecněných Laguerrových funkcí/polynomů neuvádí a tak jsem na jejich identitu usoudil z použitého zápisu radiální části vlnové funkce.

Níže uvádím radiální části vlnové funkce $R_{n,l}(r)$ pro atom vodíkového typu pro několik nejnižších kombinací n a l s použitím substituce (ZZC55), respektive jen normalizační konstanty $N_{n,l}$ a Polynomiální část $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$,ostatní části výrazu (ZZC63), tj. součin $\rho^l \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$ jsou snadno představitelné.

Tabulka Poly1: Normalizační konstanty $N_{n,l}$ (respektive jejich převrácené hodnoty) a polynomiální části radiální vlnové funkce $R_{n,l}(r)$ pro atom vodíkového typu dané vztahem (ZZC63), kde ρ je dáno vztahem (ZZC55). $d_{n,l}$ je „jmenovatel“, tj. celočíselná veličina, kterou je třeba vydělit polynom v posledním sloupci, abychom dostali skutečně polynom $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$. V prvním sloupci je uveden typ orbitalu („O.“ = Orbital)

O.	n	l	n_r	$(N_{n,l}/Z^{3/2})^{-1}$	$d_{n,l}$	$d_{n,l}\, L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$
1s	1	0	0	$\frac{1}{2}$	1	1
2s	2	0	1	$2\sqrt{2}$	1	$2-\rho$
2p	2	1	0	$2\sqrt{6}$	1	1
3s	3	0	2	$\frac{9\sqrt{3}}{2}$	2	$6-6\rho+\rho^2$
3p	3	1	1	$9\sqrt{6}$	1	$4-\rho$
3d	3	2	0	$9\sqrt{30}$	1	1
4s	4	0	3	16	6	$24-36\rho+12\rho^2-\rho^3$
4p	4	1	2	$16\sqrt{15}$	2	20 - 10ρ + r2
4d	4	2	1	$96\sqrt{5}$	1	$6-\rho$
4f	4	3	0	$96\sqrt{35}$	1	1
5s	5	0	4	$\frac{25\sqrt{5}}{2}$	24	$120-240\rho+120\rho^2-20\rho^3+\rho^4$
5p	5	1	3	$25\sqrt{30}$	6	$120-90\rho+18\rho^2-\rho^3$
5d	5	2	2	$75\sqrt{70}$	2	$42-14\rho+\rho^2$
5f	5	3	1	$300\sqrt{70}$	1	$8-\rho$
5g	5	4	0	$900\sqrt{70}$	1	1
6s	6	0	5	$18\sqrt{6}$	120	$720-1800\rho+1200\rho^2-300\rho^3+30\rho^4-\rho^5$
6p	6	1	4	$18\sqrt{210}$	24	$840-840\rho+252\rho^2-28\rho^3+\rho^4$
6d	6	2	3	$144\sqrt{105}$	6	$336-168\rho+24\rho^2-\rho^3$

6f	6	3	2	$1296\sqrt{35}$	2	$72 - 18\,\rho + \rho^2$
6g	6	4	1	$12960\sqrt{7}$	1	$10 - \rho$
6h	6	5	0	$12960\sqrt{77}$	1	1
7s	7	0	2	$\dfrac{49\sqrt{7}}{2}$	720	$5040 – 15120\rho + 12600\rho^2 - 4200\rho^3 + 630\rho^4 - 42\rho^5 + \rho^6$
7p	7	1	1	$98\sqrt{21}$	120	$6720 - 8400\,\rho + 3360\,\rho^2 - 560\,\rho^3 + 40\,\rho^4 - \rho^5$
7d	7	2	0	$294\sqrt{105}$	24	$3024 - 2016\,\rho + 432\,\rho^2 - 36\,\rho^3 + \rho^4$

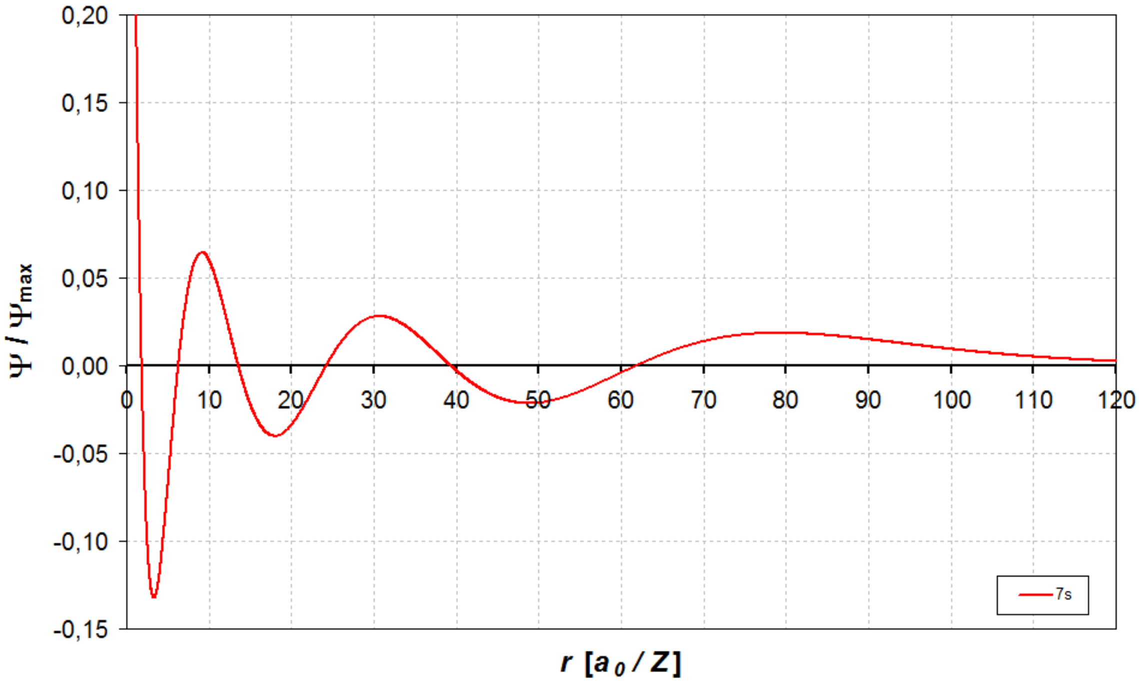
Poznámka: Všimněme si, že členy polynomů pravidelně střídají znaménka, jak je ostatně patrné i z (O32) a tedy jejich numerická integrace člen po členu bude značně numericky nestabilní. Při použití výše uvedených funkcí jako výpočetní báze (ať již těchto s $\rho = 2\,Z\,r\,/\,n$, nebo Sturmovských s $\rho = \eta\,r$) by byl výpočet dvoelektronových repulzních integrálů člen po členu značně časově náročný a numericky nestabilní (představme si například takový integrál $<7s7s|1/r_{12}|7s7s>$ (viz vztah (ZZC72)) počítaný člen po členu (radiální část) – 7^4 = 2401 členů se střídajícími se znaménky a s prefaktory lišícími se až o 16 a půl řádu (!) a dodejme, že při výpočtu maticové reprezentace hamiltoniánu pro vícelektronový atom v rozumně velké bázi víceelektronových funkcí by takových integrálů bylo třeba vypočíst tisíce) a je tedy zřejmé, že je buď třeba používat jiné typy výpočetních bází (Gaussovské funkce – GTO báze, Slaterovské funkce – STO báze) [28], nebo nalézt identitu umožňující zobecněné Laguerrovy funkce a tedy i radiální části vlnových funkcí pro atomy vodíkového typu skládat podobně jako je to možné pro Legendreovy polynomy / Kulové funkce a tím se vyhnout integraci člen po členu (to úspěšně vykonali ... v [2]).

$$\left\langle 7s\;7s \,\middle|\, \frac{1}{r_{12}} \,\middle|\, 7s\;7s \right\rangle \;\equiv\; \int_{R^3}\int_{R^3} \frac{\overline{\psi}_{7,0,0}(\vec{r}_1)\,\overline{\psi}_{7,0,0}(\vec{r}_2)\,\psi_{7,0,0}(\vec{r}_1)\,\psi_{7,0,0}(\vec{r}_2)}{|\,\vec{r}_1 - \vec{r}_2\,|}\; d^3\vec{r}_1\; d^3\vec{r}_2\,, \qquad \text{(ZZC72)}$$

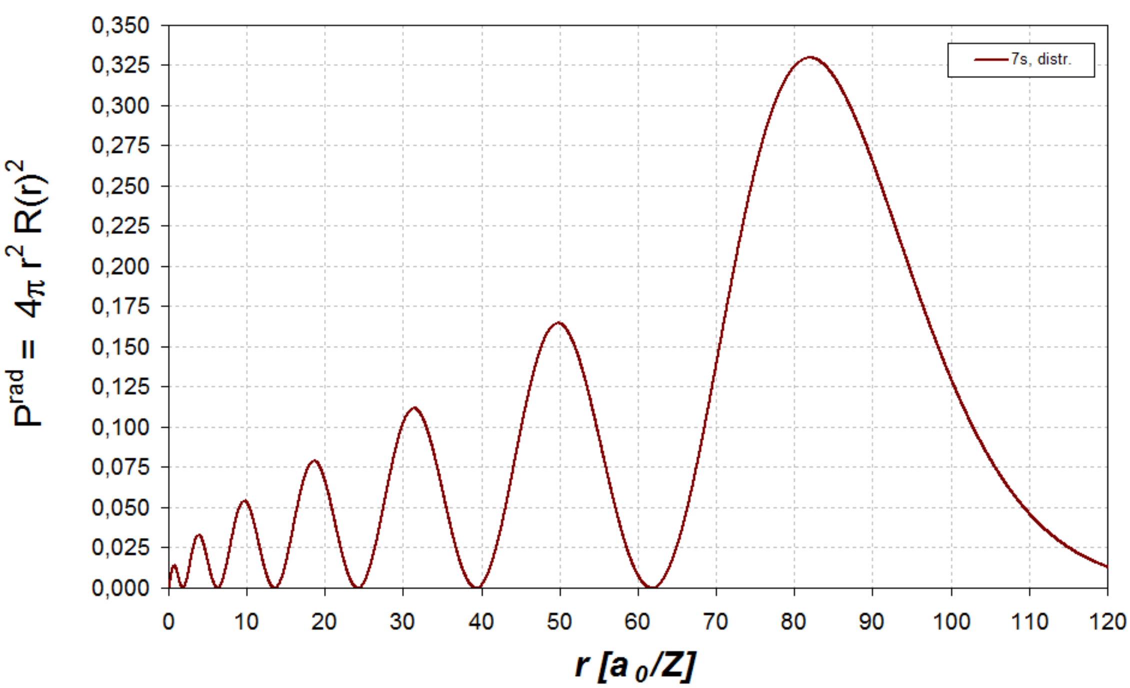
$$\left\langle 7s\;7s \,\middle|\, \frac{1}{r_{12}} \,\middle|\, 7s\;7s \right\rangle \;\equiv\; \frac{1}{16\pi^2}\int_{R^3}\int_{R^3} \frac{(R_{7,0}(\vec{r}_1)\;R_{7,0}(\vec{r}_2))^2}{|\,\vec{r}_1 - \vec{r}_2\,|}\; d^3\vec{r}_1\; d^3\vec{r}_2\,, \qquad \text{(ZZC73)}$$

kde pruh značí komplexní sdružení.

Graf GH1: Radiální část vlnové funkce *7s*, tj. $\Psi_{7,0,0}$ vztažená na její maximální hodnotu Ψ_{max} (v počátku, tj. $N_{n,l}$ vynechána). Funkce má n_r = 6 uzlových bodů.



Graf GH2: Radiální distribuční funkce pro *7s* (viz podkapitola níže) definovaná jako (ZZC77) a vypočtená dle vztahu (ZZC75) z normalizované radiální části pro *7s*, tj. $R_{7,0}$ (včetně $N_{n,l}$).



6.1.3.1 Radiální distribuční funkce a Bohrův poloměr

Fyzikální význam kvadrátu absolutní hodnoty jednoelektronové vlnové funkce $|\psi(\vec{r})|^2$ je hustota pravděpodobnosti nalezení[65] elektronu v bodě popsaném polohovým vektorem $\vec{r}$ (např. v určité vzdálenosti a směru od jádra). Pokud je tato vlnová funkce separována ve tvaru součinu radiální a angulární (úhlové) části, např. ve tvaru

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) \quad = \quad R_{n,l}(r)\, Y_{l,m}(\theta,\phi)\,, \tag{ZZC74}$$

Bude i $|\psi(\vec{r})|^2$, označovaná také jako "*elektronová hustota*", separovatelná na radiální a úhlovou část. Ze tvaru Jacobiánu pro sférické souřadnice vyplývá, že hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu ve vzdálenosti *r* od jádra (nezávisle na směru) bude mít tvar

$$P_{rad}^{(n,l)}(r) \quad \equiv \quad 4\pi r^2 \left|R_{n,l}(r)\right|^2\,, \tag{ZZC75}$$

Většinou jsou $R_{n,l}(r)$ reálné a tak lze absolutní hodnotu vynechat. Faktor 4π se také někdy v definici vynechává, neboť odpovídá integraci přes úhlové proměné a tak je zahrnut v úhlové distribuční funkci. Snadno se nahlédne, že platí

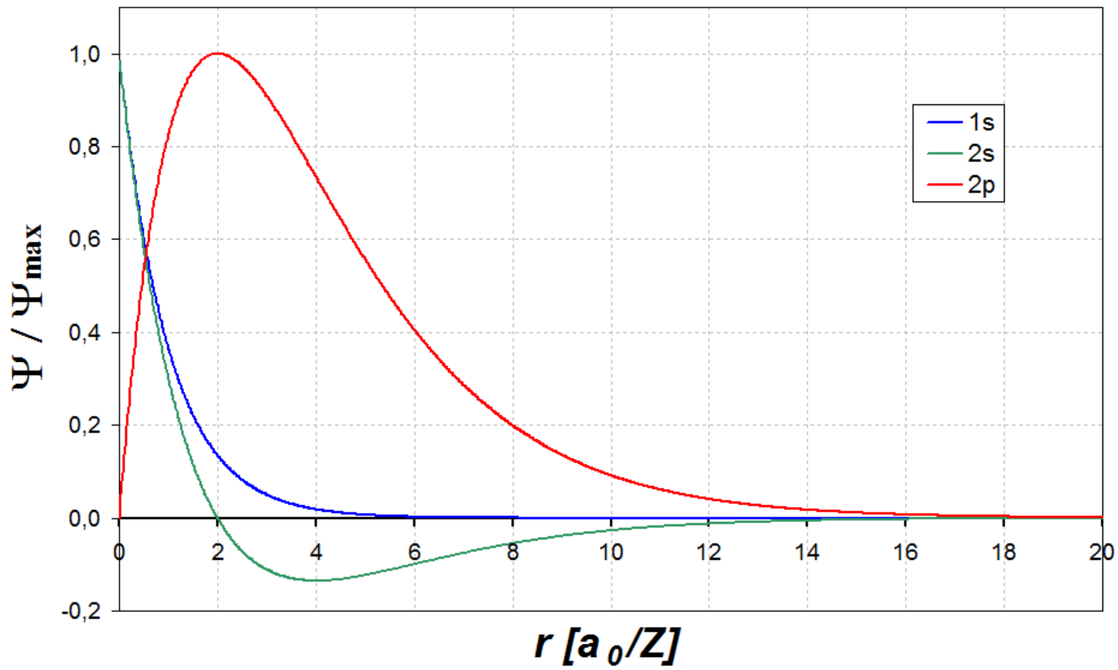
$$P_{rad}^{(n,l)}(r) \quad \equiv \quad 4\pi \left|\chi_{n,l}(r)\right|^2, \tag{ZZC76}$$

Kde $\chi_{n,l}(r) \in L^2(R^+)$ je regulární radiální vlnová funkce definovaná vztahem (ZZC4), splňující rovnici (ZZC5) s podmínkami (ZZC10) a (ZZC11). Pro příslušnost do různých Hilbertových a Banachových prostorů platí: $\Psi_{n,l,m} \in L^2(R^3)$, $R_{n,l} \in L^2_{r^2}(R^+)$, $\chi_{n,l} \in L^2(R^+)$, $|\Psi|^2 \in L^1(R^3)$, $P_{rad}^{(n,l)} \in L^1(R^+)$. Později se seznámíme se Sturmovskými funkcemi $R_{n,l}(nr) \in L^2_r(R^+)$ (poprvé v kapitole „*Algebraický postup řešení radiální části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu*“). Níže uvádím grafy několika prvních radiálních částí vlnové funkce $R_{n,l}(r)$ a radiálních distribučních funkcí $P_{rad}^{(n,l)} \; = \; 4\pi r^2 R_{n,l}^2$.

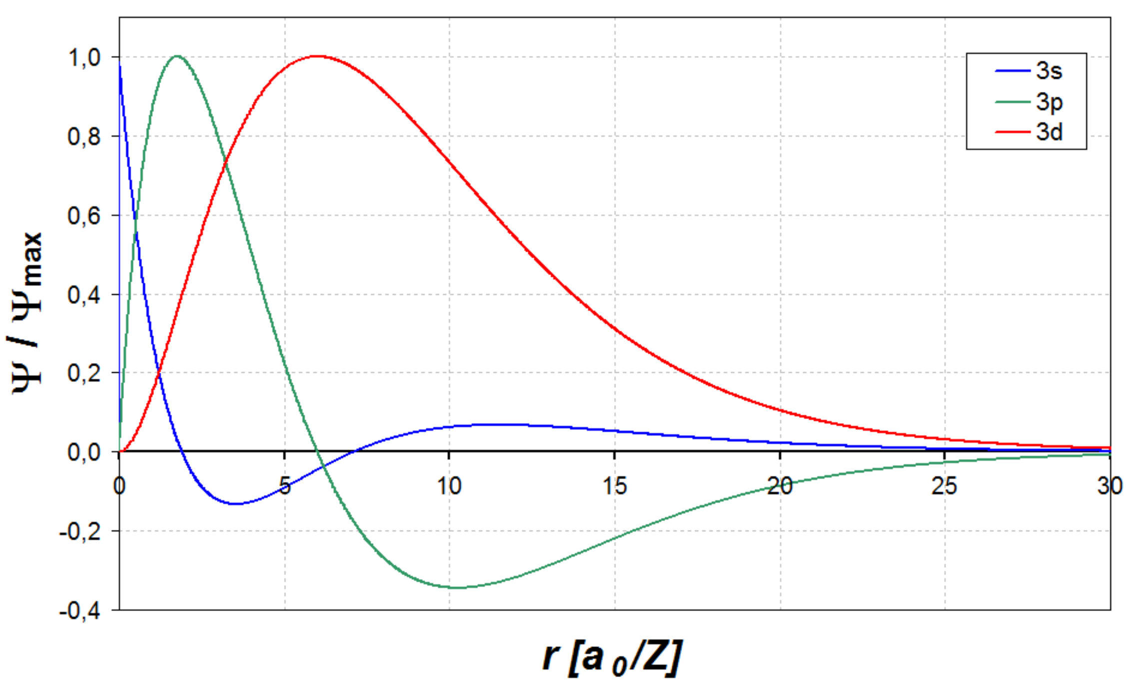
[65] Hustota pravděpodobnosti nalezení systému $\rho(x)$ v bodě $x \in M$ konfiguračního prostoru *M* tohoto systému je definována jako funkce/distribuce, jejíž integrál přes objemy nenulové konečné Lebesguovy míry μ na prostoru *M* udává pravděpodobnost nalezení systému v těchto objemech. Tj. pro pravděpodobnost *p(V)* nalezení systému v objemu $V \subseteq M$ platí vztah

$$p(V) \quad \equiv \quad (L)\int_V \rho(x)\, d\mu(x)\,, \tag{ZZC77}$$

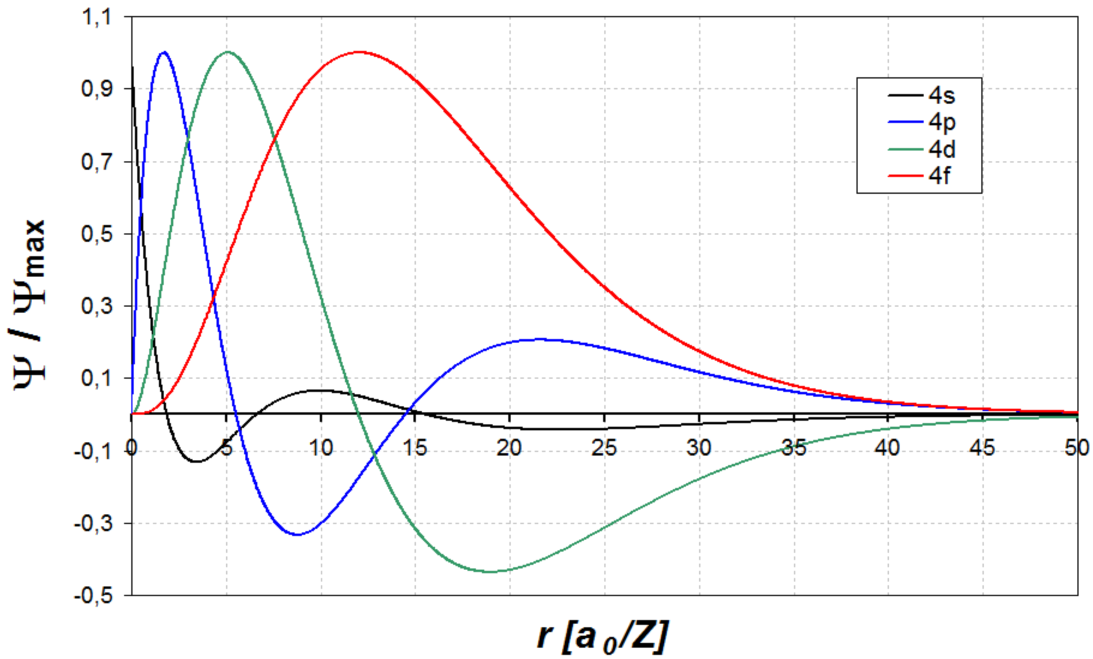
Graf GH3: Radiální části vlnové funkce pro n = 1 a pro n = 2 (tj. *1s*, *2s* a *2p*) vztažené na své maximální hodnoty v závislosti na vzdálenosti od jádra r v Bohrových poměrech dělené protonovým číslem Z



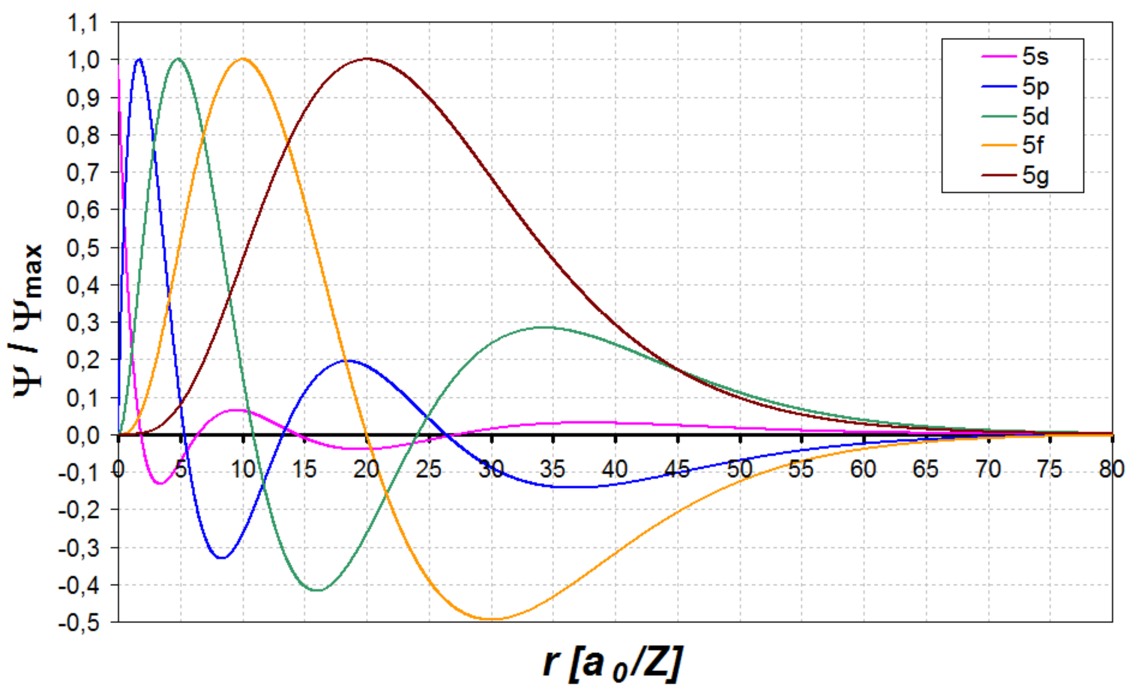
Graf GH4: Radiální části vlnové funkce $R_{n,l}$ pro n = 3 vztažené na své maximální hodnoty



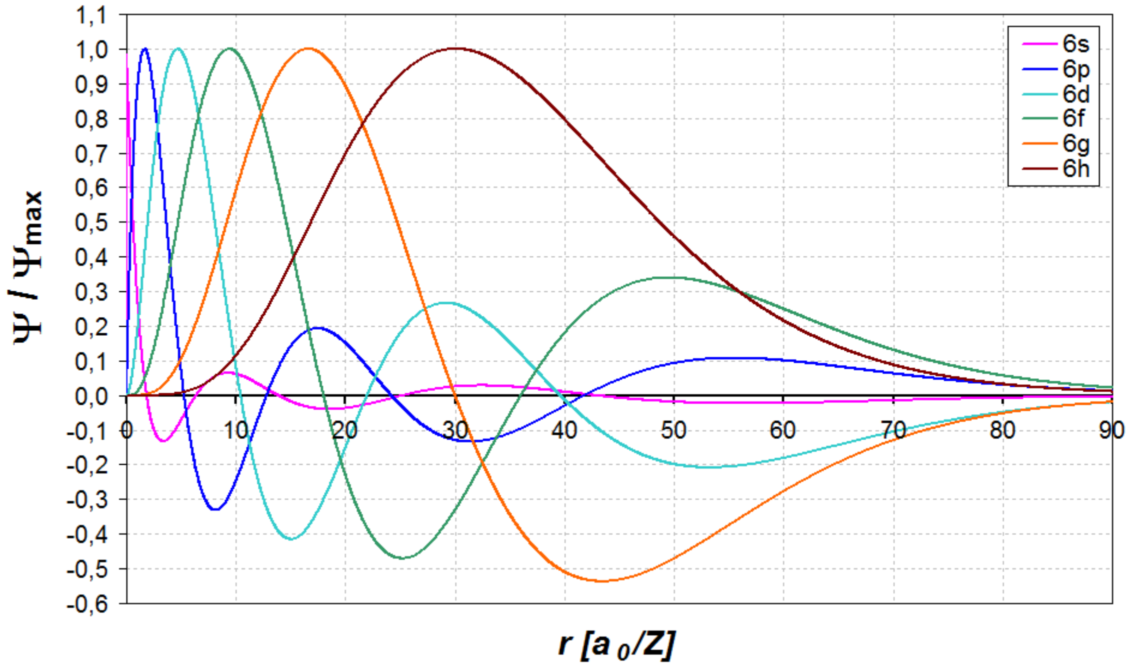
Graf GH5: Radiální části vlnové funkce $R_{n,l}$ pro n = 4 vztažené na své maximální hodnoty



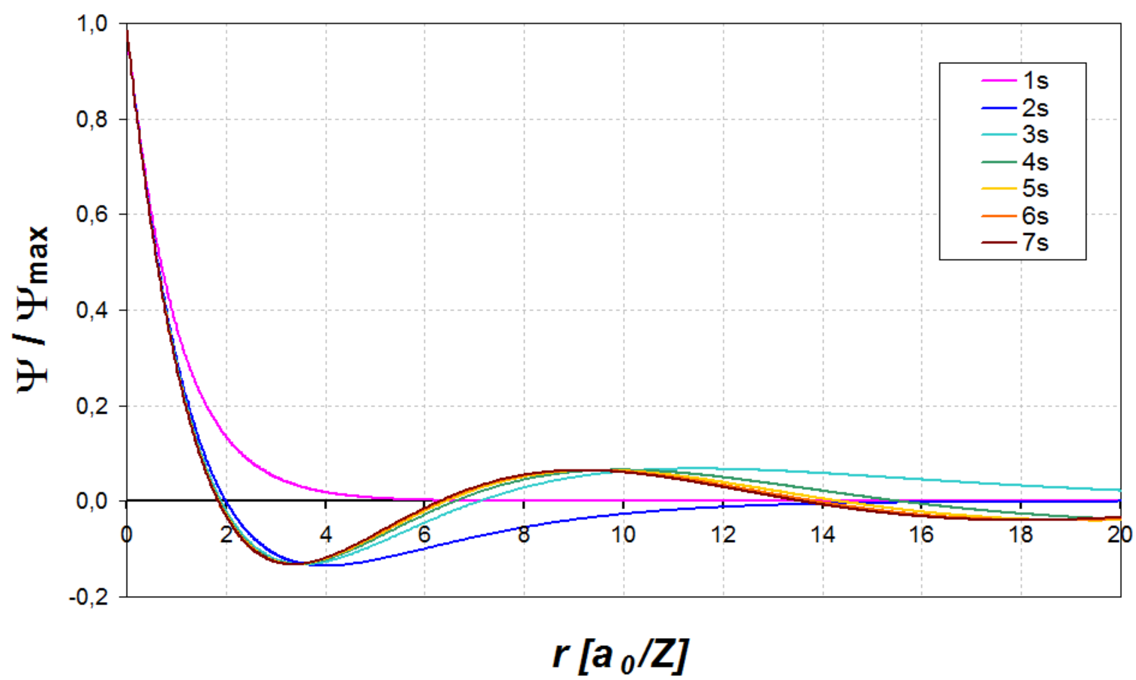
Graf GH6: Radiální části vlnové funkce $R_{n,l}$ pro n = 5 vztažené na své maximální hodnoty



Graf GH7: Radiální části vlnové funkce $R_{n,l}$ pro n = 6 vztažené na své maximální hodnoty



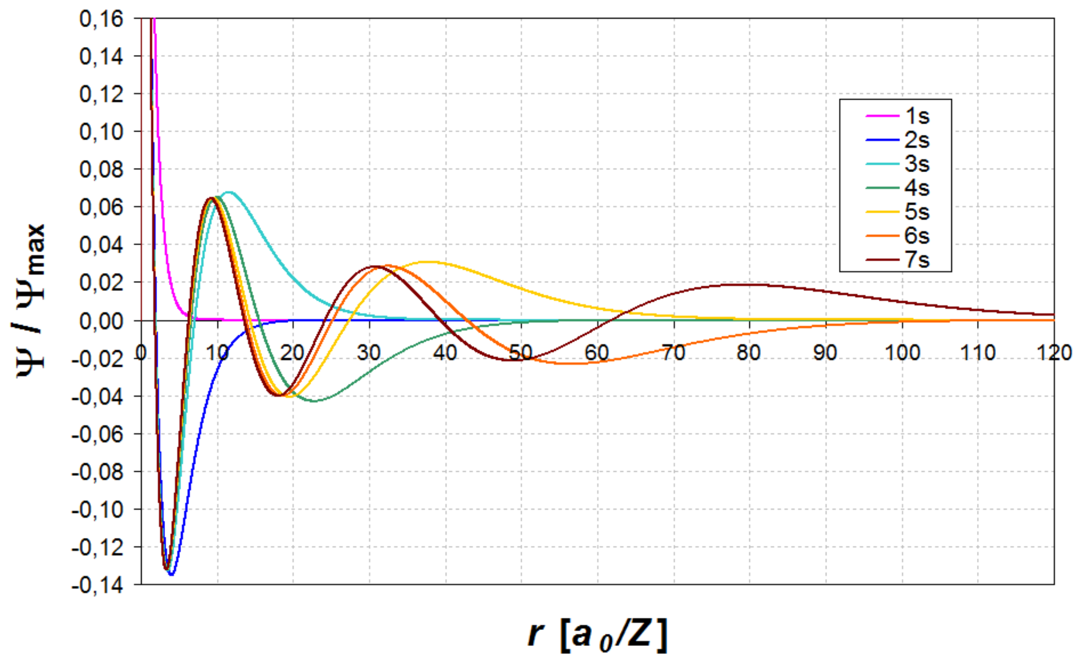
Graf GH8: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá n pro l = 0 (s-funkce) pro menší hodnoty r.



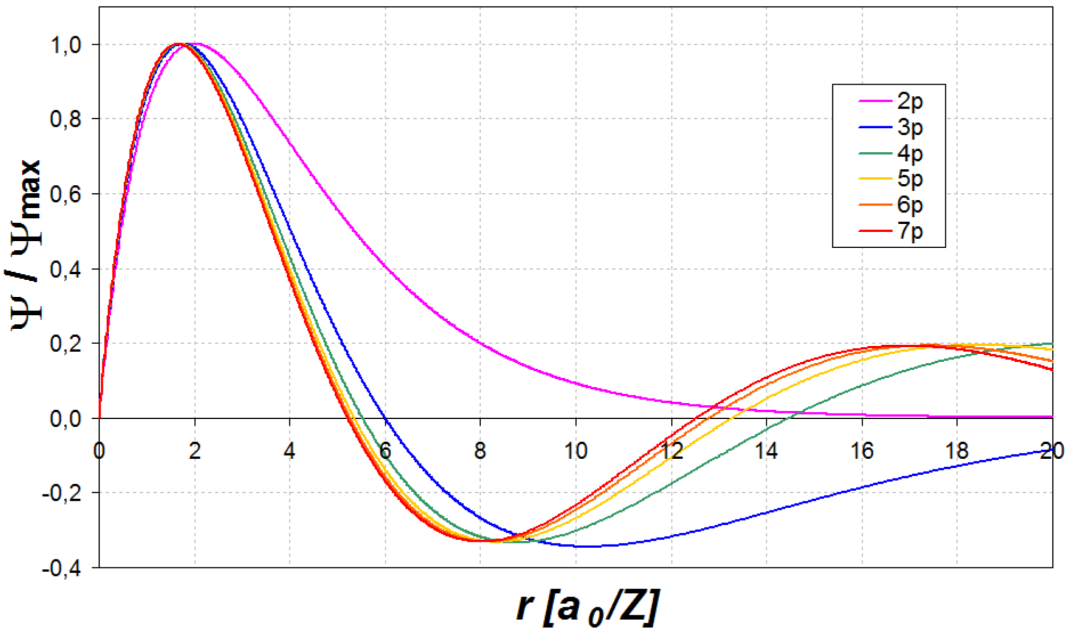
Z Grafu GH8 vidíme, že v okolí počátku mají všechny velmi podobný průběh, ale dále od počátku se začínají podstatně lišit jedna od druhé (viz Graf GH9). Všechny *s*-

funkce (pro všechna přirozená n) jsou navzájem ortogonální v $L^2_{r^2}(R^+)$, ale netvoří zde úplný systém funkcí (bázi). Škálované funkce závislé na parametru ρ, takový systém tvoří na prostoru $L^2_r(R^+)$.

Graf GH9: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá n pro l = 0 (s-funkce) pro větší hodnoty r.

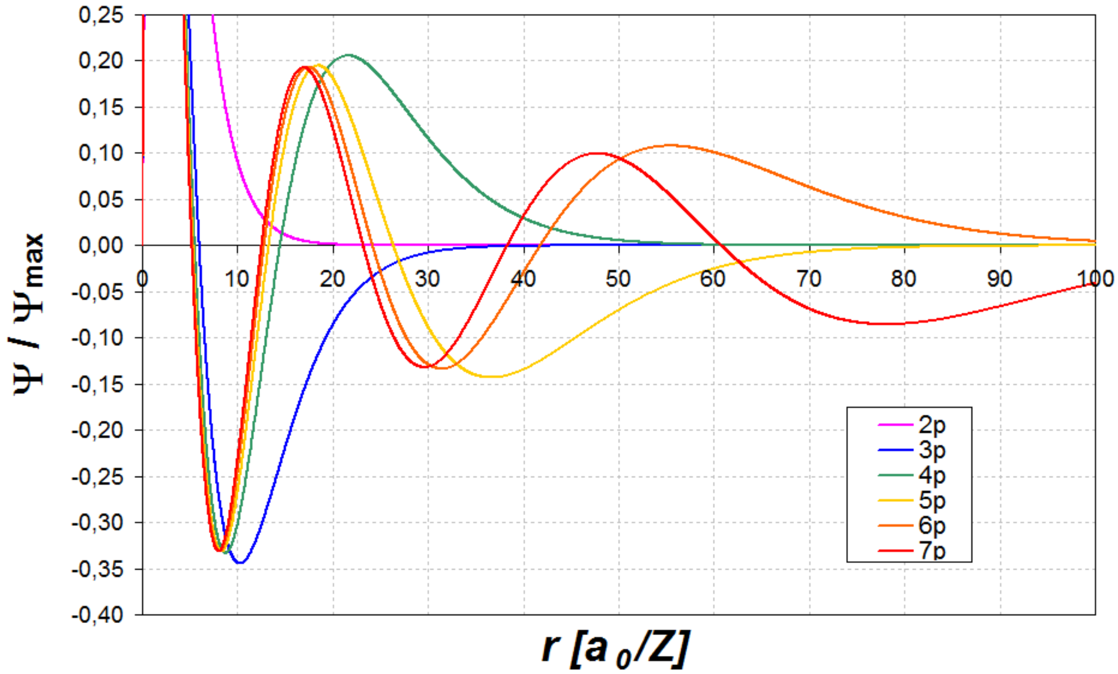


Graf GH10: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá *n* pro *l* = 1 (*p*-funkce) pro menší hodnoty *r*.

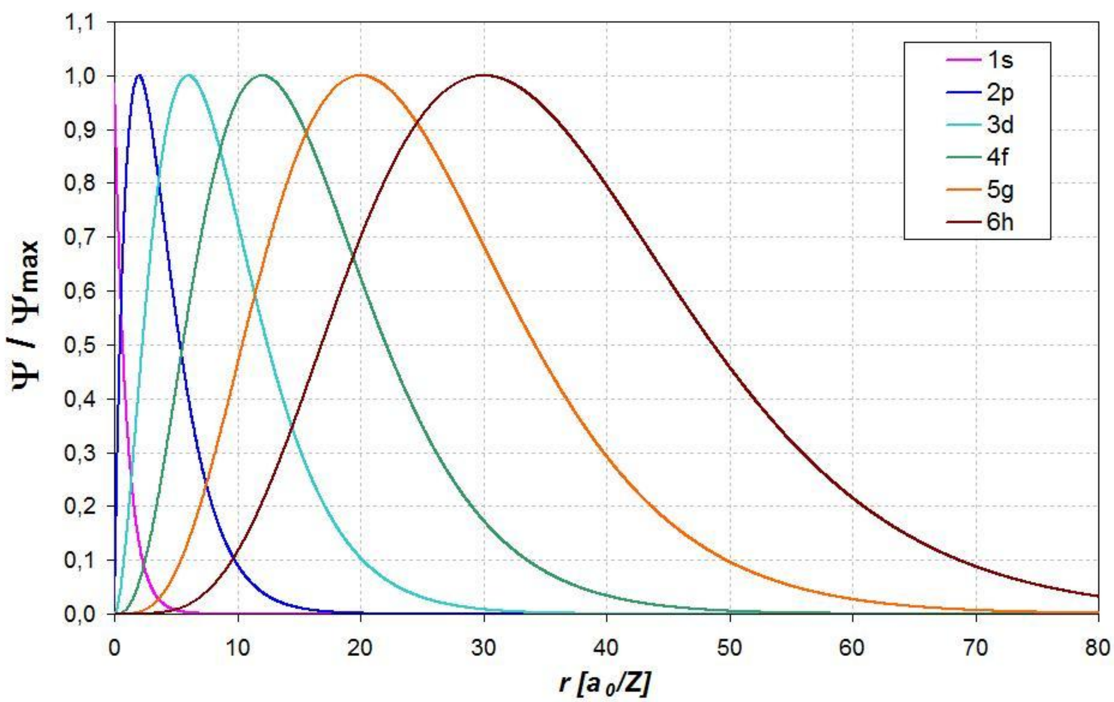


Také všechny *p*-funkce tvoří ortogonální (neúplný) systém v $L^2_{r^2}(R^+)$. Není však obecně pravda, že by každá $R_{n,l}(r)$ funkce byla v $L^2_{r^2}(R^+)$ kolmá na každou $R_{n',l'}$, pokud dvojice (*n*, *l*) a (*n'*, *l'*) nejsou stejné. Funkce $R_{n,l}$ a $R_{n',l'}$ nemusejí být kolmé pro n nerovnase *n'*, pokud neplatí *l* = *l'*. Výsledné vlnové funkce $\Psi_{n,l,m}$ splňují $<\Psi_{\mathrm{n,l,m}}|\Psi_{\mathrm{n,p,m}}> = \delta_{lp}$ kvůli úhlové části $Y_{l,m}$, která splňuje $<Y_{l,m}|Y_{p,q}> = \delta_{lp}\ \delta_{qm}$. A také průběh *p*-funkcí je okolo počátku podobný a lišit se začíná až pro vyšší *r*. *p*-, *d*-, *f*- a obecně funkce s nenulovým *l* mají nulový bod také v nule (na rozdíl od *s*-funkcí), kvůli části r^l ve vlnové funkci ().

Graf GH11: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá n pro l = 1 (p-funkce) pro větší hodnoty r.

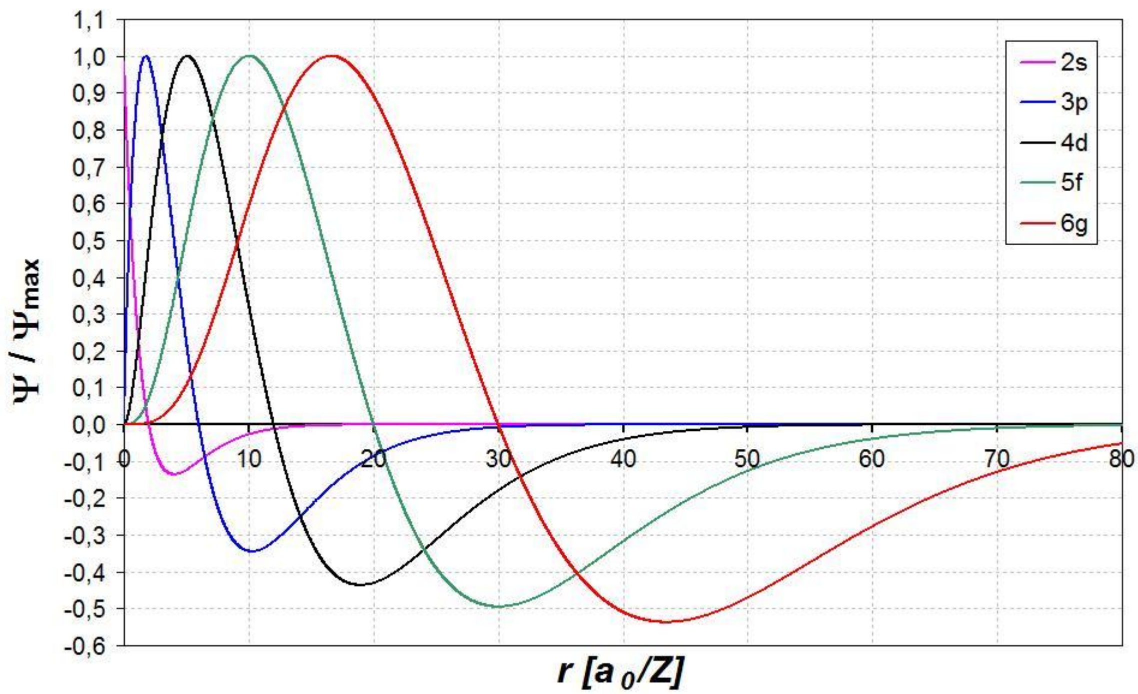


Graf GH12: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá n pro pevnou hodnotu n_r = 0

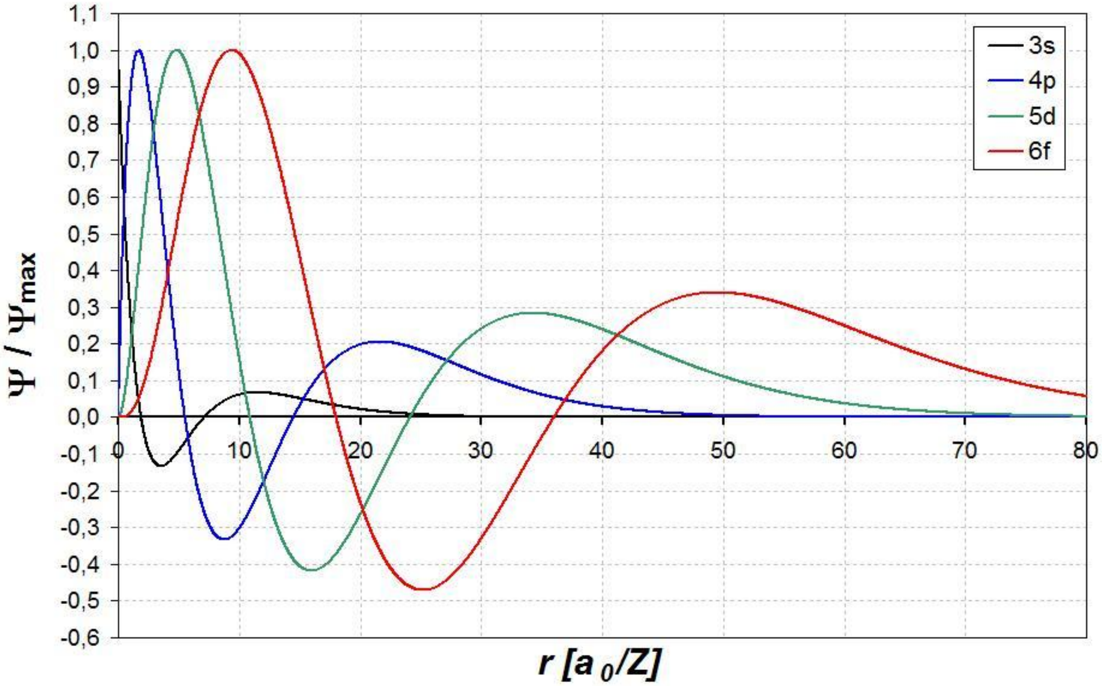


V grafu GH12 je patrné, že radiální část funkce pro $n_r = 0$ nemění s n prakticky vůbec tvar (až na normalizační konstantu, funkce byly vztaženy na maximum, aby byly lépe porovnatelné), pouze maximum se posouvá k vyšším hodnotám *r/Z* s vyšším *n* a stává se více difůzním (má větší pološířku). V následujících grafech je patrné, že n_r udává počet nulových bodů radiální části vlnové funkce mimo počátek. Funkce $R_{n,l}$ je nulová v počátku právě když *l* je nenulové.

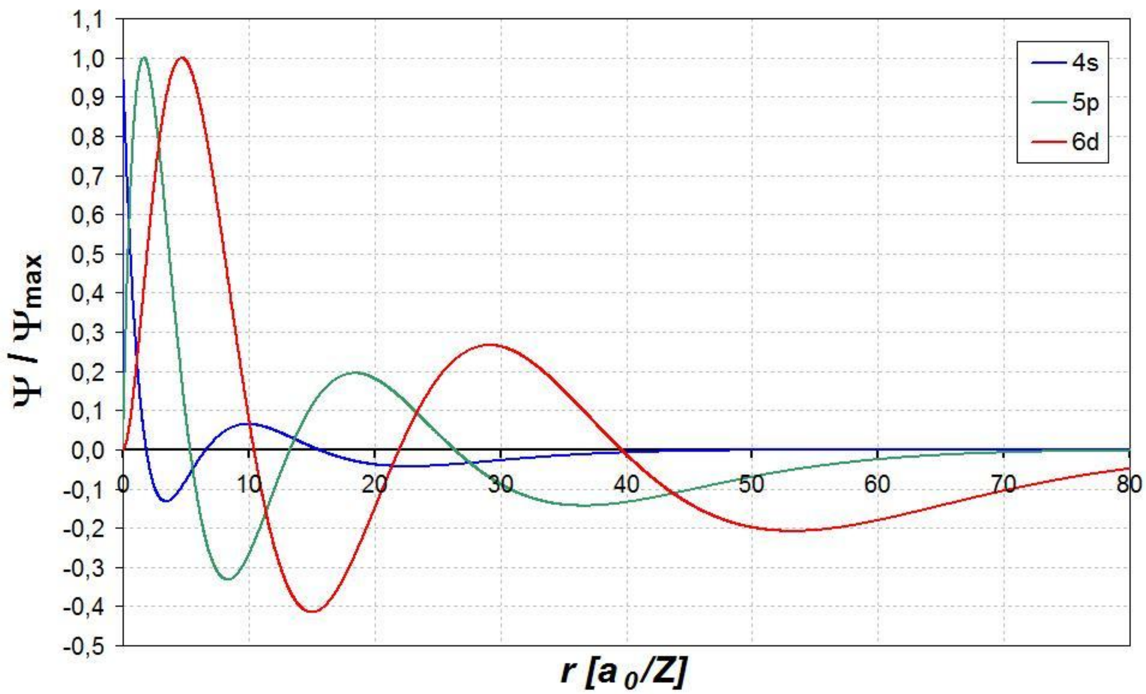
Graf GH13: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá *n* pro pevnou hodnotu $n_r = 1$



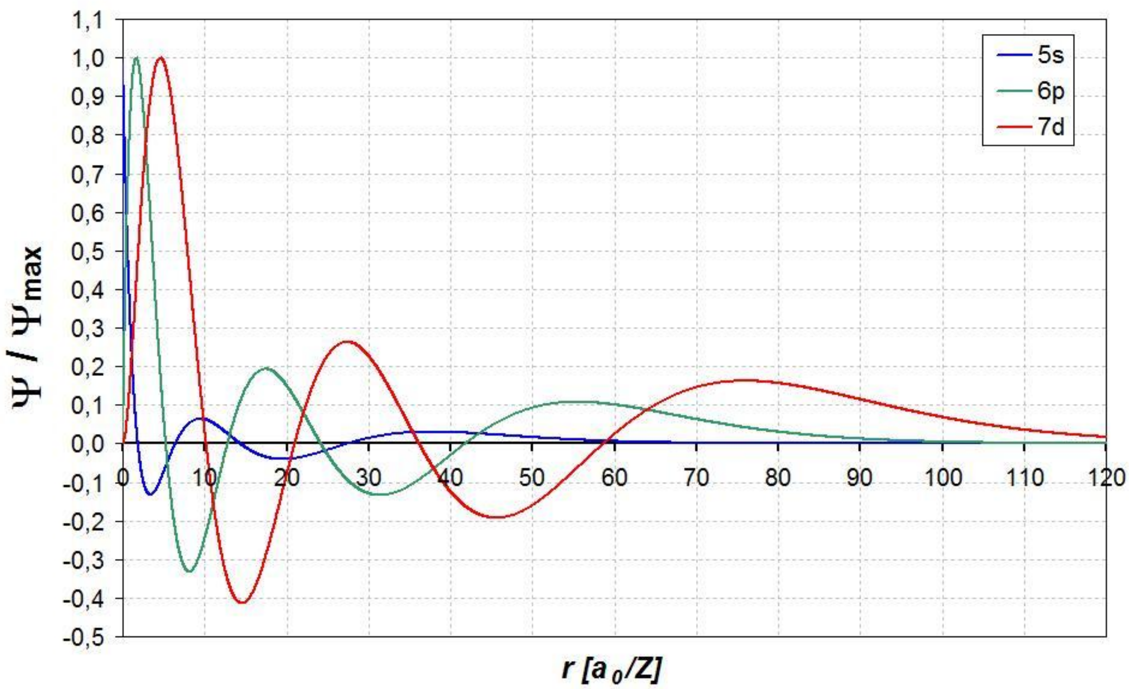
Graf GH14: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá *n* pro pevnou hodnotu $n_r = 2$



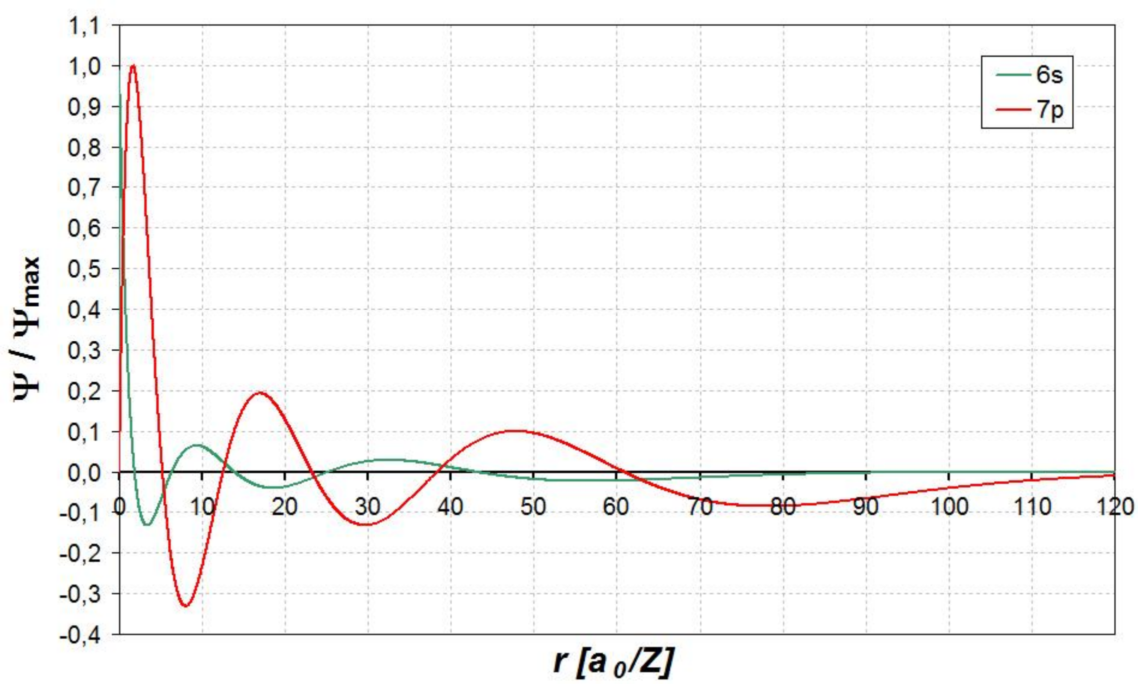
Graf GH15: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá *n* pro pevnou hodnotu $n_r = 3$



Graf GH16: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá *n* pro pevnou hodnotu $n_r = 4$

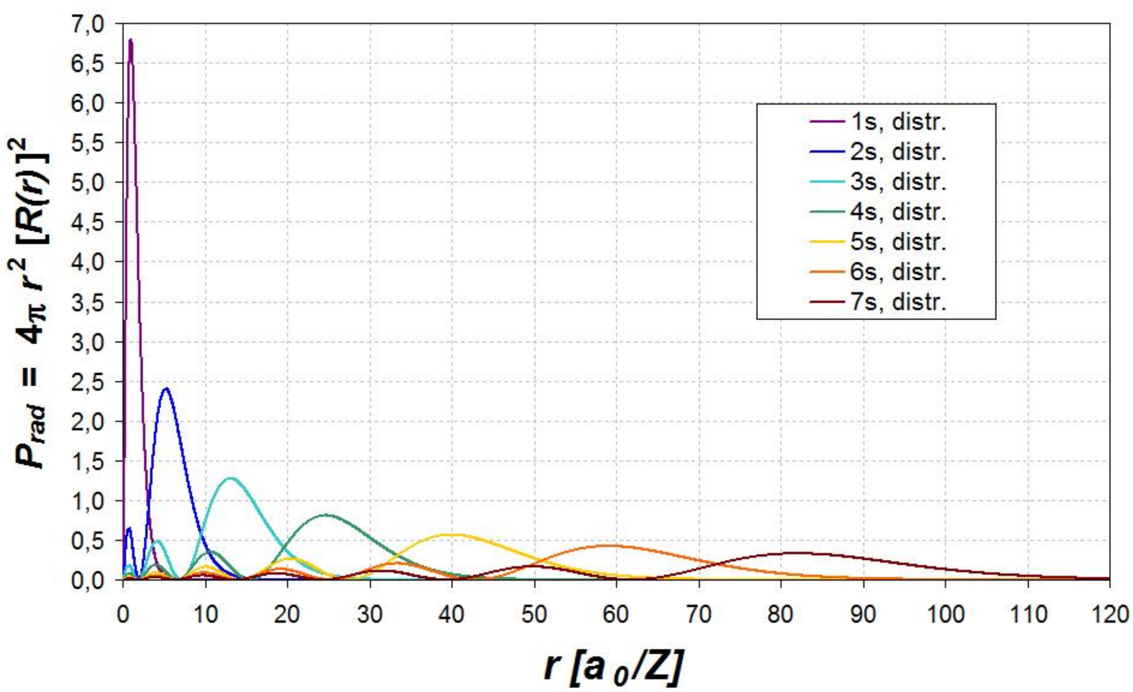


Graf GH17: Srovnání průběhu radiálních částí vlnových funkcí (vztažených na maximální hodnotu) pro různá *n* pro pevnou hodnotu $n_r = 5$

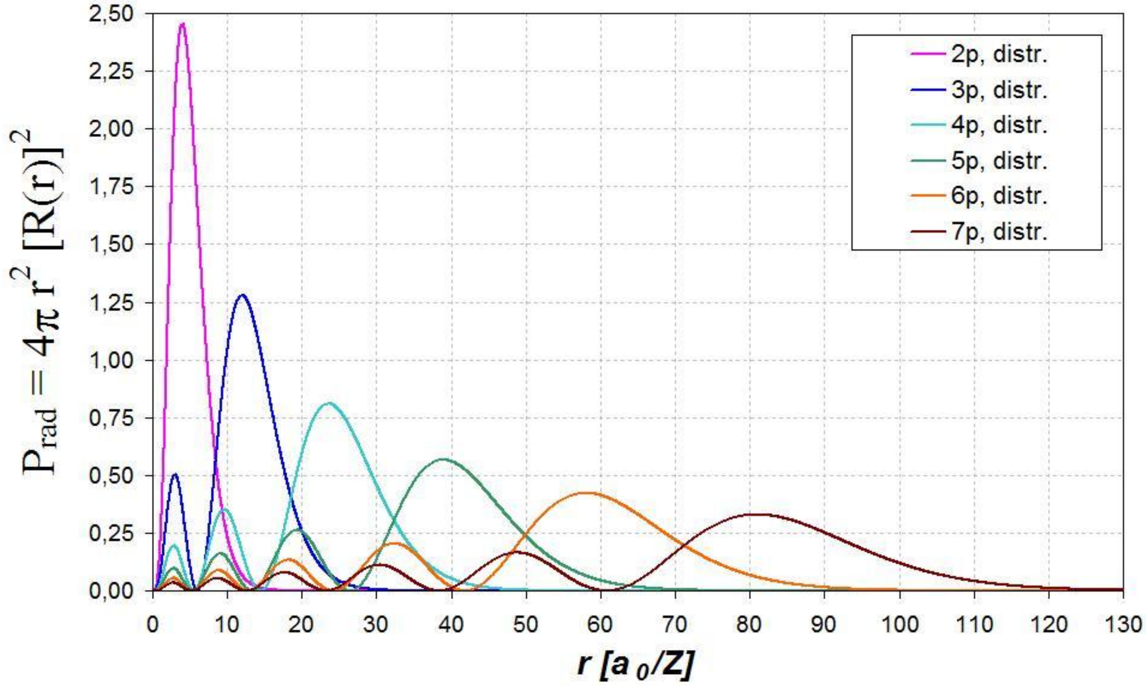


Nyní uvedu podobná srovnání pro radiální distribuční funkce. Tyto funkce budou mít opět n_r nulových bodů a jejich maxima se budou posouvat s rostoucím n k vyšším hodnotám r/Z.

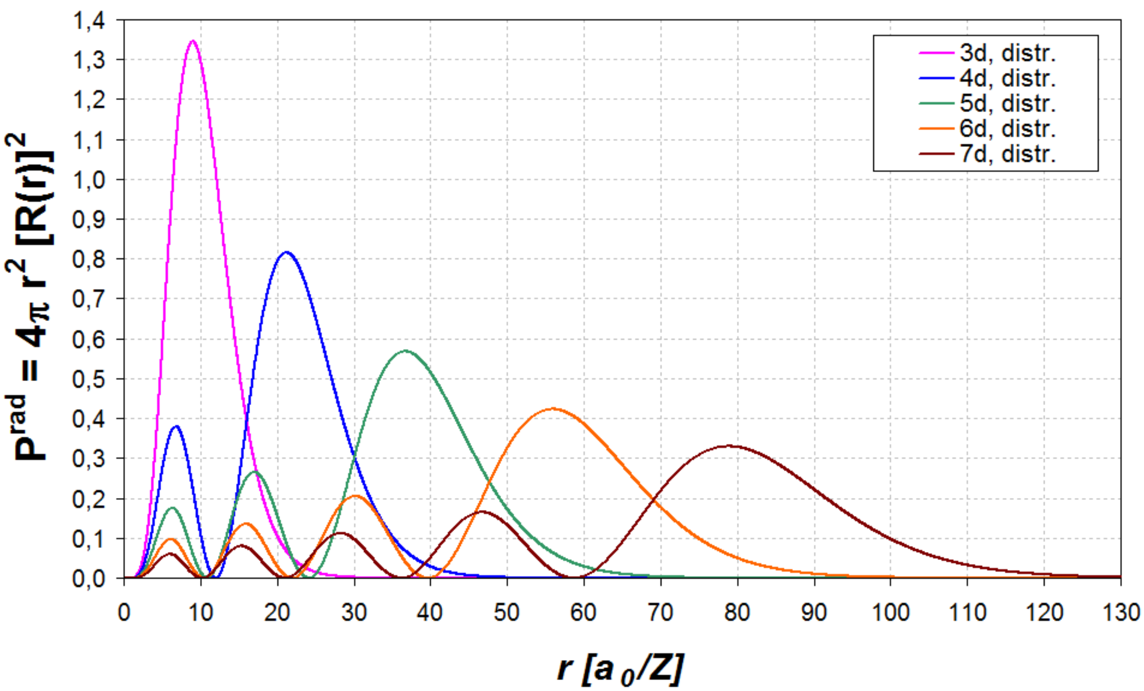
Graf GH17: Radiální distribuční funkce pro *s*-funkce ($l = 0$) o $n = 1$ až $n = 7$



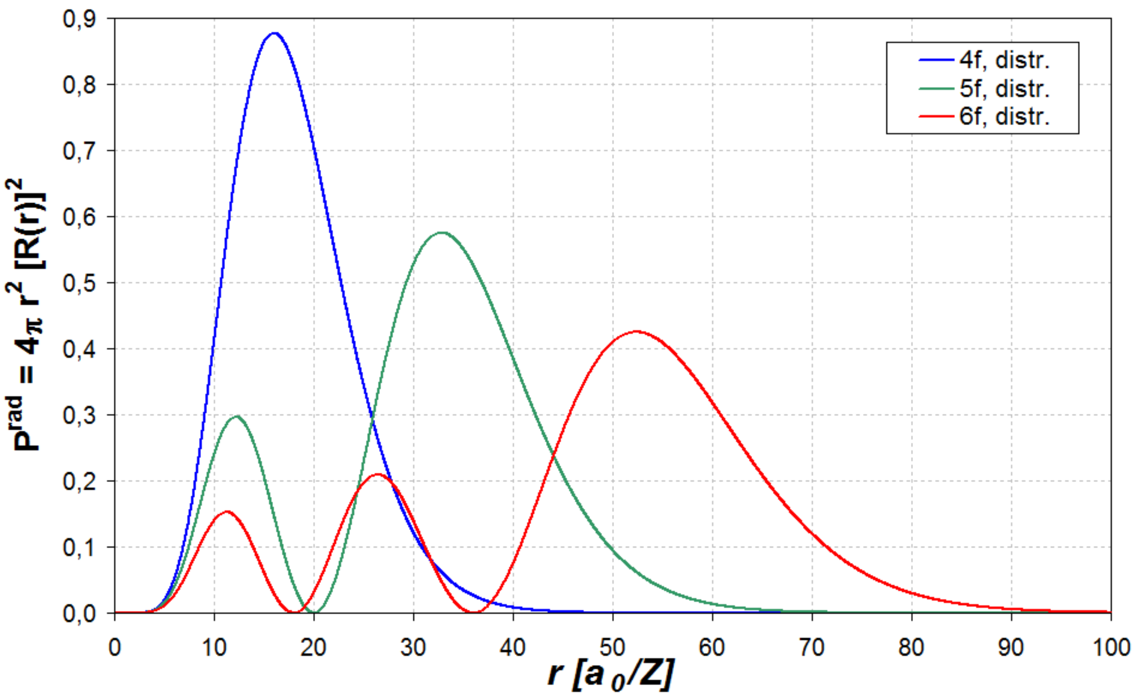
Graf GH18: Radiální distribuční funkce pro *p*-funkce (l = 1) o n = 2 až n = 7



Graf GH19: Radiální distribuční funkce pro *d*-funkce (l = 2) o n = 3 až n = 7



Graf GH20: Radiální distribuční funkce pro *f*-funkce (l = 3) o n = 4 až n = 7



Graf GH21: Radiální distribuční funkce pro *g a h*-funkce (l = 4,5) o n = 5 až n = 6

6.1.3.2 Spojitá část spektra [4]

Rovnici (Z31) lze řešit i pro $E_q > 0$. Postupuje se tak, že se provede v rovnici (ZZC5) substituce $r = -\,\mathrm{i}\,\sigma$, kde σ je nová, ryze imaginární proměnná a vzniklý tvar rovnice se provná s rovnicí pro $E_q < 0$, zjistí se, že jediný rozdíl bude v tom, že v nové rovnici bude vystupovat "i Z" namísto Z a "- i σ" namísto samotné proměnné σ. Výsledné řešení lze zapsat pomocí degenerované hypergeometrické funkce F definované řadou (ZZC42) a to sice ve tvaru

$$R_{kl}(r) \quad = \quad C_{kl}\,(2k\,r)^l\,F\left(l+1+\frac{2\,Z\,i}{k};\,2\,l+2;\,-\,2\,i\,k\,r\right)\exp(i\,k\,r), \qquad \text{(SCS1)}$$

což je radiální část vlnové funkce (viz (Z35)), angulární část vlnové funkce je i nadále dána vztahem (ZZ2) a tedy řešení ze spojité části spektra jsou indexovány třemi indexy – k, l a m, kde l a m mají obvyklý význam a jsou tedy diskrétními indexy, ale index k může nabývat spojitě všech možných hodnot z intervalu <0; +∞) a jeho vztah k energii E je dán vzorcem

$$k^{(SI)} \equiv \frac{\sqrt{2\,\mu\,E^{(SI)}}}{\hbar} = \frac{1}{a_0}\sqrt{\frac{E^{(SI)}}{\frac{\hbar^2}{2\,\mu\,a_0^2}}}\,, \tag{SCS2}$$

kde μ je redukovaná hmota elektronu, a_0 je Bohrův poloměr a horní index (SI) označuje, že veličina je uvedena v jednotkách SI (tj. jednotkách rovnice (Z1)), z elementární rozměrové analýzy plyne, že pro parametr k musí platit

$$k = k^{(SI)}\,a_0 = \sqrt{E}\,, \tag{SCS3}$$

kde veličiny bez horního indexu jsou uvedeny v Rydbergových atomových jednotkách, tj. jednotkách rovnice (Z9). Z rovnice (SCS3) tedy pro energie příslušející do spojité části spektra nutně platí $E \in <0; +\infty)$, tj. jsou příspustné všechny možné nezáporné hodnoty energie. Z vlastností degenerované Hypergeometrické funkce F plyne, že následující volba normalizační konstanty $C_{k\,l}$ (SCS4) vede na ortonormální stavy ze spojité části spektra (jedná se o funkce/distribuce z prostoru $L^{2*}(R^3)$ a jsou tedy normalizovány k Diracově δ-distribuci) – viz (SCS5).

$$C_{k\,l} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\Gamma\left(l+1+\frac{2\,Z\,i}{k}\right)k\exp\left(-\frac{\pi\,Z}{k}\right)}{(2l+1)!}\,, \tag{SCS4}$$

$$\int_0^{+\infty} r^2\,\overline{R}_{k,l}(r)\,R_{k',l}(r)\,dr = \delta(k-k')\,, \tag{SCS5}$$

kde pruh nad prvním R značí komplexní sdružení ($R_{k,l}(r)$ mají vždy nenulovou imaginární část).

6.1.4 Algebraický postup řešení radiální části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu

Podobně jako v předchozí podkapitole (Analytický postup řešení radiální části Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu) bude řešena radiální část stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku/vodíkového typu ((Z38) kde oprátor $\hat{H}_l$ má tvar původního hamiltoniánu (Z25), ale jelikož je $\hat{H}_l$ operátorem na „radiální“ části prostoru $L^{2,*}(R^3)$, tj. $\hat{H}_l$ je operátorem na $L^{2,*}_{r^2}(R^+)$,[66] tak za operátor $\hat{L}^2$ v jeho vyjádření (Z25) je

[66] $L^2_{\rho(r)}(R^+)$ značí prostor všech komplexních funkcí definovaných na R^+ kvadraticky integrabilních na R^+ s (reálnou, nezápornou, Lebesguovsky lokálně integrovatelnou na R^+) vahou $\rho(r)$, tj. množinu všech funkcí Ψ: $R^+ \rightarrow C$, splňujících

dosazeno vlastní číslo operátoru $\hat{L}^2$ parametrizované jako $l(l + 1)$, kde o l již bylo dokázáno (nezávisle v podkapitole „Analytický postup řešení úhlové (angulární) části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu“ a v podkapitole „Algebraický postup řešení úhlové (angulární) části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu“), že nabývá hodnot z množiny N_0 (tj. celá nezáporná čísla). Úlohou je tedy řešit rovnici

$$\left[\frac{1}{2}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{1}{r}\right]\left|\psi_{(l),n}\right\rangle \;=\; -\frac{1}{2\,n^2}\left|\psi_{(l),n}\right\rangle\,, \tag{RB1}$$

s požadavkem

$$\left|\psi_{(l),n}\right\rangle \neq \left|0\right\rangle, \qquad \left|\psi_{(l),n}\right\rangle \;\in\; L^2_{r^2}(R^+), \tag{RB5}$$

Tj. hledat vlastní čísla operátoru $\hat{H}^{(l)}$ definovaného výrazem

$$\hat{H}^{(l)}: \quad L^{2,*}_{r^2}(R^+) \;\to\; L^{2,*}_{r^2}(R^+)\;, \tag{RB6}$$

$$\hat{H}^{(l)} \;\equiv\; \frac{1}{2} H_l(Z=1) \;=\; \left[\frac{1}{2}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{1}{r}\right], \tag{RB7}$$

$$\exists(L)\int_0^{\infty} \rho(r)\,|\psi(r)|^2\;dr \;<\; +\infty, \tag{RB2}$$

$L^{2,*}_{\rho(r)}(R^+)$ pak značí distributivní rozšíření prostoru $L^{2}_{\rho(r)}(R^+)$. Prostor $L^{2}_{\rho(r)}(R^+)$ je Hilbertův se skalárním součinem daným vztahem

$$\forall f, g \in L^2_{\rho(r)}(R^+):\;\; \left\langle f \,\middle|\, g\right\rangle \;\equiv\; \int_0^{\infty} \rho(r)\;\bar{f}(r) g(r)\,dr\,, \tag{RB3}$$

$L^{2,*}_{\rho(r)}(R^+)$ je pouze Banachův, ale ve fyzice často i na něm zavádíme „Skalární součin“. Pro f, g z původního prostoru $L^{2}_{\rho(r)}(R^+)$ je dán vztahem (RB3) a pro f i g z $L^{2,*}_{\rho(r)}(R^+) \setminus L^{2}_{\rho(r)}(R^+)$ je zobrazením z $L^{2,*}_{\rho(r)}(R^+)$ do prostoru temperovaných distribucí s parametry z prostoru parametrů funkcí f a g (ty uvažujme z nějaké nespočetné podmnožiny $L^{2,*}_{\rho(r)}(R^+) \setminus L^{2}_{\rho(r)}(R^+)$. Například výraz

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0)\,\delta(x - x_1)\,dx \;=\; \delta(x_0 - x_1), \qquad x_0, x_1 \in I \subseteq R\,, \tag{RB4}$$

který z hlediska exaktní matematiky nemá smysl (integruje se součin dvou distribucí, jako by to byly funkce) znamená ortonormalitu elementů z $L^{2,*}_{\rho(r)}(R^+) \setminus L^{2}_{\rho(r)}(R^+)$ parametrizovaných pomocí x_0 a x_1.

parametrizovaná výrazem

$$E^{(l)}{}_n \quad = \quad \frac{1}{2} E_{n,l} \quad = \quad - \; \frac{1}{2\, n^2} \, . \tag{RB8}$$

Faktor ½ je irelevantní a vyjadřuje pouze změnu jednotek z „Rydbergových“ na „Hartree“. Při této parametrizaci (RB8) je však třeba brát na vědomí možnost $n = n(l)$ (pro uvažování možné závislosti $E_{n,l}$ na l, kterou však další postup vyloučí) a nutnost uvažovat n jak reálné (záporné hodnoty $E_{n,l}$, vázané stavy atomu vodíku, odpovídající část spektra $\hat{H}$ je diskrétní, vlastní funkce/vektory náleží do $L^2_{\rho(r)}(R^+)$), tak ryze imaginární (kladné hodnoty $E_{n,l}$, rozptylové stavy atomu vodíku, odpovídající část spektra $\hat{H}$ je spojitá, vlastní „funkce“/“vektory“ náleží do $L^{2,*}_{\rho(r)}(R^+) \setminus L^2_{\rho(r)}(R^+)$). Hodnota $E_{n,l} = 0$ je touto parametrizací vyloučena, leží však ve spojité části spektra a s její absencí se smíříme, neboť nám nijak nenaruší řešení pro ostatní hodnoty (kterých je nespočetně-krát více). Volba $Z = 1$ znamená zjedodušení další práce. Zpětná transformace na obecné Z je možná a bude provedena v poslední podkapitole této kapitoly („*Vztah mezi řešeními pro atom vodíku (Z = 1) a atom vodíkového typu (Z > 0)*“). Operátor $\hat{p}_r$ je dán vztahem (Z26) a má význam operátoru radiální částí hybnosti (tj. radiální část vektoru hybnosti v polárnách souřadnicích, nebo zobecněná Hamiltonovská hybnost kanonicky sdružená s radiální souřadnicí r). Jeho druhou mocninou je tak operátor

$$p_r^2 \quad = \quad - \; \frac{\partial^2}{\partial\, r^2} \; - \; \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial\, r} \; , \tag{RB9}$$

který je vlastně (-1)-násobkem radiální části Laplaceova operátoru Δ ve sférických souřadnicích daného vztahem (Z18). Zaveďme škálování ($\kappa \neq 0$)

$$r \quad \rightarrow \quad \kappa\, r \, , \tag{RB10}$$

dosaďme jej do (RB1), přenesme poslední člen v operátoru v (RB1) na levé straně na pravou stranu a pravou stranu (RB1) naopak od (RB1) odečtěme a vynásobme rovnici výrazem $r\,\kappa$ čímž obdržíme[67]

---

[67] Důležité je, že vynásobením rovnice (RB6) nezávislou proměnou r (viz úpravy nad (RB11) jsme se přesunuli od úlohy hledání vlastních čísel operátoru (RB6), (RB7) na prostoru $L^2_{r^2}(R^+)$ k úloze hledání vlastních vektorů z $L^2_r(R^+)$ splňujících rovnici

$$\hat{H}''(r)\, \left| \psi \right\rangle \quad = \quad E\, r\, \left| \psi \right\rangle , \tag{RB11.b}$$

kde

$$\hat{H}''(r) \quad = \quad r\, \hat{H}'(r) \quad = \quad r\, \hat{H}^{(l)}(\kappa\, r) \, , \tag{RB11.c}$$

$$\left[\frac{r}{2\kappa}\left(\hat{p}_r^2+\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+\frac{r\kappa}{2n^2}\right]\left|\psi_{(l),n}\right\rangle \quad = \quad \left|\psi_{(l),n}\right\rangle . \qquad \text{(RB11)}$$

Nyní za k dosaďme

$$\kappa \quad = \quad n, \qquad \text{(RB12)}$$

což by se dalo fyzikálně nazvat jako „škálování závislé na energii“. Možnost n = 0 je vyloučena jednak způsobem parametrizace $E_{n,l}$ (pak by $E_{n,l}$ byla nedefinovaná, resp. komplexně nekonečná), jednak způsobem škálování (Za r by byla dosazena nula, čímž by se vlnové funkce $R(r)$ dříve definované na R^+ staly definovanými jen v nule, atd...). Možnost ryze imaginárního n (ryze komplexní n (nenulová reálná i imaginární část) je vyloučeno hermitovskostí operátorů $\hat{H}^{(l)}$ a $\hat{H}_l$). Ryze imaginární n je sice stále možné, ale vzhledem k (RB10) má tato možnost již jen ryze algebraický význam (funkce $R(r)$ na kterých je definovaný $\hat{H}^{(l)}$ či $\hat{H}_l$ jsou uvažovány stále jako komplexní funkce, ovšem REÁLNÉ, kladné proměnné r, škálování (RB10) s komplexním n (RB12) by je převedlo na komplexní funkce ryze imaginární proměnné se skalárním součinem ve kterém se integruje stále podle reálné osy a s reálnou, nezápornou vahou). Tím (RB12) obdržíme rovnici

$$\left[\frac{r}{2}\left(\hat{p}_r^2+\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+\frac{r}{2}\right]\left|\psi\right\rangle \quad = \quad n\left|\psi\right\rangle , \qquad \text{(RB13)}$$

kde již indexy u Ψ vynechávám. Jako zajímavost uveďme, že z ni lze úpravou získat rovnici

$$\left[\frac{1}{2}\left(\hat{p}_r^2+\frac{l(l+1)}{r}\right)-\frac{n}{r}\right]\left|\psi\right\rangle \quad = \quad -\frac{1}{2}\left|\psi\right\rangle , \qquad \text{(RB14)}$$

která má charakter radiální části původní Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu se $Z = n$, ale konstantní energií E = -1/2.[68] Vraťme se však k (RB13). Ta má charakter rovnice pro vlastní čísla operátoru, který bude později označen jako $\hat{T}_3$ a působí na $L_r^{2,*}(R^+)$ (povšimněme si změny prostoru z $L_{r^2}^{2,*}(R^+)$ na $L_r^{2,*}(R^+)$, kdy se váha změnila z $\rho_1(r) = r^2$ na $\rho_2(r) = r$, to bylo způsobeno vynásobením rovnice (RB1) výrazem obsahujícím „r“ – tám bylo jedno z dvou r („$r^2 = r{\cdot}r$“) „přesunuto“ z váhy do operátoru (ve algebře radiální části Schrödingerovy rovnice se vyskytují výrazy typu (RB15), energie a všechny měřitelné veličiny jsou vyjádřitelné ve tvaru (RB15) a v těchto výrazech vystupují váha a operátor VŽDY v součinu, lze proto část váhy „přemístit“ do operátoru (vynásobit jej zleva touto částí váhové funkce). Tím ovšem měníme Hilbertův prostor na kterém jsou definovány operátory a do kterého náleží vlnové funkce a mění se tím i typ skalárního

[68] To odpovídá kvantování energie pro atom vodíkového typu (v Hartree): E = -1/2 * $(Z/n)^2$, kde nárůst n může být „vyvážen“ nárůstem Z stejného charakteru.

součinu, což je třeba mít na paměti (vlnové funkce získané na „novém“ Hilbertově prostoru pak již mají jiný fyzikální význam než ty na „původním“)). Číslo „n“ je pak vlastním číslem tohoto operátoru $\hat{T}_3$ a s ohledem na jeho hermitovskost na nedistributivní části $L_r^{2,*}(R^+)$ tj. na $L_r^2(R^+)$ je třeba předpokládat n reálné (alespoň pro prostor $L_r^2(R^+)$). Lze ukázat pozitivní (semi)definitnost $\hat{T}_3$ na $L_r^2(R^+)$ (zřejmé, je součtem tří positivně definitních operátorů na $L_r^2(R^+)$ – viz (RB13), $r\ \hat{p}_r^2$ je pozitivně (semi)definitní, neb je kvadrátem hermitovského operátoru násobeného nezápornou funkcí na R^+, $l(l+1)$ je nezáporná konstanta a ¼ r^2 je nezáprná funkce na R^+ , jiný pohled je, že definitnost operátoru se nemění „přesunutím“ – vnesením nezáporné části váhy do něj).

$$\langle f\,|\,\hat{A}\,|\,g\rangle \;=\; \int_0^\infty \rho(r)\ \bar{f}(r)\ \hat{A}\ g(r)\,dr \;=\; \int_0^\infty \rho_a(r)\ \bar{f}(r)\ (\rho_b(r)\hat{A}\ )\ g(r)\,dr\ , \qquad \text{(RB15)}$$

$$0 \;\le\; \rho(r) \;=\; \rho_a(r)\rho_b(r), \qquad \rho_b(r) \ge 0\,, \qquad \text{(RB15.b)}$$

$$\hat{T}_3 \;:\; L_r^{2,*}(R^+) \;\to\; L_r^{2,*}(R^+)\,, \qquad \text{(RB16)}$$

pokud budeme dále hovořit o nějakém operátoru, bude definován na $L_r^2(R^+)$, i o $\hat{T}_3$ hovořme jako o restrikci $\hat{T}_3$ na $L_r^2(R^+)$.

$$\hat{T}_3 \;\equiv\; \frac{r}{2}\left(\hat{p}_r^2 \;+\; \frac{l(l+1)}{r^2}\right) \;+\; \frac{r}{2}\,, \qquad \text{(RB17)}$$

Zaveďme trojici operátorů $\hat{W}_j$ ($j \in \{1, 2, 3\}$)

$$\hat{W}_1 \;\equiv\; r\,, \qquad \text{(RB18)}$$

$$\hat{W}_2 \;\equiv\; r\ \hat{p}_r\,, \qquad \text{(RB19)}$$

$$\hat{W}_3 \;\equiv\; r\ \hat{p}_r^2 \;+\; \frac{l(l+1)}{r}\,, \qquad \text{(RB20)}$$

lze snadno ověřit (s použitím (RB21) a (RB22)), že splňují komutační relace (RB23)-(RB25),

$$[r,\ \hat{p}_r] \;=\; i\,, \qquad \text{(RB21)}$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] \;=\; \hat{A}\,[\hat{B}, \hat{C}] \;+\; [\hat{A}, \hat{C}]\,\hat{B}\,, \qquad \text{(RB22)}$$

$$[\hat{W}_1,\ \hat{W}_2] \;=\; i\ \hat{W}_1\,, \qquad \text{(RB23)}$$

$$\left[\hat{W}_2,\ \hat{W}_3\right] \ = \ i\ \hat{W}_3\,, \tag{RB24}$$

$$\left[\hat{W}_1,\ \hat{W}_3\right] \ = \ 2\,i\ \hat{W}_2\,, \tag{RB25}$$

Pomocí operátorů $\hat{W}_j$ zavedu operátory $\hat{T}_j$, generátory *SO(2,1)* algebry, jako

$$\hat{T}_1 \ \equiv \ \frac{1}{2}\left(\hat{W}_3 - \hat{W}_1\right) \ = \ \frac{1}{2}\left[r\,\hat{p}_r^2 \ + \ \frac{l(l+1)}{r} \ - \ r\right], \tag{RB26}$$

$$\hat{T}_2 \ \equiv \ \hat{W}_2 \ = \ r\ \hat{p}_r\,, \tag{RB27}$$

$$\hat{T}_3 \ \equiv \ \frac{1}{2}\left(\hat{W}_3 + \hat{W}_1\right) \ = \ \frac{1}{2}\left[r\,\hat{p}_r^2 \ + \ \frac{l(l+1)}{r} \ + \ r\right], \tag{RB28}$$

Tyto operátory splňují komutační relace (RB29)-(RB31), které samy (komutační relace, ovšem také společně s požadavkem na hermitovskost operátorů $\hat{T}_j$) generují spektrum (podobně jako v případě generátorů *SO(3)*) $\hat{T}_3$.

$$\left[\hat{T}_1, \hat{T}_2\right] \ = \ -i\,\hat{T}_3\,, \tag{RB29}$$

$$\left[\hat{T}_2, \hat{T}_3\right] \ = \ i\,\hat{T}_1\,, \tag{RB30}$$

$$\left[\hat{T}_3, \hat{T}_1\right] \ = \ i\,\hat{T}_2\,, \tag{RB31}$$

Všimněme si znaménka u komutátoru (RB29), které je opačné než u algebry *SO(3)* (což znemožňuje zapsat všechny tři komutační relace pro generátory *SO(2,1)* (RB29)-(RB31) v jediném zápisu tak jako to bylo provedeno v (Z21) pro generátory *SO(3)*). Zavedu ještě operátor $\hat{T}^2$ pomocí vztahu

$$\hat{T}^2 \ \equiv \ \hat{T}_3^2 \ - \ \hat{T}_1^2 \ - \ \hat{T}_2^2 \ = \ l(l+1)\,, \tag{RB32}$$

kde $l(l+1)$ na pravé straně (RB32) ve skutečnosti značí součin (nezáporné, celočíselné) konstanty $l(l+1)$ a identického operátoru na prostoru $L_r^2(R^+)$. Pokud bychom všechny zde uváděné operátory chápali jako operátory na $L_r^2(R^+) \otimes L^2(S^3)$, pak by $l(l+1)$ bylo ve všech výrazech nahrazeno operátorem $\hat{L}^2$ a tedy by platilo $\hat{T}^2 = \hat{L}^2$. $\hat{T}^2$ tedy představuje „most“ mezi algebrou operátorů pro radiální část ($\hat{T}_j$) a algebrou operátorů pro angulární část ($\hat{L}_j$). Operátor $\hat{T}^2$ je pozitivně semi-definitní, hermitovský a komutuje se všemi operátory $\hat{T}_j$ (je to násobek identity !). Zaveďme normalizované vektory z $L_r^2(R^+)$ pomocí vztahů

$$\hat{T}^2 \left|(l),n\right\rangle \;=\; l(l+1)\left|(l),n\right\rangle, \tag{RB33}$$

$$\hat{T}_3 \left|(l),n\right\rangle \;=\; n\left|(l),n\right\rangle, \tag{RB34}$$

Tyto vektory mají vlastně jediný index „*n*“, neboť index *l* parametrizuje celou naši úlohu. První rovnice (RB33) tak vektory *|(l),n>* tak nikterak nespecifikuje, protože pro dané (*l*) je splněna pro každý vektor z $L_r^2(R^+)$. Hermitovský, pozitivně semidefinitní operátor $\hat{T}_3$ tvoří na $L_r^2(R^+)$ sám ÚMKO (úplnou množinu komutujících operátorů), jaký-koliv operátor na $L_r^2(R^+)$, který s ním komutuje musí být buďto jeho funkcí, nebo násobkem identity (tj. také jeho funkcí ☺). Jeho vlastní vektory *|(l),n>* tak tvoří ON bázi $L_r^2(R^+)$ pro každé $l \in N_0$.

6.1.4.1 Posunovací operátory

Posunovací operátory pro radiální část budou zavedeny podobně jako pro angulární část, tj. pomocí vztahů

$$\hat{T}_+ \;\equiv\; \hat{T}_1 \;+\; i\,\hat{T}_2, \tag{RB35.a}$$

$$\hat{T}_- \;\equiv\; \hat{T}_1 \;-\; i\,\hat{T}_2. \tag{RB35.b}$$

Oba komutují s $\hat{T}^2$ (RB37) a tedy nemění hodnotu *l* (na prostoru, kde *l* je pouze parametr bychom ani takový operátor, který by *l* měnil, nenašli). Nekomutují s $\hat{T}_3$ a jejich komutátory jsou

$$\left[\hat{T}^2,\; \hat{T}_3\right] \;=\; \left[\hat{T}^2,\; \hat{T}_\pm\right] \;=\; 0, \tag{RB35.1}$$

$$\left[\hat{T}_3,\; \hat{T}_\pm\right] \;=\; \left[\hat{T}_3, \hat{T}_1\right] \pm\; i\left[\hat{T}_3, \hat{T}_2\right] \;=\; \pm\hat{T}_\pm, \tag{RB36}$$

$$\left[\hat{T}_+,\; \hat{T}_-\right] \;=\; -2\,\hat{T}_3, \tag{RB37}$$

dodejme vztahy týkající se hermitovského sdružení

$$(\hat{T}_+)^\dagger \;=\; \hat{T}_-, \tag{RB38}$$

$$(\hat{T}_3)^\dagger \;=\; \hat{T}_3. \tag{RB39}$$

Porovnejme s analogickými vztahy pro posunovací operátory z *SO(3)* algebry ((RB35.1) s poslední rovností v (Z28), (RB36) s (ZZA17) a (ZZA18), (RB37) s (ZZA16) – všimněme si opačného znaménka!, (RB38) s (ZZA16.b) a (RB39) s (ZZA16.c)). Aplikací relace (RB36) na vektor *|(l),n>* (závorka garantuje mimo jiného i odlišení od vektorů *|l, m>* z angulární části) obdržíme „důkaz“, že $\hat{T}_\pm$ operátory mají skutečně charakter posunovacích operátorů. Postup je stejný jako v případě angulární části, tak jej vynechávám a uvádím pouze důsledek

$$T_\pm \left|(l),\, n\right\rangle \;\; = \;\; \beta^{(\pm)}(l,n)\left|(l),\, n\pm 1\right\rangle, \tag{RB40}$$

což je vztah analogický (ZZA23) a (ZZA24), jen tvar prefaktorů $\beta^{(+)}$ a $\beta^{(-)}$ jako funkcí *l* a *n* bude odlišný než tomu bylo pro $\alpha^{(+)}$ a $\alpha^{(-)}$, proto pro ně zavádím jiné označení. Obecně lze o $\beta^{(+)}$ a $\beta^{(-)}$ uvažovat jako o komplexních funkcích celočíselné nezáporné proměné *l* a reálné, nenulové proměné *n* (ryze imaginární n implikují distributivní charakter „vektoru“ *|(l),n>* a v této podkapitole je neuvažujeme). Podobně jako v části věnované algebraickému řešení angulární části Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku uvažujme diagonální element operátoru $\hat{T}_-\hat{T}_+$ (mimo diagonální elementy má nulové)[69] v bázi *|(l),n>*. Tento element lze vyčíslit postupnou aplikací $\hat{T}_+$ a $\hat{T}_-$ na ket-vektor, nebo aplikací $\hat{T}_+$ na ket-vektor a $(\hat{T}_-)^\dagger$ na bra-vektor,

$$\left\langle (l),n\right|\hat{T}_-\hat{T}_+\left|(l),n\right\rangle \;\; = \;\; \beta^{(+)}(l,n)\,\beta^{(-)}(l,n+1) \;\; = \;\; |\,\beta^{(+)}(l,n)\,|^2, \tag{RB41}$$

nebo použitím následující operátorové identity,

$$\hat{T}_-\hat{T}_+ \;\; = \;\; (\hat{T}_1 + i\,\hat{T}_2)\,(\hat{T}_1 - i\,\hat{T}_2) = \hat{T}_1^2 + \hat{T}_2^2 + i\left[\hat{T}_1, \hat{T}_2\right] \;\; = \;\; \hat{T}_3^2 - \hat{T}^2 + \hat{T}_3, \tag{RB42}$$

ze které vyplývá, že *|(l),n>* je vlastním vektorem $\hat{T}_-\hat{T}_+$ příslušným k vlastnímu číslu $n^2 + n - l(l+1)$, což po úpravě tohoto výrazu pro vlastní číslo poskytuje

$$\left\langle (l),n\right|\hat{T}_-\hat{T}_+\left|(l),n\right\rangle \;\; = \;\; n(n+1) - l(l+1) \;\; = \;\; (n-l)(n+l+1)\,. \tag{RB43}$$

Hodnoty $\beta^{(+)}$ získáme snadno kombinací (RB43) a (RB41). Pro hodnoty $\beta^{(+)}$ a $\beta^{(-)}$ máme volnost ve volbě jejich společné fáze. Analogicky k angulární části volíme jakou-si analogii Condon-Shortleyovy konvence, tj.

$$\beta^{(+)}(l,n) \;\; = \;\; \sqrt{(n-l)(n+l+1)}\,, \tag{RB44}$$

Hodnoty pro $\beta^{(-)}$ získáme z výrazu pro $\beta^{(+)}$ (RB44) pomocí poslední rovnosti v (RB41). $\beta^{(+)}(l,\, n)$ stále ještě připouštíme obecně komplexní, podobně jako $\beta^{(-)}(l,\, n)$, když uvážíme, že argument odmocniny může být záporný (pak definujme pro odmocninu z -1: $(-1)^{1/2} = i$)

---

[69] V [kt.pdf] se vychází z maticového elementu operátoru $\hat{T}_+\hat{T}_-$. Je to, pochopitelně, úplně jedno. V [Formy I] se při odvozování spektra generátorů *SO(3)* vyčíslují elementy obou operátorů ($\hat{L}_+\hat{L}_-$ i $\hat{L}_-\hat{L}_+$) současně.

$$\beta^{(-)}(l,n) \;=\; \beta^{(+)}(l,n-1) \;=\; \sqrt{(n+l)(n-l-1)}\,. \qquad \text{(RB45)}$$

6.1.4.1.1 *Existence minimálního n*

Podobně jako v [33] si kladu otázku, zda existuje $n_{min}(l)$ takové, že platí

$$\hat{T}_-\,\big|(l),\, n_{\min}(l)\big\rangle \;=\; 0\,. \qquad \text{(RB46)}$$

V [33] jsou zmiňovány energetické důvody existence $n_{min}(l)$, s čímž nesouhlasím (n sice parametrizuje energii, ale v kvadrátu a ten nehledí na znaménko n, tj. argumentace pro n_{min} a n_{max} by musela být stejná, ale závěr je opačný, n_{min} existuje, n_{max} neexistuje). Primárním důvodem existence n_{min} je pozitivní semi-definitnost $\hat{T}_3$ na prostoru $L^2_r(R^+)$ ($\hat{T}_3$ je součtem tří pozitivně semidefinitních operátrů, jak bylo zmíněno dříve), tj. nutně musí být $n_{min} \geq 0$ a existovat. Můžeme pro použít rovnice (RB46) ke stanovení hodnoty $n_{min}(l)$,

$$\hat{T}_-\,\big|(l),\, n_{\min}(l)\big\rangle \;=\; \beta^{(-)}(l,n_{\min}(l))\,\big|0\big\rangle \;=\; 0 \qquad \Rightarrow \qquad \beta^{(-)}(l,n_{\min}(l)) \;=\; 0\,, \text{(RB47)}$$

$$\Rightarrow \quad (n_{\min}(l)+l)\cdot(n_{\min}(l)-l-1) \;=\; 0\,, \qquad \text{(RB48)}$$

což nás přivádí na dvě možnosti – buď je $n_{min} = -l$, což je ovšem spor s $n_{min} \geq 0$ ($n_{min} \geq 0$ je důsledek pozitivní semi-definitnosti $\hat{T}_3$... alespoň obecně je to spor, ne pro $l = 0$) a nebo $n_{min} = l + 1$ (to je nutný důsledek, otázka (ne)možnosti $n = 0$ bude řešena později[70]), tj.

$$n_{\min}(l) \;=\; l+1, \qquad \text{(RB48.b)}$$

6.1.4.1.2 *Neexistence maximálního n*

Další otázka je, jestli, podobně jako v případě angulární části, existuje $n_{max}(l)$. Pokud by takové skutečně existovalo, pak by existovalo jen konečně mnoho vázaných stavů v Coulombovském potenciálu, což je ve sporu s Bargmannovou (1952) podmínkou formulovanou v [4] jako

$$\frac{2M}{\hbar}\int_0^{\infty} |V(r)|\, r\, dr \quad > \quad (2l+1)\, N_l\,, \qquad \text{(RB49)}$$

kde M je hmota částice jejíž vázané stavy hledáme, $V(r)$ je vnější potenciál v němž se pohybuje (nastavený tak, aby byl v nekonečnu nulový, jde-li to, nejde-li to (limituje s r do nekonečna), je levá strana automaticky $+\infty$), v našem případě je $|V(r)|\, r$ = konst., N_l je počet

[70] $n = 0$ je vyloučeno tvarem škálování (RB12)

vázaných stavů o impulsmomentu l. V našem případě je na levé straně $+\infty$. Což ovšem nic nedokazuje, neboť zmíněná podmínka je pouze podmínkou NUTNOU, nikoliv postačující pro existenci daného počtu vázaných stavů. Nicméně existence jen konečného počtu n by znamenal konečně-rozměrnost operátoru $\hat{T}_3$ a s ohledem na to, že tvoří ÚMKO na $L_r^2(R^+)$ by znamenal také konečnou dimenzionalitu $L_r^2(R^+)$, což je zjevný nesmysl (jako proti-příklad může sloužit systém $\{r^n \exp(-r/2)\}$, kde $n \in N_0$, který je lineárně nezávislý, jiný argument je, že $L_r^2(R^+)$ je izomorfní l^2, jehož kanonická báze je zjevně nekonečná (ale spočetná)). Neexistenci n_{max} lze dokázat také algebraicky – předpokládejme sporem, že $n_{max}(l)$ pro nějaké l existuje

$$Sporem: \quad \exists l \in N_0 : \exists n_{\max}(l) : \qquad \hat{T}_+ \left| (l), n_{\max}(l) \right\rangle \quad = \quad 0 \ , \tag{RB50}$$

důsledkem by bylo

$$\beta^{(+)}(l, n_{\max}(l)) \quad = \quad 0 \, , \tag{RB51}$$

což je ekvivalentní

$$(n_{\max}(l) - l) \cdot (n_{\max}(l) + l + 1) \quad = \quad 0 \, , \tag{RB52}$$

z čehož vyplývají dvě možnosti, buď je $n_{max}(l) = l$, pak má ale $\hat{T}_3$ prázdné spektrum ($n_{max} < n_{min}$ s ohledem na (RB48.b)), což není pro hermitovský operátor možné. Nebo je jen jednorozměrný (možnost[71] existence $n = 0$ pro $l = 0$) pro $l = 0$ (pro nenulová l by však stále měl prázdné spektrum). Druhá možnost je $n_{max} = -l -1$, tj. neexistence nmax, neboť $n \geq 0$. Tím jsme dospěli ke sporu a tedy $n_{max}(l)$ <u>neexistuje pro žádné</u> $l \in N_0$.

6.1.4.2 Výsledné spektrum operátorů T_3 a H

Z předcházejících podkapitol (a nedegenrovanosti spektra $\hat{T}_3$ (tvoří sám ÚMKO na $L_r^2(R^+)$)) vyplývá pro spektrum $\hat{T}_3$:

$$\sigma(\hat{T}_3) \quad = \quad \{l-1, \ l, \ l+1, \ \ldots, \ \} \quad = \quad \{n \ | \ n \in Z^+, \quad n \geq l-1, \quad l \in N_0\}, \tag{RB53}$$

Pro spektrum vázaných stavů atomu vodíku, tj. pro možné hodnoty energie vázaných stavů tak platí

$$\sigma(\hat{H}) \quad = \quad \{E_n \ = \ -\frac{1}{2\, n^2} \ | \ n \in N\}, \tag{RB54}$$

[71] Navíc $n = 0$ je vyloučeno volbou škálování souřadnic (RB12), které by se pro $n = 0$ stalo singulárním.

kde operátor $\hat{H}$ je dán vztahem (RB7) a jedná se o radiální část původního Hamiltoniánu pro atom vodíku $\hat{H}_l$ děleného faktorem ½. Pro vlastní číslo celkového Hamiltoniánu pro atom vodíku ze vztahů (Z38) a (Z31) pak platí

$$E_{n,l}(Z=1) \quad = \quad -\frac{1}{n^2}, \quad n \in N, \quad l \in \{0, 1, \ldots, n-1\}, \tag{RB55}$$

kde byla role omezení vyměněna, n se označuje jako „hlavní kvantové číslo“, samo určuje energii a stanovuje omezení pro velikost „vedlejšího kvantového čísla l“, l určuje velikost celkového momentu hybnosti $((l(l+1))^{1/2})$ a tedy „typ“ orbitalu (vžité označení: l = 0 => s-orbital, l = 1 => p-orbital, l = 2 => d-orbital, l = 3 => f-orbital, l = 4 => g-orbital, a dále jdou podle abecedy (pochopitelně s vynecháním již použitých písmen)), l také omezuje velikost „magnetického kvantového čísla m“, neboli třetí komponenty momentu hybnosti, ten nemůže být v absolutní hodnotě větší než celková velikost momentu hybnosti[72]. Pojem magnetické kvantové číslo byl zaveden kvůli faktu, že m rozhoduje o energii v případě vložení atomu vodíku/vodíkového typu do vnějšího magnetického pole. Existuje ještě spinové kvantové číslo s_e rozlišující spin elektronu, respektive jeho z-tovou (třetí) komponentu ($s_e \in \{-1/2,+1/2\}$). Povšimněme si, že $E_{n,l}$ ve sktečnosti vůbec nezávisí na l, jak bylo nezávisle dokázáno i v případě analytického odvození řešení radiální části Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku. Tento fakt se označuje také jako „náhodná degenrace“. Degenerace energie vzhledem k m je zřejmá („rotační degenerace“) a vyplývá ze sféričnosti potenciálu $V(r) = -Z/r$. Rotační degenerace je společná všem vázaným systémům se sférickým, nebo alespoň válcově-symetrickým (symetrickým vzhledem k rotaci okolo jedné osy) potenciálem. „Náhodná degenerace“ je však pro potenciál tvaru -1/r charakteristická. Její „náhodnost“ se zjeví jako zákonitost, postupuje-li se při řešení v parabolických souřadnicích a zavede-li se tzv. Runge-Lenzův vektor.

Někdy se také zavádí tzv. radiální kvantové číslo n_r, pomocí vztahu

$$n_r \quad \equiv \quad n - l - 1, \tag{RB56}$$

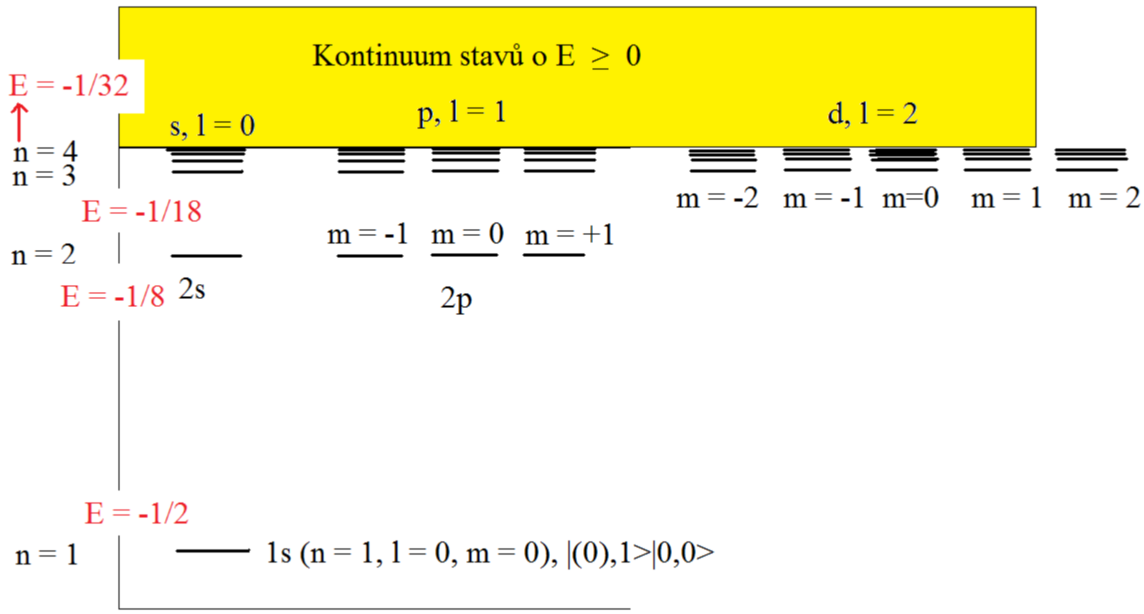
n_r určuje počet uzlů (bodů, kde se nabývá nula) radiální části vlnové funkce a nabývá hodnot od 0 do +∞. Pro n tak lze psát

$$n \quad \in \quad \{l + 1 + n_r \mid n_r \in N_0\}, \tag{RB57}$$

a pro energii (v Hartree)

$$E \quad = \quad -\frac{1}{2\,(n_r + l + 1)^2}. \tag{RB58}$$

[72] Chtělo by se říci, „protože to odporuje zdrávému rozumu“, což by mohlo být zavádějící, neboť postupné změření L_x, L_y a L_z a L^2, kde $L^2 \neq L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ také „odporuje zdravému rozumu“, ale díky nekompatibilitě L_j pro různá j je takový výsledek možný (nekompatibilita L_j viz např. komutační relace pro příslušné operátory $\hat{L}_j$ (Z21)). Skutečný důvod se tedy neopírá o klasickou fyziku, nebo „zdravý rozum“, ale o vztah (ZZA41) odvozený pomocí komutačních relací pro generátory $SO(3)$ algebry.



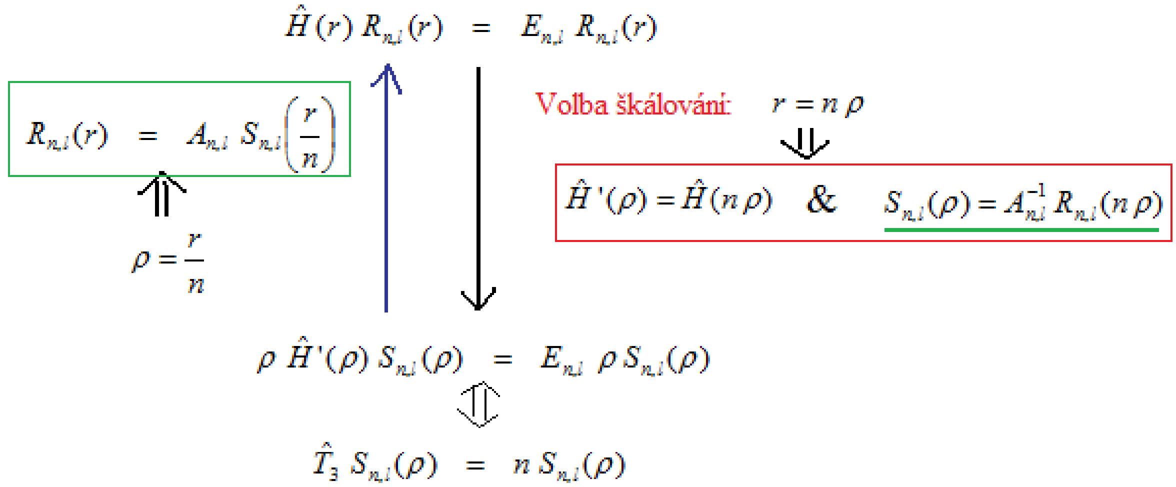
Obr. RBX1: Energetické hladiny atomu vodíku. Energie je uvedena v jednotkách Hartree, diagram není v měřítku a zahrnuje pouze stavy pro $l \leq 2$ (kvůli konečné šířce papíru). Kontinuuum stavů o $E \geq 0$ jde až do nekonečna a zahrnuje všechny možné kombinace E a l.

6.1.4.3 Vlastní funkce/vektory

Vektory $|(l),n\rangle \in L^2_r(R^+)$, které řeší rovnici (RB34), řeší také rovnici (RB13) (stejná rovnice, pouze je označeno $|\Psi\rangle = |(l),n\rangle$), odpovídající funkce jsou projekce

$$\langle R = r | (l), n \rangle \equiv S_{n,l}(r), \tag{RB59}$$

jejich vztah k funkcím $R_{n,l}(r)$ zavedeným v (Z35) a (Z38) je dán inverzí energeticky závislého škálování pomocí kterého byla odvozena rovnice (RB13). Mezi (RB1) a (RB11) byl proveden přechod naznačený na Obr. RBX2 černou svislou šipkou směrem dolů.



Obr. RBX2: Škálování souřadnic a inverzní škálování. Ve výrazech vlevo a vpravo (všechny výrazy s vyjímkou Schrödingerových rovnic, rovnice pro vlastní funkce $\hat{T}_3$ a zeleného rámečku) znamená $L = R$ „za L dosaď R“. Zeleně podtržené výrazy se týkají transformace vlnových funkcí.

Modrá šipka značí inverzní škálování nutné pro obdržení původních vlnových funkcí $R_{n,l}(r)$ z prostoru $L^2_{r^2}(R^+)$. Funkce $S_{n,l}(r)$ jsou z prostoru $L^2_r(R^+)$. Funkce $R_{n,l}(r)$ jsou jako (normalizované, což předpokládáme) vlastní funkce hermitovského operátoru $\hat{H}^{(l)}$ na $L^2_{r^2}(R^+)$ (daného vztahem (RB1)) ortonormální s vahou r^2, tj. splňují $\forall l \in N_0$:

$$\left\langle R_{a,l} \middle| R_{b,l} \right\rangle_{L^2_{r^2}(R^+)} = \int_0^\infty r^2\, \overline{R}_{a,l}(r)\, R_{b,l}(r)\, dr \;=\; \delta_{a,b}, \quad \forall (a > l, b > l, a, b \in N), \tag{RB60}$$

funkce $S_{n,l}(r)$ jsou (normalizované, což předpokládáme) vlastní funkce hermitovského operátoru $\hat{T}_3$ na $L^2_r(R^+)$ (daného vztahem (RB28)) a jsou tedy ortonormální s vahou r, tj. splňují $\forall l \in N_0$:

$$\left\langle S_{a,l} \middle| S_{b,l} \right\rangle_{L^2_r(R^+)} = \int_0^\infty r\, \overline{S}_{a,l}(r)\, S_{b,l}(r)\, dr \;=\; \delta_{a,b}, \quad \forall (a > l, b > l, a, b \in N). \tag{RB61}$$

Zopakujme vztah mezi $R_{n,l}(r)$ – hledanými radiálními částmi vlnové funkce pro atom vodíku a $S_{n,l}(r)$ vlastními funkcemi operátoru $\hat{T}_3$ z Obr. RBX2:

$$R_{n,l}(r) \;=\; A_{n,l}\, S_{n,l}\left(\frac{r}{n}\right), \tag{RB62}$$

renormalizační konstanta $A_{n,l}$ je nutná kvůli přeškálování. Dodejme, že díky reálým koeficientům ve všech operátorech $\hat{T}_j$ lze volit fáze $S_{n,l}$ (resp. fázi jedné z nich, neboť jejich relativní fáze jsou již fixovány volbou fáze u koeficientů $\beta^{(+)}$ a $\beta^{(-)}$) tak, aby byly $S_{n,l}$ reálné pro všechna n, l a pro všechny hodnoty proměné r. Pak lze volit $A_{n,l}$ také reálné a i $R_{n,l}$ budou reálnými funkcemi (a lze tak vynechat pruhy-komplexní sdružení v relacích ortonormality (RB60) a (RB61)). Odvoďme nyní veledůležitý vztah pro operátor $\hat{r} = r$ na prostoru $L_r^2(R^+)$, který využijeme nejen pro stanovení hodnoty $A_{n,l}$, ale také např. pro výpočet maticových elementů různých „poruch“ k původnímu hamiltoniánu $r \ \hat{H}^{(l)}$ při přibližném řešení jiných systémů (např. kvarkonium) pomocí variační metody. Z (RB26), (RB28) a (RB35.a), (RB35.b) plyne

$$r = \hat{T}_3 - \hat{T}_1 = \hat{T}_3 - \frac{1}{2}\hat{T}_+ - \frac{1}{2}\hat{T}_-, \tag{RB63}$$

použitím (RB40), (RB59), (RB44) a (RB45)

$$r\,S_{n,l}(r) = n\,S_{n,l}(r) - \frac{1}{2}\sqrt{(n-l)(n+l+1)}\ S_{n+1,l} - \frac{1}{2}\sqrt{(n+l)(n-l-1)}\ S_{n-1,l}, \tag{RB64}$$

Dosadíme-li nyní do vztahu (RB60), který již píšeme pro reálné funkce $R_{a,l}(r)$ z (RB62) a položíme-li $a = b = n$, obdržíme po substituci $r = n\,\rho$ a přeznačení $\rho \rightarrow r$ vztah

$$n^3\ A_{n,l}^2 \int_0^\infty r\ (S_{n,l}\ r\ S_{n,l})\,dr = 1 = n^3\ A_{n,l}^2\ \left\langle S_{n,l} \middle| r \middle| S_{n,l} \right\rangle_{L_r^2(R^+)}, \tag{RB65}$$

kde dolní index u bra-c-ketového zápisu na levé straně (RB65) oznamuje, že pracujeme v prostoru $L_r^2(R^+)$, kde jsou funkce $S_{a,l}(r)$ a $S_{b,l}(r)$ ortonormální dle vztahu (RB61). Nyní použijme (RB64) a (RB61), čímž po dosazení z (RB64) vypadnou poslední dva členy na pravé straně (RB64) a při volbě sgn($A_{n,l}$) = 1, která je možná a přirozená obdržíme vyjádření $A_{n,l}$ jako

$$A_{n,l} = n^{-2}, \tag{RB66}$$

nyní lze psát

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{n^2}\,S_{n,l}\left(\frac{r}{n}\right). \tag{RB67}$$

6.1.4.4 Úplný a neúplný systém funkcí na $L^2(R^3)$

Důležitý rozdíl mezi $S_{n,l}(r)$ a $R_{n,l}(r)$ je ten, že $S_{n,l}(r)$ jako vlastní funkce hermitovského operátoru $\hat{T}_3$ s čistě diskrétním spektrem (RB53) tvoří úplný systém na $L_r^2(R^+)$, tj. libovolnou funkci $S(r)$ z $L_r^2(R^+)$ lze do nich přesně rozvinout dle vztahu (RB68). Naopak $R_{n,l}(r)$ jsou vlastními funkcemi hamiltoniánu $\hat{H}^{(l)}$ na $L_{r^2}^2(R^+)$, který má nejen diskrétní, zdola omezenou část spektra σ_p = {-1/(2n^2) | $n \in$ {l+1, l+2, ...}}, ale také spojitou část spektra σ_c = {E | $E \geq 0$} a proto $R_{n,l}(r)$ netvoří úplný systém na $L_{r^2}^2(R^+)$, ale společně s $R_{E,l}(r)$ (vlastními funkcemi příslušnými vlastním číslům ze spojité části spektra operátoru $\hat{H}^{(l)}$) tvoří úplný systém na $L_{r^2}^{2,*}(R^+)$. Vraťme se k funkcím $S_{n,l}(r)$ na prostoru $L_r^2(R^+)$,

$$\forall S \in L_r^2(R^+) \;\; a \;\; \forall l \in N_0 : \;\; \exists a_{n,l} \in C : \;\; S(r) \;\; = \;\; \sum_{n\,=\,l+1}^{\infty} a_{n,l} \; S_{n,l}(r) \,, \qquad \text{(RB68)}$$

platí Parsevalova rovnost

$$\langle S | S \rangle_{L_r^2(R^+)} \;\; \equiv \;\; \int_0^\infty r \, |S(r)|^2 \, dr \;\; = \;\; \sum_{n\,=\,l+1}^{\infty} |a_{n,l}|^2 \,, \qquad \text{(RB69)}$$

kde ((RB68) a (RB69)) rozvojové koeficienty $a_{n,l}$ jsou dány vztahem (RB70) (ten obdržíme vynásobením vztahu (RB68) zleva (obecně: komplexně sdruženou) funkcí $S_{m,l}(r)$, vynásobení vahou r, integrací přes R^+ a dosazením $m \rightarrow n$)

$$a_{n,l} \;\; = \;\; \langle S_{n,l} | S \rangle_{L_r^2(R^+)} \;\; \equiv \;\; \int_0^\infty r \, \bar{S}_{n,l}(r) \, S(r) \, dr \,. \qquad \text{(RB70)}$$

Dosadíme-li za $S(r)$ = <R = r | S> a usoudíme-li, že vztah (RB68) platí pro všechna $r \in R^+$, pak lze také psát

$$| S \rangle \;\; = \;\; \sum_{n\,=\,l+1}^{\infty} a_{n,l} | S_{n,l} \rangle \,, \qquad \text{(RB71)}$$

kam dosadíme-li (RB70) a uvážíme-li, že skalár $a_{n,l}$ lze s vektorem „komutovat“ (alespoň formálně, co se zápisu týká), obdržíme zápis

$$| S \rangle \;\; = \;\; \sum_{n=l+1}^{\infty} \langle S_{n,l} | S \rangle | S_{n,l} \rangle \;\; = \;\; \sum_{n=l+1}^{\infty} | S_{n,l} \rangle \langle S_{n,l} | S \rangle \;\; = \;\; \left(\sum_{n=l+1}^{\infty} | S_{n,l} \rangle \langle S_{n,l} | \right) | S \rangle \,, \text{(RB72)}$$

kde bylo u skalárního součinu pro jednoduchost již vynecháno označení prostoru. Zápis (RB72) je ekvivaletní

$$\hat{1} \;=\; \sum_{n=l+1}^{\infty} \left|S_{n,l}\right\rangle\!\left\langle S_{n,l}\right|, \tag{RB73}$$

tj. jednotkový operátor na prostoru $L_r^2(R^+)$ lze zapsat jako sumu projektorů na vlastní vektory operátoru $\hat{T}_3$ $|S_{n,l}>$ (pro libovolné, pevně zvolené, $l \in N_0$). V x-repreznetaci lze psát

$$\sum_{n=l+1}^{\infty} \bar{S}_{n,l}(r')\, S_{n,l}(r) \;=\; \delta(r'-r), \tag{RB74}$$

jak se získá násobením (RB73) zleva $<R = r'|$ a zprava $|R = r>$ (tyto vektory jsou na prostoru $L_r^2(R^+)$ v x-reprezentaci reprezentovány „funkcí“ $f(x) = (1/x)\delta(x\text{-}r')$ respektive $f(x) = (1/x)\delta(x\text{-}r)$, ve fyzice na δ-distribuci formálně nahlížíme jako na funkci splňující identity uvedené např. v Dodatku C z [4][73]). Naopak $R_{n,l}(r)$ úplný systém na $L_{r^2}^2(R^+)$ netvoří, tj. neplatí analogické tvrzení pro (RB68), ale platí

$$\forall R \in L_{r^2}^2(R^+) \;\; a \;\; \forall l \in N_0 : \;\; \exists b_{n,l} \in C : \;\; R(r) \;=\; \sum_{n=l+1}^{\infty} b_{n,l}\, R_{n,l}(r) \;+\; \varepsilon\,, \tag{RB75}$$

kde volbou $b_{n,l}$ analogicky k $a_{n,l}$, tj.

$$b_{n,l} \;\equiv\; \left\langle R_{n,l} \middle| R \right\rangle_{L_{r^2}^2(R^+)} \;\equiv\; \int_0^{\infty} r^2\, \bar{R}_{n,l}(r)\, R(r)\, dr\,, \tag{RB76}$$

Dosáhneme kolmé projekce $R(r)$ na podprostor $L_{r^2}^2(R^+)$ generovaný všemi vlastními funkcemi operátoru $\hat{H}^{(l)}$ z diskrétní části spektra a tedy minimality velikosti vektoru $\varepsilon \in L_{r^2}^2(R^+)$ ze vztahu (RB75), ale pro obecné $R(r)$ bude i tento „minimální co do velikosti“ vektor ε stále nenulový. Pak neplatí analogická Parsevalova rovnost pro $R_{n,l}(r)$ a $R(r)$, ale pouze Besselova nerovnost

$$\left\langle R \middle| R \right\rangle_{L_{r^2}^2(R^+)} \;\equiv\; \int_0^{\infty} r^2 \left|R(r)\right|^2 dr \;\geq\; \sum_{n=l+1}^{\infty} \left|b_{n,l}\right|^2, \tag{RB77}$$

rovnost bychom získali jako

[73] Matematicky přesnější pohled je, že na levé straně (RB74) je řada složená z regulárních distribucí jejichž se rovná neregulární distribuci – Diracově distribuci δ s parametrem r' (pak pohlížíme na r z levé strany (RB74) jako na proměnou skrze kterou působí regulární částečné součty (RB74) na testovací funkce a na r' z levé strany (RB74) pohlížíme jako na parametr, úlohu r a r' lze snadno invertovat), tj. funkcionál přiřazující testovacím funkcím jejich funkční hodnoty v bodě r'.

$$\begin{aligned}\langle R|R\rangle_{L^2_{r^2}(R^+)} &\equiv \int_0^\infty r^2\,|R(r)|^2\,dr = \sum_{n=l+1}^{\infty}|b_{n,l}|^2 + \langle\varepsilon|\varepsilon\rangle_{L^2_{r^2}(R^+)} \\ &= \sum_{n=l+1}^{\infty}|b_{n,l}|^2 + \int_0^\infty r^2\,|\,\varepsilon(r)\,|^2\,dr\end{aligned} \qquad \text{(RB78)}$$

Identita odpovídající (RB73) má zde tvar

$$\hat{1}\Big|_{L^{2,*}_{r^2}(R^+)} = \sum_{n=l+1}^{\infty}|R_{n,l}\rangle\langle R_{n,l}| + \int_0^\infty |(l),k\rangle\langle(l),k|\,dk\,, \qquad \text{(RB74)}$$

kde ne levé strané je jednotkový operátor dokonce na distributivním rozšíření $L^2_{r^2}(R^+)$, tj. na $L^{2,*}_{r^2}(R^+)$, ale na pravé straně je integrál přes projektory (vlastně suma nespočetně mnoha projektorů) na vlastní vektory *|(l),k>* operátoru $\hat{H}^{(l)}$ odpovídající spojité části jeho spektra („rozptylové stavy“), tyto vlastní vektory nenáleží do $L^2_{r^2}(R^+)$ a mají „charakter rovinných vln“. Numerické výpočty s nimy jsou hodně problematické a často je nutné systém „uzavřít do krabice“ (potenciální energie *V(r)* se násobí charakteristickou funkcí množiny v R^3 velkého diametru zahrnující počátek a její velikost se limitně zvyšuje. Mimo oblast té množiny se *V(r)* nepoloží rovna nule ale +∞, což je ekvivaletní přechodu z prostoru $L^2(R^3)$ do $L^2(R^3 \cap M)$, kde *M* je ona velká množina), což vede k dalším komplikacím (mnohé maticové elementy pro které existovaly jednoduché analytické výrazy se zesložití, nebo dokonce stanou neanalytickými), nehledě na to, že „vektorů“ *|(l),k>* je třeba brát do výpočetní báze mnoho. <u>Proro jsou funkce typu $S_{n,l}(r)$ vítaným ulehčením, tam, kde si můžeme dovolit přechod od $L^2_{r^2}(R^+)$ k $L^2_r(R^+)$</u>.

6.1.5 Vztah mezi řešeními pro atom vodíku (Z = 1) a atom vodíkového typu (Z > 0)

Známe-li řešení Schrödingerovy rovnice (RB75) pro atom vodíku,

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}\right)\psi(\vec{r}) = E_{Z=1}\,\psi(\vec{r})\,, \qquad \text{(RB75)}$$

převedeme Schrödingerovu rovnici pro atom vodíkové typu

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}\right)\psi^{(Z)}(\vec{r}) = E^{(Z)}\,\psi^{(Z)}(\vec{r})\,, \qquad \text{(RB76)}$$

$Z > 0$ snadno na předchozí problém pomocí substituce/škálování souřadnic

$$r = \frac{\rho}{Z}, \tag{RB77}$$

$$\left(- \frac{Z^2}{2} \Delta_\rho - \frac{Z^2}{\rho} \right) \psi^{(Z)}\left(\frac{1}{Z} \vec{\rho} \right) = E^{(Z)} \psi^{(Z)}\left(\frac{1}{Z} \vec{\rho} \right), \tag{RB78}$$

kde $\vec{\rho}$ je přeškálovaný polohový vektor

$$\vec{r} = \frac{1}{Z} \vec{\rho}, \tag{RB79}$$

kde (RB78) Δ_ρ je Laplaceův operátor v ρ-souřadnicích, tj.

$$\Delta_\rho \equiv \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial^2}{\partial \rho_j^2} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\hat{L}^2}{\rho^2}, \tag{RB80}$$

pak vydělením rovnice (RB78) Z^2 obdržíme

$$\left(- \frac{1}{2} \Delta_\rho - \frac{1}{\rho} \right) \psi^{(Z)}\left(\frac{1}{Z} \vec{\rho} \right) = \frac{E^{(Z)}}{Z^2} \psi^{(Z)}\left(\frac{1}{Z} \vec{\rho} \right), \tag{RB81}$$

porovnáním (RB81) s (RB75) pak lze psát výslednou tranformaci energie

$$E^{(Z)} = Z^2 E_{Z=1} = - \frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}, \tag{RB82}$$

a vlnové funkce

$$\psi^{(Z)}(\vec{r}) = \psi(Z \vec{r}), \tag{RB83}$$

Požadujeme-li aby Ψ byla nejen vlastní funkcí $\hat{H}$ a tedy řešením (RB76), ale také společnou vlastní funkcí $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$, pak lze psát,

$$\psi^{(Z)}_{n,l,m}(\vec{r}) = R^{(Z)}_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta,\phi) = R_n(Z r) Y_{l,m}(\theta,\phi). \tag{RB84}$$

Tvar operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$ na transformaci (RB79) nezávisí a angulární část vlnové funkce $Y_{l,m}$ má proto stejný tvar nezávisle na Z.

6.2 Kvarkonium

Pro vázaný systém kvarku a anti-kvarku (kvarkonium[74]) lze v nejhrubějším přiblížení použít modelový hamiltonián (KV1) doplněný o spinové členy. Má proto smysl studovat vlastní stavy hermitovského operátoru se zdola omezeným spektrem na prostoru $L^2(R^3)$, který má v x-reprezentaci tvar

$$\tilde{\hat{H}} \;=\; -\frac{\tilde{\nabla}^2}{2m} \;-\; \frac{Z}{\tilde{r}} \;+\; \tilde{\lambda}\,\tilde{r} \;+\; \tilde{\gamma}\,\tilde{r}^2, \tag{KV1}$$

kde vlnovka značí použití jednotek rozměru SI, jednotek a také dvou parametrů ze čtyř (m, Z, $\tilde{\lambda}$, $\tilde{\gamma}$) uvedených v (KV1) se zbavíme přeškálováním. Platí $m > 0$, $Z > 0$, $\tilde{\gamma} > 0$ a $\tilde{\lambda} \in R$ nebo $\tilde{\lambda} \geq 0$ a $\tilde{\gamma} = 0$ (jinak $\tilde{\lambda} \in R$).

Pro $\tilde{\lambda} = 0$, $\tilde{\gamma} = 0$ a $Z = Z_p\, e_q^2 /(4\,\pi\,\varepsilon_0)$, kde ε_0 je permitivita vakua, e_q elementární náboj a Z_p protonové číslo a pro $m = \mu = (m_e^{-1} + m_J^{-1})^{-1}$, kde m_J je hmota jádra přechází hamiltonián (KV1) v hamiltonián pro atom vodíkového typu. $\tilde{r}$ značí radiální vzdálenost, tj.

$$\tilde{r} \;=\; \sqrt{\tilde{x}_1^2 + \tilde{x}_2^2 + \tilde{x}_3^2}\,, \tag{KV2}$$

Operátor $\tilde{\nabla}^2 \equiv \tilde{\Delta}$ má tvar

$$\tilde{\Delta} \;\equiv\; \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}_3^2}\,, \tag{KV3}$$

Stacionární Schrödingerova rovnice typu (1) má tedy pro kvarkonium tvar

$$\left[-\frac{\tilde{\nabla}^2}{2m} - \frac{Z}{\tilde{r}} + \tilde{\lambda}\,\tilde{r} + \tilde{\gamma}\,\tilde{r}^2\right]\tilde{\Psi}_{N,l,m}(\tilde{r},\theta,\phi) = \tilde{E}_{N,l}\,\tilde{\Psi}_{N,l,m}(\tilde{r},\theta,\phi)\,, \tag{KV4}$$

uvažujme lineární homogenní přeškálování souřadnic

$$\tilde{r} = \kappa\, r\,, \tag{KV5}$$

které vede, s ohledem na platnost vztahů (3) a (4) na tvar Stacionární Schrödingerovy rovnice (5).

[74] Platí-li $\tilde{\lambda} > 0$, $\tilde{\gamma} = 0$, označuje se takový systém jako *Charmonium*, platí-li $\tilde{\gamma} > 0$, $\tilde{\lambda} = 0$, označuje se jako *Harmonium*. Název *Kvarkonium*, který zde používám pokrývá případy obecně nenulových hodnot obou parametrů v hamiltoniánu (KV1).

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{x}_i} = \frac{1}{\kappa}\frac{\partial}{\partial x}, \tag{KV6}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}_i^2} = \frac{1}{\kappa^2}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \tag{KV7}$$

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m\kappa^2} - \frac{Z}{\kappa\, r} + \tilde{\lambda}\,\kappa\, r + \tilde{\gamma}\,\kappa^2 r^2\right]\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi) = \tilde{E}_{N,l}\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi), \tag{KV8}$$

kde

$$\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi) \quad \equiv \quad M_{N,l,m}\,\tilde{\Psi}_{N,l,m}(\kappa r,\theta,\phi), \tag{KV9}$$

kde $M_{N,l,m}$ je konstanta vyplývající z možné změny normy vlnové funkce při přeškálování. Řešení (KV4) uvažujme normalizované. Požadujme nyní, aby podobně jako pro atom vodíku byl poměr absolutních hodnot koefiecientů stojících před Laplaceovým operátorem a operátorem Coulombovské interakce (zde člen „- $Z/\kappa r$“) roven 1/2, tj.

$$\frac{1/2m\kappa^2}{Z/\kappa} = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \kappa = \frac{1}{m\,Z}, \tag{KV10}$$

vynásobme rovnici (KV8) $\kappa^2 m$ a dosaďme (KV10) obdržíme postupně (KV11) a (KV12).

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z\,m\kappa}{r} + \tilde{\lambda}\,m\kappa^3\, r + \tilde{\gamma}\,m\kappa^4 r^2\right]\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi) = (\tilde{E}_{N,l}\kappa^2 m)\;\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi), \tag{KV11}$$

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} + \frac{\tilde{\lambda}}{Z^3 m^2}\,r + \frac{\tilde{\gamma}}{Z^4 m^3}\,r^2\right]\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi) = \left(\frac{\tilde{E}_{N,l}}{m Z^2}\right)\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi). \tag{KV12}$$

Výsledný tvar (KV12) lze přepsat snadno jako

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} + \lambda\, r + \gamma\, r^2\right]\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi) = E_{N,l}\;\Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi), \tag{KV13}$$

kde vztah mezi novými parametry λ a γ a původním $\tilde{\lambda}$ a $\tilde{\gamma}$ je dán vzorcem

$$\lambda = \frac{\tilde{\lambda}}{Z^3 m^2}, \tag{KV14}$$

$$\gamma = \frac{\tilde{\gamma}}{Z^4 m^3}\,, \tag{KV15}$$

a „nová“ energie $E_{N,l}$ je „původní“ energie $\tilde{E}_{N,l}$ vztažená na jednotku energie $E_0 = m\,Z^2$, tj. platí

$$E_{N,l} = \frac{\tilde{E}_{N,l}}{m Z^2}\,. \tag{KV16}$$

Ze tvaru Hamiltoniánu (KV1) je zřejmé, že komutuje s operátorem $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$ a jelikož $\hat{L}^2$ komutuje s $\hat{L}_z$, lze volit úplnou množinu kompatibilních pozorovatelných jako $\{E, L^2, L_z\}$, té pak odpovídá indexování stavů, kde $N \in \{0, 1, 2, ...\}$ indexuje energetické hladiny (E), je analogií radiálního kvantového čísla ($P = N + l + 1$ je pak analogií hlavního kvantového čísla), l indexuje čtverec momentu hybnosti (L^2) (v rel.jed. platí (KV17)) a m indexuje třetí komponentu momentu hybnosti (L_z) (v rel. jed. platí (KV18)). Řešení (KV13) lze tedy s ohledem na (KV17) a (KV18) hledat jedině ve tvaru (KV19),(KV20)) kde $\varphi_{N,l}$ je funkce z $L^2_{r^2}(R^+)$. Ze tvaru potenciálu ($-1/\ r + \lambda\ r + \gamma\, r^2,\ \gamma \geq 0,\ \lambda \in R$, *pokud* $\gamma = 0$, *pak* $\lambda \geq 0$) také vyplývá, že systém bude mít pouze vázané stavy (Hamiltonián bude mít jen diskrétní část spektra) a bude jich mít nekonečně mnoho (potenciál roste do nekonečna nade všechny meze).

$$\hat{L}^2 \left|\Psi_{N,l,m}\right\rangle = l\,(l+1)\left|\Psi_{N,l,m}\right\rangle, \tag{KV17}$$

$$\hat{L}_z \left|\Psi_{N,l,m}\right\rangle = m\left|\Psi_{N,l,m}\right\rangle, \tag{KV18}$$

$$\left\langle r,\theta,\phi \middle| \Psi_{N,l,m}\right\rangle = \Psi_{N,l,m}(r,\theta,\phi) = \varphi_{N,l}(r)\,Y_{l,m}(\theta,\phi)\,, \tag{KV19}$$

$$\left\langle r \middle| \Psi_{N,l,m}\right\rangle = \varphi_{N,l}(r)\left|l,m\right\rangle, \tag{KV20}$$

Budeme jej ($\varphi_{N,l}$ a tedy i $\Psi_{N,l,m}$) hledat variačně a to ve tvaru

$$\varphi_{N,l}(r) = \sum_{n\,=\,l+1}^{K} c_n^{(N,l)}\, R_{n,l}(r)\,, \tag{KV21}$$

$R_{n,l}(r)$ by mohly být libovolné funkce tvořící úplný systém v $L^2_{r^2}(R^+)$. Přijatelná volba je, aby tyto funkce byly ortonormální a řešily Schrödingerovu rovnici analogickou (KV13). K je konečné pro přibližná řešení a čím je K bližší nekonečnu, tím je řešení přesnější. Pro úplný systém $R_{n,l}$ se v limitě $K \rightarrow +\infty$ dosáhne přesných energií a přesných vlnových funkcí. $R_{n,l}$ nelze volit jako vlastní funkce radiální částí Hamiltoniánu pro atom vodíku

$$\hat{H}_{H,rad} = \frac{1}{2}\hat{p}_r^2 + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{r}, \tag{KV22}$$

jak-koliv by se tato volba jevila jako přirozená s ohledem na to, že radiální část Hamiltoniánu pro kvarkonium v bezrozměrném tvaru (tj. z rovnice (KV16)) lze psát ve tvaru

$$\hat{H}_{Ch,rad} = \hat{H}_{H,rad} + \lambda r + \gamma r^2, \tag{KV23}$$

a to z toho důvodu, že $\hat{H}_{H,rad}$ má kromě diskrétní i spojitou část spektra, což by značně komplikovalo výpočet. $\hat{H}_{H,rad}$ i $\hat{H}_{Ch,rad} = \hat{H}_{H,rad} + \lambda r + \gamma r^2$ jsou hermitovské na $L^2_{r^2}(R^+)$ pro skalární součin s vahou $\omega = r^2$ (část Jacobiánu při přechodu od kartézských souřadnic ke sférickým). Jako $R_{n,l}(r)$ (KV21) budu volit vlastní funkce operátoru $\hat{T}_3$ (RB17) (známého z kapitoly „*Algebraický postup řešení radiální části stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu*“, poté co vynásobením proměnou r převedu rovnici na prostor $L^2_r(R^+)$)

$$\hat{T}_3 = \frac{r}{2}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}\right) + \frac{r}{2}, \tag{KV24}$$

který je hermitovský na prostoru $L^2_r(R^+)$, na prostoru $L^2_{r^2}(R^+)$ platí pro kvarkonium rovnice (KV25) (získáme ji dosazením tvaru vlnové funkce z pravé strany (KV19) do (KV13) a úpravami za pomocí vztahů (KV17) a (KV18), to je ekvivalentní dosazení (KV22) do (KV23) a aplikací na $\varphi_{N,l}(r)$)

$$\left[\frac{1}{2}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{1}{r} + \lambda r + \gamma r^2\right]\varphi_{N,l}(r) = E_{N,l}\,\varphi_{N,l}(r), \tag{KV25}$$

za podmínky

$$0 \neq \varphi_{N,l} \in L^2_{r^2}(R^+). \tag{KV25.b}$$

Pro přechod do prostoru $L^2_r(R^+)$ (na kterém působí operátor $\hat{T}_3$ jako hermitovský a na kterém je systém jeho vlastních funkcí (noramlizovaných) ortonormální bází) použijeme vynásobení tovnice (KV25) proměnou r, tím vznikne *zobecněný problém vlastních čísel* pro operátor $\hat{H}_0^{(l)} = r\,\hat{H}_{Ch,rad}$ (z (KV23) a ekvivalentně z hranaté závorky vztahu (KV25)) a *překryvový operátor* $\hat{S} = r$ na prostoru $L^2_r(R^+)$, tj.

$$\hat{H}_0^{(l)}\varphi'_{N,l}(r) \equiv \left[\frac{r}{2}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - 1 + \lambda r^2 + \gamma r^3\right]\varphi'_{N,l}(r) = r\,E_{N,l}\,\varphi'_{N,l}(r)\,, \tag{KV26}$$

s podmínkou

$$0 \neq \varphi'_{N,l}(r) \in L_r^2(R^+), \tag{KV27}$$

kde nula na levé straně značí nulouvou funkci (konstantní funkci nula) nebo ekvivaletně

$$0 < \int_0^\infty r\,|\,\varphi'_{N,l}(r)\,|^2\, dr < +\infty, \tag{KV28}$$

Vztah (KV26) lze také přepsat jako

$$r\,\hat{H}_{Ch.rad}\,\varphi'_{N,l}(r) = r\,E_{N,l}\,\varphi'_{N,l}(r), \tag{KV29}$$

kde čárka nad $\varphi_{N,l}$ v (KV26) odlišuje φ, řešení (KV26) s podmínkou (KV27) od φ řešení ekvivaletní úlohy (KV25) s podmínkou (KV25.b). V případě přesného řešení je (KV29) plně ekvivaletní (KV25), přibližná řešení (KV29) již mají jiný průběh a interpretaci než hamiltonián (KV25). Provedu lineární škálování souřadnic ve vztahu (KV26), tj. substituci

$$r = \tau\,R, \tag{KV30}$$

a s ní související

$$\hat{p}_r = \frac{1}{\tau}\,\hat{p}_R, \tag{KV31}$$

ve vztahu (KV26)

$$\left[\frac{1}{\tau}\,\frac{R}{2}\left(\hat{p}_R^2 + \frac{l(l+1)}{R^2}\right) - 1 + \lambda\,\tau^2 R^2 + \gamma\,\tau^3 R^3\right]\chi_{N,l}(R) = R\,\tau\,E_{N,l}\,\chi_{N,l}(R), \tag{KV32}$$

kde

$$\varphi'_{N,l}(\tau\,R) = \chi_{N,l}(R). \tag{KV33}$$

Rovnici (KV32) je třeba vynásobit τ, aby zmizelo 1/τ z kinentického členu, to vede na rovnici

$$\left[\frac{R}{2}\left(\hat{p}_R^2 + \frac{l(l+1)}{R^2}\right) - \tau + \lambda\,\tau^3 R^2 + \gamma\,\tau^4 R^3\right]\chi_{N,l}(R) = R\,\tau^2\,E_{N,l}\,\chi_{N,l}(R), \tag{KV34}$$

nebo, krátce zapsáno (ve tvaru *zobecněného vlastního problému* pro (hermitovský, se zdola omezeným a diskrétním spektrem) *operátor* $\hat{H}_0^{(l)}{}'$ a *překryvový operátor* $\hat{S}$ (ten je hermitovský, striktně pozitivní na $L_r^2(R^+)$ a tedy má hermitovskou inverzi, která je pozitivně semidefinitní)

$$\hat{H}_0^{(l)}{}'\chi_{N,l} \quad = \quad E_{N,l}{}'\,\hat{S}\,\chi_{N,l}\,, \tag{KV35}$$

kde $\hat{H}_0^{(l)}{}'$ je *renormalizovaný hamiltonián* daný levou stranou (KV34) (proměná skrz kterou působí na funkce na R), tj

$$\hat{H}_0^{(l)}{}' \quad \equiv \quad \tau\,\hat{H}_0^{(l)}, \tag{KV36}$$

a kde (v (KV35)), $\hat{S}$ je překryvový operátor daný faktorem obsahujícím proměnou R z pravé strany (KV34) a je tedy operátorem násobení touto proměnou

$$\hat{S} \quad \equiv \quad R, \tag{KV37}$$

Na $\chi_{N,l}(R)$ (hledáme jen netriviální řešení) ze vztahu (KV35) je kladena podmínka

$$\chi_{n,l}(R) \;\in\; L_R^2(R^+)\,. \tag{KV38}$$

Zbývá určit vztah mezi $E_{N,l}$' z problému (KV34), přepsaného jako (KV35) a $E_{N,l}$ z původního problému (KV13). Porovnáním (KV34) a (KV13) zjistíme, že platí

$$E_{N,l} \quad = \quad \frac{E_{N,l}{}'}{\tau^2}, \tag{KV39}$$

což lze ověřit i pomocí integrálního vyjádření energie

$$E_{N,l} \quad = \quad \frac{\int_0^\infty r^2\,\overline{\varphi}_{N,l}(r)\,\hat{H}_{Ch,rad}\,\varphi_{N,l}(r)\,dr}{\int_0^\infty r^2\,\overline{\varphi}_{N,l}(r)\varphi_{N,l}(r)\,dr} \quad = \quad \frac{\int_0^\infty r\,\overline{\varphi}_{N,l}(r)(r\,\hat{H}_{Ch,rad})\varphi_{N,l}(r)\,dr}{\int_0^\infty r\;\overline{\varphi}_{N,l}(r)\,r\;\varphi_{N,l}(r)\,dr}, \tag{KV39.a}$$

$$E_{N,l} \quad = \quad \frac{\int_0^\infty r\;\overline{\varphi}_{N,l}(r)\hat{H}_0^{(l)}\;\varphi_{N,l}(r)\,dr}{\int_0^\infty r\;\overline{\varphi}_{N,l}(r)\,r\;\varphi_{N,l}(r)\,dr} \quad = \quad \frac{\int_0^\infty (\tau R)\;\overline{\chi}_{N,l}(R)\left(\dfrac{\hat{H}_0^{(l)}{}'}{\tau}\right)\chi_{N,l}(R)\;d(\tau R)}{\int_0^\infty (\tau R)\;\overline{\chi}_{N,l}(R)(\tau\hat{S})\,\chi_{N,l}(R)\;d(\tau R)}, \tag{KV39.b}$$

$$E_{N,l} \;=\; \frac{1}{\tau^2}\frac{\int\limits_0^\infty R\;\overline{\chi}_{N,l}(R)\;\hat{H}_0^{(l)}{}'\chi_{N,l}(R)\;d\,R}{\int\limits_0^\infty R\;\overline{\chi}_{N,l}(R)\;\hat{S}\;\chi_{N,l}(R)\,d\,R} \;=\; \frac{E_{N,l}{}'}{\tau^2}, \tag{KV40}$$

Odkud je patrná i normalizace $\varphi_{N,l'}(r)$ jako řešení (KV26) s podmínkou (KV27) i normalizace $\chi_{N,l}(R)$ jako řešení (KV35) s podmínkou (KV38), tj. požadujeme, aby platilo

$$\int\limits_0^\infty r\;\chi_{N,l}(r)\;\hat{S}\,\chi_{N,l}(r)\,dr \;=\; \int\limits_0^\infty r\;\chi_{N,l}(r)\;r\;\chi_{N,l}(r)\,dr \;=\; \int\limits_0^\infty r^2\;|\,\chi_{N,l}(r)|^2\,dr \;=\; 1, \tag{KV41}$$

což lze zapsat jako

$$\left\langle \chi_{N,l}\middle| r \middle| \chi_{N,l}\right\rangle_{L_r^2(R^+)} \;=\; \left\langle \chi_{N,l}\middle| \chi_{N,l}\right\rangle_{L_{r^2}^2(R^+)} \;=\; 1, \tag{KV42}$$

tj. $\chi_{N,l}(r) \in L_r^2(R^+)$, ale z (KV42) plyne také $\chi_{N,l} \in L_{r^2}^2(R^+)$.

6.2.1 Asymptotika řešení $\varphi_{N,l}$ v nekonečnu a libovolnost $\delta \geq 0$ pro $\chi_{N,l} \in L_{r\wedge\delta}^2(R^+)$

Lze úkazat, že platí Tvrzení T1:

Tvrzení T1: *O exponenciálním nebo rychlejším úbytku vlnové funkce*

Každé kvadraticky integrabilní řešení (tj. náležící k bodové části spektra hamiltonova operátoru) stacionární Schrödingerovy rovnice (KV43) v jednom rozměru [4] má v nekonečnu asymptotiku poklesu exponenciální (tj. dle (KV44)), nebo rychlejší (např. lineární harmonický oscilátor má např. gaussovskou).

$$\frac{d^2\psi(x)}{d\,x^2} \;-\; f(x)\,\psi(x) \;=\; 0, \tag{KV43}$$

kde

$$f(x) \;\equiv\; \frac{2M}{\hbar^2}(V(x)-E), \tag{KV44}$$

$$\exists \lim_{x\to+\infty} V(x) \;\equiv\; V_+, \tag{KV45}$$

$$\exists \lim_{x \to -\infty} V(x) \quad \equiv \quad V_-, \qquad \text{(KV46)}$$

$$V: \quad R \to \quad (-\infty; +\infty >, \quad V_+, V_- \in R^* \setminus \{-\infty\} \;=\; (-\infty; +\infty >, \qquad \text{(KV47)}$$

tj. pro potenciál připouštíme hodnotu i $+\infty$ a i to i jako limitu. Tvrzení tedy říká

$$\psi(x) \quad \overset{x \to \pm\infty}{\approx} \quad O\big(\exp\big(-\kappa_\pm \,|\, x \,|\big)\big), \qquad \text{(KV48)}$$

kde

$$\kappa_\pm \quad \le \quad \frac{\sqrt{2M(V_\pm - E)}}{\hbar}, \qquad \text{(KV49)}$$

kde rovnost platí pro konečné limity V_+ a V_- a nerovnost pro nekonečné (neboť dosadit za κ_+ či κ_- do (KV48) nelze). Tvrzení T1 lze pro případ nekonečné limity V ještě zesílit a asymptotiku $\Psi(x)$ vyjádřit pomocí exponenciály z rostoucí funkce obsahující ve svém tvaru $V(x)$ (což je provedno např. v [1] na str. 37 v podkapitole „*Asymptotika přesných řešení anharmonického oscilátoru v nekonečnu a okolo počátku*“)

Důkaz: [4]

Protože radiální část Schrödingerovy rovnice (KV50) lze na Schrödingerovu rovnici v jednom rozměru vždy převést (viz analytický postup řešení radiální části Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu popsaný v této práci) a potenciál se přitom napravo od nuly nezmění až na přičtení cetrifugálního termu $l(l+1)/r^2$ a nalevo je roven $+\infty$ (KV51),(KV52) (převedení se děje zavedením nové vlnové funkce – tzv. „regulární vlnové funkce“, která je podílem původní radiální části vlnové funkce a radiální proměné r) platí toto tvrzení i pro regulární vlnovou funkci[75] $\tilde{\chi}_n(r)$ řešící (KV51) a tedy i pro kvadraticky integrabilní radiální část každé Schrödingerovy rovnice (KV50) $\Omega_n(r)$, tj. pro $\Omega_n(r) \in L^2_{r^2}(R^+)$ platí (KV53).

$$\left[-\frac{d^2}{d\,r^2} - \frac{2}{r}\frac{d}{d\,r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)\right]\Omega_n(r) \quad = \quad E_n\,\Omega_n(r), \qquad \text{(KV50)}$$

$$\left[-\frac{d^2}{d\,r^2} + V_{eff}(r)\right]\tilde{\chi}_n(r) \quad = \quad E_n\;\tilde{\chi}(r), \qquad \text{(KV51)}$$

[75] Radiální část vlnové funkce R má k regulární vlnové funkci χ vztah $R = \chi/r$, kde r je radiální proměná (to je substituce, která likviduje člen s první derivací v (KV50)) klesá pro $r \to +\infty$ ještě rychleji než χ samotná. Klesá-li χ pro $r \to +\infty$ podle uvedeného tvrzení T1 jako $N \exp(-\alpha\, r)$ pro $N,\ \alpha > 0$, pak R klesá jako $N(\exp(-\alpha\, r)/r)$, tj. určitě platí $\chi = O(\exp(-\alpha\, r)) \Rightarrow R = O(\exp(-\alpha\, r))$.

kde

$$
\begin{aligned}
V_{eff}(r) &= +\infty, \quad [pro\ r \le 0] \\
V_{eff}(r) &= V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}, \ [pro\ r > 0]
\end{aligned},
\tag{KV52}
$$

$$
\tilde{\chi}_n(r) \equiv r\,\Omega_n(r), \tag{KV53}
$$

pak

$$
\tilde{\chi}_n(r) \overset{r\to+\infty}{\approx} O\big(\exp(-\kappa_+ r)\big), \tag{KV54}
$$

Kde κ_+ splňuje (KV49) pro $M = 1/2$, $\hbar = 1$ a $E_n < V_+$. Odstavec pod tvrzením lze aplikovat na diferenciální rovnici (KV1) i všechny z ní dále odvozované ((KV25), (KV26), (KV32), (KV34) i (KV35)) a tedy lze tvrdit, že platí

$$
\exists \alpha > 0: \quad \chi_{N,l}(r), \varphi_{N,l}(r) \overset{r\to\infty}{\approx} O\big(\exp(-\alpha\, r)\big), \tag{KV55}
$$

což lze postupem popsaným v [1] na str. 37 a aplikovaným na (KV25) po zavedení regulárního řešení do (KV25) (zlikviduje člen s první derivací) ještě zesílit na tvar

$$
\varphi_{N,l}(r) \overset{r\to\infty}{\approx} O\big(\exp(-\sqrt{\gamma}\, r^2)\big), \tag{KV56}
$$

$$
\chi_{N,l}(r) \overset{r\to\infty}{\approx} O\big(\exp(-\tau^2\sqrt{\gamma}\, r^2)\big), \tag{KV57}
$$

pro $\gamma > 0$ a na tvar (KV58), (KV59), platný pro $\gamma = 0$, $\lambda > 0$,

$$
\varphi_{N,l}(r) \overset{r\to\infty}{\approx} O\big(\exp(-\sqrt{\lambda}\, r^{3/2})\big), \tag{KV58}
$$

$$
\chi_{N,l}(r) \overset{r\to\infty}{\approx} O\big(\exp(-\tau^{3/2}\sqrt{\lambda}\, r^{3/2})\big). \tag{KV59}
$$

Nyní se (pomocí elementárních limit) již snadno nahlédne, že platí

$$
\varphi, \chi \in L^2_{r^\delta}(R^+), \qquad \forall \delta \ge 0, \tag{KV60}
$$

což lze také zapsat jako

$$
\int_0^\infty r^\delta |\varphi_{N,l}|^2\, dr < +\infty, \quad \int_0^\infty r^\delta |\chi_{N,l}|^2\, dr < +\infty, \quad \forall \delta_0 \ge 0. \tag{KV61}
$$

Na závěr ještě poznamenám, že bázové funkce používané běžně pro přibližný výpočet kvarkonia – Sturmovské funkce (vlastní funkce operátoru $\hat{T}_3$) mají asymptotiku odlišnou od (KV56)-(KV59) a to $O(\exp(-\eta\, r))$.

6.2.2 Přibližné řešení kvarkonia pomocí Riztovy variační metody

Budeme řešit problém (KV35) za podmínky (KV38) variační metodou, tj. rozvojem řešení $\chi_{N,l}(r)$ do konečné lineární kombinace funkcí z nějakého úplného systému funkcí (zde vlastní funkce operátoru $\hat{T}_3$ daného vztahem (KV24) s l jako parametrem a známá z řešení radiální části Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu), tj. uvažujme

$$\chi_{N,l}(r) = \sum_{n\,=\,l+1}^{K} c_n^{(N,l)}\, St_{n,l}(r)\,, \tag{KV62}$$

kde $R_{n,l}$ jsou Sturmovské funkce dané vztahem (RB67) ke standartizovaným (normalizované a kladné v okolí počátku) radiálním částem vlnových funkcí pro atom vodíku, tj. platí

$$St_{n,l}(r) \;=\; n^2\, R_{n,l}^{H}(n\,r), \tag{KV63}$$

kde $R_{n,l}^{H}(r)$ je radiální část vlnové funkce pro atom vodíku. Z (KV35) lze vynásobením zleva komplexně sdruženou $\chi_{N,l}$ (tj. jen $\chi_{N,l}$, neboť uvažujeme reálné bázové funkce a v hamiltoniánu ani v překryvovém operátoru nevystupují komplexní čísla, jen reálná) a integrací přes (0; +∞) obdržíme vztah (srovnej s (KV40))

$$E_{N,l}' \;=\; \frac{\int_0^\infty R\; \overline{\chi}_{N,l}(R)\; \hat{H}_0^{(l)}{}'\, \chi_{N,l}(R)\; d\,R}{\int_0^\infty R\; \overline{\chi}_{N,l}(R)\; \hat{S}\; \chi_{N,l}(R)\, d\,R} \;=\; \frac{\sum_{n\,=\,l+1}^{K}\; \sum_{k\,=\,l+1}^{K} c_k^{(N,l)} c_n^{(N,l)} H_{k\,n}^{(l)}}{\sum_{n\,=\,l+1}^{K}\; \sum_{k\,=\,l+1}^{K} c_k^{(N,l)} c_n^{(N,l)} S_{k\,n}^{(l)}}\,, \tag{KV64}$$

kde $H_{k\,n}^{(l)}$ a $S_{k\,n}^{(l)}$ jsou maticové elementy operátorů $\hat{H}_0^{(l)}{}'$, respektive $\hat{S}$ v bázi funkcí (KV63) a zároveň maticové elementy maticové reprezentace těchto operátorů na podprostoru generovaném funkcemi (KV63) pro $n \in \{l+1, l+2, ..., K\}$, platí pro ně

$$H_{k\,n}^{(l)} \;\equiv\; \left\langle (l), k \middle| \hat{H}_0^{(l)}{}' \middle| (l), n \right\rangle_{L_r^2(R^+)} \;=\; \int_0^\infty r\; St_{k,l}(r)\, \hat{H}_0^{(l)}{}'\, St_{n,l}(r)\; dr\,, \tag{KV65}$$

$$S^{(l)}_{k\,n} \;\equiv\; \left\langle (l),k \middle| \hat{S} \middle| (l),n \right\rangle_{L^2_r(R^+)} \;=\; \int\limits_0^\infty r\, St_{k,l}(r)\, \hat{S}\, St_{n,l}(r)\, dr$$
$$= \int\limits_0^\infty r\, St_{k,l}(r)\, r\, St_{n,l}(r)\, dr \;=\; \int\limits_0^\infty r^2\, St_{k,l}(r)\, St_{n,l}(r)\, dr \; .[76] \qquad \text{(KV66)}$$

Hledejme, dle Riztova variačního principu, optimální hodnotu energie $E_{N,l}$' jako minimální danou vztahem (KV64) vzhledem k hodnotám rovojových koeficientů $c_n^{(N,l)}$, tj.

$$\frac{\partial E_{N,l}{}'}{\partial c_p^{(N,l)}} \;=\; \frac{2\sum\limits_{n=l+1}^{K} H^{(l)}_{p\,n}\, c_n^{(N,l)}}{\sum\limits_{n=l+1}^{K}\sum\limits_{k=l+1}^{K} c_k^{(N,l)} c_n^{(N,l)} S^{(l)}_{k\,n}} - \frac{2\left(\sum\limits_{n=l+1}^{K} S^{(l)}_{p\,n}\, c_n^{(N,l)}\right)\left(\sum\limits_{n=l+1}^{K}\sum\limits_{k=l+1}^{K} c_k^{(N,l)} c_n^{(N,l)} H^{(l)}_{k\,n}\right)}{\left(\sum\limits_{n=l+1}^{K}\sum\limits_{k=l+1}^{K} c_k^{(N,l)} c_n^{(N,l)} S^{(l)}_{k\,n}\right)^2} = 0, \qquad \text{(KV67)}$$
$$\forall p \in \{l+1,\, l+2,\, \ldots,\, K\}$$

což je podmínka nutná, nikoliv však postačující (tou by byla např. pozitivní definitnost matice druhých derivací $E_{N,l}$' vzhledem k proměným $c_n^{(N,l)}$). Vynásobením rovnice (KV67) jmenovatelem prvního zlomku, vydělením 2 a identifikací druhého faktoru (druhé závorky) v čitateli druhého zlomku v (KV67) děleno jmenovatel prvního zlomku v (KV67) s energií $E_{N,l}$' (viz vztah (KV64)) obdržíme vztah

$$\sum_{n=l+1}^{K} H^{(l)}_{p\,n}\, c_n^{(N,l)} \;=\; E_{N,l} \sum_{n=l+1}^{K} S^{(l)}_{p\,n}\, c_n^{(N,l)} \; , \qquad \text{(KV68)}$$

který představuje *zobecněný problém vlastních čísel* (hermitovské) matice $H^{(l)}$ s překryvovou maticí $S^{(l)}$ (ta je hermitovská a striktně pozitivní). $E_{N,l}$ je N-tým zobecněným vlastním číslem a $c_n^{(N,l)}$ je N-tým zobecněným vlastním vektorem. Jedná se vlastně o problém vlastních čísel v neortogonálních souřadnicích, jak bude ukázáno dále. Kompaktně, tj. pro všech K-l vlastních vektorů a vlastních čísel lze tento vztah zapsat jako

$$H^{(l)}\, C^{(l)} \;=\; S^{(l)}\, C^{(l)}\, E^{(l)}\, , \qquad \text{(KV69)}$$

[76] Kdyby byly použity vlastní funkce pro radiální část hamiltoniánu pro atom vodíku $R^H_{n,l}(r)$, platilo by sice $S^{(l)}_{n\,k} \;=\; \delta_{n\,k}$ a další postup (minimalizace $E_{N,l}$' dle $c_k^{(N,l)}$) by vedl na obyčejný (nikoliv zobecněný s překryvovou maticí $S^{(l)}$) problém vlastních čísel hermitovské matice $H^{(l)}$. Použití $R^H_{n,l}(r)$ by si ale vyžádalo připojení k funkcím $R^H_{n,l}(r)$ z diskrétního spektra atomu vodíku i funkcí ze spojitého spektra, integraci přes ně a s tím spojené problémy.

kde $H^{(l)}$ je matice s elementy (KV65) – restrikce hamiltoniánu $\hat{H}_0^{(l)}{}'$ na konečně-rozměrný generovaný množinou vektorů {|(*l*), *l*+1>, |(*l*), *l*+2>, ..., |(*l*), *K*>}, $S^{(l)}$ je matice s elementy (KV66) – restrikce překryvového operátoru $\hat{S}$ na stejný koenčně-rozměrný podporostor $L_r^2(R^+)$, $C^{(l)}$ je matice jejíž elementy jsou $C_{nN}^{(l)} \; = \; c_n^{(N,l)}$ (tj. její sloupce jsou zobecněné vlastní vektory matice $H^{(l)}$, *l* je parametr, nikoliv některý z indexů matice) a $E^{(l)}$ je diagonální matice, na jejíž diagonále jsou zobecněná vlastní čísla matice $H^{(l)}$, na *N*-tém místě to odpovídající *N*-tému zobecněnému vlastnímu vektoru (*N*-tému sloupci matice $C^{(l)}$). Protože je $H^{(l)}$ hermitovská (dokonce reálná symetrická, jelikož používáme reálnou bázi a diferenciální operátor $\hat{H}_0^{(l)}{}'$ nemá ve svých koefcientech čísla s nenulovou imagninární složkou), jsou zobecněná vlastní čísla reálná a řadí se obvykle od nejmenšího k největšímu[77].

Tvar maticových elementů $H_{kn}^{(l)}$ a $S_{kn}^{(l)}$ lze odvodit (jako funkci *k*, *n* a *l*) snadno pomocí trojice operátorů $\hat{T}_1$, $\hat{T}_2$ a $\hat{T}_3$, respektive $\hat{T}_+$, $\hat{T}_-$ a $\hat{T}_3$, pomocí kterých se vyjádří operátory $\hat{H}_0^{(l)}{}'$ i $\hat{S}$, jako (využívám vztahů (RB26)-(RB31) a (RB37))

$$\hat{S} = r = \hat{T}_3 - \hat{T}_1 = \hat{T}_3 - \frac{\hat{T}_+ + \hat{T}_-}{2}, \tag{KV70}$$

$$\hat{H}_0^{(l)}{}' \;=\; \frac{\hat{T}_3 + \hat{T}_1}{2} \;-\; \tau \;+\; \lambda\tau^3\,(\hat{T}_3 - \hat{T}_1)^2 + \gamma\,\tau^4(\hat{T}_3 - \hat{T}_1)^3, \tag{KV71}$$

$$r^2 \;=\; \hat{T}_3^2 + \hat{T}_1^2 - \hat{T}_3\hat{T}_1 - \hat{T}_1\hat{T}_3, \tag{KV72}$$

$$-\hat{T}_3\hat{T}_1 - \hat{T}_1\hat{T}_3 = -[\hat{T}_3,\hat{T}_1] - 2\,\hat{T}_1\hat{T}_3 = -i\,\hat{T}_2 - (\hat{T}_+ + \hat{T}_-)\hat{T}_3 = -\frac{1}{2}(\hat{T}_+ - \hat{T}_-) - (\hat{T}_+ + \hat{T}_-)\hat{T}_3, \tag{KV73}$$

$$\hat{T}_1^2 = \frac{(\hat{T}_+ + \hat{T}_-)^2}{4} = \frac{\hat{T}_+^2}{4} + \frac{\hat{T}_-^2}{4} + \frac{\{\hat{T}_+,\hat{T}_-\}}{4}, \tag{KV74}$$

$$\{\hat{T}_+,\hat{T}_-\} = \hat{T}_+\hat{T}_- + \hat{T}_-\hat{T}_+ = 2\hat{T}_-\hat{T}_+ - [\hat{T}_-,\hat{T}_+] = 2\hat{T}_-\hat{T}_+ - 2\hat{T}_3,^{78} \tag{KV75}$$

$$r^2 = \hat{T}_3^2 - \frac{\hat{T}_3}{2} + \frac{\hat{T}_-\hat{T}_+}{2} + \frac{\hat{T}_+^2}{4} + \frac{\hat{T}_-^2}{4} - \frac{1}{2}\hat{T}_+ - \hat{T}_+\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_- - \hat{T}_-\hat{T}_3, \tag{KV77}$$

což (výraz pro operátor r^2) lze přepsat s použitím (RB42) a (RB32) pro vyčíslení $\hat{T}_-\hat{T}_+$ jako

[77] Program Mathematica je ale řadí dle vzrůstající absolutní hodnoty, což v případě indefinitního hamiltoniánu činí drobné obtíže s výstupem

[78]

$$[\hat{T}_-,\hat{T}_+] = [\hat{T}_1 - i\,\hat{T}_2, \hat{T}_1 + i\,\hat{T}_2] = -2i[\hat{T}_2,\hat{T}_1] = 2\hat{T}_3, \tag{KV76}$$

$$r^2 = \frac{3\hat{T}_3^2}{2} - \frac{l(l+1)}{2} + \frac{\hat{T}_+^2}{4} + \frac{\hat{T}_-^2}{4} - \frac{1}{2}\hat{T}_+ - \hat{T}_+\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_- - \hat{T}_-\hat{T}_3, \qquad \text{(KV78)}$$

Výraz pro maticové elementy operátorů $\hat{r}$ a $\hat{r}^2$ lze zapsat také jako

$$\langle (l),k|\hat{r}|(l),n\rangle \equiv (r)^{(l)}_{k\,n} = (r)^{(l)}_{n-1,n}\delta_{k,n-1} + (r)^{(l)}_{n,n}\delta_{k,n} + (r)^{(l)}_{n+1,n}\delta_{k,n+1}, \qquad \text{(KV79)}$$

$$(r)^{(l)}_{n-1,n} \equiv \langle (l),n-1|\hat{r}|(l),n\rangle = -\frac{1}{2}\beta^{(-)}(l,n) = -\frac{1}{2}\sqrt{(n+l)(n-l-1)}, \qquad \text{(KV80)}$$

$$(r)^{(l)}_{n,n} \equiv \langle (l),n|\hat{r}|(l),n\rangle = n, \qquad \text{(KV81)}$$

$$(r)^{(l)}_{n+1,n} \equiv \langle (l),n+1|\hat{r}|(l),n\rangle = -\frac{1}{2}\beta^{(+)}(l,n) = -\frac{1}{2}\sqrt{(n-l)(n+l+1)}, \qquad \text{(KV82)}$$

Maticové elementy $\hat{r}^{m+1}$ lze vypočíst snadno pomocí maticových elementů $\hat{r}^m$, neboť suma v projektoru v následující rovnosti se díky tridiagonálnosti maticové reprezentace operátoru $\hat{r}$ redukuje na tříčlenný součet. Pro maticové elementy $\hat{r}^2$ platí[79]

$$\begin{aligned}\langle (l),k|\hat{r}^2|(l),n\rangle &= \sum_{p=l+1}^{\infty}\langle (l),k|\hat{r}|(l),p\rangle\langle (l),p|\hat{r}|(l),n\rangle \\ &= \sum_{p=n-1}^{n+1}\langle (l),k|\hat{r}|(l),p\rangle\langle (l),p|\hat{r}|(l),n\rangle\end{aligned}, \qquad \text{(KV83)}$$

Zápis (KV83) má charakter násobení čtvercové matice nekonečného řádu se sebou samotnou. Maticová reprezentace $\hat{r}$ je tridiagonální, proto maticová reprezentace $\hat{r}^2$ je pentadiagonální a maticová reprezentace $\hat{r}^m$ je obecně (2m+1)-diagonální.

$$\langle (l),n|\hat{r}^2|(l),n\rangle = (r)^{(l)}_{n,n-1}(r)^{(l)}_{n-1,n} + (r)^{(l)}_{n,n}(r)^{(l)}_{n,n} + (r)^{(l)}_{n,n+1}(r)^{(l)}_{n+1,n}, \qquad \text{(KV84)}$$

$$\langle (l),n|\hat{r}^2|(l),n\rangle \equiv (r^2)^{(l)}_{n,n} = \frac{1}{2}\left(3n^2 - l(l+1)\right), \qquad \text{(KV85)}$$

$$\langle (l),n+1|\hat{r}^2|(l),n\rangle = (r)^{(l)}_{n+1,n}(r)^{(l)}_{n,n} + (r)^{(l)}_{n+1,n+1}(r)^{(l)}_{n+1,n}, \qquad \text{(KV86)}$$

$$\langle (l),n+1|\hat{r}^2|(l),n\rangle \equiv (r^2)^{(l)}_{n+1,n} = -\left(n+\frac{1}{2}\right)\sqrt{(n-l)(n+l+1)}, \qquad \text{(KV87)}$$

---

[79] Ve výrazech typu $\langle u|\hat{A}|v\rangle$ v (KV79) až (KV92) se předpokládá $\langle u|\hat{A}|v\rangle \in \langle u|\hat{A}|v\rangle_{L^2_r(R^+)}$, tj. $|u\rangle, |v\rangle \in L^2_r(R^+)$, $\hat{A}: L^2_r(R^+) \to L^2_r(R^+)$.

$$\left\langle (l), n-1 \left| \hat{r}^2 \right| (l), n \right\rangle \quad = \quad (r)^{(l)}_{n-1,n-1} (r)^{(l)}_{n-1,n} \; + \; (r)^{(l)}_{n-1,n} (r)^{(l)}_{n,n} , \tag{KV88}$$

$$\left\langle (l), n-1 \left| \hat{r}^2 \right| (l), n \right\rangle \quad \equiv \quad \left(r^2\right)^{(l)}_{n-1,n} \quad = \quad -\left(n - \frac{1}{2}\right) \sqrt{(n+l)(n-l-1)} , \tag{KV89}$$

$$\left\langle (l), n+2 \left| \hat{r}^2 \right| (l), n \right\rangle \quad \equiv \quad \left(r^2\right)^{(l)}_{n+2,n} \quad = \quad (r)^{(l)}_{n+2,n+1} (r)^{(l)}_{n+1,n} = \frac{1}{4}\sqrt{(n-l)(n-l+1)(n+l+1)(n+l+2)} , \tag{KV90}$$

$$\left\langle (l), n-2 \left| \hat{r}^2 \right| (l), n \right\rangle \quad \equiv \quad \left(r^2\right)^{(l)}_{n-2,n} \quad = \quad (r)^{(l)}_{n-2,n-1} (r)^{(l)}_{n-1,n} = \frac{1}{4}\sqrt{(n+l)(n+l-1)(n-l-1)(n-l-2)} , \tag{KV91}$$

Maticové elementy některých vyšších mocnin operátoru r uvádím v následujících tabulkách[80]

Tabulka TKV1: Hodnoty nenulových maticových elementů operátoru $\hat{r}^3$

Maticový element	**Hodnota**
$\left(r^3\right)^{(l)}_{n,n}$	$\frac{1}{2} n \left(5n^2 - 3l(l+1) + 1\right)$
$\left(r^3\right)^{(l)}_{n+1,n}$	$\frac{3}{8}\sqrt{(n-l)(n+l+1)}\left(-5n(n+1) + l(l+1) - 2\right)$
$\left(r^3\right)^{(l)}_{n+2,n}$	$\frac{3}{4}(n+1)\sqrt{(n-l)(n-l+1)(n+l+1)(n+l+2)}$

[80] V těchto tabulkách používám zápis

$$(x)_{(a)} \quad \equiv \quad x \cdot (x+1) \cdot \ldots \cdot (x+a-1) , \tag{KV114}$$

$$(x)_{(0)} \quad \equiv \quad 1, \qquad (x)_{(1)} \quad = \quad x , \tag{KV115}$$

$$(x)_{(-a)} \quad \equiv \quad x \cdot (x-1) \cdot \ldots \cdot (x-a+1) , \tag{KV116}$$

$$(x)_{(-1)} \quad = \quad (x)_{(1)} \quad = \quad x , \tag{KV117}$$

definovaný pro $x \in C$, $a \in N_0$.

$\left(r^3\right)^{(l)}_{n+3,n}$	$-\frac{1}{8}\sqrt{(n-l)(n-l+1)(n-l+2)(n+l+1)(n+l+2)(n+l+3)}$ $= \; -\frac{1}{8}\sqrt{\frac{(n-l+2)!}{(n-l-1)!}\frac{(n+l+3)!}{(n+l)!}}$
$\left(r^3\right)^{(l)}_{n-1,n}$	$\frac{3}{8}\sqrt{(n+l)(n-l-1)}\left(-5n(n-1)+l(l+1)-2\right)$
$\left(r^3\right)^{(l)}_{n-2,n}$	$\frac{3}{4}(n-1)\sqrt{(n+l)(n+l-1)(n-l-1)(n-l-2)}$
$\left(r^3\right)^{(l)}_{n-3,n}$	$-\frac{1}{8}\sqrt{(n+l)(n+l-1)(n+l-2)(n-l-1)(n-l-2)(n-l-3)}$

Tabulka TKV2: Hodnoty nenulových maticových elementů operátoru $\hat{r}^4$

Maticový element	**Hodnota**
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n,n}$	$\frac{5n^2}{8}\left(7n^2-6l(l+1)+5\right)+\frac{3}{8}(l-1)l(l+1)(l+2)$
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n+1,n}$	$\frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\sqrt{(n-l)(n+l+1)}\left(-7n(n+1)+3l(l+1)-6\right)$
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n+2,n}$	$\frac{1}{4}\sqrt{(n-l)_{(2)}(n+l+1)_{(2)}}\left(7(n+1)^2+2-l(l+1)\right)$
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n+3,n}$	$-\frac{1}{4}\sqrt{(n-l)_{(3)}(n+l+1)_{(3)}}(2n+3)$
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n+4,n}$	$\frac{1}{16}\sqrt{(n-l)_{(4)}(n+l+1)_{(4)}}$
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n-1,n}$	$\frac{1}{2}\left(n-\frac{1}{2}\right)\sqrt{(n+l)(n-l-1)}\left(-7n(n-1)+3l(l+1)-6\right)$
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n-2,n}$	$\frac{1}{4}\sqrt{(n+l)_{(-2)}(n-l-1)_{(-2)}}\left(7(n-1)^2+2-l(l+1)\right)$
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n-3,n}$	$-\frac{1}{4}\sqrt{(n+l)_{(-3)}(n-l-1)_{(-3)}}\left(2n-3\right)$
$\left(r^4\right)^{(l)}_{n-4,n}$	$\frac{1}{16}\sqrt{(n+l)_{(-4)}(n-l-1)_{(-4)}}$

Tabulka TKV3: Hodnoty nenulových maticových elementů operátoru $\hat{r}^5$

Maticový element	**Hodnota**
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n,n}$	$\frac{1}{8}\left(63n^5-n^3(70l(l+1)-105)+n(15l^4+30l^3-35l^2-50l+12)\right)$

$\left(r^5\right)^{(l)}_{n+1,n}$	$-\frac{5}{16}\sqrt{(n-l)(n+l+1)}\,(21n^4+42n^3+n^2(63-14l(l+1))+n(42-14l(l+1))$ $+(l^4+2l^3-7l^2-8l+12))$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n+2,n}$	$-\frac{5}{4}(n+1)\sqrt{(n-l)_{(2)}(n+l+1)_{(2)}}\,(-3((n+1)^2+1)+l(l+1))$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n+3,n}$	$\frac{5}{32}\sqrt{(n-l)_{(3)}(n+l+1)_{(3)}}\,(-3(3n^2+9n+8)+l(l+1))$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n+4,n}$	$\frac{5}{16}(n+2)\sqrt{(n-l)_{(4)}(n+l+1)_{(4)}}$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n+5,n}$	$-\frac{1}{32}\sqrt{(n-l)_{(5)}(n+l+1)_{(5)}}$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n-1,n}$	$-\frac{5}{16}\sqrt{(n+l)(n-l-1)}\,(21n^4-42n^3+n^2(63-14l(l+1))+n(-42+14l(l+1))$ $+(l^4+2l^3-7l^2-8l+12))$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n-2,n}$	$\frac{5}{4}(n-1)\sqrt{(n+l)_{(-2)}(n-l-1)_{(-2)}}\,(3((n-1)^2+1)-l(l+1))$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n-3,n}$	$\frac{5}{32}\sqrt{(n+l)_{(-3)}(n-l-1)_{(-3)}}\,(-9n^2+27n-24+l(l+1))$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n-4,n}$	$\frac{5}{16}(n-2)\sqrt{(n+l)_{(-4)}(n-l-1)_{(-4)}}$
$\left(r^5\right)^{(l)}_{n-5,n}$	$-\frac{1}{32}\sqrt{(n+l)_{(-5)}(n-l-1)_{(-5)}}$

Tabulka TKV4: Hodnoty nenulových maticových elementů operátoru $\hat{r}^6$

Maticový element	**Hodnota**
$\left(r^6\right)^{(l)}_{n,n}$	$\frac{1}{16}(\,231n^6+(735-315\,l\,(l+1))\,n^4+n^2(105\,l^4+210\,l^3-420\,l^2-525\,l+294)+$ $(-5l^6-15\,l^5+25\,l^4+75\,l^3-20\,l^2-60\,l)\,)$
$\left(r^6\right)^{(l)}_{n+1,n}$	$-\frac{3}{16}(1+2n)\sqrt{(n-l)(n+l+1)}\,(33n^3(n+2)+n^2(147-30\,l(l+1))+$ $n(114-30\,l\,(l+1))+(5l^4+10l^3-35l^2-40\,l+60)$
$\left(r^6\right)^{(l)}_{n+2,n}$	$\frac{15}{64}\sqrt{(n-l)_{(2)}(n+l+1)_{(2)}}\,(33n^4+132\,n^3+n^2(273-18l(l+1))$ $+n(282-36l(l+1))+(l^4+2l^3-25l^2-26l+120)$
$\left(r^6\right)^{(l)}_{n+3,n}$	$\frac{5}{32}\sqrt{(n-l)_{(3)}(n+l+1)_{(3)}}\,(3+2n)(-11n(n+3)+3l\,(l+1)-40)$
$\left(r^6\right)^{(l)}_{n+4,n}$	$-\frac{3}{32}\sqrt{(n-l)_{(4)}(n+l+1)_{(4)}}\,(-11n(n+4)+l\,(l+1)-50)$

$\left(r^6\right)_{n+5,n}^{(l)}$	$-\dfrac{3}{32}\sqrt{(n-l)_{(5)}(n+l+1)_{(5)}}\ (5+2n)$
$\left(r^6\right)_{n+6,n}^{(l)}$	$\dfrac{1}{64}\sqrt{(n-l)_{(6)}(n+l+1)_{(6)}}$
$\left(r^6\right)_{n-1,n}^{(l)}$	$\dfrac{3}{16}(1-2n)\sqrt{(n+l)(n-l-1)}\ (33n^3(n-2)+(147-30l(l+1))n^2+$ $(-114+30l(l+1))n+(5l^4+10l^3-35l^2-40l+60))$
$\left(r^6\right)_{n-2,n}^{(l)}$	$\dfrac{15}{64}\sqrt{(n+l)_{(-2)}(n-l-1)_{(-2)}}\ (33n^4-132n^3+(273-18l(l+1))n^2+$ $(-282+36l(l+1))n+(l^4+2l^3-25l^2-26l+120))$
$\left(r^6\right)_{n-3,n}^{(l)}$	$\dfrac{5}{32}\sqrt{(n+l)_{(-3)}(n-l-1)_{(-3)}}\ (3-2n)\ (11n(n-3)-3l(l+1)+40)$
$\left(r^6\right)_{n-4,n}^{(l)}$	$\dfrac{3}{32}\sqrt{(n+l)_{(-4)}(n-l-1)_{(-4)}}\ (11n(n-4)-l(l+1)+50)$
$\left(r^6\right)_{n-5,n}^{(l)}$	$\dfrac{3}{32}\sqrt{(n+l)_{(-5)}(n-l-1)_{(-5)}}\ (5-2n)$
$\left(r^6\right)_{n-6,n}^{(l)}$	$\dfrac{1}{64}\sqrt{(n+l)_{(-6)}(n-l-1)_{(-6)}}$

6.2.2.1 Optimální hodnota škálovacího parametru τ

Optimální hodnotu škálovacího parametru τ lze určit opět pomocí Riztovy variační metody, respektive podle „minimax“ teorému (*Věta UL2*), který říká, že variační (střední) hodnota energie je vždy horní mezí k přesné hodnotě energie. Nejvhodnější hodnotu energie a ji odpovídající variační parametry tak lze hledat pomocí minimalizace střední hodnoty energie vzhledem k variačním parametrům. V tomto případě vyjdeme (pro první přiblížení) z jednorozměrné báze pro výpočet energie kvarkonia a jediným variačním parametrem tak bude škálovací parametr τ. Minimalizována bude veličina daná vztahem (KV40), tj. v tomto případě

$$E_{N,l}^{(1)}(\tau) \quad = \quad \frac{1}{\tau^2}\frac{\left\langle (l),N\right|\hat{H}_0^{(l)}{}'(\tau)\left|(l),N\right\rangle}{\left\langle (l),N\right|\hat{r}\left|(l),N\right\rangle}, \qquad \text{(KV92)}$$

kde vektor $|(l), N>$ předpokládáme jako normalizovaný valstní vektor operátoru $\hat{T}_3$ odpovídající vlastnímu číslu $N \in \{l+1,\ l+2,\ ...\}$. Dosazením (KV71) za hamiltonián, respektive za operátory odpovídající kinetické energii a Coulombovské části potenciálu a dosazením z Tabulky TKV1 a vztahů (KV84)-(KV91) za část úměrnou koeficientům λ a γ, vznikne vyjádření

$$E_{N,l}^{(1)}(\tau) \;=\; \frac{\alpha_0}{\tau^2} + \frac{\alpha_1}{\tau} + \alpha_3\tau + \alpha_4\tau^2, \qquad \text{(KV93)}$$

Nutná podmínka existence minima pro dvakrát spojitě diferencovatelnou diferencovatelnou funkci (KV93) na R je

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left(E_{N,l}^{(1)}(\tau)\right) \;=\; -\frac{2\alpha_0}{\tau^3} - \frac{\alpha_1}{\tau} + \alpha_3 + \alpha_4\tau \;=\; 0. \qquad \text{(KV93)}$$

Po vynásobení rovnice (KV93) τ^3 vznikne rovnice čtvrtého stupně v τ pro τ tvaru

$$2\alpha_4\tau^4 + \alpha_3\tau^3 - \alpha_1\tau - 2\alpha_0 \;=\; 0\;, \qquad \text{(KV94)}$$

kterou je nutno doplnit dvojicí podmínek (na její řešení τ)

$$\tau \in R \quad \Leftrightarrow \quad \mathrm{Im}(\tau) \;=\; 0, \qquad \text{(KV95)}$$

$$\frac{\partial^2 E_{N,l}^{(1)}(\tau)}{\partial\tau^2} \;=\; \frac{6\alpha_0}{\tau^4} + \frac{2\alpha_1}{\tau^3} + 2\alpha_4 \;>\; 0, \qquad \text{(KV96)}$$

kde v (KV96) ostrá nerovnost odpovídá postačující podmínce a případná neostrá nerovnost pak nutné podmínce. Koeficienty α_j v rovnici (KV94) mají tvar

$$\alpha_0 \;=\; 1/2, \qquad \text{(KV97)}$$

$$\alpha_1 \;=\; -1/N, \qquad \text{(KV98)}$$

$$\alpha_3 \;=\; \frac{\lambda}{2N}(3N^2 - l(l+1)), \qquad \text{(KV99)}$$

$$\alpha_4 \;=\; \frac{\gamma}{2}(5N^2 - 3l(l+1) + 1). \qquad \text{(KV100)}$$

V triviálním případě, kdy $\lambda = \gamma = 0$ (hamiltonián pro atom vodíku) obdržíme energeticky závislé škálování $\tau = N$ (rovnice (KV94) bude lineární) a dosazením do (KV92) obdržíme (přesný) výraz pro energii $E_{N,l}^{(1)} = -1/(2N^2)$, což je plně v souladu s algebraickým postupem odvození spektra hamiltoniánu pro atom vodíku (ovšem podmínka (KV96) je splněna jen pro $N = 1$). V méně triviálním případu charmonia ($\gamma = 0$, $\lambda > 0$) platí pro řešení (KV94), které splňuje (KV95) a (KV96) následující vztah (použito pro základní stav, tj. $l = 0$, $N = 1$),

$$\tau \;=\; -\frac{2\sqrt[3]{2}}{\sqrt[3]{486\,\lambda^2+\sqrt{23328\,\lambda^3+236196\,\lambda^4}}}+\frac{\sqrt[3]{486\,\lambda^2+\sqrt{23328\,\lambda^3+236196\,\lambda^4}}}{9\sqrt[3]{2}}$$,(KV101)

6.2.2.2 Výpočet střední hodnoty druhé mocniny hamiltonova operátoru a funkcionálu chyby

Výpočet střední hodnoty operátoru $\hat{H}^2$ bude proveden pro kvarkonium pro původní hamiltonián v relativních jednotkách daný vztahem (KV13), protože $\hat{H}$ tvoří ÚMKO s operátory $\hat{L}_3$ a $\hat{L}^2$, je jeho maticová reprezentace v bázi společných vlastních vektorů $\hat{T}_3$, $\hat{L}_3$ a $\hat{L}^2$ blokově diagonální, řešení stacionární Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi$ lze vždy hledat ve tvaru součinu (KV19) a omezit se na optimalizaci radiální části vlnové funkce Ψ, tj. (KV20), pro tu pak platí radiální část Schrödingerovy rovnice, což je rovnice pro vlastní čísla operátoru daného vztahy (KV22) a (KV23), jeho zápis zde zopakuji

$$\hat{H}_{k,rad} \;\equiv\; \frac{1}{2}\left(\hat{p}_r^2 \;+\; \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{1}{r} \;+\; \lambda\, r \;+\; \gamma\, r^2\,, \tag{KV102}$$

Provedu tedy sérii úprav

$$\frac{\left\langle \psi(r)\middle|\hat{H}^2_{k,rad}(r)\middle|\psi(r)\right\rangle_{L^2_{r^2}(R^+)}}{\left\langle \psi(r)\middle|\psi(r)\right\rangle_{L^2_{r^2}(R^+)}} \;\equiv\; \frac{\int_0^\infty r^2\;\overline{\psi}(r)\;\hat{H}^2_{k,rad}(r)\psi(r)\;dr}{\int_0^\infty r^2\;\overline{\psi}(r)\;\psi(r)\;dr} \;=\; \left|\begin{matrix} r\;=\;\tau\,R \\ dr=\tau\;dR\end{matrix}\right|$$

$$= \frac{\int_0^\infty (\tau\,R)^2\;\overline{\psi}(\tau\,R)\;\hat{H}^2_{k,rad}(\tau\,R)\psi(\tau\,R)\;\;d(\tau\,R)}{\int_0^\infty (\tau\,R)^2\;\overline{\psi}(\tau\,R)\;\psi(\tau\,R)\;\;d(\tau\,R)} \;=\; \frac{1}{\tau^4}\;\frac{\int_0^\infty R^2\;\;\overline{\chi}(R)\;(\tau^2\hat{H}_{k,rad}(\tau\,R))^2\;\chi(R)\;\;d\,R}{\int_0^\infty R\;\;\overline{\chi}(R)\;R\;\chi(R)\;\;d\,R}$$

,(KV103)

kde bylo zavedeno škálování ($r\,=\,\tau\,R$) podobně jako při odvozování variačního výpočtu a kde funkce $\chi(R)$ odpovídají variační vlnové funkci, jejich vztah k původní vlnové funkci je

$$\chi(r) \;\equiv\; \psi(\tau\,r)\,. \tag{KV104}$$

Lze ukázat, že vztah (KV103) umožňuje vypočítat maticové elementy operátoru $\hat{H}^2_{k,rad}$ v analytickém tvaru za cenu výpočtu maticových elementů operátoru $(1/r)\hat{H}_{k,rad}$ na prostoru $L^2_{r^2}(R^+)$ mezi bázovými funkcemi (KV63), nebo ekvivalentně elementů operátoru $\hat{H}_{k,rad}$ na prostoru $L^2_r(R^+)$.

6.3 Víceelektronové atomy

Hamiltonián (plně nerelativistický) víceelektronového atomu, nebo iontu má v relativních jednotkách (v *x*-reprezentaci) tvar

$$\hat{H} \;=\; -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\Delta_j \;-\; Z\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{r_j} \;+\; \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_{ij}} \;+\; \hat{H}', \qquad \text{(VEA1)}$$

kde Z je protonové číslo (elektrický náboj jádra vztažený na velikost elektrického náboje elektronu, jedná se o celé číslo), N je počet elektronů, $N > 1$, N je celé, tj. pokud $N = Z$, jedná se o atom, jinak jde o iont o náboji (v jednotkách ve kterých má elektron náboj -1) q $= Z - N$. Působí-li operátor na vlnovou funkci o prostorových proměných $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$, ..., $\vec{r}_N$, kde $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$, pak Δ_j v (VEA1) značí

$$\Delta_j \;\equiv\; \frac{\partial^2}{\partial x_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_j^2}, \qquad \text{(VEA2)}$$

$\vec{r}_j$ v (EA1) lze[81] interpretovat jako vzdálenost elektronu od jádra (umístěného pevně do středu souřadné soustavy) a platí

$$r_j \;\equiv\; \left|\vec{r}_j\right| \;=\; \sqrt{x_j^2+y_j^2+z_j^2}, \qquad \text{(VEA3)}$$

podobně

$$r_{ij} \;\equiv\; \left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|. \qquad \text{(VEA4)}$$

Existence posledního členu $\hat{H}'$ je důsledek konečné hmoty jádra a tedy jeho pohybu vůči elektronům. Na systém nelze, přísně vzato, nahlížet jako na soubor elektronů pohybujících se v poli pevně uloženého jádra, ale jako na systém popsaný pomocí souboru určitých souřadnic, které explicitně vydělují polohu těžiště a z nichž každá v limitě hmoty jádra jdoucí do nekonečna limituje k souřadnici *j*-tého elektronu. Pro $\hat{H}'$ lze odvodit vzorec [33,34]

---

[81] Zjednodušeně, neboť uvedený hamiltonián $\hat{H}$ (VEA1) není hamiltoniánem pro pohyb elektronů v poli pevně uloženého jádra, ale hamiltonián pro vnitřní stupně volnosti atomu/iontu, tj. polohový vektor $\vec{r}_j$ neodpovídá přesně poloze *j*-tého elektronu, ale *j*-té Jacobiho souřadnici, která obsahuje vážené součty polohových vektorů jednotlivých elektronů a jádra. *N*+1-ní Jacobiho souřadnice pak je těžiště, pro nějž hamiltonián má tvar pouhého operátoru kinetické energie a není do operátoru $\hat{H}$ v (VEA1) zahrnut.

$$\hat{H}' = \frac{1}{m_J}\sum_{i>j} \hat{\vec{p}}_i \cdot \hat{\vec{p}}_j , \qquad \text{(VEA5)}$$

kde $\hat{p}_i$ a $\hat{p}_j$ jsou operátory hybnosti a mají tvar

$$\hat{\vec{p}}_k \equiv -i\,\hat{\vec{\nabla}}_k = -i\left(\frac{\partial}{\partial x_k} \quad \frac{\partial}{\partial y_k} \quad \frac{\partial}{\partial z_k}\right), \qquad \text{(VEA6)}$$

tj.

$$\hat{H}' = -\frac{1}{m_J}\sum_{k\neq j}\left(\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\partial}{\partial x_j}+\frac{\partial}{\partial y_k}\frac{\partial}{\partial y_j}+\frac{\partial}{\partial z_k}\frac{\partial}{\partial z_j}\right), \qquad \text{(VEA7)}$$

naštěstí, díky relativně velké hodnotě m_J v atomových jednotkách (řádově 10^3 - 10^5) lze ve většině případů člen $\hat{H}'$ zanedbat. Ale i jeho případné započtení, nepůsobí při výpočtu zásadní obtíže. Postup řešení problému vlastních stavů může být například následující: tvar vlnové funkce (UV1), pevně zvolená báze atomových spinorbitalů, metoda řešení Valence Bond (VB) – viz podkapitola o Konfigfurační interakci. Jiná možnost je vyjít z vlnové funkce tvaru (UV1), ale použít Hartree-Fockovu metodu k vygenerování optimálnější báze jednoelektronových funkcí (ty se pak tradičně nazývají molekulové spinorbitaly, i když se v tomto případě jedná o atom/iont) ze kterých pak lze sestavit bázi funkcí tvaru (UV1) a řešit problém vlastních čísel restrikce hamiltoniánu (VEA1) na podprostor $Antisym(L^2(R^{3N})\otimes H_{spin})$ generovaný touto bází. Existuje ale celá řada dalších možných postupů hledání přibližných vlastních funkcí a přibližných vlastních čísel hamiltoniánu $\hat{H}$ (VEA1), historicky i didakticky cennou (pro systémy s malým N i výzkumně cennou) třídou metod jsou „explicitně korelované metody“, kdy se vlnová funkce nenavrhuje ve tvaru (UV1), ale ve tvaru ve kterém explicitně vystupují kladné mocniny r_{12}, r_{13}, ... jako prefaktory v lineární kombinaci kvadraticky integrabilních funkcí ostatních proměnných. Tím vlnová funkce s jistotou klesá pro $r_{ij} \to 0$ k nule (viz kapitola o korelační energii).

Kapitola 7 Přibližné metody řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

7.1 Hartree-Fockova metoda

7.1.1 Úvod

Uvažujme obecný bezspinový hamiltonián[82] $\hat{H}$

---

[82] $D(\hat{H}) = C^k(R^{3N}) \cap L^2(R^{3N})$, kde $\boldsymbol{k} \in \boldsymbol{N_0}$ (podle konkrétního tvaru $\hat{H}$), tj. $\boldsymbol{D(\hat{H})}$ je hustý v $L^{2*}(R^{3N})$. Neboť, dle 4.postulátu je nutné uvažovat i spinové části vlných funkcí, lze uvažovat hamiltonián jako operátor $\hat{H} : L^{2*}(R^{3N}) \otimes_{i=1}^{N} C^{2s+1} \to L^{2*}(R^{3N}) \otimes_{i=1}^{N} C^{2s+1}$.

$$\hat{H}: \quad L^{2*}(R^{3N}) \quad \to \quad L^{2*}(R^{3N}), \qquad \text{(x117)}$$

pro systém N interagujících identických fermionů[83] (s potenciální energií vzájemné interakce $V_{ij} = V^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ ve vnějším poli (s potenciální energií $V_i = V^{(1)}(\vec{r}_i)$) tvaru

$$\hat{H} \quad = \quad \sum_{i=1}^{N} \hat{H}^{(core)}(\vec{r}_i) \quad + \quad \sum_{1 \le i < j \le N} \hat{V}_{ij}\,, \qquad \text{(x107)}$$

kde $\vec{r}_i \in R^3$, $\hat{H}^{(core)}(\vec{r}_i)$ je jednočásticový operátor (působí pouze na prostorové proměnné jediné částice - $\vec{r}_i$) působící na i-tou částici,

$$\hat{H}^{(core)}(\vec{r}_i) \quad = \quad \hat{T}_i \quad + \quad \hat{V}_i\,, \qquad \text{(x108)}$$

$\hat{V}_{ij}$ je dvoučásticový operátor (působí pouze na prostorové proměnné dvou částic i-té a j-té), v x-reprezentaci obyčejně funkce proměnné $r_{ij} \equiv \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|$ - vzdálenosti mezi částicemi i a j. $\hat{T}_i$ značí operátor kinetické energie i-té částice, v nerelativistickém případě daný vztahem

$$\hat{T}_i \quad = \quad \frac{\hat{p}_i^2}{2m}\,, \qquad \text{(x109)}$$

respektive v x-reprezentaci

$$\hat{T}_i^{(x)} \quad = \quad - \frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta_i\,, \qquad \text{(x110)}$$

kde m je (klidová) hmotnost i-té částice (bez indexu, neboť na i nezávisí, předpokládali jsme identitu uvažovaných částic), $\hat{p}_i$ je operátor impulsu i-té částice, $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta a Δ_i Laplaceův operátor na prostorové proměnné ($\vec{r}_i \in R^3$) i-té částice, $i \in \{1,2,...,N\}$.

Hamiltonián $\hat{H}$ (x107) má tedy v x-reprezentaci tvar

$$\hat{H}^{(x)} \quad = \quad \sum_{i=1}^{N} \hat{H}^{(core)}(\vec{r}_i) \quad + \quad \sum_{1 \le i < j \le N} V^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\,, \qquad \text{(x111)}$$

kde

[83] O hmotnosti m a spinu $s \in \{1/2, 3/2, 5/2, \ldots\}$

$$\hat{H}^{(core)(x)}(\vec{r}_i) \;=\; \hat{T}_i^{(x)} + \hat{V}_i^{(x)} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V^{(1)}(\vec{r}_i)\,, \tag{x112}$$

7.1.2 Formulace stavu odpovídajícího systému s hamiltoniánem H (x111) pomocí <u>vektorové</u> funkce ϕ_n'

Úloha, kterou budeme chtít řešit, je vlastní problém lineárního, hermitovského hamiltoniánu $\hat{H}$ (x107) ve tvaru

$$\hat{H}\,\phi_n' \;=\; E_n\,\phi_n'\,, \tag{x119}$$

ϕ_n lze formulovat jako vektorovou komplexní funkci $\phi_n' \in L^2(R^{3N})$, tj. zobrazení:

$$\phi_n' : \quad R^{3N} \to C^{(2s+1)^N}\,, \tag{x120}$$

pro které platí

$$\left\|\phi_n'\right\|_{L^2(R^{3N})\otimes C^{(2s+1)^N}} \;\equiv\; \int_{R^{3N}} \left\|\phi_n'\right\|^2_{C^{(2s+1)^N}}\, d^{3N}\vec{r}_i \;=\; 1\,, \tag{x121}$$ [84]

kde $\|\cdot\|_{C^w}$ je Eukleidovská norma na C^w, $w = (2s+1)^N$. Hamiltonián $\hat{H}$ je pak maticí operátorů $\hat{H}_{ij}$, jehož působením na složky vekotorové funkce $(\phi_n')_j$ (j-tá složka) vzniká vektorová funkce φ', jejíž i-tá složka je dána vztahem

$$(\varphi')_i \;=\; \sum_{j=1}^{w} \hat{H}_{ij}\left(\phi_n'\right)_j\,, \tag{x122}$$

tj. jedná se o „násobení sloupcového vektoru ϕ_n' operátorovou maticí zleva“. Pro bezspinový hamiltonián $\hat{H}$ je tato matice součinem „skalárního operátoru $\hat{H}$, $\hat{H} : L^2(R^{3N}) \to L^2(R^{3N})$“ a jednotkové matice $1_w \in C^{(w,w)}$. Vztah (x122) se pak redukuje na

$$(\varphi')_i \;=\; \hat{H}\left(\phi_n'\right)_j\,, \tag{x123}$$

7.1.3 Odvození Hartree-Fockových rovnic

Uvažujme dále formulaci problému pomocí ϕ_n'. Hartree-Fockova metoda je přiblížení, které aproximuje přesnou elektronickou vlnovou funkci ϕ_n' jediným Slaterovým determinantem φ_n, tj. jediným antisymetrizovaným součinem „jednočásticových

[84] Snadno se nahlédne, že požadavky (x115) a (x121) jsou shodné.

spinorbitalů“ (direktní součin ortonormalizovaných funkcí z $L^2(R^3)$ (orbitaly, prostorové části spinorbitalu) a jednotkových vektorů z prostoru C^{2s+1}, kde s značí celkový spin $\boldsymbol{i}$-té částice v relativních jednotkách, $s \in \{1/2, 3/2, 5/2, ...\}$ nezávisí na i).

Slaterův determinant lze psát ve tvaru

$$\varphi_n(\vec{r}_i, \sigma_{z,i}) \quad \equiv \quad \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{n(1)}(\vec{r}_1)\big|\sigma_{z,1}\big\rangle_1 & \psi_{n(1)}(\vec{r}_2)\big|\sigma_{z,2}\big\rangle_1 & \cdots & \psi_{n(1)}(\vec{r}_N)\big|\sigma_{z,N}\big\rangle_1 \\ \psi_{n(2)}(\vec{r}_1)\big|\sigma_{z,1}\big\rangle_2 & \psi_{n(2)}(\vec{r}_2)\big|\sigma_{z,2}\big\rangle_2 & \cdots & \psi_{n(2)}(\vec{r}_N)\big|\sigma_{z,N}\big\rangle_2 \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ \psi_{n(N)}(\vec{r}_1)\big|\sigma_{z,1}\big\rangle_N & \psi_{n(N)}(\vec{r}_2)\big|\sigma_{z,1}\big\rangle_N & \cdots & \psi_{n(N)}(\vec{r}_N)\big|\sigma_{z,N}\big\rangle_N \end{pmatrix}, \tag{x124}$$

kde[85] $R^{3N} \ni \vec{r}_i = (\vec{r}_1,\ \vec{r}_2, ...,\ \vec{r}_N),\ \ \vec{r}_1 \in R^3,\ \vec{r}_2 \in R^3, \ldots,\ \vec{r}_N \in R^3$,

$\{-s, -s+1, \ldots, s-1, s\}^N \ni \vec{\sigma}_{z,i} = (\sigma_{z,1}, \sigma_{z,2}, \ldots, \sigma_{z,N}),\ \sigma_{z,1} \in \{-s, -s+1, \ldots, s-1, s\}, \ldots$

$|\sigma_{z,j}\rangle_k \in \Sigma_{spin,k}$,
$|-s\rangle = (1,0,0,\ldots,0)^T$,
$|-s+1\rangle = (0,1,0,\ldots,0)^T$, ….,
$|s-1\rangle = (0,0,\ldots,0,1,0)^T$,
$|s\rangle = (0,0,\ldots,0,1)^T$.

Uvažujme $\vec{n} = (n_1, n_2, ..., n_N)$ a funkce Ψ_k, $\Psi_k: R^3 \rightarrow C$, $k \in \{n_1, n_2, ..., n_N\}$ splňující podmínky

$$\psi_k(\vec{r}) \quad \in \quad C^k(R^3) \cap L^2(R^3)\,, \tag{x125}$$ [86]

$$\big\langle \psi_q, \sigma_{z,q} \,|\psi_k, \sigma_{z,k} \big\rangle \quad \equiv \quad \big\langle \sigma_{z,q} \,|\, \sigma_{z,k} \big\rangle \int_{R^3} \overline{\psi}_q(\vec{r})\, \psi_k(\vec{r})\, d^3\vec{r} \quad = \quad \delta_{qk}\,, \tag{x126}$$ [87]

$$\big\langle \psi_q, \sigma_{z,q} \,|\psi_k, \sigma_{z,k} \big\rangle \quad \equiv \quad \big\langle \sigma_{z,q} \,|\, \sigma_{z,k} \big\rangle \int_{R^3} \overline{\psi}_q(\vec{r})\ \psi_k(\vec{r})\, d^3\vec{r} \quad = \quad \delta_{q\,k}\,, \tag{x126}$$

kde bylo použito označení

---

[85] $\Sigma_{spin,k}$ je kanonická báze C^{2s+1}, $\Sigma_{spin} = \otimes_{k=1}^{N} \Sigma_{spin,k}$ je kanonická báze C^w ($w = (2s+1)^N$), tj. celého prostoru spinových stupňů volnosti.

[86] k zde může být libovolné přirozené číslo, nebo nula v závislosti na konkrétní úloze.

[87] Pro $q = k$ dostáváme (spinové části spiorbitalů jsou normalizované) speciálně

$$\int_{R^3} \left|\psi_k\right|^2 \, d^3\vec{r} \quad = \quad 1. \tag{x128}$$

Podmínky (x125) a (x126) také garantují platnost (x121) a platnost

$$\left(\varphi_n\right)_r \quad \in \quad C^k(R^{3N})\,, \tag{x137}$$

pro r-tou složku φ_n, $r \in \{1, 2, \ldots, w\}$, $w = (2s+1)^N$.

$$\left\langle \vec{r} \mid \psi_k , \sigma_{z,k} \right\rangle \quad \equiv \quad \psi_k(\vec{r}) \left| \sigma_{z,k} \right\rangle, \qquad \text{(x127)}$$ [88]

Aproximace $\phi_n' = \varphi_n$ odpovídá restrikci operátoru $\hat{H}$ na jednodimenzonální podprostor (původně nekonečně-, pro vázané stavy spočetně nekonečně-, dimenzionálního) hilbertova prostoru $L^2(R^{3N})$. Protože tvar funkcí Ψ_k v dalším budeme optimalizovat podle Ritzova variačního principu, je však tento jednodimenzionální podprostor nejoptimálnějším jednodimenzionálním podprostorem z hlediska hodnoty energie E_n, tj. vlastního čísla hamiltoniánu $\hat{H}$ a tudíž v mnoha aplikacích není tato restrikce natolik limitující, nakolik se může zdát z hlediska (podstatného) rozdílu v dimenzi (**1** vs. ∞).

Podle Riztova variačního principu tedy hledejme soubor funkcí Ψ_k splňujících (x125), (x126) z podmínky extremality[89] střední energie $\langle E_n \rangle$ (jako funkcionálu $E_n = E_n[\varphi_n]$ závislého na φ_n a tedy i Ψ_k pro všechna $k \in \{1, 2, ..., N\}$) ve stavu φ_n vzhledem k variacím $\delta\Psi_k$, $\delta\Psi_k$:

$$\delta\left(\left\langle E_n \right\rangle + \sum_{i,j} \varepsilon_{i\,j} \left(\delta_{i\,j} - \int_{R^3} \overline{\psi}_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r})\, d^3\vec{r} \right) \right) \quad = \quad 0, \qquad \text{(x129)}$$

Z definice $\langle E_n \rangle$

$$\left\langle E_n \right\rangle \quad = \quad \left\langle \varphi_n \middle| \hat{H} \middle| \varphi_n \right\rangle \quad = \quad \int_{R^{3N}} \varphi^+(\vec{r}_i, \sigma_{z,i})\, \hat{H}\, \varphi_n(r_i, \sigma_{z,i})\, d^{3N}\vec{r}_i, \qquad \text{(x131)}$$

dle Slaterových-Condonových pravidel (nebo prostým dosazením (x124) a (x111) do (x131)) snadno obdržíme úpravu (x131), tj.

$$\left\langle E_n \right\rangle \quad = \quad \sum_{k=1}^{N} h_k \quad + \quad \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} - \delta(\sigma_{z,i}, \sigma_{z,j}) K_{i\,j}, \qquad \text{(x132)}$$

kde h_k (x133) značí k-tý diagonální element jednočásticového operátoru $\hat{H}^{(core)}$ mezi stavy $\{\Psi_k\}_{k=1}^{N}$, J_{ij} značí tzv. coulombovský integrál (x134), K_{ij} tzv. výměnný integrál (x135) a $\delta(a,b) \equiv \delta_{ab}$ je Kroneckerovo delta.

$$h_k \quad \equiv \quad \int_{R^3} \overline{\psi}_k(\vec{r})\, \hat{H}^{(core)(x)}\, \psi_k(\vec{r})\; d^3\vec{r}, \qquad \text{(x133)}$$

$$J_{ij} \quad \equiv \quad \int_{R^6} \overline{\psi}_i(\vec{r}_1)\overline{\psi}_j(\vec{r}_2) V^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)\; d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2, \qquad \text{(x134)}$$

$$K_{ij} \quad \equiv \quad \int_{R^6} \overline{\psi}_j(\vec{r}_1)\overline{\psi}_i(\vec{r}_2) V^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)\; d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2, \qquad \text{(x135)}$$

---

[88] V dalším textu pro jednoduchost nahraďme $\mathbf{n_1} \rightarrow \mathbf{1}$, $\mathbf{n_2} \rightarrow \mathbf{2}$, …, $\mathbf{n_N} \rightarrow \mathbf{N}$, tj. $\mathbf{k} \in \{\mathbf{1,2,...,N}\}$.

[89] Podmínka (x125) se splní vhodnou volbou bázových funkcí při hledání aproximace $\mathbf{\Psi_k}$ rozvojem do báze $\mathbf{C^k(R^3)}$ funkcí, podmínku (x126) započteme metodou Lagrangeových multiplikátorů $\boldsymbol{\varepsilon_{ij}}$, $\mathbf{i,j} \in \{\mathbf{1,2,...,N}\}$ (tj. řešíme problém vázaných extremál funkcionálu $\mathbf{E_n[\varphi_n]}$ (x131).

V notaci běžně používané v molekulové kvantové mechanice lze vztah (x132) zapsat jako

$$\langle E_n \rangle = \sum_{k=1}^{N} \left\langle k \middle| \hat{H}^{(core)} \middle| k \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\langle ij \middle| V^{(2)} \middle| ij \right\rangle - \delta(\sigma_{z,i}, \sigma_{z,j}) \left\langle ji \middle| V^{(2)} \middle| ij \right\rangle, \quad \text{(x136)}$$

pokud je tvar $V^{(2)}$ zřejmý, je symbol $\langle ab|V^{(2)}|cd\rangle$ zkracován na $\langle ab|cd\rangle$. Pod $\langle ab||ab\rangle$ se pak rozumí $\langle ab||ab\rangle = \langle ab|ab\rangle - \delta(\sigma_{z,a},\sigma_{z,b})\langle ba|ab\rangle$. Dosadíme-li tedy (x136) do (x129) a po elementárních substitucích v dvoelektronových integrálech (prohození proměnných, prohození ket a bra, …) obdržíme

$$\sum_i \int_{R^3} d^3\vec{r}_1 \left\langle \delta\overline{\psi}_i(\vec{r}_1) \right| \left(\hat{F} \left| \psi_j(\vec{r}_1) \right\rangle - \sum_j \lambda_{ij} S \left| \psi_j(\vec{r}_1) \right\rangle \right) + c.c. = 0, \quad \text{(x136a)}$$

Z nezávislosti variací a k nim komplexně sdružených variací lze odvodit, že závorka v (x136a) bude muset být nulová, tato závorka představuje po diagonalizaci matice Lagrangeových multiplikátorů λ_{ij} soustavu Hartree-Fockových rovnic. S je překryvová matice (odpovídá případné neortogonalitě báze) a $\hat{F}$ je Fockův operátor tvaru

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi_i(\vec{r}_1) \equiv{}& \hat{H}^{(core)}\psi_i(\vec{r}_1) + \sum_{j \in occ} \int_{R^3} \frac{\left|\psi_j(\vec{r}_2)\right|^2}{r_{12}} d^3\vec{r}_2\, \psi_i(\vec{r}_1) \\ &- \sum_{j \in occ} \delta(\sigma_{z,i}, \sigma_{z,j}) \int_{R^3} \frac{\overline{\psi}_j(\vec{r}_2)\psi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_2\, \psi_j(\vec{r}_1) \end{aligned}, \quad \text{(x137a)}$$

Fockův operátor se nemění (co do tvaru) unitární transformací která diagonalizuje matici λ_{ij}. Hartree-Fockovy rovnice tak mají tvar

$$\hat{F}\psi_i = \lambda_i \hat{S}\psi_i, \quad \text{(x138a)}$$

Jejich řešením jsou molekulové orbitaly, použitelné pro generování Slaterových determinantů.

7.2 Metoda konfigurační interakce (Configuration interaction, CI)

7.2.1 Báze

Uvažujme bázi Slaterových determinantů (N x N) sestavených z ortonormální báze spinorbitalů[90] (předpokládejme navíc že spinová část má pro každý spinorbital charakter

[90] Někdy se dokonce specifikuje (pro metodu Konfigurační Interakce - *CI*), že se jedná o řešení Hartree-Fockových rovnic (pro základní stav). Jindy se volí přímo báze atomových spinorbitalů (pevně volená

vlastní funkce operátoru z-ové komponenty vektoru spinu a je tedy reprezentovatelná sloupcovým vektorem $(1\ \ 0)^T$, nebo $(0\ \ 1)^T$, více viz podkapitola „Obecný atom nebo jednoatomový ion“ v kapitole „Integrální chyba řešení Schrödingerovy rovnice“, zejména mezi (X9) a (X18)),[91] tak jak je uvedeno v kapitole „Úvod“ (UV1), tvar prostorové části molekulových spinorbitalů $\psi_{n(j)}(\vec{r})$ však v této větě (na rozdíl od kapitoly „Úvod“) nespecifikujeme, pouze požadujeme ortonormalitu spinorbitalů[92]. Bázi ortonormálních molekulových spinorbitalů označme jako B (požadujme $M \geq N$)

$$B \quad \equiv \quad \{\psi_k(\vec{r})\left|\sigma_z\right\rangle_k \mid k \in \{1, 2, \dots, M\}\}, \tag{CI1}$$

tato množina generuje Hilbertův prostor (M rozměrný) jednočásticových (závislých na proměných (prostorových – $\vec{r}$ a spinových – σ_z) jedné částice) funkcí. Z té lze vygenerovat pomocí antisymetrizovaných normalizovaných součinů N různých funkcí z B o proměnných $\vec{r}_1$, $\sigma_{z,1}$, $\vec{r}_2$, $\sigma_{z,2}$, …, $\vec{r}_N$, $\sigma_{z,N}$, ortonormální bázi N-částicových funkcí A, jejíž elementy jsou funkce $\varphi_n(\vec{r}_j, \sigma_{z,j})$ dané vztahem (UV1) z kapitoly „Úvod“.

$$A \quad \equiv \quad \{\, \varphi_n(\vec{r}_j, s_{z,j}) \mid \; n \in \{1, 2, \dots, P\}\}, \tag{CI2}$$

kardinalita A, označovaná card(A) = P musí splňovat

$$0 \quad < \quad P \quad \leq \quad \binom{M}{N} \quad \equiv \quad \frac{M!}{N!(M-N)!}, \tag{CI3}$$

index n lze, v souladu s (UV1) vnímat současně jak jako přirozené číslo (je-li uveden u N-částicové funkce $\varphi_n \in A$), tak jako pořadové číslo z $\{1, 2, \dots, P\}$ pro rostoucí zobrazení z množiny $\{1, 2, \dots, N\}$ do $\{1, 2, \dots, M\}$. Neprostá zobrazení by odpovídala přítomnosti dvou stejných spinorbitalů v Slaterově determinantu φ_n, což, jak lze z (UV1) či (X9) ověřit znamená rovnost řádků v Slaterově matici a nulovost celé funkce pro libovolné hodnoty proměných. Prostá, ale nerostoucí zobrazení lze konečným počtem permutací funkčních hodnot vždy přeuspořádat na rostoucí. Lze ukázat, že Slaterovy determinanty pro taková zobrazení n (UV1) odpovídají $(-1)^p$ – násobku pro ono rostoucí zobrazení vzniklé z n pomocí p inverzí funkčních honot $n(j)$, omezujeme se tedy na rostoucí n, aby nedošlo k zastoupení jedné bázové funkce v A vícekrát.

---

prostorová část „centrovaná“ na střed daného atomu (do výpočetní báze se vkládá pro každý atom tolik spinorbitalů, aby to odpovídalo jeho pozici v periodickém systému prvků, resp. jeho „elektronové konfiguraci“), pak se hovoří o metodě *Valenční vazby – VB*.

[91] $N > 1$, $N \in Z$.

[92] Celkově, ne nutně zároveň prostorové a zároveň spinové části, nicméně, vzhledem k tomu, že báze molekulových spinorbitalů $\Psi_{n(j)}(\vec{r})|\sigma_z>_j$ obsahuje obecně více jak dva prvky a báze spinové části je pouze dvoučlenná, musejí být ortonormální i prostorové části molekulových spinorbitalů odpovídajících stejné spinové části

7.2.2 Stručný princip metody konfigurační interakce

Konfigurační interakce vychází z Ritzova variačního principu a řeší tedy problém vlastních stavů restrikce hamiltonova operátoru $\hat{H}$ (pro obecnou molekulu, viz podkapitola o „víceelektronová molekula“) na podprostor H_M prostoru $Antisym(L^2(R^{3N})\otimes H_{spin})$ generovaný ortonormální bází A. Tento vlastní problém je možné formulovat (či „reprezentovat“, „převést na“) jako problém vlastních čísel hermitovské matice H o rozměrech M x M nad tělesem komplexních čísel a zapsat jako maticovou rovnici

$$HC = CE, \tag{CI0}$$

kde C je matice jejíž sloupce jsou (orto)normalizované vlastní vektory matice H (C je pak unitární) a E je diagonální matice s vlastními čísly H na diagonále seřazenými tak, aby jejich pozice odpovídala indexu sloupce C obsahujícího příslušný vlastní vektor. Vlastní vektory H jsou vektorové reprezentace variačních odhadů vlastních funkcí hamiltoniánu.

7.2.3 Faktorizace prostoru generovaného bází *A*

V praxi prostor generovaný A dále faktorizujeme (Za pomoci případné existence operátorů komutujících s hamiltoniánem, jejichž existence např. vyplývá z grupy symetrie molekuly reprezentované jako množina středů jader daného typu v R^3 (ale může vyplývat i z komutačních relací hamiltoniánu se spinovými operátory, ze symetrie hamiltoniánu vzhledem k permutacím identických částic, atd.). Hledané faktory jsou společné charakteristické podprostory těchto operátorů) a řešíme rovnici (CI0) nikoliv na celém A, ale pouze na jednom z jeho podprostorů charakterizovaném danou kombinací vlastních čísel ostatních operátorů tvořících společně s hamiltoniánem „Úplnou množinu komutujících operátorů“ (ÚMKO).[93]

7.2.4 Úplná konfigurační interakce vs. neúplná

[93] To není žádná další aproximace. Hamiltonián $\hat{H}$ má na prostoru generovaném A, ale s „adaptovanou bází“ (bází volenou tak, aby podmnožiny této nové báze („symetricky“ nebo „spinově“adaptovaná báze) generovaly společné charakteristické podprostory množiny všech operátorů z ÚMKO s výjimkou hamiltoniánu) blokově-diagonální strukturu a tak jej lze s výhodou diagonalizovat „po blocích“. Když si uvědomíme, že výpočetní náročnost diagonalizace je $O(N^3)$, kde N je rozměr diagonalizované matice, zjistíme, že „diagonalizace po blocích“, je-li vzhledem k symetrii úlohy možná, představuje podstatné zefektivnění procesu hledání vlastních čísel a vlastních funkcí. Další výhodnou „prostorové a spinové adaptace“ bázových funkcí z A (tj. hledání takových jejich lineárních kombinací, aby byly adaptovány ve smyslu popsaném výše) je schopnost úplné klasifikace stavů. Stacionární stavy (řešení Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\psi = E\psi$) jsou tak charakterizovány nejen pomocí své energie, ale i podle charakteru symetrie vlnové funkce v prostoru souřadnic a spinů. To umožňuje klasifikovat i dovolenost optických přechodů a celou řadu dalších věcí. Není vhodné opomenout ani skutečnost, že apriorní vyloučení komponent vlnové funkce (Slaterových determinantů, jejich lin. kombinací, …), které už ze symetrických důvodů nemohou do této vlnové funkce přispívat zamezuje jejich zahrnutí v rámci nějakého numerického artefaktu.

Metoda konfigurační interakce se označuje dovětkem „úplná“ nebo „plná“ pracuje-li se v prostoru (nebo nějakém jeho podprostoru vyplývajícím ze symetrické a spinové adaptace) generovaném A pro

$$P = \binom{M}{N}, \quad \text{(CI0.aa)}$$

tj. v prostoru všech možných antisymetrizovaných součinů N spinorbitalů vybíraných z báze o M spinorbitalech. Pokud je P menší než výraz na pravé straně (CI0.aa), hovoříme o „neúplné“ konfigurační interakci. Jako speciální případy (obecně) neúplné konfigurační interakce označujeme CID, CISD, CISDT, CISDTQ, ..., kde CI znamená „konfigurační interakce“ a další písmena označují typ Slaterových determinantů, které jsou přidány k tomu popisujícímu „základní stav“ $\left|\varphi_0\right\rangle$ (obvykle sestaven z prvních N orbitalů báze B). „S“ (Singles) označuje „monoexcitované“ konfigurace, tj. Slaterovy determinanty $\left|\varphi_i^a\right\rangle$, které se od základního stavu liší náhradou spinorbitalu (s indexem) $a \in \{1, 2, ..., N\}$ za spinorbital $b \in \{N+1, N+2, ..., M\}$. „D“ (Doubles) označuje „biexcitované“ konfigurace, tj. Slaterovy determinanty $\left|\varphi_{a\,b}^{i\,j}\right\rangle$ lišící se od základního stavu obsazením dvou spinorbitalů, „T“ (Triples) označuje „triexcitované“ konfigurace $\left|\varphi_{a\,b\,c}^{i\,j\,k}\right\rangle$, „Q“ čtyřnásobné excitace a dále se značí čísly. Výhoda těchto metod spočívá v relativně rozumně přesném popisu mnohých systémů bez nutnosti diagonalizace příliš velkých matic. Nevýhoda spočívá např. v tom, že při popisu disociace nějakého systému na podsystémy (např. disociace biatomické molekuly v Born-Oppenheimerově aproximaci, kdy řešíme problém pohybu elektronů v poli pevně uložených jader a ostatních (pohybujících se) elektronů, v takovém případě hamiltonián obsahuje jeden geometrický parametr – mezijadernou vzdálenost. Pro různé mezijaderné vzdálenosti existují různé množiny vlastních čísel a vlastních funkcí (resp. jejich odhadů metodou CI). Při použití metody CISD pro více jak dvou elektronovou biatomickou molekulu bude tato v oblasti velkých mezijaderných vzdáleností popsána výrazně hůře (energie bude více nadhodnocena) než v oblasti menších mezijaderných vzdáleností (kde nebude energie tolik nadhodnocena) a rozdíl energií tak bude zatížen systematickou chybou (v kvantové chemii nás obvykle zajímají rozdíly energií různých geometrií molekul). Při použití plné CI – „Full CI“ (FCI) tento jev nenastane. V oblasti disociace (velká mezijaderná vzdálenost) bude zmiňované biatmonikum popsáno přibližně stejně špatně jako v oblasti menších mezijaderných vzdáleností a rozdíl těchto energií (disociační energie, resp. přiblížení k ní) nebude zatížen touto systematickou chybou.

7.2.5 Slaterova-Condonova pravidla

Lze snadno nahlédnout, že pro maticové elementy H_{ij} bude platit vztah

$$\begin{aligned} H_{i\,j} &\equiv \left\langle\varphi_i\middle|\hat{H}\middle|\varphi_j\right\rangle \equiv \\ &\equiv \int_{R^3}\int_{R^3}\cdots\int_{R^3} \bar{\varphi}_i\,(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,\sigma_{z,k})\,\hat{H}\,\varphi_j\,(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,\sigma_{z,k})\;d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2\,\ldots d^3\vec{r}_N \end{aligned} \quad \text{,(CI0.b)}$$

tedy elementy H_{ij} lze vyjádřit jako 3N-násobné integrály přes prostorové souřadnice a skalární součin/vysčítání přes spinové souřadnice (není v (CI0.b) explicitně vyznačeno). Naštěstí, pro φ_n definované jako elementy báze A (Slaterovy determinanty, viz (UV1)) a pro hamiltonián daný vztahem (), tj. jako součet jedno a dvoučástickových operátorů, kde jedno částicové operátory mají všechny stejný tvar liší se pouze názvem proměné na kterou působí, podobně dvoučásticové operátory, které jsou navíc symetrické vzhledem k záměně svých dvou (skupin)proměných platí tzv. Slaterova-Condonova pravidla formulovaná v následující větě, která převádějí vztah (CI0.b) na součet „jednočásticových" (3 násobné integrály z hlediska prostorové proměné) a „dvoučásticových" (6 násobné integrály) integrálů přes jednotlivé molekulové spinorbitaly. Formulují také pravidla za kterých má maticový element H_{ij} jednodušší tvar a kdy je dokonce nulový (liší-li se Slaterovy determinanty φ_i a φ_j o více jak dva molekulové spinorbitaly). Jsou-li molekulové spinorbitaly řešeními Hartree-Fockových rovnic pro základní stav pak navíc platí *Brillouinova věta* [28], která říká, že „maticové elementy hamiltoniánu mezi základním stavem a všemi monoexcitovanými konfiguracemi jsou rovny nule"[94]

Věta CI1 [28]: *Slaterova-Condonova pravidla*

Za předpokladů uvedených výše v části „Báze" uvažujme funkce φ_n. Uvažujme operátor $\hat{Q}$ s definičním prostorem hustým na prostoru $U \equiv Antisym(L^2(R^{3N})\otimes H_{spin})$. Nechť tento obsahuje maximálně dvoučásticové členy, je lineární, hermitovský, bezspinový a má tvar

$$\hat{Q} \equiv \sum_{i=1}^{N} \hat{Q}_1(\vec{r}_i) + \sum_{j=2}^{N} \sum_{i=1}^{j-1} \hat{Q}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \qquad \text{(CI0.c)}$$

kde argumenty u operátorů na pravé straně definice (CI0.c) určují na které proměné daný operátor působí, aplikuje-li se na vlnovou funkci typu φ_n (resp. obecně lineární kombinace φ_n pro různá n, neb je definován na husté podmnožině U), pro operátor $\hat{Q}_2$ nechť platí

$$\hat{Q}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{Q}_2(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \qquad \text{(CI0.d)}$$

Pro Slaterovy determinanty φ_n (UV1) zaveďme také alternativní označení

$$|\varphi_n\rangle \equiv |a_1\, a_2\, ...\, a_N\rangle, \qquad \text{(CI0.e)}$$

kde a_j označují indexy jednotlivých spinorbitalů uspořádaných jako řádky Slaterovy matice z (UV1) zhora dolu (tj. a_1 odpovídá prvnímu řádku, a_2 druhému, …). Dále zaveďme označení

[94] Konfigurací se myslí Slaterův determinant složený z molekulových spinorbitalů nalezených řešením Hartree-Fockových rovnic pro základní stav. Monoexcitovanou konfigurací se pak myslí Slaterův determinant lišící se od Slaterova determinantu základního stavu o jediný molekulový spinorbital (obsahuje místo jednoho molekulového spinorbitalu ze Slaterova determinantu pro základní stav tzv. „virtuální spinorbital" – součást řešení Hartree-Fockových rovnic, ale neobsažený v Slaterově determinantu pro základní stav).

$$\left\langle a \middle| \hat{Q}_1 \middle| b \right\rangle \;\equiv\; \int_{R^3} \overline{\psi}_a(\vec{r})\; \hat{Q}_1(\vec{r})\, \psi_b(\vec{r})\, d^3\vec{r}\,, \tag{CI0.f}$$

tj. výraz (CI0.f) je trojnásobným integrálem přes R^3 ze součinu komplexně sdružené prostorové části spinorbitalu *a* (který je prvkem báze *B*) a výsledku působení operátoru $\hat{Q}_1$ na prostorovou část spinorbitalu *b*. Výraz (CI0.f) se také označuje jako „jednočásticový integrál“. Analogicky použijme podobné označení

$$\left\langle a\,b \middle| \hat{Q}_2 \middle| c\,d \right\rangle \;\equiv\; \int_{R^3}\int_{R^3} \overline{\psi}_a(\vec{r}_1)\overline{\psi}_a(\vec{r}_2)\, \hat{Q}_2(\vec{r}_1,\, \vec{r}_2)\, \psi_c(r_1)\psi_d(r_2)\, d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2\,, \tag{CI0.g}$$

Pak platí:

<u>Diagonální maticové elementy operátoru $\hat{Q}$</u>

mají tvar

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_k \middle| \hat{Q} \middle| \varphi_k \right\rangle \;=\; & \sum_{i=1}^{N} \left\langle a_i \middle| \hat{Q}_1 \middle| a_i \right\rangle \;+\; \sum_{j=2}^{N}\sum_{i=1}^{j-1} \left\langle a_i\, a_j \middle| \hat{Q}_2 \middle| a_i\, a_j \right\rangle \\ & - \sum_{j=2}^{N}\sum_{i=1}^{j-1} \left\langle a_i\, a_j \middle| \hat{Q}_2 \middle| a_j\, a_i \right\rangle \cdot \delta(\sigma_{z,i}, \sigma_{z,j}) \end{aligned}\;, \tag{CI0.1}$$

kde Slaterův determinant $|\varphi_n>$ má tvar („konfiguraci“)

$$\left| \varphi_n \right\rangle \;=\; \left| a_1\, a_2\, \ldots\, a_N \right\rangle\,, \tag{CI0.2}$$

vztah (CI0.1) lze přepsat také jako

$$\left\langle \varphi_k \middle| \hat{Q} \middle| \varphi_k \right\rangle \;=\; \sum_{i=1}^{N} \left\langle a_i \middle| \hat{Q}_1 \middle| a_i \right\rangle \;+\; \sum_{j=2}^{N}\sum_{i=1}^{j-1} \left\langle a_i\, a_j \middle| \hat{Q}_2 \left(\left| a_i\, a_j \right\rangle - \delta(\sigma_{z,i}, \sigma_{z,j}) \cdot \left| a_j\, a_i \right\rangle \right)\right\rangle . \tag{CI0.3}$$

Výraz $\delta(\sigma_{z,i}, \sigma_{z,j})$ je Kroneckerovo delta pro hodnoty $\sigma_{z,i}$ a $\sigma_{z,j}$, tj. spinové proměné *i*-tého *j*-tého spinorbitalu. Místo sumačních mezí se někdy uvádí (např. v [1], u Zobecněných Slater-Condonových pravidel) vymezení $a \in MO(k)$ (první sumace) $a \in MO(k)$, $a' \in MO(k)$, $a \neq a'$, kde $MO(k) = \{a_1, a_2, \ldots, a_N\}$. Dalším užitečným zápisem je použití notace „antisymetrizovaného integrálu“ pro dvojitou sumaci v (CI0.3), tj.

$$\left\langle a_i\, a_j \middle\| \hat{Q}_2 \middle\| a_i\, a_j \right\rangle \;\equiv\; \left\langle a_i\, a_j \middle| \hat{Q}_2 \left(\left| a_i\, a_j \right\rangle - \delta(\sigma_{z,i}, \sigma_{z,j}) \left| a_j\, a_i \right\rangle \right)\right\rangle, \tag{CI0.4}$$

<u>Nediagonální elementy operátoru $\hat{Q}$ mezi Slaterovými determinanty lišícími se o jediný spinorbital</u>

Uvažujme dvě „konfigurace“,

$$|\varphi_k\rangle \;=\; |a_1\, a_2\, \ldots\, a_{N-1}\, g\rangle, \qquad \text{(CI0.5)}$$

$$|\varphi_n\rangle \;=\; |a_1\, a_2\, \ldots\, a_{N-1}\, g^I\rangle, \qquad \text{(CI0.6)}$$

kde $g \neq g^I$ jsou dva různé spinorbitaly z báze B. Pak platí

$$\langle\varphi_n|\hat{Q}|\varphi_k\rangle \;=\; \langle g^I|\hat{Q}_1|g\rangle \;+\; \sum_{i=1}^{N-1}\langle a_i\, g^I\||\hat{Q}_2|\|a_i\, g\rangle, \qquad \text{(CI0.7)}$$

kde bylo použito označení (CI0.4)

<u>Maticové elementy $\hat{Q}$ mezi Slaterovými determinanty lišícími se o dva spinorbitaly</u>

Uvažujme dvě „konfigurace“,

$$|\varphi_k\rangle \;=\; |a_1\, a_2\, \ldots\, a_{N-2}\; g\, h\rangle, \qquad \text{(CI0.8)}$$

$$|\varphi_n\rangle \;=\; |a_1\, a_2\, \ldots\, a_{N-2}\; g^I\;\, h^I\rangle, \qquad \text{(CI0.9)}$$

kde $g \neq g^I$ a $h \neq h^I$ jsou čtyři navzájem různé spinorbitaly báze B. Pak platí

$$\langle\varphi_n|\hat{Q}|\varphi_k\rangle \;=\; \langle g^I\, h^I\||\hat{Q}_2|\|g\, h\rangle, \qquad \text{(CI0.10)}$$

<u>Maticové elementy $\hat{Q}$ mezi Slaterovými determinanty lišícími se o více jak dva spinorbitaly</u>

Uvažujme dvě „konfigurace“,

$$|\varphi_k\rangle \;=\; |a_1\, a_2\, \ldots\, a_{N-3}\; g\;\, h\;\, i\rangle, \qquad \text{(CI0.11)}$$

$$|\varphi_n\rangle \;=\; |a_1\, a_2\, \ldots\, a_{N-2}\; g^I\;\, h^I\;\, i^I\rangle, \qquad \text{(CI0.12)}$$

kde $g \neq g^I$, $h \neq h^I$ a $i \neq i^I$ je šest navzájem různých spinorbitalů báze B. Pak platí

$$\langle\varphi_n|\hat{Q}|\varphi_k\rangle \;=\; 0, \qquad \text{(CI0.13)}$$

Důkaz:

Diagonální elementy operátoru $\hat{Q}$:

Uvažujme zápis determinantu[95] (UV1) pomocí sumy permutací (pro lepší čitelnost v dolních indexech nahrazuji výrazy a_j za $a(j)$),

$$|\varphi_k\rangle \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S(N)} \mathrm{sgn}(\pi) \prod_{i=1}^{N} \psi_{a(\pi(i))}(\vec{r}_i) |\sigma_{z,i}\rangle_{a(\pi(i))} , \qquad \text{(CI0.14)}$$

$$\langle\varphi_k| \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\varphi \in S(N)} \mathrm{sgn}(\varphi) \prod_{i=1}^{N} \overline{\psi}_{a(\varphi(i))}(\vec{r}_i) \langle\sigma_{z,i}|_{a(\varphi(i))} , \qquad \text{(CI0.15)}$$

Vyjádřeme výraz $\langle\varphi_k|Q_1(\vec{r}_l)|\varphi_k\rangle$ pro $l \in \{1, 2, \ldots, N\}$ dosazením (CI0.14) a (CI0.15) a využitím relací ortonormality pro $\{ \Psi_j(\vec{r}\,) |\sigma_z>_j \mid j \in \{a_1, a_2, \ldots, a_N\}\} \subseteq B$. Vznikne výraz ve tvaru součtu $(N!)^2$ součinů $2N$ prostrových částí a skalárních součinů $2N$ spinových částí s jednočásticovým operátorem působícím na proměnou $\vec{r}_l$ uprostřed integrovaný přes R^{3N}. Snadno usoudíme, že platí „Všechny spinorbitaly, jejichž prostorová proměná není shodná s proměnou operátoru musejí být ve stejné permutaci v součinu pocházejícím z ketu (CI0.14) i v součinu pocházejícím z bra-vektoru (CI0.15), jinak je výsledek nulový kvůli ortogonalitě spinorbitalů“. Důsledkem je (mají-li dvě permutace N prvků stejné hodnoty na N-1 prvcích, jsou identické), že funkce na kterou působí $\hat{Q}_1(\vec{r}_l)$ (tj. funkce s argumentem $\vec{r}_l$) musí mít nalevo od operátoru „protějšek“ (funkci stejné proměné) stejného indexu pro spinorbital. Tj. nechť ta na kterou působí $\hat{Q}_1(\vec{r}_l)$ má index $a(\pi(l))$ pro nějaké $\pi \in S(N)$, pak její „protějšek“ dávající po integraci nenulový příspěvek má také index $a(\pi(l))$, respektive má-li index $a(\varphi(l))$ (z (CI0.15)) pak $\varphi = \pi$ a dvojitá suma ve výrazu $\langle\varphi_k|Q_1(\vec{r}_l)|\varphi_k\rangle$ se redukuje jen na své diagonální členy[96], tj. platí

$$\langle\varphi_k|\hat{Q}_1(\vec{r}_l)|\varphi_k\rangle \quad = \quad \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in S(N)} \int_{R^3} \overline{\psi}_{a(\pi(l))}(\vec{r}_l)\ \hat{Q}(\vec{r}_l)\, \psi_{a(\pi(l))}(\vec{r}_l)\ d^3\vec{r}_l , \qquad \text{(CI0.16)}$$

sumace přes N! permutací je však zbytečná, neboť v sumandu se vyskytuje pouze akce permutace na l-tý prvek. Lze tedy sumovat pouze přes možné výsledky této akce (pokrývají $\{1, 2, \ldots, N\}$, tj. indexy odpovídajících spinorbitalů pokrývají $\{a_1, a_2, \ldots, a_N\}$ a každý srand v nové sumaci násobit počtem permutací, které dávají stejnou akci na l-tý prvek (to je vždy $(N$-1)!, což se krátí s N! na N ve jmenovateli). Nakonec, ve vzniklých integrálech lze vynechat index l, neboť výsledek určitého integrálu nezávisí na pojmenování integrační proměné. Tím obdržíme vztah

[95] $sgn(\pi)$ značí znaménko permutace π, $S(N)$ značí množinu všech permutací N prvků $\{1, 2, ..., N\}$.
[96] Součin znamének permutací je +1, neb jsou pro obě (navzájem rovné) permutace shodné.

$$\left\langle \varphi_k \middle| \hat{Q}_1(\vec{r}_l) \middle| \varphi_k \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \left\langle a_j \middle| \hat{Q}_1 \middle| a_j \right\rangle , \tag{CI0.17}$$

vyščítáním přes $l \in \{1, 2, \ldots, N\}$ pak vzniká první část výrazu (CI0.1), či (CI0.3) (vyščítání vede na levé straně k diagonálmu elementu jednočásticové části operátoru $\hat{Q}$ a na pravé straně k vynásobení faktorem *N*, neboť pravá strana na *l* nezávisí). Dvoučásticovou část obdržíme analogickým postupem – zvolme si operátor $\hat{Q}_2(\vec{r}_l, \vec{r}_p)$ ($l < p$) a počítejme jeho maticový element mezi výrazy (CI0.14) a (CI0.15). Pro úpravu se použije stejného obecného tvrzení „Všechny spinorbitaly, jejichž prostorová proměná není shodná s proměnými operátoru musejí být ve stejné permutaci v součinu pocházejícím z ketu (CI0.14) i v součinu pocházejícím z bra-vektoru (CI0.15), jinak je výsledek nulový kvůli ortogonalitě spinorbitalů“. Dvojná suma vzniklá vynásobením $\hat{Q}_2(\vec{r}_l, \vec{r}_p)$ (CI0.15) zleva a (CI0.14) zprava se tím zjednoduší na jinou dvojnou sumu, kde první suma sčítá přes permutace $\pi \in S(N)$ a druhá přes všechny možné permutace, které po složení s π poskytnou permutaci dávající stejnou akci na všechna čísla s výjimkou *l* a *p*. Takové permutace jsou ale jen dvě – identita a inverze prvků *l* a *p*. Platí

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_k \middle| \hat{Q}_2(\vec{r}_l, \vec{r}_p) \middle| \varphi_k \right\rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in S(N)} \sum_{\varphi \in \{id, inv\}} \operatorname{sgn}(\varphi) \int_{R^3} \int_{R^3} \overline{\psi}_{a(\pi \circ \varphi(l))}(\vec{r}_l) \overline{\psi}_{a(\pi \circ \varphi(p))}(\vec{r}_p) \times \\ &\times \hat{Q}_2(\vec{r}_l, \vec{r}_p)\, \psi_{a(\pi(l))}(\vec{r}_l) \psi_{a(\pi(p))}(\vec{r}_p)\ d^3\vec{r}_l\, d^3\vec{r}_p \left\langle \sigma_{z,l} \middle| \sigma_{z,\varphi(l)} \right\rangle \left\langle \sigma_{z,p} \middle| \sigma_{z,\varphi(p)} \right\rangle \end{aligned} \tag{CI0.18}$$

Podstatná je z permutace π opět jen hodnota akce na prvcích *l* a *p*, proto stačí sčítat přes výsledky této akce a násobit počtem permatuací poskytujících daný výsledek ($(N$-2)!) Rozepsání druhé sumy v (CI0.18) pak vede (po vypočtení skalárního součinu spinových částí) na tvar[97]

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_k \middle| \hat{Q}_2(\vec{r}_l, \vec{r}_p) \middle| \varphi_k \right\rangle &= \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=2}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} \int_{R^3} \int_{R^3} \overline{\psi}_{a(i)}(\vec{r}_l) \overline{\psi}_{a(j)}(\vec{r}_p) \times \\ &\times \hat{Q}_2(\vec{r}_l, \vec{r}_p) \left(\psi_{a(i)}(\vec{r}_l) \psi_{a(j)}(\vec{r}_p) - \psi_{a(j)}(\vec{r}_l) \psi_{a(i)}(\vec{r}_p) \cdot \delta(\sigma_{z,l}, \sigma_{z,p}) \right) d^3\vec{r}_l\, d^3\vec{r}_p \end{aligned} \tag{CI0.19}$$

Přejmenujme integrační proměnné na $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ a použijme označení (CI0.4)

$$\left\langle \varphi_k \middle| \hat{Q}_2(\vec{r}_l, \vec{r}_p) \middle| \varphi_k \right\rangle = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=2}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} \left\langle a_i\ a_j \middle\| \hat{Q}_2 \middle\| a_i\ a_j \right\rangle , \tag{CI0.20}$$

vyščítáním (CI0.20) přes $l, p \in \{1, 2, \ldots, N\}$, $p > 1$ obdržíme na levé straně (CI0.20) diagonální element dvouelektronové části $\hat{Q}$ a na pravé straně povede takové sčítání jen

---

[97] Faktor 2 (pro další zobecnění bych mohl uvádět 2!) odpovídá tomu, že v sumě se sčítá přes $i > j$, nikoliv přes $i \neq j$, jak by naznačovala původní úvaha v textu nad (CI0.19).

k vynásobení faktorem $N(N\text{-}1)/2$ (počet různých kombinací 2 prvků z N prvků). Tím je pro diagonální elementy důkaz hotov.

Nediagonální elementy operátoru $\hat{Q}$ mezi Slaterovými determinanty lišícími se o jediný spinorbital

Postupujeme pdobně jako v předchozím případě. V případě jednočásticového členu $\sum_{j=1}^{N} \hat{Q}_1(\vec{r}_j)$ je zvolen l-tý člen operátorového součtu a ten je vynásoben $<\varphi_n|$ zleva a $|\varphi_k>$ zprava. Po integraci „přežijí" jen ty dvojice permutací π, φ (z vyjádření obou Slaterových determinantů analogického k (CI0.14) a (CI0.15), kde π odpovídá permutaci v ket-vektoru a φ permutaci v bra-vektoru), které budou mít na l-tém místě spinorbitaly g^I (bra) a g (ket) a na ostatních pozicích budou stejné. Takových je $(N\text{-}1)!$, vysčítání přes $l \in \{1, 2, \ldots, N\}$ povede pouze k násobení výrazu N, neboť po integraci již nemůže na l záviset. Faktor v čitateli tak bude $(N\text{-}1)!N = N!$, což se zkrátí s $1/N!$ Ze součinu normalizačních prefaktorů Slaterových determinantů $|\varphi_n>$ a $|\varphi_k>$ (UV1) a tak platí

$$\left\langle \varphi_n \middle| \sum_{l=1}^{N} \hat{Q}_1(\vec{r}_l) \middle| \varphi_k \right\rangle = \left\langle g^I \middle| \hat{Q}_1 \middle| g \right\rangle, \tag{CI0.21}$$

V případě dvoučásticového členu

$$\sum_{j=2}^{N} \sum_{i=1}^{j-1} \hat{Q}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \tag{CI0.21b}$$

zvolme např. člen pro $i = 1$, $j = 2$ (pro jednoduchost, výsledek jeho integrace na i,j nezávisí, tj. maticový element celého dvočásticového členu mezi $<\varphi_n|$ a $|\varphi_k>$ získáme opět vynásobením $N(N\text{-}1)/2$), po jeho vynásobení $<\varphi_n|$ zleva a $|\varphi_k>$ zprava (permutaci v zápisu determinantu $<\varphi_n|$ označujme φ, permutaci v zápisu $|\varphi_k>$ označujme π). Nenulové budou takové kombinace součinů (odpovídajících permutaci φ) ze zápisu bra-vektoru a (odpovídajících permutaci π) ze zápisu ket-vektoru ve kterých bude $\pi(k) = \varphi(k)\ \forall k > 2$ a kde spinorbitaly g^I a g budou mít prostorové proměné $\vec{r}_1$, nebo $\vec{r}_2$,[98] (budou-li mít stejnou prostorovou proměou, odpovídá to situaci, kdy $\pi = \varphi$, budou-li mít jeden proměnou $\vec{r}_1$ a druhý $\vec{r}_2$ odpovídá to situaci, kdy se π a φ liší o inverzi (1 2)), tj. dvojitou sumaci přes $\pi \in$

[98] Důvod je zřejmý. Je jím již dvakrát zmíněné tvrzení, že nenulové příspěvky mohou pocházet pouze od takových dvojic permutací φ a π, které poskytují pro danou proměnou (na kterou nepůsobí operátor) vždy stejné spinorbitaly. Pro proměnou na kterou operátor působí nemusejí poskytovat nutně stejný spinorbital, ale konzistence indexu onoho spinorbitalu s tím, že φ a π jsou permutace, znamená, že ty orbitaly o které se Slaterovy determinanty φ_n a φ_k liší musejí mít stejnou proměnou jako má operátor a případné další prostorové proměné operátoru budou koincidovat s prostorovou proměnou dvojice stejných spinorbitalů z ketu a bra-vektoru.

$S(N)$, $\varphi \in S(N)$ lze zapsat opět jako součet přes $\pi \in S(N\text{-}1)$ a přes permutace spinorbitalů se stejnými prost.proměnými jako má operátor $\hat{Q}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, tj.

$$\left\langle \varphi_k \middle| \hat{Q}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \middle| \varphi_k \right\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in S(N-1)} \int_{R^3} \int_{R^3} \overline{\psi}_{a(\pi(i))}(\vec{r}_1) \overline{\psi}_{g^I}(\vec{r}_2) \times$$
$$\times \hat{Q}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\psi_{a(\pi(i))}(\vec{r}_1) \psi_g(\vec{r}_2) - \psi_g(\vec{r}_1) \psi_{a(\pi(i))}(\vec{r}_2) \cdot \delta(\sigma_{z,l}, \sigma_{z,p}) \right) d^3\vec{r}_1 \, d^3\vec{r}_2 \qquad .(\text{CI0.22})$$

Sčítání lze zjednodušit na sčítání přes možné hodnoty $\pi(i)$ (pozice g a g^I je fixována[99], proto $\pi \in S(N\text{-}1)$ a ne $S(N)$) a počet takových $\pi(i)$, které je poskytuje (vždy $(N-2)!$). Tím vzniká vztah

$$\left\langle \varphi_k \middle| \hat{Q}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \middle| \varphi_k \right\rangle = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \left\langle a_i \; g^I \middle\| \hat{Q}_2 \middle\| a_i \; g \right\rangle, \qquad (\text{CI0.23})$$

Jeho vynásobením počtem členů v (CI0.21b) pak vzniká vztah

$$\left\langle \varphi_k \middle| \sum_{j=2}^{N} \sum_{i=1}^{j-1} \hat{Q}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \middle| \varphi_k \right\rangle = \sum_{i=1}^{N-1} \left\langle a_i \; g^I \middle\| \hat{Q}_2 \middle\| a_i \; g \right\rangle, \qquad (\text{CI0.24})$$

který po sečtení s (CI0.21) poskytne vztah (CI0.7), který byl v této části důkazu dokazován.

<u>Maticové elementy $\hat{Q}$ mezi Slaterovými determinanty lišícími se o dva spinorbitaly</u>

Jednočásticová část je nulová z toho důvodu, že podmínku aby proměná operátoru koincidovala s proměným všech spinorbitalů, které se v bra-Slaterově determinantu liší od těch v ket-Slaterově determinantu nelze pro dva „odlišné spinorbitaly" v každém z determinantů zajistit pro žádnou dvojici permutací $(\varphi, \pi) \in S(N) \times S(N)$ (označení jako v předchozích odstavcích).

V případě dvoučásticové části tuto podmínku lze splnit pouze tehdy bude-li $\varphi = \pi$, nebo $\varphi \circ \pi = (1\ 2)^{\pm 1}$ (uvažuji nejprve člen $\hat{Q}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$). A budou-li spinorbitaly g^I, h^I, g, h sdílet prostorové proměné s operátorem $\hat{Q}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Tj. v úvahu přicházejí následující čtyři dvojice permutací (φ, π):

$(\varphi, \pi)_1$ = $(\varphi(1) = g^I,\ \varphi(2) = h^I,\ \pi(1) = g,\ \pi(2) = h,\ \varphi(k),\ \pi(k)$ lib. pro $k > 2)$,
$(\varphi, \pi)_2$ = $(\varphi(1) = h^I,\ \varphi(2) = g^I,\ \pi(1) = h,\ \pi(2) = g,\ \varphi(k),\ \pi(k)$ lib. pro $k > 2)$,
$(\varphi, \pi)_3$ = $(\varphi(1) = g^I,\ \varphi(2) = h^I,\ \pi(1) = h,\ \pi(2) = g,\ \varphi(k),\ \pi(k)$ lib. pro $k > 2)$,
$(\varphi, \pi)_4$ = $(\varphi(1) = h^I,\ \varphi(2) = g^I,\ \pi(1) = g,\ \pi(2) = h,\ \varphi(k),\ \pi(k)$ lib. pro $k > 2)$,

[99] Jednou tak, že odpovídající prostorová proměná je $\vec{r}_1$, podruhé tak, že odpovídající prostorová proměná je $\vec{r}_2$. Tyto dva členy jsou sečteny a v jednom z nich jsou prohozeny proměné $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ (operátor $\hat{Q}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ je vůči této operaci invariantní dle předpokladu a určitý integrál nezávisí na pojmenování integrační proměné), to způsobí vznik multiplikační konstanty „2" ve vztahu (CI0.23)

Výsledek integrace je pro permutace $(\varphi, \pi)_1$ a $(\varphi, \pi)_2$ stejný. Stejně tak pro $(\varphi, \pi)_3$ a $(\varphi, \pi)_4$. Počet permutací typu $(\varphi, \pi)_m$ je pro každé $m \in \{1, 2, 3, 4\}$ stejný a to $(N\text{-}2)!$, což po vydělení $N!$ ze zápisu součinu Slaterových determinantů typu (UV1) poskytuje $1/(N(N\text{-}1))$, což je ale třeba násobit dvěmi, chceme-li za touhto mlutiplikativní konstantou započítávat pouze navzájem neidentické integrály. Vysčítání přes různé indexy proměných operátorů $\hat{Q}_2$ vede k vynásobení faktorem $N(N\text{-}1)/2$. Tím lze vztah (CI0.10) považovat za dokázaný.

Maticové elementy $\hat{Q}$ mezi Slaterovými determinanty lišícími se o více jak dva spinorbitaly

Jedno i dvoučásticová část je nulová z důvodu který je uveden pro předchozí případ v prvním odstavci diskuze předchozího případu. ***Q.E.D.***

Věta CI2 [28]: *Brillouinova věta*

Buď H hamiltonián (lineární, hermitovský, zdola omezené spektrum). Buď $|\varphi_0\rangle$ normalizované energeticky nejnižší řešení Hartree-Fockových rovnic sestavené z ortonormálních molekulových spinorbitalů $\Psi_l(\vec{r})\,|\sigma_z\rangle_l$ ($l \in \{1, 2, ..., N\}$, $|\varphi_0\rangle \in Antisym(L^2(R^{3N}) \otimes H_{spin})$, $\Psi_l \in L^2(R^3)$, $\Psi_p(\vec{r})\,|\sigma_z\rangle_p$ ($p \in \{N+1, N+2, ..., M\}$) nechť jsou virtuální spinorbitaly pro řešení $|\varphi_0\rangle$. Dále buď $\left|\varphi_a^b\right\rangle$ ($a \in \{1, 2, ..., N\}$, $b \in \{N+1, N+2, ..., M\}$ „monoexcitovaná konfigurace“, tj. Slaterův determinant složený ze stejné a stejně uspořádané množiny spinorbitalů jako $|\varphi_0\rangle$ ve které je ale spinorbital s indexem a nahrazen spinorbitalem s indexem b. Pak platí:

$$\left\langle \varphi_a^b \middle| \hat{H} \middle| \varphi_0 \right\rangle = \left\langle \varphi_0 \middle| \hat{H} \middle| \varphi_a^b \right\rangle = 0 \qquad \forall (a,b \in Z, 1 \le a < N+1 \le b \le M), \qquad \text{(CI0.25)}$$

Důkaz: Viz [28]

Věta CI3 [1]: *Zobecněná Slater-Condonova pravidla*

Z technických důvodů přesunuto do Přílohy C.

Kapitola 8 Integrální chyba řešení schr“odingerovy rovnice

8.1 Elektronová část

8.1.1 Obecný atom nebo jednoatomový ion

Uvažujme Hamiltonián obecného atomu, nebo jednoatomového ionu ve tvaru

$$\hat{H} = -\sum_{j=1}^{n}\Delta_j - 2Z\sum_{j=1}^{n}\frac{1}{r_j} + 2\sum_{j=2}^{n}\sum_{k=1}^{j-1}\frac{1}{r_{jk}}\,, \tag{X1}$$

v Rydbergových atomových jednotkách, Z je protonové číslo, n je počet elektronů (tj. $n = Z - q$, kde q je náboj jednoatomového iontu dělený nábojem elektronu, pro elektroneutrální atom platí $Z = n$). Nyní uvažujme jeho druhou mocninu, ta má dle [1] tvar

$$\hat{H}^2 = \sum_{i=1}^{n}\hat{O}_1(\vec{r}_i) + \sum_{i>j}\hat{O}_2(\vec{r}_i,\vec{r}_j) + \sum_{i>j>k}\hat{O}_3(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k) + \sum_{i>j>k>l}\hat{O}_4(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k,\vec{r}_l)\,, \tag{X2}$$

Kde O_k je k-částicový operátor, tj. operátor působící současně na k částic a kde tyto operátory mají tvar

$$\hat{O}_1(\vec{r}) = \Delta^2 + \frac{4Z^2}{r^2} + 2Z\left\{\Delta, \frac{1}{r}\right\}, \tag{X3}$$

$$\hat{O}_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{4}{r_{12}^2} - 8Z\frac{1}{r_{12}}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) - 2\left\{\frac{1}{r_{12}}, \Delta_1 + \Delta_2\right\} + 8Z^2\frac{1}{r_1}\frac{1}{r_2} + 2\Delta_1\Delta_2 + 2Z\left(\frac{1}{r_1}\Delta_2 + \frac{1}{r_2}\Delta_1\right)$$
,(X4)

$$\hat{O}_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = 8\left(\frac{1}{r_{12}}\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}\frac{1}{r_{21}} + \frac{1}{r_{31}}\frac{1}{r_{32}}\right) - 4\left(\frac{1}{r_{12}}\hat{h}_3 + \frac{1}{r_{13}}\hat{h}_2 + \frac{1}{r_{23}}\hat{h}_1\right), \tag{X5}$$

kde

$$\hat{h}_j \equiv \Delta_j + \frac{2Z}{r_j}, \tag{X6}$$

$$\hat{O}_4(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4) = 8\left(\frac{1}{r_{12}}\frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{13}}\frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{14}}\frac{1}{r_{23}}\right), \tag{X7}$$

výše zmíněné operátory O_k jsou invariantní vzhledem k libovolným permutacím polohových vektorů které mají za argumenty (jsou to operátory působící na funkce této proměnné, tj. působí-li na funkci mající ještě jiné proměnné, jsou tyto „jiné“ vnímány jako konstanty). Uvažujeme-li bázi ortonormálních Slaterových determinantů (sestavených z ortonormálních spinorbitalů), jak je uvedeno v [1], pak pro výpočet maticových elementů $\hat{H}^2$ mezi nimy lze odvodit tzv. „Zobecněná Slater-Condonova pravidla“ uvedená v [1]. Tato pravidla vyčíslují maticové elementy $\hat{H}^2$ mezi Slaterovými determinanty, tj. 3n rozměrné integrály typu

$$\left\langle \Psi_i \middle| \hat{H}^2 \middle| \Psi_j \right\rangle \equiv \int_{R^{3n}} \left\{ \Psi_i\,(\vec{r}_1, \vec{r}_2,\, \ldots, \vec{r}_n)\, \hat{H}^2\; \Psi_j\,(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n) \right\} d^3\vec{r}_1\; d^3\vec{r}_2\, \ldots\; d^3\vec{r}_n\,, \qquad \text{(X8)}$$

kde Ψ_i a Ψ_j jsou Slaterovy determinanty, také popsané v [1, str. 120], tj. antisymetrizované součiny n jednoelektronových spinorbitalů ($i1$, $i2$, ..., in), které lze zapsat jako

$$\Psi_i\,(\vec{r}_1, \vec{r}_2,\, \ldots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \omega_{i\,1}(y_1) & \omega_{i\,1}(y_2) & \cdots & \omega_{i\,1}(y_n) \\ \omega_{i\,2}(y_1) & \omega_{i\,2}(y_2) & \cdots & \omega_{i\,2}(y_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \omega_{i\,n}(y_1) & \omega_{i\,n}(y_2) & \cdots & \omega_{i\,n}(y_n) \end{pmatrix}, \qquad \text{(X9)}$$

kde $\omega_a(y_b)$ jsou spinorbitaly, tj. (normalizované kvadraticky integrabilní) funkce čtveřiče proměnných $y_b = (r_{1,b},\ r_{2,b},\ r_{3,b},\ \sigma_{z,b})$, kde první tři proměnné jsou složky polohového vektoru b-té částice a poslední proměnná je z-tová komponenta spinu b-té částice (spinová proměná nabývající dvou diskrétních hodnot – „-1/2“ a „+1/2“). Bázové spinorbitaly jsou obvykle voleny ve tvaru

$$\omega_a(y_b) = \varphi_{\phi(a)}(\vec{r}_b)\; \eta_{\Theta(a)}(\sigma_{z,b})\,, \qquad \text{(X10)}$$

kde ϕ a θ jsou zobrazení ($N_0 \rightarrow N_0$) přiřazující indexu spinorbitalu a indexy odpovídající prostorové ($\varphi_{\phi(a)}(r_b)$), respektive odpovídající spinové ($\eta_{\theta(a)}(\sigma_{z,b})$) části. Spinové části jsou předpokládány být jednou ze dvou bázových funkcí prostoru komplexních funkcí jedné diskrétní komplexní proměnné nabývající dvou možných hodnot. Tj. buď η_0, nebo η_1,

$$\eta_0, \eta_1 : \ \left\{ -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\} \rightarrow C\,, \qquad \text{(X11)}$$

$$\eta_0\left(-\frac{1}{2} \right) = 1, \qquad \eta_0\left(+\frac{1}{2} \right) = 0, \qquad \text{(X12)}$$

$$\eta_1\left(-\frac{1}{2} \right) = 0, \qquad \eta_1\left(+\frac{1}{2} \right) = 1, \qquad \text{(X13)}$$

někdy bývají spinorbitaly také zapisovány jako sloupcové vektory o dvou složkách, což odpovídá izomorfismu mezi prostorem komplexních funkcí nad množinou {-1/2,+1/2} (označme jej jako l^2({-1/2,+1/2}) a uvažujme na něm skalární součin ve tvaru (X14)) a prostorem C^2.

$$\langle\, \chi \,|\, \mu \rangle = \sum_{\sigma=-1/2}^{+1/2} \overline{\chi}(\sigma)\mu(\sigma)\,, \qquad \text{(X14)}$$

V tomto zápisu platí

$$|\eta_0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \text{(X15)}$$

$$|\eta_1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \qquad \text{(X16)}$$

Zobrazení ϕ a θ mohou být např.

$$\phi(a) \equiv a \ div \ 2, \qquad \text{(X17)}$$

$$\Theta(a) \equiv a \bmod 2. \qquad \text{(X18)}$$

Výsledkem Zobecněných Slater-Condonových pravidel jsou výrazy obsahující následující integrály (viz Tabulky Y1-Y3, řádky obsahující „ano“ u $\hat{H}^2$ - sloupce „$\hat{H}$“ a „$\hat{H}^2$“ znamenají, zda-li se ve vzorcích pro maticové elementy (mezi Slaterovými determinanty) příslušných operátorů ($\hat{H}$ nebo $\hat{H}^2$,[100]) daný integrál vyskytuje. Všechny integrály vyskytující se ve vzorcích pro výpočet maticových elementů $\hat{H}$ se vyskytují i ve vzorcích pro výpočet maticových elementů operátoru $\hat{H}^2$, v těch ale vystupují i nové integrály, např. **$\langle\mu\nu|1/r_{12}^2|\sigma\rho\rangle$** (z Tabulky Y2, první řádek), který je poměrně nezvyklý pro nerelativistickou kvantovou mechaniku, nebo tříčásticový (a tedy devítinásobný) integrál **$\langle\mu\nu\lambda|1/(r_{12}r_{13})|\sigma\rho\xi\rangle$** (jediný řádek Tabulky Y3), vyskytující se ve vzorcích pro maticové elementy operátoru $\hat{H}^2$ mezi Slaterovými determinanty pro tří- a víceelektronové atomy a atomové ionty)

Tabulka Y1: Jednočásticové integrály

Pořadové číslo	**Zápis**	$\hat{H}$	$\hat{H}^2$	**Výskyt v O_k**
1	$\langle\mu|\Delta^2|\nu\rangle$	ne	ano	1
2	$\langle\mu|(1/r^2)|\nu\rangle$	ne	ano	1
3	$\langle\mu|\{\Delta,1/r\}|\nu\rangle$	ne	ano	1
4	$\langle\mu|\Delta|\nu\rangle$	ano	ano	2,3
5	$\langle\mu|(1/r)|\nu\rangle$	ano	ano	2,3

Tabulka Y2: Dvoučásticové integrály

Pořadové číslo	**Zápis**	$\hat{H}$	$\hat{H}^2$	**Výskyt v O_k**
6	$\langle\mu\nu|1/r_{12}^2|\sigma\rho\rangle$	ne	ano	2
7	$\langle\mu\nu|1/(r_{12}r_1)|\sigma\rho\rangle$	ne	ano	2
8	$\langle\mu\nu|r_{12}^{-1}\Delta_1|\sigma\rho\rangle$	ne	ano	2
9	$\langle\mu\nu|1/r_{12}|\sigma\rho\rangle$	ano	ano	3,4

[100] Operátorem $\hat{H}$ je míněn plně nerelativistický hamiltonián pro víceelektronový atom při zanedbání členu hmotové polarizace (jeho zastoupení je úměrné podílu hmotnosti elektronu a jádra). Pokud není zmíněno jinak, „maticovými elementy“ operátoru se myslí maticové elementy mezi Slaterovými determinanty sestavenými ze standartně používaných spinorbitalů, jejichž prostorová část je typu STO (orbitaly Slaterova typu), nebo GTO (orbitaly Gaussova typu).

Tabulka Y3: Tříčásticové integrály

Pořadové číslo	**Zápis**	$\hat{H}$	$\hat{H}^2$	**Výskyt v O_k**
10	**<μνλ|1/($r_{12}r_{13}$)|σρξ>**	ne	ano	3

Uvažujme dva různé typy bázových funkcí (X19) – prostorových částí spinorbitalů (tj. atomových orbitalů), orbitaly Slaterova typu (X20) a orbitaly Gaussova typu (X21).

$$\varphi_i(r,\theta,\phi) = R_i\ (r)\ Y_{l(i),m(i)}(\theta,\phi)\,, \tag{X19}$$

$$R_i^{STO}(r) = \sum_{j=1}^{K(i)} a^{(i)}_{n(i,j),\eta(i,j)}\ r^{n(i,j)-1} \exp(-\eta(i,j)\ r)\ \ , \tag{X20}$$

$$R_i^{GTO}(r) = \sum_{j=1}^{K(i)} b^{(i)}_{n(i,j),\,\zeta(i,j)}\ r^{l(i)+n(i,j)} \exp(-\zeta(i,j)\ r^2)\,, \tag{X21}$$

kde r, θ, ϕ jsou sférické souřadnice odpovídající polohovému vektoru $\vec{r}$, R_i je radiální část atomového orbitalu, $Y_{l(i),m(i)}$ je úhlová (angulární) část orbitalu, $i \in N$, $l(i),m(i) \in N_0$ ($\forall i \in N$), $|m(i)| \le l(i)$ ($\forall i \in N$), $Y_{l,m}$ je sférická harmonická funkce, tj. funkce tvaru

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\ P_{l,m}(\cos(\theta))e^{i\,m\,\phi}\,, \tag{X22}$$

8.1.1.1 Jednoelektronové integrály

8.1.1.1.1 Překryvové integrály <μ|ν>

Překryvový integrál je dán vztahem

$$I^{\nu}_{\mu,0} \ \ \equiv\ \ \left\langle \psi_\mu \middle| \psi_\nu \right\rangle \ \ \equiv\ \ \int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r})\ \psi_\nu(\vec{r})\ d^3\vec{r}\,, \tag{IN1}$$

jednoelektronové, kvadraticky integrabilní funkce Ψ_μ a Ψ_ν předpokládám ve tvaru součinu radiální a angulární části (X19). Tj. lze psát

$$I^{\nu}_{\mu,0} \ \ =\ \ \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\ Radial^{\nu}_{\mu,0}\ \ , \tag{IN2}$$

kde

$$Radial_{\mu,0}^{\nu} \quad \equiv \quad \int_0^\infty r^2\, R_\mu(r) R_\nu(r)\, dr\,, \tag{IN3}$$

8.1.1.1.1.1 Báze STO

Uvažujme následující tvar radiální části vlnové funkce ($a \in \{l(a)+1,\ l(a)+2,\ l(a)+3,\ \dots\}$, $\eta_a > 0$)

$$R_a(r) \quad = \quad r^{a-1} \exp(-\eta_a\, r)\,, \tag{IN4}$$

pak za pomoci vztahu (XX35) obdržíme

$$I_{\mu,0}^{\nu} \quad = \quad \int_0^\infty r^{\mu+\nu} \exp(-(\eta_\mu + \eta_\nu) r)\, dr \quad = \quad I_{\mu+\nu}^{\eta_\mu+\eta_\nu,(0)} \quad = \quad \frac{(\mu+\nu)!}{(\eta_\mu + \eta_\nu)^{\mu+\nu+1}}\,, \tag{IN5}$$

8.1.1.1.1.2 Báze GTO

Uvažujme následující tvar radiální části vlnové funkce ($a \in \{l(a)+1,\ l(a)+2,\ l(a)+3,\ \dots\}$, $\zeta_a > 0$)

$$R_a(r) \quad = \quad r^{a-1} \exp(-\zeta_a\, r^2)\,, \tag{IN6}$$

pak za pomoci vztahu (XA24) obdržíme (pro lichá $\mu+\nu$):

$$I_{\mu,0}^{\nu} \quad = \quad \int_0^\infty r^{\mu+\nu} \exp(-(\zeta_\mu + \zeta_\nu) r^2)\, dr \quad = \quad K_{\mu+\nu}^{\zeta_\mu+\zeta_\nu,(0)} \quad = \quad \frac{(\mu+\nu-1)!!}{[2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu+1}{2}}}\,, \tag{IN7}$$

a za pomoci (XA25) pak pro sudá $\mu+\nu$:

$$I_{\mu,0}^{\nu} \quad = \quad \int_0^\infty r^{\mu+\nu} \exp(-(\zeta_\mu + \zeta_\nu) r^2)\, dr \quad = \quad K_{\mu+\nu}^{\zeta_\mu+\zeta_\nu,(0)} \quad = \quad \frac{(\mu+\nu-1)!!}{[2(\zeta_\mu + \zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu+1}{2}}} \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,, \tag{IN8}$$

8.1.1.1.1.3 Báze GTO – používaná pro obecnou molekulu [5]

Bázové jednočásticové funkce jsou v molekulové kvantové chemii konstruovány jako „centrované“ na určitých atomech, tzn. obsahují souřadnice určitého jádra A jako parametr,

$$\psi_{\mu,A}(\vec{r}) \quad = \quad \psi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_A)\,. \tag{IN9}$$

Jako Ψ_μ jsou používány dva typy - „Kartézské GTO funkce“ $\Psi_\mu(x, y, z)$ (IN10), nebo jako „Sférické GTO funkce“ $\tilde{\Psi}_\mu(r, \theta, \phi)$ (IN11).

$$\psi_\mu(x,y,z) \quad = \quad N_\mu\, x^{a(\mu)} y^{b(\mu)} z^{c(\mu)} \exp\left(-\zeta_\mu r^2\right),^{101} \tag{IN10}$$

kde

$$r \quad \equiv \quad \sqrt{x^2+y^2+z^2}\,, \tag{IN10.b}$$

$$\tilde{\Psi}_\mu(r,\theta,\phi) \quad \equiv \quad N_\mu\, r^{l(\mu)} \exp\left(-\zeta_\mu r^2\right) Y_{l(\mu),\, m(\mu)}(\theta, \phi)\,, \tag{IN11}$$

V obou případech lze pro součin dvou Gaussovských funkcí snadno použít tzv. „produktovou větu“. Integrály pro „obecno molekulu“ budu dále uvádět převážně v bázi (IN10). V té je zajímavé, že platí

$$\frac{1}{N_\mu}\left(\frac{1}{2\zeta_\mu}\right)^{a(\mu)+b(\mu)+c(\mu)} \frac{\partial^{a(\mu)}}{\partial X_A^{a(\mu)}} \frac{\partial^{b(\mu)}}{\partial Y_A^{b(\mu)}} \frac{\partial^{c(\mu)}}{\partial Z_A^{c(\mu)}}\ \psi_{1s}^{(\mu)}(\vec{r}-\vec{R}_A) \quad = \quad \psi_{\mu,A}(\vec{r})\,, \tag{IN12}$$

kde

$$\psi_{1s}^{(\mu)}(\vec{r}) \quad \equiv \quad \exp(-\zeta_\mu\, r^2)\,, \tag{IN13}$$

tj. stačí výpočty provést pro *1s*-funkce dané vztahem (IN13) a pro obecné funkce $\Psi_{\mu,A}(\vec{r})$ se provede výpočet pomocí derivace integrálu podle parametru, tj. se snadno zjistí z hodnoty výsledku pro *1s*-funkce. Zde zmíním důležitou „Produktovou větu pro *1s*-funkce“ a „Techniku pro integraci pomocí Fourierovy transformace“.

Věta IN1: *Produktová*

Součin dvou *1s*-Guassiánů tvaru $\psi_{1s}^{(\mu)}(\vec{r}-\vec{R}_A) = \exp(-\zeta_\mu\,|\,\vec{r}-\vec{R}_A\,|^2)$ centrovaných na jádrech o polohovém vektoru $\vec{R}_A$ a $\vec{R}_B$ je *1s*-Guassián centrovaný v bodě $\tilde{R}_P$ ležícím na spojnici $\vec{R}_A$ a $\vec{R}_B$ násobený přefarktorem závislým na vzdálenosti $|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$. Platí

$$\psi_{1s}^{(\mu)}(\vec{r}-\vec{R}_A)\,\psi_{1s}^{(\nu)}(\vec{r}-\vec{R}_B) \quad = \quad \tilde{K}^{(\mu,\nu)}(\vec{R}_A-\vec{R}_B)\cdot\psi_{1s}^{(\chi)}(\vec{r}-\vec{R}_P)\,, \tag{IN14}$$

kde

---

[101] Zcela obecně je ve tvaru Ψ_μ místo exp(- $\zeta_m r^2$) lineární kombinace $c_{\mu 1}$ exp(- $\zeta_1 r^2$) + $c_{\mu 2}$ exp(- $\zeta_2 r^2$) + ... + $c_{\mu k}$ exp (- $\zeta_k r^2$). Zde jsem se omezil na případ tzv. „primitivních Gaussiánů“, kdy je k = 1. Obecnější případ se získá snadno sečtením příspěvků jednotlivých primitivních Gaussiánů.

$$\widetilde{K}^{(\mu,\nu)}(\vec{R}_A - \vec{R}_B) \quad \equiv \quad \exp\left(-\frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|^2\right), \tag{IN15}$$

$$\vec{R}_P \quad = \quad \frac{\zeta_\mu \vec{R}_A + \zeta_\nu \vec{R}_B}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}, \tag{IN16}$$

$$\psi_{1s}^{(\chi)}(\vec{r}) \quad \equiv \quad \exp\left(-\left(\zeta_\mu + \zeta_\nu\right)r^2\right), \tag{IN16.b}$$

Důkaz:

Spojení argumentů exponenciál při součinu poskytne:

$$-(\zeta_\mu\left|\vec{r} - \vec{R}_A\right|^2 + \zeta_\nu\left|\vec{r} - \vec{R}_B\right|^2) \quad = \quad -\left(\left(\zeta_\mu + \zeta_\nu\right)\left(r^2 - 2\left(\frac{\zeta_\mu \vec{R}_A + \zeta_\nu \vec{R}_B}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\right)\cdot\vec{r}\right)\right) \quad + \quad \zeta_\mu R_A^2 \quad + \quad \zeta_\nu R_B^2 \tag{IN17}$$

kde

$$r \quad \equiv \quad |\,\vec{r}\,|, \quad R_A \quad \equiv \quad \left|\vec{R}_A\right|, \quad R_B \quad \equiv \quad \left|\vec{R}_B\right|, \tag{IN18}$$

nyní v (IN17) provedu doplnění na čtverec v každé složce vektorů a ty pak spojím do kvadrátu velikosti jiného vektoru, vznikne tím

$$-(\zeta_\mu\left|\vec{r} - \vec{R}_A\right|^2 + \zeta_\nu\left|\vec{r} - \vec{R}_B\right|^2) \quad = \quad -\left(\left(\zeta_\mu + \zeta_\nu\right)\left(\vec{r} \ - \ \frac{\zeta_\mu \vec{R}_A + \zeta_\nu \vec{R}_B}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\right)^2\right) \quad + \quad - \ \zeta_\mu R_A^2 \ - \ \zeta_\nu R_B^2 \ + \ \frac{\left|\zeta_\mu \vec{R}_A + \zeta_\nu \vec{R}_B\right|^2}{\zeta_\mu + \zeta_\nu} . \tag{IN19}$$

Díky vztahu (IN19) je tak vztah (IN14) a (IN16) dokázán. Zbývá dokázat platnost (IN15), což lze snadno provést úpravou druhého řádku v (IN19)

$$-\zeta_\mu R_A^2 \ - \ \zeta_\nu R_B^2 \ + \ \frac{\left|\zeta_\mu \vec{R}_A + \zeta_\nu \vec{R}_B\right|^2}{\zeta_\mu + \zeta_\nu} = \ - \ \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\left(R_A^2 + R_B^2\right) + \frac{2\,\zeta_\mu \zeta_\nu}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\vec{R}_A \cdot \vec{R}_B, \tag{IN20}$$

což (IN20) lze zapsat ve tvaru, který je uveden v argumentu exponenciály v (IN15). **QED**

Důsledek I: Báze GTO byla v kvantové chemii zavedena právě kvůli možnosti pomocí produktové věty redukovat počet center na kterých jsou bázové funkce „usazeny“. Například integrál <$\mu\ \nu$|$1/r_{12}$|$\rho\ \sigma$>, kde μ, ν, ρ a σ jsou atomové orbitaly každý centrovaný na jiném atomu lze v bázi GTO převést na „dvoucentrový“ a je spočitatelný analyticky. V bázi STO není analyticky spočitatelný. Nevýhodou báze GTO oproti STO je špatný popis vlnové funkce v okolí jádra a ve velkých vzdálenostech. Tento efekt lze mnimalizovat použitím velké a vhodně volené báze.

Důsledek II: S použitím vztahů (IN12) a (IN14) lze libovolný překryvový integrál pro obecnou molekulu vypočíst pomocí následujícího vztahu pro integrál, který označím jako

$$
{}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu}_{\mu,0} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \psi^{(\mu)}_{1s}(\vec{r}-\vec{R}_A)\psi^{(\nu)}_{1s}(\vec{r}-\vec{R}_B)\ dx\, dy\, dz\ , \qquad \text{(IN21)}
$$

a vypočtu substitucí pomocí „sférických souřadnic s posunutým středem“, tj. $r \in (0; \infty)$, $\theta \in (0; \pi)$, $\phi \in (0; 2\pi)$,

$$
x = -X_P + r \sin\theta \cos\phi\ , \qquad \text{(IN22)}
$$

$$
y = -Y_P + r \sin\theta \sin\phi\ , \qquad \text{(IN23)}
$$

$$
z = -Z_P + r \cos\theta\ , \qquad \text{(IN24)}
$$

kde $\vec{R}_P$ je dáno vztahem (IN16). Použiji produktové věty (proto byl střed volen v $\vec{R}_P$) a výsledkem bude

$$
\begin{aligned}
{}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu}_{\mu,0} &= 4\pi\,\tilde{K}^{(\mu,\nu)}(\vec{R}_A-\vec{R}_B)\int_0^{\infty} r^2 \exp\left(-\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)r^2\right)dr = \\
&= \left(\frac{\pi}{\zeta_\mu+\zeta_\nu}\right)^{3/2}\tilde{K}^{(\mu,\nu)}(\vec{R}_A-\vec{R}_B)
\end{aligned}
\ , \qquad \text{(IN25)}
$$

neboli

$$
{}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu}_{\mu,0} = \left(\frac{\pi}{\zeta_\mu+\zeta_\nu}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\zeta_\mu\,\zeta_\nu}{\zeta_\mu+\zeta_\nu}\left|\vec{R}_A-\vec{R}_B\right|^2\right), \qquad \text{(IN26)}
$$

tj. i překryvový integrál dvou gaussiánů má charakter gaussiánu (ovšem v proměných jader)

8.1.1.1.2 Integrály kinetické energie, <μ|Δ|ν>

Důležitý je zde zápis Laplaceova operátoru ve sférických souřadnicích v R^3, když působí na součin radiální části a funkce lineární kombinace Kulových funkcí $Y_{l,m}$ pro různá m, ale pevné l, tj.

$$\Delta_r \quad \equiv \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2} \; + \; \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} \; - \; \frac{l(l+1)}{r^2}\,, \tag{IN27}$$

Uvedené integrály jsou ve skutečnosti zápornou hodnotou integrálů odpovídajících kinetické energii v Rydbergových jednotkách (ve kterých má základní stav atomu vodíku energii E = -1). Definice je následující

$$I^{\nu}_{\mu,4} \quad \equiv \quad \left\langle \psi_\mu \middle| \Delta \middle| \psi_\nu \right\rangle \quad = \quad \left\langle \psi_\mu \middle| \Delta \middle| \psi_\nu \right\rangle . \tag{IN28}$$

8.1.1.1.2.1 Báze STO

Výpočet (IN28) je nejjednodušší provést současným aplikováním operátoru pr na ket i bra-vektor a idečtení cetrifugálního členu $l(l+1)/r^2$.

$$I^{\nu}_{\mu,4} \quad = \quad - \; \left\langle \hat{p}_r\,\psi_\mu \middle| \hat{p}_r\,\psi_\nu \right\rangle - l(l+1)\left\langle \psi_\mu \middle| \frac{1}{r^2} \middle| \psi_\nu \right\rangle . \tag{IN29}$$

S využitím vztahu (Z26) a definic (IN4) a (XX35),

$$\begin{aligned} I^{\nu}_{\mu,4} \quad = \quad - \quad & \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)} \int_0^\infty r^2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) R_\mu(r)\right)\left(\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) R_\nu(r)\right) dr \\ - \quad & \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)} [\, l\,(l+1)\,] \int_0^\infty R_\mu(r)\; R_\nu(r)\; dr \end{aligned} \tag{IN30}$$

kde (v (IN30) i v (IN29)) $l = l(\mu) = l(\nu)$. Úpravou pak lze získat vztah

$$\begin{aligned} I^{\nu}_{\mu,4} \quad = \quad & - \; \delta_{l(\mu),l(\nu)}\delta_{m(\mu),m(\nu)} \left(\eta_\mu \eta_\nu \frac{(\mu+\nu)!}{(\eta_\mu + \eta_\nu)^{\mu+\nu+1}} \; - \; (\eta_\mu \nu + \eta_\nu \mu) \frac{(\mu+\nu-1)!}{(\eta_\mu + \eta_\nu)^{\mu+\nu}} \right) \\ & - \; \delta_{l(\mu),l(\nu)}\delta_{m(\mu),m(\nu)} \left(\left(\mu\nu \, + l(l+1)\right) \frac{(\mu+\nu-2)!}{(\eta_\mu + \eta_\nu)^{\mu+\nu-1}} \right) \end{aligned} \tag{IN31}$$

který lze po vytknutí dále upravit na

$$I_{\mu,4}^{\nu} \;=\; -\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\frac{(\mu+\nu-2)!}{(\eta_\mu+\eta_\nu)^{\mu+\nu+1}}\,(\eta_\mu^2\,\nu(\nu-1) \;+\; \eta_\nu^2\,\mu(\mu-1) \;+ \;+\; 2\mu\nu\,\eta_\mu\,\eta_\nu \;+\; l(l+1)(\eta_\mu+\eta_\nu)^2) \quad \text{,(IN32)}$$

ze kterého je patrná pozitivní semidefinitnost operátoru kinetické energie (až na kladnou multiplikativní konstantu) v nerelativistické kvantové mechanice $\hat{T} = -\Delta$. (IN32) tedy ukazuje negativní definitnost Laplaceova operátoru na $L^2(R^3)$, $\mu,\ \nu \in \{1, 2, \ldots\}$, $\eta_\mu,\ \eta_\nu \in R$, $l \in N_0$.

Lze ukázat, že aplikací (IN27) jen na Ψ_ν, násobením $r^2\ \Psi_\mu$ zleva a integrací přes R^+ obdržíme stejný výsledek. To lze ukázat také pomocí per-partes.

8.1.1.1.2.2 Báze GTO

Podobně platí v bázi GTO

$$I_{\mu,4}^{\nu} = -\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\int_0^\infty r^2\left(\mu\, r^{\mu-2} - 2\,\zeta_\mu\, r^\mu\right)\left(\nu\, r^{\nu-2} - 2\zeta_\nu\, r^\nu\right)\exp\left(-(\zeta_\mu+\zeta_\nu)\,r^2\right)dr + \;l(l+1)\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\int_0^\infty r^{\mu+\nu-2}\exp\left(-(\zeta_\mu+\zeta_\nu)\,r^2\right)dr \quad \text{,(IN33)}$$

$$I_{\mu,4}^{\nu} \;=\; -\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}([\mu\nu + l(l+1)]\,K_{\mu+\nu-2}^{\zeta_\mu+\zeta_\nu,(0)} \;-\; 2\,(\mu\zeta_\nu + \nu\,\zeta_\mu)\,K_{\mu+\nu}^{\zeta_\mu+\zeta_\nu,(0)} \;+\; 4\zeta_\mu\,\zeta_\nu\,K_{\mu+\nu+2}^{\zeta_\mu+\zeta_\nu,(0)}) \quad \text{,(IN34)}$$

kde bylo použito označení (XA26). Pro obecná $\mu,\ \nu \in \{1, 2, \ldots\}$ lze psát

$$I_{\mu,4}^{\nu} \;=\; -\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}([\mu\nu + l(l+1)]\,\frac{\Gamma\left(\frac{\mu+\nu-1}{2}\right)}{2\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)^{\frac{\mu+\nu-1}{2}}} \;-\; (\mu\zeta_\nu + \nu\,\zeta_\mu)\frac{\Gamma\left(\frac{\mu+\nu+1}{2}\right)}{\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)^{\frac{\mu+\nu+1}{2}}} \;+\; 2\zeta_\mu\,\zeta_\nu\,\frac{\Gamma\left(\frac{\mu+\nu+3}{2}\right)}{\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)^{\frac{\mu+\nu+3}{2}}}) \;, \quad \text{(IN35)}$$

což se pro $\mu+\ \nu$ sudé redukuje na

$$I_{\mu,4}^{\nu} \;=\; -\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\Bigg([\mu\nu + l(l+1)]\frac{(\mu+\nu-3)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu-1}{2}}} - 2(\mu\zeta_\nu + \nu\zeta_\mu)\frac{(\mu+\nu-1)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu+1}{2}}} + 4\zeta_\mu\zeta_\nu\frac{(\mu+\nu+1)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu+3}{2}}}\Bigg), \qquad \text{(IN36)}$$

$$I_{\mu,4}^{\nu} \;=\; -\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{4\,(\mu+\nu-3)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu+3}{2}}}\times$$
$$\Big((\mu\nu + l(l+1))(\zeta_\mu+\zeta_\nu)^2 - (\mu\zeta_\nu+\nu\zeta_\mu)(\mu+\nu-1)(\zeta_\mu+\zeta_\nu) \;+, \qquad \text{(IN36.b)}$$
$$+\;\zeta_\mu\zeta_\nu(\mu+\nu-1)(\mu+\nu+1)\Big)$$

a pro $\mu+\nu$ liché pak na výraz podobný (IN36), ale bez faktoru $(\pi/2)^{1/2}$,

$$I_{\mu,4}^{\nu} \;=\; -\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\Bigg([\mu\nu + l(l+1)]\frac{(\mu+\nu-3)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu-1}{2}}} - 2(\mu\zeta_\nu + \nu\zeta_\mu)\frac{(\mu+\nu-1)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu+1}{2}}} + 4\zeta_\mu\zeta_\nu\frac{(\mu+\nu+1)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu+3}{2}}}\Bigg), \qquad \text{(IN37)}$$

$$I_{\mu,4}^{\nu} \;=\; -\,\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\frac{4\,(\mu+\nu-3)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\nu)]^{\frac{\mu+\nu+3}{2}}}\times$$
$$\Big((\mu\nu + l(l+1))(\zeta_\mu+\zeta_\nu)^2 - (\mu\zeta_\nu+\nu\zeta_\mu)(\mu+\nu-1)(\zeta_\mu+\zeta_\nu) \;+, \qquad \text{(IN37.b)}$$
$$+\;\zeta_\mu\zeta_\nu(\mu+\nu-1)(\mu+\nu+1)\Big)$$

8.1.1.1.2.3 Báze GTO – používaná pro obecnou molekulu

V [5] je odvozen vztah (pomocí aplikace Laplaceova operátoru a Produktové věty)

$$\left\langle \psi_{\mu,A}\left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \psi_{\nu,B}\right\rangle \;=\; -\,\frac{1}{2}\int_{R^3} \psi_{1s}^{(\mu)}(\vec{r}-\vec{R}_A)\,\Delta\psi_{1s}^{(\nu)}(\vec{r}-\vec{R}_B)\,d^3\vec{r}\,, \qquad \text{(IN38)}$$

$$\left\langle \psi_{\mu,A}\left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \psi_{\nu,B}\right\rangle \;=$$
$$\frac{\zeta_\mu\zeta_\nu}{\zeta_\mu+\zeta_\nu}\left(3 - 2\,\frac{\zeta_\mu\zeta_\nu}{\zeta_\mu+\zeta_\nu}\left|\vec{R}_A-\vec{R}_B\right|^2\right)\left(\frac{\pi}{\zeta_\mu+\zeta_\nu}\right)^{3/2}\tilde{K}^{(\mu,\nu)}(\vec{R}_A-\vec{R}_B), \qquad \text{(IN39)}$$

kde bylo použito definice (IN15). Podrobně tedy

$$\left\langle \psi_{\mu,A} \middle| -\frac{1}{2}\Delta \middle| \psi_{\nu,B} \right\rangle \quad =$$

$$\frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\left(3 - 2\,\frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|^2\right)\left(\frac{\pi}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|^2\right), \quad \text{(IN40)}$$

definice (IN38) se od (IN28) liší nepřítomností $Y_{l,m}$ (ani jako $Y_{0,0}$) ve tvaru Ψ, tj. výsledek (IN38) musí být 4π-krát větší. Laplaceův operátor v (IN38) je ale ještě přenásoben (-1/2) a tedy by mělo platit

$$\left\langle \psi_{\mu,A} \middle| -\frac{1}{2}\Delta \middle| \psi_{\nu,B} \right\rangle\Bigg|_{\vec{R}_A = \vec{R}_B} \quad = \quad -2\pi \; I_{1,4}^{1}\Big|_{l=0}, \quad \text{(IN41)}$$

tj. do levé strany výrazu je dosazeno $\vec{R}_A = \vec{R}_B$ a do pravé strany pak $\mu = \nu = 1$, ale nikoliv do dolních indexů v ζ_μ a v ζ_ν. Za $I_{\mu,4}^{\nu}$ je dosazeno z (IN36). Ověřil jsem, že vztah (IN41) skutečně platí.

8.1.1.1.3 Integrály elektron-jaderné atrakce, <μ|(1/r)|ν>

8.1.1.1.3.1 Báze STO

Definujme

$$I_{\mu,5}^{\nu} \quad \equiv \quad \left\langle \psi_\mu \middle| \frac{1}{r} \middle| \psi_\nu \right\rangle, \quad \text{(IN42)}$$

kde Ψ_μ, Ψ_ν jsou dány vztahy (X19) a (IN4). Pak platí

$$I_{\mu,5}^{\nu} \quad = \quad \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)} \int_0^\infty r\,R_\mu(r)\,R_\nu(r)\,dr\,, \quad \text{(IN43)}$$

$$I_{\mu,5}^{\nu} \quad = \quad \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)} \int_0^\infty r^{\mu+\nu-1} \exp\left(-\left(\eta_\mu + \eta_\nu\right)r\right)dr\,, \quad \text{(IN44)}$$

$$I_{\mu,5}^{\nu} \quad = \quad \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\, I_{\mu+\nu-1}^{\eta_\mu+\eta_\nu,(0)} \quad = \quad \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\frac{(\mu+\nu-1)!}{(\eta_\mu + \eta_\nu)^{\mu+\nu}}, \quad \text{(IN45)}$$

kde bylo použito vztahu (XX35).

8.1.1.1.3.2 Báze GTO

Definici má stejný tvar jako v (IN42), ale Ψ_μ, Ψ_ν jsou dány vztahy (X19) a (IN6). To vede na vztah

$$I^{\nu}_{\mu,5} = \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\int_0^\infty r^{\mu+\nu-1}\exp\left(-\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)r^2\right)dr = \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,K^{\zeta_\mu+\zeta_\nu,(0)}_{\mu+\nu-1} \quad \text{,(IN46)}$$

který lze zapsat pro obecné $\mu,\ \nu \in N$ jako

$$I^{\nu}_{\mu,5} = \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\frac{\Gamma\left(\frac{\mu+\nu}{2}\right)}{2\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)^{\frac{\mu+\nu}{2}}}\,. \quad \text{(IN47)}$$

Je-li $\mu + \nu$ sudé, pak platí

$$I^{\nu}_{\mu,5} = \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\frac{(\mu+\nu-2)!!}{[2\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)]^{\frac{\mu+\nu}{2}}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,, \quad \text{(IN48)}$$

je-li $\mu + \nu$ liché, platí

$$I^{\nu}_{\mu,5} = \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\frac{(\mu+\nu-2)!!}{[2\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)]^{\frac{\mu+\nu}{2}}} = \delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}\,\frac{\left(\frac{\mu+\nu}{2}-1\right)!}{2[\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)]^{\frac{\mu+\nu}{2}}} \quad \text{,(IN49)}$$

8.1.1.1.3.3 Báze GTO – případ obecné molekuly

V případě molekul je třeba uvažovat interakci s jádrem s polohovým vektorem $\vec{R}_C \in R^3$, vlnovou jednoelektronovou funkci $\psi_{\mu,A}$ (odpovídající bra-vektoru) uvažovat centrovanou na jádře s polohovým vektirem $\vec{R}_A \in R^3$, vlnovou jednoelektronovou funkci $\psi_{\mu,B}$ (odpovídající ket-vektoru) pak uvažovat centrovanou na jádře s polohovým vektorem $\vec{R}_B \in R^3$, kde $\vec{R}_A \neq \vec{R}_B \neq \vec{R}_C \neq \vec{R}_A$. „Atomový případ“ diskutovaný v předchozích dvou podkapitolách odpovídá situaci $\vec{R}_A = \vec{R}_B = \vec{R}_C$ (a pak, bez újmy na obecnosti, $\vec{R}_C = \vec{0}$). Pro tento případ (obecná molekula) se uvažuje téměř výhradně báze typu GTO (ačkoliv i v bázi STO jsou integrály tohoto typu, alespoň pro biatomika, stále ještě analytické) a to tvaru (IN10), který, je-li přepsán do sférických souřadnic vede na lineární kombinace funkcí typu (IN11) pro různá l a m. Postačuje znalost výpočtu tohoto integrálu pro $l(\mu) = l(\nu) = m(\mu) = m(\nu) = 0$ (tj. konstantní angulární části obou vlnových funkcí v integrálu vystupujících, neboť ostatní kombinace $l(\mu)$, $l(\nu)$, $m(\mu)$ a $m(\nu)$ lze určit pomocí vztahu (IN12).

Definujeme

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} \equiv \left\langle \psi^{(\mu)}_{1s}(\vec{r}-\vec{R}_A) \middle| \frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{R}_C\right|} \middle| \psi^{(\nu)}_{1s}(\vec{r}-\vec{R}_B) \right\rangle , \qquad \text{(IN50)} $$

kde bylo použito označení (IN13). K výpočtu bude použito Fourierovy dopředné transformace $F(\vec{k})$ funkce $f(\vec{r})$, kde $\vec{k}$, $\vec{r} \in R^3$, $\vec{k}$ je „transformační proměná“ a platí

$$ F(\vec{k}) = \int_{R^3} f(\vec{r}) \exp\left(-i\vec{k}\cdot\vec{r}\right) d^3\vec{r} , \qquad \text{(IN51)} $$

Fourierův integrální teorém [5] říká, že platí ($f(\vec{r})$ je tedy zpětnou Fourierovou transformací funkce $F(\vec{k})$)

$$ f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{R^3} F(\vec{k}) \exp\left(i\,\vec{k}\cdot\vec{r}\right) d^3\vec{r} . \qquad \text{(IN52)} $$

Jak je v části věnované Fourierově transformaci uvedeno, definici (IN51) lze v tomto tvaru použít pouze pro funkce z prostoru $L^1(R^m)$. Nás však bude zajímat i případ kulově symetrických funkcí $1/r$ a $1/r^2$ (v R^3), jejichž Lebesguovy integrály divergují v nekonečnu ($r \rightarrow +\infty$) (člen „r^2“ v Jacobiánu sférických souřadnic zajistí regularitu integrandu okolo počátku, ale zároveň divergenci (i v případě $1/r^2$) v nekonečnu). Navíc budu hovořit i o Fourierově transformaci konstantní funkce „1“ a Diracovy δ-distribuce. Pro temperované distribuce je Fourierova transformace (používám variantu $A = K = 1$) definovaná vztahem

$$ F(T)(\varphi) = T(F(\varphi)), \qquad \text{(IN53)} $$

tj. pomocí akce transformované temperované distribuce na testovacích funkcích.
V následující tabulce jsou uvedeny použité dvojice $f(\vec{r}) - F(\vec{k})$.

Tabulka INT1: Použité dvojice obraz – vzor pro Fourierovu transformaci (A = K = 1)

Označení	***$f(\vec{r})$ (vzor)***	***$F(\vec{k})$ (obraz)***
1	$\frac{1}{r} \in L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$	$\frac{4\pi}{k^2} \in L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$
2	$\exp\left(-\alpha r^2\right) \in S(R^3)$	$\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) \in S(R^3)$

3	$\delta(\vec{x}-\vec{x}_0) \in S'(R^3)$	$\exp\left(-i\,\vec{k}\cdot\vec{x}_0\right) \in L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$
4	$\dfrac{1}{r^2} \in L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$	$\dfrac{2\pi^2}{k} \in L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$

V prvním případě použiji vět PR12c a PR12d a Fourierovu transformaci funkce $1/r \in L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$ vypočtu pomocí výpočtu Fourierových transformací posloupnosti funkcí tvaru

$$f_\varepsilon(r) \;\equiv\; \frac{\exp(-\varepsilon r)}{r}\,, \tag{IN54}$$

které bodově konvergují ($\varepsilon \rightarrow 0+$ odpovídá např. volba $\varepsilon = 1/n$, $n \in N$, $n \rightarrow +\infty$) k $f(\vec{r}) = 1/r$ a navíc jsou pomocí $f(\vec{r})$ omezené, tím podle věty PR12d konvergují (ve smyslu konvergence temperovaných distribucí) k funkci $1/r$ vnímané jako regulární temperované distribuci v $S'(R^3)$. Ze spojitosti Fourierovy transformace na prostoru $S'(R^3)$ pak vyplývá legalita postupu, kdy je provena Fourierova transformace funkce (IN54)[102] z prostoru $L^1(R^3)$ a aplikací limity $\varepsilon \rightarrow 0+$ na výsledek obdržíme regulární reprezentaci (z $L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$) Fourierovy transformace regulární temperované distribuce generované funkcí $1/r \in L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$. Fourierova transformace (IN54):

$$F(f_\varepsilon)(\vec{k}) \;=\; \int_{R^3} \frac{\exp\left(-i\vec{k}\cdot\vec{r}\right)}{r}\exp\left(-\varepsilon r\right) d^3\vec{r} = 2\pi\int_0^{+\infty}\int_{-1}^{+1}\exp\left(-i\,k\,r\,l-\varepsilon r\right) dl\; r\,dr\,, \tag{IN55}$$

$$F(f_\varepsilon)(\vec{k}) \;=\; 2\pi\int_0^{+\infty}\left[\frac{1}{-i\,k\,r}\exp\left(-i\,k\,r\,l\right)\right]_{l=-1}^{+1} r\exp\left(-\varepsilon r\right)\, d^3\vec{r}\,, \tag{IN56}$$

$$F(f_\varepsilon)(\vec{k}) \;=\; \frac{4\pi}{k}\int_0^{+\infty}\sin\left(k\,r\right)\exp\left(-\varepsilon r\right) dr = \frac{4\pi}{k}\int_0^{+\infty}\mathrm{Im}\left(\exp\left(-\left(\varepsilon - i\,k\right)r\right)\right) dr\,, \tag{IN57}$$

$$F(f_\varepsilon)(\vec{k}) \;=\; \frac{4\pi}{k}\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon - i\,k}\right) \;=\; \frac{4\pi}{\varepsilon^2+k^2}\,, \tag{IN58}$$

$$F(f)(\vec{k}) \;=\; \lim_{\varepsilon\to 0+} F(f_\varepsilon)(\vec{k}) \;=\; \frac{4\pi}{k^2}\,, \tag{IN59}$$

Druhý případ byl již řešen v [1].
Třetí případ se snadno nahlédne z definice (IN53):

[102] Je třeba také uvážit, že pro funkci $f \in L^1(R^3)$ je Fourierova transformace definovaná vztahem (IN51) konzistentní s tou definovanou vztahem (IN53). Tj., že regulární distribuce generovaná Fourierovou transformací funkce f je rovna Fourierově transformaci regulární distribuce generované f.

$$F(\delta^{(3)}(\vec{x}_0)(\varphi)) \;=\; \delta^{(3)}(\vec{x}_0)(F(\varphi)) \;=\; \int_{R^3} \varphi(\vec{k})\exp\left(-i\ \vec{x}\cdot\vec{k}\right)d^3\vec{k}\,\Big|_{\vec{x}=\vec{x}_0}, \quad \text{(IN60)}$$

$$F(\delta^{(3)}(\vec{x}_0)(\varphi)) \;=\; \int_{R^3} \varphi(\vec{k})\exp\left(-i\ \vec{x}_0\cdot\vec{k}\right)d^3\vec{k} \;=\; \exp\left(-i\ \vec{x}_0\cdot\vec{k}\right)\left[\varphi(\vec{k})\right], \quad \text{(IN61)}$$

Čtvrtý případ: Použije se podobný přístup jako v prvním případě, pouze posloupnost funkcí má jiný tvar a to

$$f_K(x) \;=\; \frac{1}{r^2}\ \chi_{<0;K>}(r), \quad \text{(IN62)}$$

tj. jde o restrikce $1/r^2$ na koule se středem v počátku a poloměrem K. Pro $K \rightarrow +\infty$ pak $f_K(\vec{x})$ konverguje (v $S'(R^3)$, dle věty PR12d) k $1/r^2$. Platí

$$F(f_K)(\vec{k}) \;=\; \int_{R^3} \frac{\exp\left(-i\ \vec{k}\cdot\vec{r}\right)}{r^2}\ \chi_{<0;K>}(r)\ d^3\vec{r} \;=\; 2\pi\int_0^K\int_{-1}^{+1}\exp\left(-i\,k\,r\,l\right)dl\ dr, \quad \text{(IN63)}$$

$$F(f_K)(\vec{k}) \;=\; \frac{4\pi}{k}\int_0^K \frac{\sin(kr)}{r}\,dr \;=\; \frac{4\pi}{k}\int_0^{Kk}\frac{\sin(t)}{t}\,dt, \quad \text{(IN64)}$$

$$F(f)(\vec{k}) \;=\; \lim_{K\to+\infty}\frac{4\pi}{k}\int_0^{Kk}\frac{\sin(t)}{t}\,dt \;\overset{k>0}{=}\; \frac{2\pi^2}{k}, \quad \text{(IN65)}$$

$$F(f)(0) \;=\; \lim_{K\to+\infty} 0 \;=\; 0, \quad \text{(IN66)}$$

[103]

V dalším bude použita tzv. „Fourierova reprezentace δ-funkce v R^3“, tj. vztah

$$\delta^{(3)}(\vec{r}_1-\vec{r}_2) \;=\; \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{R^3}\exp\left(i\ \vec{k}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\right)d^3\vec{k}, \quad \text{(IN67)}$$

Který je vlastně „limitou“ vztahu (RR29) (vynásobeného s týmž vztahem psaným v y a v z) z kapitoly o prostorech funkcí pro $\alpha \rightarrow \alpha_0 = +\infty$. Této limity ale není dosaženo v prostoru $L^1_{loc,prv\infty}(R^3)$, ale v prostoru temperovaných distribucí $S'(R^3)$. δ-distribuce je zapisována jako funkce a v integrálech se tak s ní dále i pracuje, ale ve skutečnosti jde jen o formální zápis a jedná se o temperovanou distribuci, úpravy v integrálech pak odpovídají provedení

[103] Což je zdánlivě nespojitost vzhledem k (IN65). Realita je taková, že Jacobián sférických souřadnic vymizí v počátku (člen „k^2“) a dokonce $k^2 \,.\, (1/k) = k$ vymizí v počátku, tj. hodnota funkce (IN65) může být v nule dodefinována klidnľ nulou, aniž by se změnila temperovaná distribuce, které je funkcí (IN65) generovaná.

její akce na vybranou testovací funkci. Pro třírozměrnou δ-dsitribuci platí formální vztah (IN68), který ji svazuje s její jednorozměrnou podobou,

$$\delta^{(3)}(\vec{r}-\vec{r}_0) \quad = \quad \delta(x-x_0)\,\delta(y-y_0)\,\delta(z-z_0)\,, \tag{IN67b}$$

kde

$$\vec{r} \quad \equiv \quad (x,\,y,\,z), \qquad \vec{r}_0 \quad \equiv \quad (x_0,\,y_0,\,z_0)\,. \tag{IN67c}$$

Akci δ-distribuce centrované v bodě $\vec{r}_2$ na testovací funkci (s proměnou označovanou jako $\vec{r}_1$) lze formálně zapsat pomocí vztahu (připomínajícího akci regulární distribuce generované funkcí z $L^1_{loc,\,prv\infty}(R^3)$)

$$\int_{R^3} \delta^{(3)}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\,h(\vec{r}_1)\,d^3\vec{r}_1 \quad = \quad h(\vec{r}_2)\,, \tag{IN67d}$$

Pomocí (IN52) tedy vyjádřím všechny faktory v součinu v následujícím integrálu (IN68), který je ekvivalentní výrazu (IN50), který chci vypočíst.

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} \quad = \quad \widetilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)\int_{R^3} \frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{R}_C\right|}\exp\left(-\zeta\left|\vec{r}-\vec{R}_P\right|^2\right)d^3\vec{r}\,, \tag{IN68}$$

kde byla použita Produktová věta (věta IN1) a $\vec{R}_P$ a $\widetilde{K}^{(\mu,\nu)}$ jsou dány pomocí výrazů uvedených ve znění této věty (vztahy (IN15) a (IN16)) a pro z platí vztah

$$\zeta \quad \equiv \quad \zeta_\mu \;+\; \zeta_\nu\,, \tag{IN69}$$

$$\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{R}_C\right|} \quad = \quad \frac{1}{2\pi^2}\int_{R^3} \frac{1}{k_2^2}\exp\left(i\,\vec{k}_2\cdot\left(\vec{r}-\vec{R}_C\right)\right)d^3\vec{k}_2\,, \tag{IN70}$$

$$\exp\left(-\zeta\left|\vec{r}-\vec{R}_P\right|^2\right) \quad = \quad \frac{1}{(4\zeta\,\pi)^{3/2}}\int_{R^3} \exp\left(-\frac{k_1^2}{4\zeta}\right)\exp\left(i\,\vec{k}_1\cdot(\vec{r}-\vec{R}_P)\right)d^3\vec{k}_1\,. \tag{IN71}$$

Po dosazení (IN70) a (IN71) do (IN67) bude platit

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} \quad = \quad \frac{\widetilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)}{16\,\pi^{7/2}\,\zeta^{3/2}}\int_{R^3}\int_{R^3}\int_{R^3}\exp\left(-\frac{k_1^2}{4\zeta}\right)\exp\left(i\,\vec{k}_1\cdot\left(\vec{r}-\vec{R}_P\right)\right)\frac{1}{k_2^2}\times \\ \exp\left(i\,\vec{k}_2\cdot\left(\vec{r}-\vec{R}_C\right)\right)\,d^3\vec{k}_2\;d^3\vec{k}_1\;d^3\vec{r} \tag{IN72}$$

nyní se spojí oba exponenciální členy obsahující prostorovou proměnou r a provede se integrace přes ni využívající vztahu (IN67). Další úpravy zahrnují použití identity (IN67d),

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} = \frac{\tilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)}{16\pi^{7/2}\zeta^{3/2}} \int_{R^3}\int_{R^3} \exp\left(-\frac{k_1^2}{4\zeta}\right)\exp\left(-i\,\vec{k}_1\cdot\vec{R}_P\right)\frac{1}{k_2^2}\times \quad \text{(IN73)} $$
$$ \exp\left(-i\,\vec{k}_2\cdot\vec{R}_C\right)\delta^{(3)}(\vec{k}_1-\vec{k}_2)\; d^3\vec{k}_2\; d^3\vec{k}_1 $$

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} = \frac{\tilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)}{16\pi^{7/2}\zeta^{3/2}} \int_{R^3} \frac{1}{k^2}\exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\exp\left(-i\,\vec{k}\cdot\left(\vec{R}_P-\vec{R}_C\right)\right) d^3\vec{k} \,, \quad \text{(IN74)} $$

Pro výpočet tohoto integrálu zvolím sférické souřadnice takové, že vektor $\vec{R}_P-\vec{R}_C$ odpovídá orientované ose z pro prostor vektorů k, výraz cos θ (ze sférických souřadnic, kde $k_x = k\sin\theta\cos\phi$, $k_y = k\sin\theta\sin\phi$ a $k_z = k\cos\theta$, kde $\phi\in(0;\,2\pi)$, $\theta\in(0;\,\pi)$) označím jako $l\in(-1;\,1)$, pak platí

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} = \frac{\tilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)}{8\pi^{5/2}\zeta^{3/2}} \int_0^\infty\left\{\int_{-1}^{+1}\exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\exp\left(-i\,k\,l\left|\vec{R}_P-\vec{R}_C\right|\right)dl\right\} dk \,, \quad \text{(IN75)} $$

Integrace přes l poskytne výraz

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} = \frac{\tilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)}{4\pi^{5/2}\zeta^{3/2}\,r}\; Int_\zeta(r), \quad \text{(IN76)} $$

kde

$$ Int_\zeta(r) \equiv \int_0^\infty\left\{\exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\frac{\sin(k\,r)}{k}\right\} dk\,, \quad \text{(IN77)} $$

a

$$ r \equiv \left|\vec{R}_P-\vec{R}_C\right|, \quad \text{(IN78)} $$

výraz (IN77) lze chápat jako funkci parametru $r\in(0;\,+\infty)$, tj. Jako integrál závislý na parametru. Integrovaná funkce je majorantizovatelná (pomocí svého faktoru $\exp(-k^2/4\zeta)$, který na parametru nezávisí) a stejně tak její derivace, která je vlastní pro všechna k i r z $R^+ \equiv (0;\,+\infty)$. Platí $Int_\zeta(0) = 0$. Integrál (IN77) lze spočíst derivací podle parametru,

$$ \frac{\partial}{\partial r} Int_\zeta(r_0) = \int_0^{+\infty}\exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\cos(k\,r)dr = \mathrm{Re}\left[\int_0^{+\infty}\exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}+i\,k\,r\right)dr\right], \quad \text{(IN79)} $$

což po doplnění argumentu exponenciály na čtverec a použití standardní formule pro integraci Gaussovy exponenciály v *R* ([104]) poskytne

$$\frac{\partial}{\partial x} Int_{\zeta}(x) \quad = \quad \mathrm{Re}\left\{ \sqrt{\zeta\,\pi}\, \exp\left(-\,\zeta\, x^2 \right) \left(1 + i\ Erfi\ \left(\sqrt{\zeta}\ x \right) \right) \right\}, \qquad \text{(IN79d)}$$

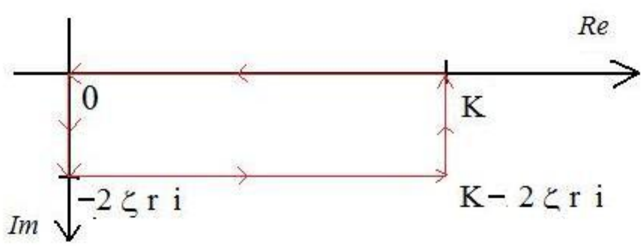
[104] Integrál na pravé straně (IN79) spočteme následujícím postupem: označme $z = k - \mathrm{i}\ 2\ \zeta\, r$ (Re(z) = k, Im(z) = $2\ \zeta\, r$), po doplnění na čtverec se snadno ukáže, že taková úloha je ekvivalentní výpočtu exp(- $\zeta\, r^2$)-násobku integrálu níže (IN79b)

$$\lim_{K \to +\infty} \int_{-2\zeta r i}^{K - 2\zeta r i} \exp\left(-\frac{z^2}{4\zeta} \right) dz \ =$$

$$\lim_{K \to +\infty} \left\{ \int_{\varphi} \exp\left(-\frac{z^2}{4\zeta} \right) dz + \int_0^K \exp\left(-\frac{x^2}{4\zeta} \right) dx - \int_{-2\zeta r i + K}^{K} \exp\left(-\frac{z^2}{4\zeta} \right) dz - \int_{2\zeta r i}^{0} \exp\left(-\frac{z^2}{4\zeta} \right) dz \right\} \qquad \text{,(IN79b)}$$

kde integrační křivka v prvním výrazu na pravé straně je vyznačena na Obr. INTZ. První integrál na pravé straně je pro libovolné konečné K nulový, neboť exp($-z^2/4\zeta$) je holomorfní v uzávěru vnitřku φ. Druhý integrál limituje k hodnotě $(\zeta\ \pi)^{1/2}$, třetí integrál lze omezit součinem délky integrační křivky ($2\zeta r$) a maximální absolutní hodnotou integrandu, což je exp($\zeta\, r^2$) exp($-K^2/4\zeta$), tento odhad pro $K \to +\infty$ klesá k nule. Poslední integrál lze substitucí upravit na tvar (IN79c), je patrné, že výsledek posledního integrálu je konečný, nezávisí na *K* a je ryze imaginární (a proto zcela irelevatní z pohledu upotřebení ve vztahu (IN79)).

Obr. INTZ: Integrace v komplexní rovině



$$\int_{2\zeta r i}^{0} \exp\left(-\frac{z^2}{4\zeta} \right) dz \quad = \quad -\ i \int_0^{2\zeta r} \exp\left(\frac{x^2}{4\zeta} \right) dx \quad = \quad -i\ \sqrt{\pi\,\zeta}\, Erfi\left(\sqrt{\zeta}\, r \right), \qquad \text{(IN79c)}$$

$$\begin{gathered} \left(z \in R \right) \quad \Rightarrow \quad \left(Erfi\ (z) \in R \right) \\ -i\ \sqrt{\pi\,\zeta}\, Erfi\left(\sqrt{\zeta}\, r \right) \quad = \quad -\ \mathrm{Im}\left(\sqrt{\pi\,\zeta}\, Erfi\left(\sqrt{\zeta}\, r \right) \right), \end{gathered} \qquad \text{(IN79d)}$$

kde $\forall z \in C$:

$$Erfi\ (z) \quad \equiv \quad \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp\left(t^2 \right) dt \quad = \quad -\,i\, Erf\ (i\ z), \qquad \text{(IN79e)}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} Int_\zeta(x) \quad = \quad \sqrt{\zeta\,\pi}\,\exp\left(-\,\zeta\, x^2\right), \tag{IN79e}$$

$$Int_\zeta(r) \quad = \quad \int_0^r \left\{ \frac{\partial}{\partial x} Int_\zeta(x) \right\} dx \quad = \quad \sqrt{\zeta\,\pi} \int_0^r \exp\left(-\,\zeta\; x^2\right) dx\,. \tag{IN80}$$

Substitucí $\zeta^{1/2}\ x = t$ převedu integrál v (IN80) na normalizovanou chybovou funkci *Erf* definovanou vztahem (XA5), tj.

$$Erf\,(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp\left(-t^2\right)\, dt\,, \tag{IN81}$$

$$Int_\zeta\,(r) \quad = \quad \frac{\pi}{2}\, Erf\left(\sqrt{\zeta}\; r\right). \tag{IN82}$$

Po dosazení (IN82) zpět do (IN76) a s použitím (IN78) obdržíme výsledný vztah

$${}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} \quad = \quad \frac{\tilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A - \vec{R}_B\right)}{8\,(\pi\,\zeta)^{3/2}}\, \frac{Erf\left(\sqrt{\zeta}\, r\right)}{r}, \tag{IN82b}$$

$${}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} \quad = \quad \frac{\tilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A - \vec{R}_B\right)}{8\,(\pi\,\zeta)^{3/2}}\, \frac{Erf\left(\sqrt{\zeta}\left|\vec{R}_P - \vec{R}_C\right|\right)}{\left|\vec{R}_P - \vec{R}_C\right|}, \tag{IN83}$$

kde je použito označení (IN15), (IN16) a (IN69), lze tedy, podrobněji, psát

$${}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} = \frac{1}{8\left(\pi\,(\zeta_\mu + \zeta_\nu)\right)^{3/2}}\, \exp\left(-\frac{\zeta_\mu\,\zeta_\nu}{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|^2\right) \frac{Erf\left(\sqrt{\zeta_\mu + \zeta_\nu}\left|\vec{R}_P - \vec{R}_C\right|\right)}{\left|\vec{R}_P - \vec{R}_C\right|}, \tag{IN84}$$

kde $\vec{R}_P$ je dáno vztahem (IN16). Nyní ještě spočtu výsledek "pro případ atomu", tj. situaci, kdy $\vec{R}_A = \vec{R}_B = \vec{R}_C = \vec{R}_P$, lze snadno ukázat (s využitím spojitsoti (IN82b) jako funkce *r* v kladném reálném okolí počátku), že tento výsledek mohu získat pomocí následující limity

$${}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu}_{\mu,Atom,5} \quad = \quad \lim_{r\to 0+} \left\{ {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5}(r) \right\} \quad = \quad \frac{1}{8\left(\pi\,\zeta\right)^{3/2}} \lim_{r\to 0+} \frac{Erf\,(\sqrt{\zeta}\, r)}{r} \quad = \quad \frac{1}{4\,\pi^2\,\zeta}, \tag{IN85}$$ [105]

[105] Limitu lze provést pomocí L'Hospitalova pravidla, nebo Taylorova rozvoje.

což skutečně odpovídá vztahu (IN47) pro $\mu = \nu = 1$ (ale nedosazováno do indexu exponentů ζ_μ, ζ_ν), $l(\mu) = l(\nu) = m(\mu) = m(\nu) = 0$. Vztah (IN47) se redukuje na $1/(2\zeta)$ v označení (IN69) ($\zeta = \zeta_\mu + \zeta_\nu$) používaném v (IN85). Jenže díky definicím (IN42) a (X19) na základě kterých byl odvozen vztah (IN47) lze očekávat, že bude poskytovat pro stejný tvar vlnových funkcí 4π-krát vyšší hodnoty než vztah (IN85) vycházející z definic (IN50) a (IN13)[106].

Limita pro $r \to +\infty$ poskytuje fyzikálně očekávatelný (interakce elektronového oblaku centrovaného v bodě $\vec{R}_P$ s jádrem vzdáleným neporovnatelně více než je rozptyl tohoto oblaku) výsledek tj. 0,

$$\lim_{r \to +\infty} {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} \quad = \quad 0 \,, \tag{IN85b}$$

V okolí bodu $+\infty$ na reálné přímce lze psát rozvoj (IN84) jako funkce r vztahem

$${}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,5} \quad \overset{r \to +\infty}{\approx} \quad \frac{\tilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A - \vec{R}_B\right)}{8\pi^{3/2}\zeta}\left(\frac{1}{\sqrt{\zeta}\, r} + \exp\left(-\zeta r^2\right)\sum_{k=1}^{+\infty}\frac{(-1)^k (2k-3)!!}{2^{k-1}\zeta^k}\frac{1}{r^{2k}}\right). \tag{IN86}$$

První člen rozvoje (IN86) odpovídá interakci bodového náboje v bodě $\vec{R}_P$ s jádrem v bodě $\vec{R}_C$, tj. ve vzdálenosti $r = |\vec{R}_P - \vec{R}_C|$.

8.1.1.1.4 *Integrál druhé mocniny Laplaceova operátoru, $<\mu|\Delta^2|\nu>$*

Následující integrál má své uplatnění nejen při výpočtu maticových elementů operátoru $\hat{H}^2$ pro atomy, ionty a molekuly v nerelativistické kvantové chemii, ale i při výpočtu maticových elementů hamiltoniánu $\hat{H}$ samotného, ovšem v relativistické kvantové chemii. Tomuto výrazu (resp. výsledku akce kvadratické formy mající za koeficienty výrazy typu $<\mu|\Delta^2|\nu>$ na vektoru rozvojových koeficientů jednoelektronové vlnové funkce) je úměrný relativistický korekční člen ke kinetické energii elektronu

Definuji

$$I^{\nu}_{\mu,1} \quad \equiv \quad \left\langle \psi_\mu \middle| \Delta^2 \middle| \psi_\nu \right\rangle \quad = \quad \int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r})\, \Delta^2 \psi_\nu(\vec{r})\, d^3\vec{r} \,, \tag{IN86}$$

Nastíním zde pouze postup výpočtu, ze kterého v případě všech tří typů bází (STO, GTO a GTO pro obecnou molekulu) vyplyne analytičnost (ve smyslu vyjádřitelnosti pomocí známých elementárních a transcendentálních funkcí) a konečnost pro všechny

---

[106] Jednoduše řečeno: V případě báze GTO dané vztahem (IN6) je angulární část vlnové funkce pro $l = m = 0$ (tj. multiplikativní konstanta $(4\pi)^{-1/2}$) zahrnuta v integrálu kinetické energie, v případě báze GTO dané vztahem (IN13) tato část zahrnuta ve výsledku není. Výsledek v druhém případě tak bude menší a to faktorem druhé mociny této multiplikativní konstanty. Tj. bude 4π-krát menší.

přípustné dvojice bázových funkcí Ψ_μ a Ψ_ν, stejně jako podmínka za které je integrál obecně nenulový. Postup výpočtu může být dvojí. Buďto pomocí aplikace druhé mocniny Laplaceova operátoru na jednu z funkcí (Ψ_ν, ale může to být i Ψ_μ, kvůli hermitovskosti Laplaceova operátoru na $L^2(R^3)$ pak stačí výsledek komplexně sdružit), nebo pomocí současné aplikace první mocniny Laplaceova operátoru na obě vlnové funkce a integrace (ekvivalence obou postupů lze dokázat snadno pomocí šikovné aplikace per-partes ve všech souřadnicích a nebo metodami funkcionální analýzy pomocí „vsunutí jednotky“ mezi oba Laplaceovy operátory v (IN86)). Ve všech třech typech bází budeme používat sférické souřadnice (u „GTO pro obecnou molekulu“ se integrály počítají jen pro *1s* funkce dané vztahem (IN13), které jsou kulově symetrické). Laplaceův operátor má ve sférických souřadnicích tvar (IN27), působí-li na součin funkce závislé jen na radiální souřadnici r a lineární kombinaci sférických harmonických funkcí $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ o různých m, ale stejném l. Jeho aplikace tak vede pro funkce typu STO dané vztahem (IN4) i pro funkce typu GTO dané (IN6) na součet obecně tří členů (původně šesti, ale členy pro stejné mocniny r lze snadno spojit). Vztah (IN86) by tak sestával z devíti členů při postupu, kdy Laplaceův operátor aplikujme na obě funkce současně. Při tomto postupu také vychází výraz (IN86) automaticky hermitovský vzhledem k záměně μ a ν (resp. reálný, symetrický při použití reálné báze, nebo báze odpovídající reálné radiální části a angulární části sestávající z jediné kulové funkce $Y_{l,m}(\theta,\phi)$). Při aplikaci Δ^2 na jedinou funkci, násobení tou druhou a integraci přes R^3 musí být výsledek také symetrický/hermitovský při záměně μ a ν (oba postupy musejí vést ke stejnému výsledku), ale z výsledku to již nemusí být přiliš patrné. Odtud je patrné, že bych značně favorizoval použití postupu, kdy se Δ aplikuje na obě funkce (v první mocnině). Výsldek je vždy velmi vhodné upravit tak, aby jeho výpočet byl numericky co nejstabilnější. Pro další vývoj v této oblasti a pro diskuzi konečnosti integrálu však uvedu i tvar operátoru Δ^2 působí-li na součin radiální funkce a kulové funkce $Y_{l,m}(\theta,\phi)$, označím-li

$$\Delta_r \quad = \quad \hat{A} \; - \; l(l+1)\hat{B}\,, \tag{IN86}$$

$$\hat{A} \quad \equiv \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2} \; + \; \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} \quad = \quad \hat{p}_r^4\,, \tag{IN87}$$

$$\hat{B} \quad \equiv \quad \frac{1}{r^2}\,, \tag{IN88}$$

pak

$$\Delta_r \quad = \quad \hat{A}^2 \; - \; l(l+1)\left\{\hat{A},\; \hat{B}\right\} \; + \; l^2(l+1)^2\hat{B}^2\,, \tag{IN89}$$

snadným výpočtem (např. pomocí aplikace na libovolnou funkci ϕ a úpravami využívajícími Leibnitzova pravidla pro první a druhou derivaci součinu dvou funkcí),

$$\hat{A}^2 \quad = \quad \frac{\partial^4}{\partial r^4} \; + \; \frac{4}{r}\frac{\partial^3}{\partial r^3}\,, \tag{IN90}$$

$$\left\{\hat{A}, \hat{B}\right\} \quad = \quad \frac{2}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} \; + \; \frac{2}{r^4}\,, \tag{IN91}$$

$$\hat{B}^2 \quad = \quad \frac{1}{r^4}\,. \tag{IN92}$$

Dosazením do (IN89),

$$\Delta_r \quad = \quad \frac{\partial^4}{\partial r^4} \; + \; \frac{4}{r}\frac{\partial^3}{\partial r^3} \; - \; l(l+1)\frac{2}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} \; + \; \frac{l(l+1)(l^2+l-2)}{r^4}\,. \tag{IN93}$$

Uvážíme-li, že pro používané báze typu STO (IN4) a GTO (IN6) je parametr *a* vždy kladný a celý, pak maticový element operátoru $\hat{A}^2$ je konečný pro každé dvě takové bázové funkce (angulární část vyjde (z ortogonality kulových funkcí) $\delta_{l(\mu),l(\nu)}\,\delta_{m(\mu),m(\nu)}$ a radiální část bude obsahovat první mocninu *r* (uvědome si, že v Jacobiánu sférických souřadnic je r^2 a derivováním nelze z funkcí typu STO a GTO pro $a \in N$ obdržet funkce obsahující záporné mocniny *r*) a vyšší mocniny *r* násobené exponenciálně (nebo gaussovsky) ubývající funkcí), maticový element odpovídající násobku anti-komutátoru - $l(l+1)\left\{\hat{A}, \hat{B}\right\}$ může být nenulový jen pro případ, kdy Ψ_μ i Ψ_ν obsahují ve svém zápisu ve sférických souřadnicích $Y_{l,m}$ pro $l \geq 1$ (jinak již v původním Laplaceově operátoru (IN86) člen s *l* úplně chybí a maticový element Δ^2 je konečný dle argumentů uvedených pro $\hat{A}^2$) a pak je tento maticový element součtem integrálů ze součinů alespoň druhé mocniny *r* a rychle ubývající funkce (pro bázi STO exponenciálně, pro bázi GTO gaussovsky). Maticový element $1/r^4$ by mohl divergovat, ale ve výrazu pro maticový element Δ^2 může figurovat jen pokud obě vlnové funkce Ψ_μ i Ψ_ν obsahují kulovou funkci $Y_{l,m}$ pro $l \geq 1$. Pak ale obsahují ve své radiální části alespoň r^1, tj. maticový element $1/r^4$ bude obsahovat pouze nezáporné mocniny *r* v integrandu (r^2 z Jacobiánu a minimálně r^2 z vlnových funkcí). Tedy, objekt definovaný vztahem (IN86) má analytické vyjádření (operace Δ zachovává charakter tvaru STO/GTO funkcí (polynom*exponenciála (u STO obyčejná, u GTO gaussova)) a integrál přes tyto funkce lze provést pomocí známých elementárních funkcí a známé transcendentální funkce *Erf* a je konečný pro všechny fyzikální volby vlnových funkcí Ψ_μ a Ψ_ν (všechny tyto fyzikální volby umožňují vybrat úplný systém funkcí na $L^2(R^3)$).

8.1.1.1.5 *Integrál druhé mocniny elektrostatické atrakce, $<\mu|(1/r^2)|\nu>$*

Definuji

$$I^{\nu}_{\mu,2} \quad \equiv \quad \left\langle \psi_\mu \middle| \frac{1}{r^2} \middle| \psi_\nu \right\rangle \quad = \quad \int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r})\, \frac{1}{r^2} \psi_\nu(\vec{r})\, d^3\vec{r}\,, \tag{IN94}$$

8.1.1.1.5.1 Báze STO

Dosazením definic (X19) a (IN4) do výrazu (IN94) a integrací ve sférických souřadnicích

$$I^{\nu}_{\mu,2} \quad \equiv \quad \delta_{l(\mu),l(\nu)}\, \delta_{m(\mu),m(\nu)}\, \frac{(a+b-2)!}{(\eta_a+\eta_b)^{a+b-1}}\,. \tag{IN95}$$

Uvedený výraz platí $\forall a, b \in$ N, η_a, $\eta_b \in R^+$, $l(\mu)$, $l(\nu) \in N_0$, $m \in \{-l, -l+1, ..., l-1, l\}$, tj. pro všechny možné bázové funkce báze STO a pro všechny je konečný. Což lze nahlédnout snadno z toho, že mocnina r ve jmenovateli je stejná jako mocina r v Jacobiánu sférických souřadnic a vlnové funkce Ψ_μ, Ψ_ν jsou nesingulární okolo počátku.

8.1.1.1.5.2 Báze GTO

Dosazením definic (X19) a (IN6) do výrazu (IN94) obdržíme, dle obecného vztahu ((XA26), (XA27))

$$I^{\nu}_{\mu,2} \quad \equiv \quad \frac{\Gamma\left(\frac{\mu+\nu-1}{2}\right)}{2\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)^{\frac{\mu+\nu-1}{2}}}\,. \tag{IN96}$$

který se pro sudé součty $\mu+\nu$ redukuje na

$$I^{\nu}_{\mu,2} \quad \equiv \quad \frac{(\mu+\nu-3)!!}{[2\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)]^{\frac{\mu+\nu-1}{2}}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,, \tag{IN97}$$

pro liché součty $\mu+\nu$ pak na

$$I^{\nu}_{\mu,2} \quad \equiv \quad \frac{(\mu+\nu-3)!!}{[2\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)]^{\frac{\mu+\nu-1}{2}}} \quad = \quad \frac{\left(\frac{\mu+\nu-3}{2}\right)!}{2\left(\zeta_\mu+\zeta_\nu\right)^{\frac{\mu+\nu-1}{2}}}\,, \tag{IN98}$$

8.1.1.1.5.3 Báze GTO pro obecnou molekulu

Definuji

$${}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} \quad \equiv \quad \left\langle \psi^{(\mu)}_{1s}(\vec{r}-\vec{R}_A)\right|\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{R}_C\right|^2}\left|\psi^{(\nu)}_{1s}(\vec{r}-\vec{R}_B)\right\rangle, \tag{IN99}$$

kde $\psi_{1s}^{(\mu)}$ a $\psi_{1s}^{(\nu)}$ jsou definovány vztahem (IN13). Výpočet bude proveden stejným postupem, jako pro $<\Psi_\mu|1/r|\Psi_\nu>$ pro obecnou molekulu, tj. stejně jako výpočet výrazu (IN50). Nejprve pomocí produktové věty (věta IN1, vztah (IN14)) převedu integrál (IN99) na

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} = \widetilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)\int_{R^3}\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{R}_C\right|^2}\exp\left(-\zeta\left|\vec{r}-\vec{R}_P\right|^2\right)d^3\vec{r}\,, \qquad \text{(IN100)} $$

kam dosadím jak za $1/\left|\vec{r}-\vec{R}_C\right|^2$ i gaussovu exponenciálu výrazy typu (IN52), kde F($\vec{k}$) je jejich Fourierova transformace (převzatá z Tabulky INT1), tím vzniká výraz

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} = \frac{\widetilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)}{2^5\pi^{5/2}\zeta^{3/2}}\int_{R^3}\int_{R^3}\int_{R^3}\frac{1}{k_1}\exp\left(-\frac{k_2^2}{4\zeta}\right)\times, \qquad \text{(IN101)} $$
$$ \times\exp\left(i\vec{k}_1\cdot\left(\vec{r}-\vec{R}_C\right)\right)\exp\left(i\vec{k}_2\cdot\left(\vec{r}-\vec{R}_P\right)\right)d^3\vec{k}_1\,d^3\vec{k}_2\,d^3\vec{r} $$

nyní se pospojují členy obsahující $\vec{r}$, čímž vznikne faktor $\exp\left(i\vec{r}\cdot\left(\vec{k}_1+\vec{k}_2\right)\right)$, provede se integrace přes prostorovou proměnou $\vec{r}$ a ze zmíněného faktoru (r se nevyskytuje nikde jinde) tak vznikne dle (IN67) Diracova δ-„funkce“ (jde o formální zápis) násobená konstantou $(2\pi)^3$. V této fázi se provede integrace přes $\vec{k}_1$, což s využitím vztahu (IN67d) vede na integrand pro $\vec{k}_1=-\vec{k}_2$ integrovaný jen přes $\vec{k}_2$. Tuto proměnou značím dále jen $\vec{k}$.

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} = \frac{\pi^{1/2}\widetilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)}{4\,\zeta^{3/2}}\int_{R^3}\frac{1}{k}\exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\exp\left(i\vec{k}\cdot\left(\vec{R}_P-\vec{R}_C\right)\right)d^3\vec{k}\,, \qquad \text{(IN102)} $$

kde integrace bude provedena ve sférických souřadnicích s osou z umístěnou ve směru vektoru $\vec{R}_P-\vec{R}_C$ a výraz *cos* θ bude substituován jako $l=\cos\theta$ (na intervalu $\theta\in(0;\pi)$ je taková substituce možná, neboť cos θ je prostá), integrace přes úhle otočení okolo osy z (resp. k_z) je triviální a vede pouze na násobení 2π.

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} = \frac{1}{2}\widetilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)\left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^{3/2}\int_0^{+\infty}\left\{\int_{-1}^{+1}\left\{k\,\exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\exp\left(i\,k\,l\,r\right)\right\}dl\right\}dk\,, \qquad \text{(IN103)} $$

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg}I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} = \widetilde{K}^{(\mu,\nu)}\left(\vec{R}_A-\vec{R}_B\right)\left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^{3/2}\int_0^{+\infty}\left\{\exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\frac{\sin\left(k\,r\right)}{r}\right\}dk\,, \qquad \text{(IN104)} $$

kde bylo použito označení (IN78). Za sin(kr) lze dosadit Im(exp(i k r)), operátor imaginární části přenést před integrál (integruje se dle reálné proměné), doplnit na čtverec v argumentu exponenciály, využít znalosti Gaussova integrálu ($\lim\limits_{z \to +\infty} Erf(z) = 1$) a identity odvozené při podobné integraci v případě $<\mu|1/r|\nu>$,

$$\exp\left(-\zeta r^2\right) \cdot \lim_{K \to +\infty} \left(\int_{0-2\zeta i r}^{K-2\zeta i r} \exp\left(-\frac{z^2}{4\zeta}\right) dz \right) =$$
$$= \sqrt{\pi \zeta} \exp\left(-\zeta r^2\right)\left(1 + i\, Erfi\left(\sqrt{\zeta}\, r\right)\right) = \quad , \tag{IN105}$$
$$= \sqrt{\pi \zeta} \exp\left(-\zeta r^2\right)\left(1 + Erf\left(i \sqrt{\zeta} r\right)\right)$$

Po dosazení do (IN104) tak konečně dostáváme

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} = \tilde{K}^{(\mu,\nu)}(\vec{R}_A - \vec{R}_B) \frac{\pi^2}{\zeta} \frac{Erfi\ (\sqrt{\zeta} r)\ \exp\left(-\zeta r^2\right)}{r} . \tag{IN106}$$

Limita pro $r \to 0+$ a $\vec{R}_A = \vec{R}_B$ musí přecházet ve výraz (1/4π) I, kde I je výraz daný vztahem (IN97) pro $\mu = \nu = 1$ (a $l(\mu) = l(\nu) = l = 0$, $m(\mu) = m(\nu) = m = 0$) (ale toto dosazení se netýká dolních indexů). Faktor ($1/4\pi$) odpovídá odlišnosti v definici integrálů pro atomy (IN97) pro $\mu = \nu = 1$ (a $l = m = 0$) a molekuly (IN106), zatímco v prvním případě jsem angulární část vlnové funkce $Y_{0,0} = (4\pi)^{-1/2}$ do výpočtu zahrnul, v druhém nikoliv (integrační obor je v obou případech R^3). Spočtením limity (za pomoci L'Hospitalova pravidla) jsem tuto skutečnost ověřil.

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,2}_{\mu,Atom} = \tilde{K}^{(\mu,\nu)}(0) \frac{\pi^2}{\zeta} \lim_{r \to 0+} \frac{Erfi\ (\sqrt{\zeta} r) \exp\left(-\zeta r^2\right)}{r} = \frac{2\pi^{3/2}}{\sqrt{\zeta}} . \tag{IN107}$$

Zajímavější je otázka limity výrazu (IN106) pro $r \to +\infty$, což je situace obdobná (IN85b) a také zde lze ukázat (pomocí L'Hospitalova pravidla pro případ „∞/∞“ pro limitu podílu v (IN107b), kde $P(x)$ je polynom, st $P \geq 0$, platí $(P(x) \exp(x^2))' = Q(x) \exp(x^2)$, $Q(x)$ je také polynom a platí $Q(x) = 2x P(x) + P'(x)$, tj. st Q = st $P + 1 \geq 1$), že platí (IN107c).

$$\lim_{x \to +\infty} \frac{Erfi\ (x)}{P(x) \exp\left(x^2\right)} \overset{L'Hospital}{=} \lim_{x \to +\infty} \frac{\exp\left(x^2\right)}{Q(x) \exp\left(x^2\right)} = 0 , \tag{IN107b}$$

$$\lim_{r \to +\infty} {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} = \tilde{K}^{(\mu,\nu)}(\vec{R}_A - \vec{R}_B) \frac{\pi^2}{\zeta} \lim_{r \to +\infty} \frac{Erfi\ (\sqrt{\zeta} r)}{r \exp\left(\zeta r^2\right)} = 0 . \tag{IN107c}$$

V okolí bodu $+\infty$ na reálné ose lze ukázat platnost rozvoje (IN107d) pro (IN106) jako funkci *r*,

$$ {}^{1s-1s}_{GTOg} I^{\nu,B,C}_{\mu,A,2} \overset{r\to+\infty}{\approx} \widetilde{K}^{(\mu,\nu)}(\vec{R}_A-\vec{R}_B)\frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{\zeta}}\left(\left(\sum_{k=1}^{+\infty}\frac{(2k-3)!!}{2^{k-1}\zeta^k}\frac{1}{r^{2k}}\right)-\frac{i}{\sqrt{\zeta}r}\exp\left(-\zeta r^2\right)\right), \tag{IN107d}$$

Exponenciální člen je pro velká *r* zanedbatelný proti všem členům v sumě před ním. Pro velká *r* je dominantním první člen sumy (k = 1), tj. integrál (IN106) se v asymptotické oblasti $r \rightarrow +\infty$ chová jako násobek $1/r^2$, což je očekávatelný výsledek.

8.1.1.1.6 Integrál anti-komutátoru Δ a 1/r, $<\mu|\{\Delta,1/r\}|\nu>$

Výpočet uvedeného maticového elementu v libovolné bázi se zdá zdánlivě jednoduchý, antikomutátor napíšeme jako součet dvou členů,

$$ I^{\nu}_{\mu,3} \equiv \left\langle \psi_\mu \middle| \left\{\Delta,\frac{1}{r}\right\} \middle| \psi_\nu \right\rangle = \left\langle \psi_\mu \middle| \frac{1}{r}\Delta \middle| \psi_\nu \right\rangle + \left\langle \psi_\mu \middle| \Delta\frac{1}{r} \middle| \psi_\nu \right\rangle, \tag{IN108}$$

využijeme faktu, že známe maticové elementy Laplaceova operátoru samotného jak mezi funkcemi typu STO, tak mezi funkcemi typu GTO, ty jsou známy jako analytické výrazy obsahující 4 parametry μ, ν, η_μ, η_ν (STO), resp. μ, ν, ζ_μ, ζ_ν (GTO) a Kroneckerovo delta pro další 4 parametry $l(\mu)$, $l(\nu)$, $m(\mu)$, $m(\nu)$ (součin $\delta_{l(\mu),l(\nu)}\ \delta_{m(\mu),m(\nu)}$, jedná se jen o mlutiplikativní konstantu, označme ji např d). Označme tyto výrazy (maticové elementy Laplaceova operátoru mezi funkcemi sady STO a GTO) jako ${}^{STO}_{4}I^{\nu}_{\mu}(\eta_\mu,\eta_\nu)$, respektive ${}^{GTO}_{4}I^{\nu}_{\mu}(\eta_\mu,\eta_\nu)$. Jejich hodnoty jsou dány pravou stranou vztahů[107] (IN32) (STO) a (IN35) (GTO).

Pak by mělo platit (v případě funkcí Ψ_μ, Ψ_ν typu STO)

$$ I^{\nu}_{\mu,3} = {}^{STO}_{4}I^{\nu}_{\mu-1}(\eta_\mu,\eta_\nu) + {}^{STO}_{4}I^{\nu-1}_{\mu}(\eta_\mu,\eta_\nu), \tag{IN109}$$

respektive (v případě funkcí Ψ_μ, Ψ_ν typu GTO):

$$ I^{\nu}_{\mu,3} = {}^{GTO}_{4}I^{\nu}_{\mu-1}(\zeta_\mu,\zeta_\nu) + {}^{GTO}_{4}I^{\nu-1}_{\mu}(\zeta_\mu,\zeta_\nu), \tag{IN110}$$

s vyjímkou situace $\mu = \nu = 1$ je pro všechna $\mu,\ \nu \in N$ výraz daný pravou stranou (IN109) a (IN110) konečný. Pro $\mu = \nu = 1$ však na pravé straně vzniká výraz typu $0\cdot\infty$. Pro tento případ je nutné provést výpočet (IN108) explicitně (ale ne nutně přímo z definice). To

[107] Nepoužil jsem označení odpovídající levé straně (IN32), respektive (IN35), protože toto označení nerozlišuje mezi STO a GTO a ani neumožňuje změnu hodnoty μ a ν jako samostatných parametrů nezávisle na η_μ a η_ν, respektive ζ_μ a ζ_ν.

provedu zvlášť pro typ STO a zvlášť pro typu GTO. Případ výpočtu maticových elementů antikomutátoru $\{1/r,\ \Delta\}$ pro bázi GTO používanou pro obecnou molekulu není v této práci řešen, ale je zřejmé, že se v něm bude postupovat podobně jako při výpočtu maticových elementů Laplaceova operátoru pro bázi GTO používanou pro obecnou molekulu, jen po použití produktové věty (po aplikaci Laplaceova operátoru) bude následovat ještě trik s Fourierovou transformací, podobně jako při výpočtu maticových elementů $1/r$ pro obecnou molekulu.

<u>Poznámka</u>: Pro kontrolu i další výpočty se může také hodit znalost maticových elementů komutátorou $[1/r,\ \Delta]$, odvodil následující sled identit:

$$\left\langle \psi_\mu \left| \left[\Delta, \frac{1}{r} \right] \right| \psi_\nu \right\rangle = \int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r})\, \psi_\nu(\vec{r}) \left(\Delta \left(\frac{1}{r} \right) \right) d^3\vec{r} \;+ \quad + \; 2 \int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r}) \left(\nabla \frac{1}{r} \right) \cdot \left(\vec{\nabla} \psi_\nu(\vec{r}) \right) d^3\vec{r} \,, \tag{IN110.a}$$

z [4], případně [23] převezmu identitu (platnou ve smyslu distribucí),

$$\Delta \frac{1}{|\vec{r}|} = -4\pi\, \delta^{(3)}(\vec{r}), \tag{IN110.b}$$

a společně s gradientem $1/r$ dosadím (IN110.b) do (IN110.a),

$$\frac{1}{4\pi} \left\langle \psi_\mu \left| \left[\Delta, \frac{1}{r} \right] \right| \psi_\nu \right\rangle = -\psi_\mu(\vec{0})\, \psi_\nu(\vec{0}) - 2 \int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r}) \left(\frac{\vec{r}}{r^3} \right) \cdot \left(\vec{\nabla} \psi_\nu(\vec{r}) \right) d^3\vec{r} \,, \tag{IN110.c}$$

na základě znalostí tvaru funkcí Ψ_μ a Ψ_ν pro libovolný z tří, v této části této práce používaných bází (STO (X19), (IN4), GTO (X19), (IN6) a GTO pro obecnou molekulu) (konkrétně jejich hodnot v počátku) lze dokonce psát

$$\frac{1}{4\pi} \left\langle \psi_\mu \left| \left[\Delta, \frac{1}{r} \right] \right| \psi_\nu \right\rangle = -\, \delta_{l(\mu),l(\nu)}\, \delta_{m(\mu),m(\nu)} \delta_{\mu,1} \delta_{\nu,1} - 2 \int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r}) \left(\frac{\vec{r}}{r^3} \right) \cdot \left(\vec{\nabla} \psi_\nu(\vec{r}) \right) d^3\vec{r} \,. \tag{IN110.d}$$

Může se hodit znalost tohoto maticového elementu pro případ $\mu = \nu = 1$. Pro funkce typu STO má hodnotu

$$\frac{1}{4\pi} \left\langle \psi_1 \left| \left[\Delta, \frac{1}{r} \right] \right| \psi_1 \right\rangle = \frac{\eta_\nu - \eta_\mu}{\eta_\nu + \eta_\mu}\,, \tag{IN110.e}$$

překvapivě, pro funkce typu GTO má tentýž maticový element komutátoru stejný tvar, pouze η_μ je nahrazeno ζ_μ a η_ν je nahrazeno ζ_ν. Zatímco antikomutátor $\{1/r,\ \Delta\}$ je hermitovský a jeho maticové elementy v zde používaných bázích (STO, GTO, GTO pro obecnou molekulu) jsou reálné, symetrické při záměně μ a ν (jako parametrů i v dolních indexech), komutátor $[1/r,\ \Delta]$ je anti-hermitovský a jeho maticové elementy ve stejných bázích jsou reálné, antisymetrické při záměně μ a ν (jako parametrů i v dolních indexech)

8.1.1.1.6.1 Báze STO

$$I_{\mu,3}^{\nu} \quad = \quad \frac{1}{4\pi}\int_{R^3} \frac{1}{r}\exp\left(-\eta_\mu r\right)\Delta\exp\left(-\eta_\nu r\right) d^3 r \quad + \; \left(\eta_\mu \leftrightarrow \eta_\nu\right), \tag{IN111}$$

dvojitá šipka naznačuje, že k výrazu je přičten stejný výraz ale s prohozením η_μ a η_ν. Z řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíkového typu víme, že pro $Z > 0$:

$$\left(-\ \Delta\ -\frac{2Z}{r}\right)\exp\left(-Z\, r\right) \quad = \quad -\,Z^2\exp\left(-Z\ r\right), \tag{IN112}$$

což znamená

$$\Delta\exp\left(-\eta_\nu r\right) \quad = \quad \left(-\frac{2\eta_\nu}{r} \ + \ \eta_\nu^2\right)\exp\left(-\eta_\nu r\right), \tag{IN113}$$

po dosazení do (IN111), integraci ve sférických souřadnicích a použití vztahu (XX35) obdržím výsledek

$$I_{1,3}^{1} \quad = \quad -\frac{\eta_\mu^2 + \eta_\nu^2 + 4\eta_\mu\eta_\nu}{\left(\eta_\mu + \eta_\nu\right)^2}\,, \tag{IN114}$$

uvedený výraz (IN114) je definovaný $\forall\, \eta_\mu,\ \eta_\nu > 0$.

8.1.1.1.6.2 Báze GTO

$$I_{\mu,3}^{\nu} \quad = \quad \frac{1}{4\pi}\int_{R^3} \frac{1}{r}\exp\left(-\zeta_\mu r^2\right)\Delta\exp\left(-\zeta_\nu r^2\right) d^3 r \quad + \; \left(\zeta_\mu \leftrightarrow \zeta_\nu\right), \tag{IN115}$$

aplikace Laplaceova operátoru na ket-funkci (exp(- $\zeta_\nu\, r^2$)) je možná přímo z jeho definice v kartézkých souřadnicích, tj. označím $x = x_1$, $y = x_2$, $z = x_3$ a identitu (IN116) sečtu přes $j \in \{1, 2, 3\}$, čímž vznikne vztah (IN117). Po vynásobení bra-funkcí a integrací ve sférických souřadnicích obdržím výsledek (za pomoci vztahu (XA24)).

$$\exp\left(-\zeta_\nu\left(r^2 - x_j^2\right)\right)\frac{\partial^2}{\partial x_j^2}\exp\left(-\zeta_\nu\, x_j^2\right) \quad =$$

$$= \quad \exp\left(-\zeta_\nu\left(r^2 - x_j^2\right)\right)\frac{\partial}{\partial x_j}\left(-2\,x_j\,\zeta_\nu \exp\left(-\zeta_\nu\, x_j^2\right)\right) \quad = \quad \exp\left(-\zeta_\nu\, x_j^2\right), \qquad \text{(IN116)}$$

$$= \quad -2\zeta_\nu \exp\left(-\zeta_\nu\, r^2\right) \quad + \quad 4\zeta_\nu^2\, x_j^2 \exp\left(-\zeta_\nu\, r^2\right)$$

$$\Delta \exp\left(-\zeta_\nu\, r^2\right) \quad = \quad -6\zeta_\nu \exp\left(-\zeta_\nu\, r^2\right) \quad + \quad 4\zeta_\nu^2\, r^2 \exp\left(-\zeta_\nu\, r^2\right), \qquad \text{(IN117)}$$

$$I_{\mu,3}^{\nu} \quad = \quad -\frac{\zeta_\mu^2 \; + \; \zeta_\nu^2 \; + \; 6\,\zeta_\mu\zeta_\nu}{\left(\zeta_\mu + \zeta_\nu\right)^2}. \qquad \text{(IN118)}$$

Výsledný výraz je konečný $\forall\zeta_\mu, \zeta_\nu > 0$.

8.1.1.2 Dvouelektronové integrály

8.1.1.2.1 Elektronová repulze, $<\mu\nu|1/r_{12}|\sigma\rho>$

Pro odvození integrálu popsaného vztahem (XX4) níže je vhodné zavést multiplový rozvoj (XX1) bodového zdroje (také známý jako Laplaceův rozvoj [36, 4]), jedná se o vyjádření převrácené hodnoty velikosti rozdílu dvou polohových vektorů $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ v R^3 (tj. (XX0.1a)).

$$r_{12} \quad \equiv \quad \left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|, \qquad \text{(XX0.1a)}$$

Laplaceův rozvoj vychází z definice Legendrových polynomů $P_l(w)$ pomocí tzv.“vytvořující funkce“, tj. vztahem

$$\frac{1}{\sqrt{1 + x^2 - 2\,x\,w}} \quad = \quad \sum_{l=0}^{\infty} x^l P_l(w), \qquad \text{(XX0.1)}$$

který je dle [4] pro $w \in$ <-1; +1> (pro které bude dále použit) absolutně konvergentní pro $|x| < 1$. uvážíme-li zápis vektorů $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ pomocí složek, tj.

$$\vec{r}_1 \quad \equiv \quad (x_1, y_1, z_1), \qquad \text{(XX0.1b)}$$

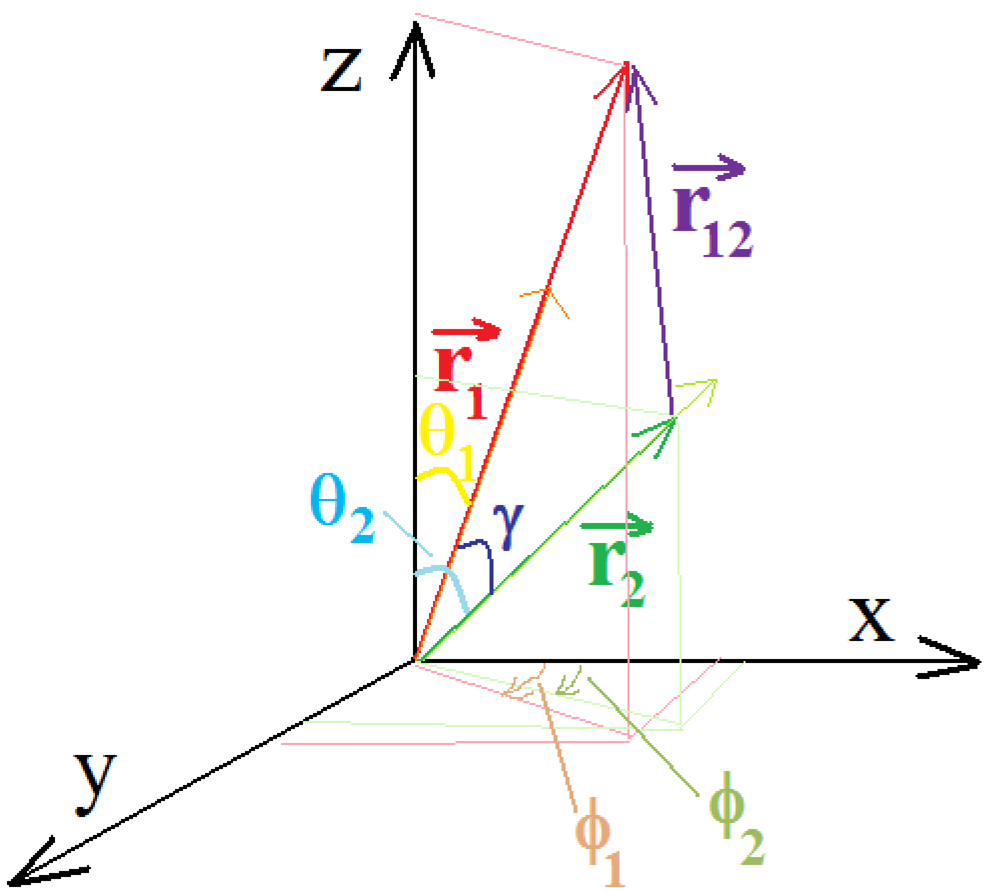
$$\vec{r}_2 \quad \equiv \quad (x_2, y_2, z_2), \qquad \text{(XX0.1c)}$$

a označíme-li $r_1 \equiv |\vec{r}_1|$, $r_2 \equiv |\vec{r}_2|$ a

$$\cos(\gamma) \quad \equiv \quad \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{r_1 \; r_2}, \tag{XX0.1d}$$

pak lze psát

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2\, r_1 r_2 \cos(\gamma)}} = \frac{1}{r_1} \frac{1}{\sqrt{1 + x - 2\, x \cos(\gamma)}}, \tag{XX0.1e}$$



Obr.G2: K odvození multiplového rozvoje pro mezielektronový repulzní potenciál $1/r_{12}$, kde $r_{12} = |\vec{r}_{12}|$. Vektor vykreslený tenkou oranžovou čarou paralelní s $\vec{r}_1$ je $\vec{n}_1$, jednotkový vektor ve směru $\vec{r}_1$, vektor vykreslený tenkou světle zelenou čarou paralelní s $\vec{r}_2$ je $\vec{n}_2$, jednotkový vektor ve směru $\vec{r}_2$.

kde ((XX0.1e)) předpokládejme $r_1 > r_2$ a kde je zavedeno označení $x = r_2/r_1$, pak za použití (XX0.1) obdržíme rozvoj

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} P_l\big(\cos(\gamma)\big), \tag{XX0.1f}$$

pro Legendrovy polynomy platí celá řada relací, z nichž většinu lze najít v [4], [16,17], [32] a [20]. Především definujme přidruženou Legendreovu funkci *m*-tého řádu, *l*-tého stupně vztahem

$$P_l^m(x) \quad \equiv \quad \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l\ l!} \frac{d^{\,l+m}}{d\,x^{l+m}} (x^2-1)^l\,, \tag{XX0.1g}$$

kde *l* je celé nezáporné a m splňuje |*m*| ≤ *l*. Podobná formule pro Legendrovy polynomy $P_l(x)$ ($P_l(x) = P_l^0(x)$) se označuje jako Rodriguesova formule a má tvar

$$P_l(x) \quad = \quad \frac{1}{2^l\ l!} \frac{d^{\,l}}{d\,x^l} (x^2-1)^l\,, \tag{XX0.1h}$$

z celé řady vět, které o Legendrových polynomech existují [viz lit.vyse] zde uvedu pouze „větu o skládání kulových funkcí“ [4, 37], tj. platnost vztahu

$$P_l(w) \quad = \quad \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(\vec{n}_1)\, \overline{Y}_{l,m}(\vec{n}_2)\,, \tag{XX0.1i}$$

kde *l* je celé nezáporné, jako *w* je označen (v souladu s předchozím - (XX0.1), (XX0.1d)-(XX0.1f)) skalární součin

$$w = \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 = \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{r_1\, r_2} = \cos(\gamma), \tag{XX0.1j}$$

$\vec{n}_1$ a $\vec{n}_2$ představují jednotkové vektory ve směru vektorů $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ z prostoru R^3, tj.

$$\vec{n}_j = \frac{\vec{r}_j}{r_j} = \big(\sin\theta_j\ \cos\phi_j,\ \sin\theta_j\ \sin\phi_j,\ \cos\theta_j\big), \quad j \in \{0,1\}\,, \tag{XX0.1ja}$$

zápis $Y_{l,m}(\vec{n}_j)$ je tak ekvivalentní zápisu $Y_{l,m}(\theta_j, \phi_j)$, kde $\vec{n}_j$ je dáno vztahem (XX0.1ja). $Y_{l,m}$ jsou Sférické Harmonické funkce, označované také jako kulové a definované vztahem (ZZ2), který se objevuje v kapitole „Atomy vodíkového typu“. Pruh nad symbolem *Y* značí komplexní sdružení funkční hodnoty. Pro operaci komplexního sdružení a Kulové funkce připomeňme vztah [4]

$$\overline{Y}_{l,m}(\theta,\phi) \quad = \quad (-1)^m Y_{l,-m}(\theta,\phi)\,. \tag{XX0.1k}$$

Spojením (XX0.1f) a (XX0.1i) pak dostáváme přímo vztah

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} Y_{l,m}(\vec{n}_1)\, \overline{Y}_{l,m}(\vec{n}_2)\,. \tag{XX0.1m}$$

Ten je platný[108] pro všechna $r_2 < r_1$, kde $r_1 \in (0; \infty)$, $r_2 \in (0; \infty)$. Pro $r_2 > r_1$ ($r_1 \in (0; \infty)$, $r_2 \in (0; \infty)$) pak prohozením rolí r_1 a r_2 obdržíme vztah (XX0.1m), kde bude prohozeno r_1 a r_2. Obecně lze tedy psát (XX1), kde $r_<$ a $r_>$ jsou dány vztahy (XX2) a (XX3). Důkaz „věty o skládání kulových funkcí“ (XX0.1i) je popsán v [16], vychází z dosazení vyjádření w pomocí θ_j a ϕ_j, tj.

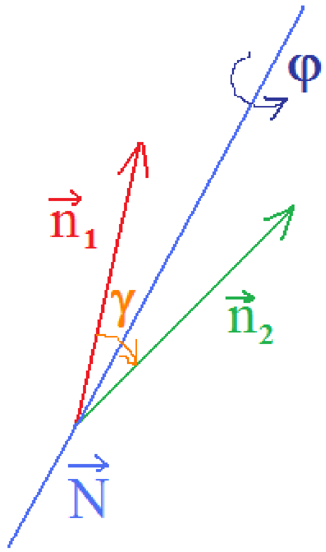
$$w = \sin\theta_1 \sin\theta_2 \left(\cos\left(\phi_1 - \phi_2\right)\right) + \cos\theta_1 \cos\theta_2\,, \tag{XX0.1n}$$

---

[108] Dle [Wiki, http://en.wikipedia.org/wiki/Spherical_harmonics#equation_1, Spherical harmonics expansion] tento rozvoj (X0.1m) jako funkce $\vec{n}_1$ (pro $\vec{n}_2$, r_1 a r_2 jako parametry) stejnoměrně konvergentní, neboť rozvojové koeficienty klesají rychleji než exponenciálně (pro Legendreovy polynomy lze odvodit na intervalu $x \in$ <-1; 1> nerovnost (NR1) a odkázat se na původní vztah (XX0.1f)),

$$|P_l(x)| \leq \frac{1}{2^l\, l!} Noc \cdot Voc = \frac{1}{2^l\, l!}(l+1)\frac{(2l)!}{l!} = \frac{(l+1)}{l!} = \frac{(l+1)^2}{(l+1)!}\,, \tag{NR1}$$

což je rychle klesající funkce (pro velká l se chová jako $1/(l-\alpha)!$ pro pevné $\alpha \in N$). Lze také ukázat (na základě vztahů (XX0.1f) a (NR1), že pravá strana (X0.1m) je stejnoměrně konvergetní s.v. jako funkce dvojice proměných $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$. Výrazy „*Noc*“ a „*Voc*“ v odhadu (NR1) se vztahují k Rodriguesově formuli (XX0.1h), *Noc* = „Number of coeficients“, tj. také počet členů l-té mociny dvojčlenu (x^2-1), tj. $Noc = l + 1$, *Voc* = „Value of coeficients“, maximální hodnota každého členu po zderivování l-krát. Víme $|x| < 1$, tj. rozhoduje velikost koeficientu, který je nejvyšší pro l-tou mocinu x^2, kdy je $(2l!)/(l!)$, tj. $Voc = (2l!)/(l!)$. Odhad (NR1) lze patrně ještě podstatně zesílit, ale pro tyto účely stačí v této (NR1) formě.



$$\int_{\partial K_1(0)}\int_{\partial K_1(0)} f(\vec{n}_1,\vec{n}_2)\, d\Omega_1 d\Omega_2 \quad =$$

$$\int_{\partial K_1(0)}\int_{\partial K_1(0)} f(\chi((\gamma,\varphi),\vec{N}))\, \det J_\chi \; d\Omega_{rel} d\Omega_{abs}$$

$$d\Omega_{rel} = \sin\gamma\, d\gamma\, d\varphi, \quad \gamma \in (0;\pi), \quad \varphi \in (0;2\pi)$$

Obr.G1: Vektory $\vec{n}_1$ a $\vec{n}_2$ v jedné rovině. Jejich osa $\vec{N}$ = ½($\vec{n}_1$ + $\vec{n}_2$) a úhly γ (v rovině $\vec{n}_1$, $\vec{n}_2$) a φ (rotace okolo $\vec{N}$), vzorce se vztahují k integraci popisované v odstavci pod vztahem (XX0.1w).

dosazení tohoto výrazu do levé strany (XX0.1i) a roznásobení výrazu tak, aby byly odseparovány proměnné s indexem 1 a proměné s indexem 2. Jiný postup důkazu provedu v následujícím odstavci

Důkaz vztahu (XX0.1i):

Tvrdím, že levá i pravá strana (XX0.1i) je nezávislá na volbě soustavy souřadné. Tj. nezávisí na „absolutní“ orientaci vektorů $\vec{n}_1$ a $\vec{n}_2$, ale jen na jejich vzájemné orientaci. V případě levé strany je to zřejmé, v případě pravé strany (XX0.1i) pro důkaz tohoto tvrzení použiji vztah (ZZA11.i), kde R^{-1} buď matice otáčející argument sférické harmonické funkce o libovolný (pevně zvolený) úhel φ okolo libovolné (pevně zvolené) osy $\vec{n}$, pak platí

$$\sum_{m=-l}^{+l} \bar{Y}_{l,m}(R^{-1}\vec{n}_2)\, Y_{l,m}(R^{-1}\vec{n}_1) \;=\; \sum_{m=-l}^{+l}\left(\sum_{q=-l}^{+l} \bar{D}^{(l)}_{m,q}\, \bar{Y}_{l,q}(\vec{n}_2)\right)\left(\sum_{p=-l}^{+l} D^{(l)}_{m,p} Y_{l,p}(\vec{n}_1)\right) \;=$$
$$= \sum_{q=-l}^{+l}\sum_{p=-l}^{+l} \bar{Y}_{l,q}(\vec{n}_2) Y_{l,p}(\vec{n}_1) \sum_{m=-l}^{+l} \left(D^{(l)}\right)^{(-1)}_{q,m} D^{(l)}_{m,p} \qquad ,\text{(XYA1)}$$

kde byly vynechány argumenty u matice $R \in R^{(3,3)}$ i matice $D^{(l)} \in C^{(2l+1,2l+1)}$. V poslední rovnosti v (XYA1) bylo využito faktu, že matice $D^{(l)}$ je unitární, jak je uvedeno u vztahu (ZZA11.i). Poslední sumace přes m tak poskytne δ_{qp}, což vede (po přejmenování sčítacího indexu na pravé straně (XYA1)) na vztah

$$\sum_{m=-l}^{+l} \bar{Y}_{l,m}(R^{-1}\vec{n}_2)\, Y_{l,m}(R^{-1}\vec{n}_1) \quad = \quad \sum_{m=-l}^{+l} \bar{Y}_{l,m}(\vec{n}_2)\, Y_{l,m}(\vec{n}_1) \;, \qquad \text{(XYA2)}$$

který byl obsahem dokazovaného tvrzení o invariantnosti pravé strany (XX0.1i) vzhledem k absolutní orientaci vektorů $\vec{n}_1$ a $\vec{n}_2$. Proto si volím vektor $\vec{n}_1$ = (0, 0, 1)^T (pro každou původní kombinaci $\vec{n}_1$ a $\vec{n}_2$ vždy naleznu ortogonální reálnou matici R, že R $\vec{n}_1$ = (0, 0, 1)^T a $\vec{n}_2$ = R $\vec{n}_2$' (a čárku dále nepíši)). To je ekvivalentní volbě θ_1 = 0 (ϕ_1 libovolné), což odpovídá cos θ_1 = 1 a na základě znalosti hodnoty speciální funkce „Přidružené Legendrovy funkce“ P_l^m v bodě 1 ($P_l^m(1) = \delta_{m0}$) lze ze tvaru Sférických harmonických funkcí $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ snadno usoudit, že platí

$$Y_{l,m}(0, \phi) \quad = \quad \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\, \delta_{m0} \,, \qquad \text{(XYA3)}$$

to ale znamená, že pro volbu $\vec{n}_1$ = (0, 0, 1)^T a $\vec{n}_2$ libovolné se bude dokazovaná formule (XX0.1i) redukovat na tvar

$$P_l\left(\cos\theta_2\right) \quad = \quad \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, Y_{l,0}(\theta_2, \phi_2) \,, \qquad \text{(XYA4)}$$

což je ekvivalentní definici $Y_{l,m}$ pro m = 0 po přehození stran a vynásobení $(4\pi/(2l+1))^{1/2}$ (poznamenávám, že sférické harmonické funkce pro m = 0 nezávisejí na ϕ). **Q.E.D.**

Pro výpočet integrálů z mezielektronové repulze (viz definice XX4) bude tedy v dalším použit vztah (XX1) platný pro všechna $r_1 \in R^+$ a $r_2 \in R^+$ s výjimkou $r_1 = r_2$ (to je ovšem množina nulové dvojrozměrné Lebesguovy míry a lze ji tak ignorovat vzhledem k integraci přes $R^+ \times R^+$, která bude provedena pro vyintegrování „radiální“ části integrálu definovaného v (XX4))

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{l,m}(\vec{n}_1)\, \bar{Y}_{l,m}(\vec{n}_2) \,, \qquad \text{(XX1)}$$

$$r_1 < r_2 \quad \Rightarrow \quad r_< \equiv r_1 \quad \& \quad r_> \equiv r_2 \,, \qquad \text{(XX2)}$$

$$r_1 \geq r_2 \quad \Rightarrow \quad r_< \equiv r_2 \quad \& \quad r_> \equiv r_1 \,, \qquad \text{(XX3)}$$

Úkolem je nalézt analytické vyjádření výrazu

$$I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,9} \equiv \left\langle \psi_\mu \psi_\nu \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_\sigma \psi_\rho \right\rangle \equiv \int_{R^6} \left\{ \overline{\psi}_\mu(\vec{r}_1)\, \overline{\psi}_\nu(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\sigma(\vec{r}_1)\, \psi_\rho(\vec{r}_2) \right\} d^3\vec{r}\; d^3\vec{r}_2 \text{ ,(XX4)}$$

První kroky odvození jsou stejné pro STO i GTO, pišme tedy

$$\psi_\alpha(\vec{r}) = R_\alpha(r) Y_{l(\alpha),m(\alpha)}(\theta,\phi)\,, \qquad \text{(XX5)}$$

Integrál definovaný v (XX4) vypočteme dosazením Multipólového rozvoje (XX1) za $1/r_{12}$,

$$I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,9} = \int\limits_{S_1^3}\int\limits_{S_2^3}\int\limits_{R_1^+}\int\limits_{R_2^+} \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} R_\mu(r_1)R_\sigma(r_1)R_\nu(r_2)R_\rho(r_2)\, \overline{Y}_{l(\mu),\,m(\mu)}(\vec{n}_1)\, Y_{l(\sigma),\,m(\sigma)}(\vec{n}_1)\, Y_{l,m}(\vec{n}_1)$$
$$\overline{Y}_{l(\nu),m(\nu)}(\vec{n}_2)\, Y_{l(\rho),m(\rho)}(\vec{n}_2)\overline{Y}_{l,m}(\vec{n}_2) \quad r_2^2 dr_2\; r_1^2 dr_1\; d\Omega_2\; d\Omega_1$$

,(XX6)

$d\Omega_j$ je úhlový element pro prostorové proměnné j-tého elektronu, tj. $d(\cos\,\theta_j)\; d\phi_j = \sin\,\theta_j\; d\theta_j\; d\phi_j$. Nyní pro výpočet integrálu (XX6) použijeme záměnu integrálu a sumy (dvojitá suma v (XX6) stejnoměrně konverguje s.v.) a nálsedně Fubiniovu větu (každý člen získané sumy integrálů konevrguje absolutně kvůli charakteru radiálních částí a konečnosti povrchu jednotkové sféry (a omezenosti funkcí *Y*)).

$$I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,9} = (-1)^{m(\mu)+m(\nu)} \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \quad (-1)^m\, Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)\; Angular_9(l,-m,l(\mu),-m(\mu),l(\sigma),m(\sigma))$$
$$Angular_9(l,m,l(\nu),-m(\nu),l(\rho),m(\rho))$$

,(XX7)

kde

$$Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) \equiv \int\limits_{R_1^+}\int\limits_{R_2^+} \frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} R_\mu(r_1)R_\sigma(r_1)R_\nu(r_2)R_\rho(r_2)\; r_2^2 dr_2\; r_1^2 dr_1\,, \qquad \text{(XX8)}$$

$$Angular_9(l,m,l(1),m(1),l(2),m(2)) \equiv \int\limits_{S^3} \overline{Y}_{l,m}(\vec{n})\;\; Y_{l(1),\,m(1)}(\vec{n})\;\, Y_{l(2),\,m(2)}(\vec{n})\; d\Omega\,, \qquad \text{(XX9)}$$

lze ukázat, že pro skládání kulových (sférických harmonických, *Y*) funkcí o stejném argumentu platí relace (viz vztahy (ZZA11.j) a (ZZA11.k) a diskuze u nich)

$$Y_{l(1),\,m(1)}(\vec{n})\; Y_{l(2),\,m(2)}(\vec{n}) = \sum_{l'=|l(1)-l(2)|}^{l(1)+l(2)} cgr\,(l(1),m(1),l(2),m(2),l',m')\, Y_{l',m'}(\vec{n})\,, \qquad \text{(XX10)}$$

kde $m' = m(1) + m(2)$ a *cgr* je redukovaný Clebshův-Gordanův koeficient definovaný vztahem

$$cgr\,(l(1),m(1),l(2),m(2),l',m') \equiv$$
$$\equiv (l(1),m(1),l(2),m(2)\,|\,l',m')(l(1),\,0,\,l(2),\,0\,|\,l',\,0)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{(2l(1)+1)(2l(2)+1)}{(2l'+1)}}\,, \qquad \text{(XX11)}$$

kde (•,•,•,• |•, •) je Clebshův-Gordanův koeficient pro skládání vlastních vektorů operátorů $\hat{L}^2$, $\hat{L}_3$. Dosazení výrazu (XX10) do (XX9) a využití ortonormality kulových funkcí obdržíme vztah

$$Angular_9\,(l,m,l(1),m(1),l(2),m(2)) = cgr(l(1),m(1),l(2),m(2),l,m)\,, \qquad \text{(XX12)}$$

Pokud *l* a *m* splňují

$$|\,l(1)-l(2)\,| \quad\le\quad l \quad\le\quad l(1)+l(2)\,, \qquad \text{(XX13)}$$

$$m = m(1)+m(2)\,, \qquad \text{(XX14)}$$

pokud podmínky (XX13) a (XX14) splněny nejsou[109], platí

$$Angular_9\,(l,m,l(1),m(1),l(2),m(2)) = 0\,, \qquad \text{(XX15)}$$

Vztah (XX15) při nesplnění podmínek (XX13) nebo (XX14) garantuje konečný počet nenulových členů součtu (XX7) a také nulovost celého integrálu (XX7) pokud není splněna podmínka

$$m(\mu)+m(\nu) = m(\sigma)+m(\rho)\,. \qquad \text{(XX16)}$$

Lze tedy psát

$$I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,9} = (-1)^{m(\mu)+m(\nu)} \sum_{l=l(0)}^{l(\max)} \sum_{m=-l}^{+l} \quad (-1)^m\, Radial_9\,(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)\; cgr(l,-m,l(\mu),-m(\mu),l(\sigma),m(\sigma))$$
$$cgr\,(l,m,l(\nu),-m(\nu),l(\rho),m(\rho))$$
$$,\text{(XX17)}$$

kde meze *l(0)* a *l(max)* jsou konečná čísla daná vztahy

$$l(0) = \max\{|\,l(\mu)-l(\sigma)\,|,|\,l(\nu)-l(\rho)\,|\}\,, \qquad \text{(XX18)}$$

---

[109] Analogicky lze formulovat tzv. „podmínku parity” (součin funkcí stejné parity lze rozvíjet jen do součtu funkcí sudé parity a součin funkcí odlišné parity jen do funkcí liché parity), výraz (XX12) může být nenulový jen tehdy, platí-li

$$l(1)+l(2)+l \quad=\quad 0 \qquad (\mathrm{mod}\,2)\,, \qquad \text{(XX12b)}$$

$$l(\max) = \min\{l(\mu)+l(\sigma), l(\nu)+l(\rho)\}, \tag{XX19}$$

koeficient *cgr* je definován vztahem (XX11) a je znám jako analytický výraz svých celočíselných proměných (protože Clebsch-Goradanovy koeficienty jsou známy v analytickém tvaru [4, 38]). Podmínka (XX16) nenulovosti celého výrazu (XX17) vyplývá ze dvojice podmínek typu (XX14) aplikovaných na oba koeficienty *cgr* ve vztahu (XX17), tj.

$$-m = m(\sigma) - m(\mu), \tag{XX20}$$

$$m = -m(\nu) + m(\rho), \tag{XX21}$$

porovnáním (XX20) a (XX21) pak snadno obdržíme (XX16)[110]. Nyní zbývá nalézt analytické vyjádření pro radiální část danou vztahem (XX8). Integrál v (XX8) nejprve rozdělíme dle dvou různých oblastí ($r_1 < r_2$ („(+)“), $r_1 \geq r_2$ („(-)“|)) a dosadíme za $r_<$ a $r_>$ dle definic (XX2) a (XX3),

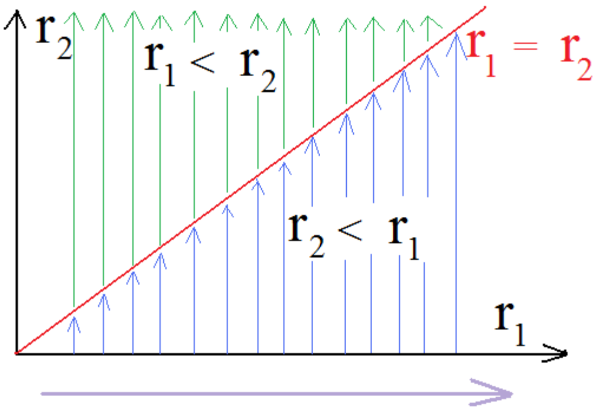
$$Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) \equiv Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) + Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho), \tag{XX22}$$

$$Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) \equiv \frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{-l+1} R_\mu(r_1) R_\sigma(r_1) \int_0^{r_1} \left\{ r_2^{l+2} R_\nu(r_2) R_\rho(r_2) \right\} dr_2 \right\} dr_1, \tag{XX23}$$

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) \equiv \frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{l+2} R_\mu(r_1) R_\sigma(r_1) \int_{r_1}^{\infty} \left\{ r_2^{-l+1} R_\nu(r_2) R_\rho(r_2) \right\} dr_2 \right\} dr_1, \tag{XX24}$$

[110] Analogicky lze na základě (XX12b) odvodit podmínku nenulovosti integrálu $I_{\mu\nu,9}^{\sigma\rho}$ ve tvaru

$$l(\mu) + l(\nu) \quad = \quad l(\sigma) + l(\rho) \qquad (\mathrm{mod}\, 2), \tag{XX12c}$$



$$\int_0^\infty \int_0^\infty f\, dr_1\, dr_2 = \int_0^\infty \left(\int_0^{r_1} f\, dr_2 \right) dr_1 + \int_0^\infty \left(\int_{r_1}^\infty f\, dr_2 \right) dr_1$$

$(-)$ $(+)$

$$\frac{r_<^{l}}{r_>^{l+1}} (r_1 r_2)^2 = r_<^{l+2}\, r_>^{-l+1} \qquad r_2^{l+2}\, r_1^{-l+1} \qquad r_2^{-l+1}\, r_1^{l+2}$$

Obr.XX1: Rozdělení R^2 vhodné pro výpočet integrálu (XX8)

Další vyčíslení již závisí na konkrétním tvaru radiálních funkcí *R(r)* a proto se bude lišit pro různé typy bází atomových/molekulových orbitalů (dále uvádím výpočet pro báze STO a GTO).

8.1.1.2.1.1 Báze STO

Pro jednoduchost uvažuji v rozvoji (X20) pouze jediný člen. V případě potřeby je vždy možné výraz snadno zobecnit jako dvakrát lineární a dvakrát anti-lineární formu v koeficientech rozvoje (X20), tj. bude platit

$$Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \sum_{j=1}^{K(\mu)} \sum_{k=1}^{K(\nu)} \sum_{p=1}^{K(p)} \sum_{q=1}^{K(q)} \bar{a}_j^{(\mu)} \bar{a}_k^{(\nu)} a_p^{(\sigma)} a_q^{(\rho)} Radial_9(l,m,j,k,p,q), \quad \text{(XX25)}$$

kde

$$R_n(r) = r^{a-1} \exp(-\eta_a r) \qquad n \in \{j,k,p,q\}, \quad a = \tau(n). \quad \text{(XX26)}$$

[111]

[111] Kde $\tau(n)$ je nějaká celočíselná kladná funkce celočíselné proměné přiřazující číslu orbitalu *n* parametr *a* radiální části. $\tau : N_0 \rightarrow \{l(a)+1, l(a)+2, \dots\}$

$a \in \{l(a)+1,\ l(a)+2,\ \ldots\}$, $\eta_a > 0$. V dalším se bude hodit znalost identit pro neurčitý integrál z funkce typu (XX26) pro $\eta_a = 1$, definuji jej symbolem $J_n(x)$ jako

$$J_n(x) \equiv \int \left\{ x^n \exp(-x) \right\} dx = -\exp(-x) \sum_{k=0}^{n} \left(\frac{d^k (x^n)}{dx^k} \right) + C\,, \tag{XX27}$$

$$J_n(x) = -\sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{(n-k)!} x^{n-k} \exp(-x) + C = -\sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!} x^k \exp(-x) + C\,, \tag{XX28}$$

který umožňuje vypočíst neurčitý integrál z funkce typu (XX26) pro obecné $\eta_a > 0$ pomocí jednoduché substituce

$$J_n^{\eta}(x) \equiv \int \left\{ x^n \exp(-\eta\, x) \right\} dx\,, \tag{XX29}$$

$$y = \eta\, x, \quad dx = \frac{1}{\eta} d\, y, \quad x^n = \frac{y^n}{\eta^n}\,, \tag{XX30}$$

$$J_n^{\eta}\left(\frac{y}{\eta} \right) = \frac{1}{\eta^{n+1}} J_n(y)\,, \tag{XX31}$$

a tedy

$$J_n^{\eta}(x) = \frac{J_n(\eta\, x)}{\eta^{n+1}} = -\sum_{k=0}^{n} \frac{n!\, \eta^{k-n-1}}{k!} x^k \exp(-\eta\, x) + C = -\frac{n!}{\eta^{n+1}} \sum_{k=0}^{n} \frac{\eta^k x^k}{k!} \exp(-\eta\, x) + C\,. \tag{XX32}$$

S použitím uvedených formulí snadno odvodím vztah pro určité integrály z funkce typu (XX26) pro obecné $\eta_a > 0$ jako

$$I_n^{\eta,(-)}(r_1) \equiv \int_0^{r_1} \left\{ x^n \exp(-\eta\, x) \right\} dx = J_n^{\eta}(r_1) - J_n^{\eta}(0) = -\frac{n!}{\eta^{n+1}} \sum_{k=0}^{n} \frac{\eta^k r_1^k}{k!} \exp(-\eta\, r_1) + \frac{n!}{\eta^{n+1}}\,, \tag{XX33}$$

$$I_n^{\eta,(+)}(r_1) \equiv \int_{r_1}^{\infty} \left\{ x^n \exp(-\eta\, x) \right\} dx = \lim_{x \to \infty} \left(J_n^{\eta}(x) \right) - J_n^{\eta}(r_1) = \frac{n!}{\eta^{n+1}} \sum_{k=0}^{n} \frac{\eta^k r_1^k}{k!} \exp(-\eta\, r_1)\,, \tag{XX34}$$

$$I_n^{\eta,(0)} \equiv \int_0^{\infty} \left\{ x^n \exp(-\eta\, x) \right\} dx = I_n^{\eta,(+)}(0) = \frac{n!}{\eta^{n+1}}\,, \tag{XX35}$$

Podmínkou platnosti uvedených formulí je $\eta_a > 0$, nebo alespoň Re $(\eta_a) > 0$ (ale při této aplikaci uvažujeme funkce $R_a(r)$ jako reálné, tj. $\eta_a \in R$). Platnost podmínky $n \in N_0$ (ekvivaletní podmínce $a \in N$ pod vztahem (XX26)) lze poněkud zeslabit (na ($n \neq - k$, $k \in Z$), pak by zápis „x !“ měl význam $\Gamma(x+1)$, kde Γ je speciální funkce „Gamma“ definovaná vztahem (XX36)), ale aplikace ve výpočtu maticových elementů $\hat{H}^2$ to nevyžaduje.

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt \qquad x \in C \setminus \{0; -1; -2; \ldots\}, \tag{XX36}$$

Dosaďme nyní (XX26) do (XX23),

$$Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\eta_\mu + \eta_\sigma) r_1) \int_0^{r_1} \left\{ r_2^{l+\nu+\rho} \exp(-(\eta_\nu + \eta_\rho) r_2) \right\} dr_2 \right\} dr_1 \tag{XX37}$$

což lze zapsat pomocí (XX33) a provést sérii úprav,

$$Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\eta_\mu + \eta_\sigma) r_1)\, I_{l+\nu+\rho}^{\eta_\nu+\eta_\rho,(-)}(r_1) \right\} dr_1, \tag{XX38}$$

$$\begin{aligned} &Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \\ &\frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\eta_\mu + \eta_\sigma) r_1) \left(-\frac{(l+\nu+\rho)!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}} \sum_{k=0}^{l+\nu+\rho} \frac{(\eta_\nu+\eta_\rho)^k\, r_1^k}{k!} \exp(-(\eta_\nu+\eta_\rho) r_1) \right) \right\} dr_1 \\ &\frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\eta_\mu + \eta_\sigma) r_1) \left(\frac{(l+\nu+\rho)!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}} \right) \right\} dr_1 \end{aligned} \tag{XX39}$$

$$\begin{aligned} &Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \\ &-\frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+\nu+\rho)!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}} \sum_{k=0}^{l+\nu+\rho} \int_0^\infty \left\{ \frac{(\eta_\nu+\eta_\rho)^k\, r_1^{-l-1+\mu+\sigma+k}}{k!} \exp(-(\Sigma\eta) r_1) \right\} dr_1, \\ &+\frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+\nu+\rho)!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}} \int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\eta_\mu+\eta_\sigma) r_1) \right\} dr_1 \end{aligned} \tag{XX40}$$

kde byl, pro zjednodušení, zaveden symbol $\Sigma\eta$, označující součet všech exponenciálních faktorů η_a, tj. platí

$$\Sigma\eta \quad \equiv \quad \eta_\mu + \eta_\nu + \eta_\sigma + \eta_\rho. \tag{XX41}$$

Později bude použito analogické označení pro součet všech mocnin *a*, tj. *Σa*, vztahem

$$\Sigma a \quad \equiv \quad \mu + \nu + \sigma + \rho \, . \qquad \text{(XX42)}$$

Upravme dále výraz (XX40) pomocí definice (XX35),

$$Radial_9^{(-)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho) =$$
$$-\frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu + \eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}} \sum_{k=0}^{l+\nu+\rho} \frac{(\eta_\nu + \eta_\rho)^k \, I_{-l-1+\mu+\sigma+k}^{\Sigma\eta,(0)}}{k!} + \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu + \eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}} I_{-l-1+\mu+\sigma}^{\eta_\mu + \eta_\sigma} \, , \qquad \text{(XX43)}$$

$$Radial_9^{(-)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho) =$$
$$-\frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu + \eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}} \sum_{k=0}^{l+\nu+\rho} \frac{(\eta_\nu + \eta_\rho)^k (-l-1+\mu+\sigma+k)\,!}{k!\,(\Sigma\eta)^{-l+\mu+\sigma+k}} \, , \qquad \text{(XX44)}$$
$$+\frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu + \eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}} \frac{(-l-1+\mu+\sigma)!}{(\eta_\mu + \eta_\sigma)^{-l+\mu+\sigma}}$$

Tím je výraz *Radial*$_9^{(-)(}$*l,m,μ,ν,σ,ρ)* již v analytickém tvaru. Proveďme totéž i pro výraz *Radial*$_9^{(+)}$*(l,m,μ,ν,σ,ρ)*,

$$Radial_9^{(+)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho) = \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \left\{ r_1^{l+\mu+\sigma} \exp(-(\eta_\mu + \eta_\sigma) r_1) \int_{r_1}^\infty \left\{ r_2^{-l-1+\nu+\rho} \exp(-(\eta_\nu + \eta_\rho) r_2) \right\} dr_2 \right\} dr_1 \quad \text{,(XX45)}$$

$$Radial_9^{(+)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho) \equiv \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \left\{ r_1^{l+2} R_\mu(r_1) R_\sigma(r_1) \int_{r_1}^\infty \left\{ r_2^{-l+1} R_\nu(r_2) R_\rho(r_2) \right\} dr_2 \right\} dr_1 \text{------}$$

$$Radial_9^{(+)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho) = \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \left\{ r_1^{l+\mu+\sigma} \exp(-(\eta_\mu + \eta_\sigma) r_1) \, I_{-l-1+\nu+\rho}^{\eta_\nu + \eta_\rho}(r_1) \right\} dr_1 \, , \qquad \text{(XX46)}$$

$$Radial_9^{(+)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho) =$$
$$\frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \left\{ r_1^{l+\mu+\sigma} \exp(-(\eta_\mu + \eta_\sigma) r_1) \left(\frac{(-l-1+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu + \eta_\rho)^{-l+\nu+\rho}} \sum_{k=0}^{-l-1+\nu+\rho} \frac{(\eta_\nu + \eta_\rho)^k \, r_1^k}{k!} \exp(-(\eta_\nu + \eta_\rho) \, r_1) \right) \right\} dr_1$$

,(XX47)

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$
$$\frac{4\pi}{2l+1}\frac{(-l-1+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{-l+\nu+\rho}}\sum_{k=0}^{-l-1+\nu+\rho}\frac{(\eta_\nu+\eta_\rho)^k}{k!}\int_0^\infty\left\{r_1^{l+\mu+\sigma+k}\exp(-(\Sigma\eta)\,r_1)\right\}dr_1\ ,$$
(XX48)

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{4\pi}{2l+1}\frac{(-l-1+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{-l+\nu+\rho}}\sum_{k=0}^{-l-1+\nu+\rho}\frac{(\eta_\nu+\eta_\rho)^k\,I_{l+\mu+\sigma+k}^{\Sigma\eta,(0)}}{k\,!}\ ,$$
(XX49)

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{4\pi}{2l+1}\frac{(-l-1+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{-l+\nu+\rho}}\sum_{k=0}^{-l-1+\nu+\rho}\frac{(\eta_\nu+\eta_\rho)^k\,(l+\mu+\sigma+k)!}{k\,!\,(\Sigma\eta)^{l+1+\mu+\sigma+k}}\ ,$$
(XX50)

$$Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$
$$+\frac{4\pi}{2l+1}\left[\frac{(l+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{l+\nu+\rho+1}}\left(\frac{(-l-1+\mu+\sigma)!}{(\eta_\mu+\eta_\sigma)^{-l+\mu+\sigma}}-\sum_{k=0}^{l+\nu+\rho}\frac{(\eta_\nu+\eta_\rho)^k\,(-l-1+\mu+\sigma+k)\,!}{k\,!\,(\Sigma\eta)^{-l+\mu+\sigma+k}}\right)\right],$$
$$+\frac{4\pi}{2l+1}\frac{(-l-1+\nu+\rho)\,!}{(\eta_\nu+\eta_\rho)^{-l+\nu+\rho}}\sum_{k=0}^{-l-1+\nu+\rho}\frac{(\eta_\nu+\eta_\rho)^k\,(l+\mu+\sigma+k)!}{k\,!\,(\Sigma\eta)^{l+1+\mu+\sigma+k}}$$
(XX51)

Tím byly obě části původní radiální části původního dvouelektronového integrálu **<μν|1/r₁₂|σρ>** upraveny do tvaru analytické formule, kterou je součet (XX51) pravých stran výrazů (XX44) a (XX50). Ještě dodávám, že výraz (XX22) (vzhledem k definici (XX8)) musí být invariantní vzhledem k záměnám

$$(\mu,\sigma)\to(\nu,\rho) \qquad \& \qquad (\nu,\rho)\to(\mu,\sigma)\,, \tag{XX51}$$

$$\mu\to\sigma \qquad \& \qquad \sigma\to\mu\,, \tag{XX52}$$

$$\nu\to\rho \qquad \& \qquad \rho\to\nu\,, \tag{XX53}$$

tj. že platí

$$Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = Radial_9(l,m,\nu,\mu,\rho,\sigma)\,, \tag{XX54}$$

$$Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = Radial_9(l,m,\sigma,\nu,\mu,\rho)\,, \tag{XX55}$$

$$Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = Radial_9(l,m,\mu,\rho,\sigma,\nu)\,, \qquad \text{(XX56)}$$

Platnost (X55) a (X56) i pro výraz daný součtem pravých stran (XX44) a (XX50) je zřejmá, neboť zde vystupují pouze součty $\mu + \sigma$ ($\eta_\mu + \eta_\sigma$) a $\nu + \rho$ ($\eta_\nu + \eta_\rho$) nikoliv μ a σ, nebo ν a ρ odděleně. Platnost (XX54) pro výraz daný součtem pravých stran (XX44) a (XX50) již na první pohled zřejmá není.

Porovnání výsledků získaných z formulí (XX17), (XX44) a (XX50) s numerickým výpočtem integrálu metodou "Monte Carlo"

č.pokusu	$\mu + \sigma$	$\eta_\mu + \eta_\sigma$	$\nu + \rho$	$\eta_\nu + \eta_\rho$	l_μ, m_μ	l_ν, m_ν	l_σ, m_σ	l_ρ, m_ρ
1	2	2	2	2	0,0	0,0	0,0	0,0
2	2	1,62	3	1,71	0,0	0,0	0,0	0,0
3	5	0,72	5	1,41	1,0	1,0	1,0	1,0
4	5	1,94	5	1,41	1,0	1,0	1,0	1,0

č.pok.	Popis integrálu	Poč. it. (MK)	Výpočet MK	Doba výp. (MK) [s]	Analyticky	Analyticky, desetinný rozvoj
1	$(1/16\pi^2)$<1s1s||1s1s>	10^7	$6{,}14788^n$	783,3	$5/8\ \pi^2$	6,16850
2	<1s2s||1s1s>	10^7	0,143723	348,0		0,144088
3	<4pz4pz||1pz1pz>	10^6	1883,72	65,7		1883,97
4	<3pz3pz||2pz2pz>	10^7				

8.1.1.2.1.2 Báze GTO

Podobně jako v předchozím (Báze STO) uvažuji v rozvoji (X21) pouze jediný člen, tj.

$$R_n(r) = r^{a-1}\exp(-\zeta_a r^2) \qquad a = \tau(n), \quad n \in \{j,k,p,q\}\,,[112] \qquad \text{(XA1)}$$

kde $a \in \{l(a) + 1, l(a) + 2, \ldots\}$, $\zeta_a > 0$ Je vhodné definovat neurčitý integrál typu

$$K_n(x) \equiv \int \left\{ x^n \exp(-x^2) \right\} dx\,, \qquad \text{(XA2)}$$

kde n je celé, nezáporné. Pomocí opakované integrace per-partes lze pro lichá n obdržet vztah

[112] Kde $\tau(n)$ je nějaká celočíselná kladná funkce celočíselné proměné přiřazující číslu orbitalu n parametr a radiální části. $\tau : N_0 \rightarrow \{l(a) +1, l(a) +2, \ldots\}$.

$$K_{2n+1}(x) \quad = \quad -\frac{1}{2}\sum_{j=0}^{n} \frac{(2n)!!}{(2n-2j)!!\; 2^j}\; x^{2n-2j} \exp(-x^2) + C\,, \tag{XA3}$$

a pro sudá *n* vztah

$$K_{2n}(x) \quad = \quad -\frac{1}{2}\sum_{j=0}^{n-1} \frac{(2n-1)!!}{(2n-1-2j)\,!!\,2^j}\; x^{2n-1-2j} \exp(-x^2) \quad + \quad \frac{(2n-1)!!}{2^n}\frac{\sqrt{\pi}}{2} Erf\,(x) + C\,, \tag{XA4}$$

kde funkce *Erf* je definována vztahem

$$Erf\,(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2)\; dt\,, \tag{XA5}$$

a výraz *x!!* vztahy (XA6) (pro x sudé nenulové), (XA7) (pro *x* liché) a (XA8) pro *x* nula nebo -1,

$$(2n)!! \;=\; 2\cdot 4 \cdot \cdots \cdot (2n-2)\cdot 2n = 2^n\; n\,!\,, \tag{XA6}$$

$$(2n+1)!! \;=\; 1\cdot 3\cdot 5 \cdot \cdots \cdot (2n-1)\cdot(2n+1)\,, \tag{XA7}$$

$$(-1)!! \;=\; 0\,!! \;=\; 1. \tag{XA8}$$

Nyní budu definovat

$$K_n^{\zeta}(x) \equiv \int \left\{ x^n \exp(-\zeta\, x^2) \right\} dx\,, \tag{XA9}$$

jednoduchou substitucí

$$y = \sqrt{\zeta}\, x, \qquad x^n = \frac{y^n}{\zeta^{n/2}}, \qquad dx = \frac{dy}{\zeta^{1/2}}\,, \tag{XA10}$$

Obdržíme

$$K_n^{\zeta}\left(\frac{y}{\sqrt{\zeta}}\right) = \frac{1}{\zeta^{\frac{n+1}{2}}} K_n(y)\,, \tag{XA11}$$

$$K_n^{\zeta}(x) = \frac{1}{\zeta^{\frac{n+1}{2}}} K_n(\sqrt{\zeta}\, x)\,, \tag{XA12}$$

pro lichá n tedy platí

$$K_{2n+1}^{\zeta}(x) \;=\; -\frac{(2n)!!}{2\,\zeta^{n+1}} \sum_{j=0}^{n} \frac{\zeta^{n-j}\; x^{2n-2j}}{(2n-2j)!!\; 2^{j}} \exp(-\zeta\, x^{2}) + C\,, \qquad \text{(XA13)}$$

$$K_{2n+1}^{\zeta}(x) \;=\; -\frac{(2n)!!}{2\,\zeta^{n+1}} \sum_{j=0}^{n} \frac{\zeta^{j}}{(2j)!!\; 2^{n-j}}\, x^{2j} \exp(-\zeta\, x^{2}) + C\,, \qquad \text{(XA14)}$$

pro sudá n pak platí

$$K_{2n}^{\zeta}(x) \;=\; -\frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1/2}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{\zeta^{n-j-1/2}\; x^{2n-1-2j}}{(2n-1-2j)\,!!\, 2^{j}} \exp(-\zeta\, x^{2}) \;+\; \frac{(2n-1)!!}{2^{n}\,\zeta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} Erf(\sqrt{\zeta}\, x) + C$$

,(XA15)

$$K_{2n}^{\zeta}(x) \;=\; -\frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1}} \sum_{j=1}^{n} \frac{\zeta^{j}}{(2j-1)\,!!\, 2^{n-j}}\, x^{2j-1} \exp(-\zeta\, x^{2}) \;+\; \frac{(2n-1)!!}{2^{n}\,\zeta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} Erf(\sqrt{\zeta}\, x) + C$$

.(XA16)

Pro určité integrály definované vztahy

$$K_{n}^{\zeta,(-)}(r_1) \;\equiv\; \int_{0}^{r_1} \left\{ x^{n} \exp(-\zeta\, x^{2}) \right\} dx\,, \qquad \text{(XA17)}$$

$$K_{n}^{\zeta,(+)}(r_1) \;\equiv\; \int_{r_1}^{\infty} \left\{ x^{n} \exp(-\zeta\, x^{2}) \right\} dx\,, \qquad \text{(XA18)}$$

$$K_{n}^{\zeta,(0)} \;\equiv\; \int_{0}^{\infty} \left\{ x^{n} \exp(-\zeta\, x^{2}) \right\} dx = K_{n}^{\zeta,(+)}(0) = \lim_{t\to\infty} K_{n}^{\zeta,(-)}(t)\,, \qquad \text{(XA19)}$$

použijii Newtonovy-Leibnitzovy formule k odvození jejich tvaru z formulí (XA14) a (XA16), pro lichá n,

$$K_{2n+1}^{\zeta,(-)}(r_1) = K_{2n+1}^{\zeta}(r_1) - K_{2n+1}^{\zeta}(0) = -\frac{(2n)!!}{2\,\zeta^{n+1}} \sum_{j=0}^{n} \frac{\zeta^{j}}{(2j)!!\; 2^{n-j}}\, r_1^{2j} \exp(-\zeta\, r_1^{2}) + \frac{(2n)!!}{2^{n+1}\;\zeta^{n+1}}\,,$$

(XA20)

pro sudá n

$$K_{2n}^{\zeta,(-)}(r_1) = K_{2n}^{\zeta}(r_1) - K_{2n}^{\zeta}(0) = -\frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1}} \sum_{j=1}^{n} \frac{\zeta^{j}}{(2j-1)\,!!\,2^{n-j}}\, r_1^{2j-1} \exp(-\zeta\, r_1^2)$$
$$+ \quad \frac{(2n-1)!!}{2^n \zeta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} Erf(\sqrt{\zeta} r_1) \qquad ,\text{(XA21)}$$

výraz (XA18) vyčíslený pro lichá *n*,

$$K_{2n+1}^{\zeta,(+)}(r_1) = \lim_{x\to\infty} K_{2n+1}^{\zeta}(x) - K_{2n+1}^{\zeta}(r_1) = \frac{(2n)!!}{2\,\zeta^{n+1}} \sum_{j=0}^{n} \frac{\zeta^{j}}{(2j)!!\;2^{n-j}}\, r_1^{2j} \exp(-\zeta\, r_1^2)\ ,\text{(XA22)}$$

výraz (XA18) vyčíslený pro sudá *n*,

$$K_{2n}^{\zeta,(+)}(r_1) = \lim_{x\to\infty} K_{2n}^{\zeta}(x) - K_{2n}^{\zeta}(r_1) = \frac{(2n-1)!!}{2^n \zeta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} +$$
$$+ \frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1}} \sum_{j=1}^{n} \frac{\zeta^{j}}{(2j-1)\,!!\,2^{n-j}}\, r_1^{2j-1} \exp(-\zeta\, r_1^2) - \frac{(2n-1)!!}{2^n \zeta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} Erf(\sqrt{\zeta} r_1) \qquad .\text{(XA23)}$$

Výraz (XA19) vyčíslený pro lichá *n*

$$K_{2n+1}^{\zeta,(0)} = K_{2n+1}^{\zeta,(+)}(0) = \lim_{t\to\infty} K_{2n+1}^{\zeta,(-)}(t) = \frac{(2n)!!}{2^{n+1} \zeta^{n+1}} = \frac{n\,!}{2\,\zeta^{n+1}} \qquad ,\text{(XA24)}$$

Výraz (XA19) vyčíslený pro sudá *n*.

$$K_{2n}^{\zeta,(0)} = K_{2n}^{\zeta,(+)}(0) = \lim_{t\to\infty} K_{2n}^{\zeta,(-)}(t) = \frac{(2n-1)!!}{2^n \zeta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \qquad \text{(XA25)}$$

Výraz (XA19) lze zapsat tak, aby zahrnoval jak případ sudého, tak lichého *n* a to pomocí Gamma funkce Γ,

$$K_n^{\zeta,(0)} \quad \equiv \quad \int_0^{\infty} \left\{ x^n \exp(-\zeta\, x^2) \right\} dx = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left\{ s^{\frac{n-1}{2}} \exp(-\zeta\, s) \right\} ds\,, \qquad \text{(XA26)}$$

$$K_n^{\zeta,(0)} = \frac{1}{2\,\zeta^{\frac{n+1}{2}}} \int_0^{\infty} \left\{ t^{\frac{n+1}{2}-1} \exp(-t) \right\} dt = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2\,\zeta^{\frac{n+1}{2}}}. \qquad \text{(XA27)}$$

Také se bude hodit znát vztah pro určitý integrál z funkce typu x^k *Erf*$(\alpha\, x)$ *exp*$(-\beta\, x^2)$, který odvodím provedením per-partes,

$$L\left(\alpha,\beta,k\right) \equiv \int_0^\infty \left\{ x^k Erf\,(\alpha\, x)\, \exp(-\beta\, x^2) \right\} dx \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, \kappa(\alpha,\beta,\gamma)\,, \tag{XA27a}$$

$$\int_0^\infty \left(u\, v'\right) dx = \left[u\, v\right]_0^\infty - \int_0^\infty \left(u'v\right) dx\,, \tag{XA27b}$$

$$v = \int x^k \exp(-\beta\, x^2)\, dx, \qquad u = Erf\,(\alpha\, x)\,, \tag{XA27c}$$

Nechť je k sudé ($k = 2n$), pak

$$\int_0^\infty \left\{ Erf\,(\alpha\, x)\; x^{2n} \exp(-\beta\, x^2) \right\} dx = -\frac{(2n-1)!!}{2\,\beta^{n+1}} \sum_{j=1}^{n} \frac{\beta^j}{(2j-1)\,!!\, 2^{n-j}} \left[x^{2j-1} Erf\,(\alpha\, x)\, \exp(-\,\beta\, x^2)\, \right]_0^\infty$$
$$+ \quad \frac{(2n-1)!!}{2^n \beta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[Erf\,(\alpha\, x) Erf\,(\sqrt{\beta} x) \right]_0^\infty - \alpha\, \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left\{ \exp(-\alpha^2 x^2)\, v(x) \right\} dx \tag{XA27d}$$

První člen je nulový, neboť v počátku je nulová jak funkce *Erf*, tak nenulové mocniny *x* a v nekonečnu je nulová funkce *exp (- β x*^{2}*)*, druhý člen však nulový není – limita funkce *Erf(x)* v nekonečnu je rovna jedné.

$$L(\alpha,\, \beta, 2n) = \frac{(2n-1)!!}{2^n \beta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} +$$
$$\frac{\alpha(2n-1)!!}{\sqrt{\pi}\;\beta^{n+1}} \sum_{j=1}^{n} \frac{\beta^j}{(2j-1)\,!!\, 2^{n-j}} \int_0^\infty \left\{ x^{2j-1} \exp(-(\beta+\alpha^2)\, x^2) \right\} dx \;, \tag{XA27e}$$
$$-\frac{\alpha\,(2n-1)!!}{2^{n-1}\sqrt{\pi}\beta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^\infty \left\{ Erf\,(\sqrt{\beta} x)\, \exp(-\alpha^2 x^2) \right\} dx$$

$$L(\alpha,\, \beta,\, 2n) \;=\; \frac{(2n-1)!!}{2^n \beta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \;+\; \frac{\alpha(2n-1)!!}{\sqrt{\pi}(2\beta)^n} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{2^{j+1} \beta^j K_{2j+1}^{\beta+\alpha^2,(0)}}{(2j+1)!!}\,,$$
$$-\frac{\alpha(2n-1)!!}{(2\beta)^n \sqrt{\beta}} L(\alpha,\beta,\, 0) \tag{XA27f}$$

$$L(\alpha,\, \beta,\, 2n) \;=\; \frac{(2n-1)!!}{2^n \beta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \;+\; \frac{\alpha(2n-1)!!}{\sqrt{\pi}(2\beta)^n} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(2\beta)^j\, j\,!}{(2j+1)!!\,(\beta+\alpha^2)^{j+1}}$$
$$-\;\frac{\alpha(2n-1)!!}{(2\beta)^n \sqrt{\beta}} L(\sqrt{\beta},\alpha^2,\, 0) \tag{XA27g}$$

Zbývá vyčíslit *L(α, β, 0)*, což provedu pomocí derivace podle parametru α,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} L(\alpha,\, \beta,\, 0) \equiv \frac{\partial}{\partial \alpha} \int\limits_0^\infty \left\{ Erf\,(\alpha\, x)\, e^{-\beta\, x^2} \right\} dx\,, \tag{XA27h}$$

za podmínky a ≥ 0 platí (derivace integrandu je x exp(-(β + α^2) x^2), což je spojitá funkce x i α a pro $\beta > 0$ pro ni existuje integrabilní majorita x exp(- $\beta\, x^2$))

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} L(\alpha, \beta, 0) = \int\limits_0^\infty \left\{ e^{-\beta\, x^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} Erf\,(\alpha\, x) \right\} dx\,, \tag{XA27i}$$

upravme dále

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} L(\alpha, \beta, 0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \left\{ x\ \ \exp(-(\beta + \alpha^2) x) \right\} dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(\beta + \alpha^2)}\,, \tag{XA27j}$$

$$L(\alpha, \beta, 0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\alpha \frac{d\,t}{\beta + t^2} + C(\beta) = \frac{1}{\sqrt{\beta\, \pi}}\, arctg\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} \right) + C(\beta)\,, \tag{XA27k}$$

dosazením $\alpha = 0$ snadno zjistíme, že $C(\beta) = 0$ (provs. $\beta > 0$) a tedy platí

$$L\,(\alpha, \beta, 0) = \frac{1}{\sqrt{\beta\, \pi}}\, arctg\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} \right), \tag{XA27l}$$

a

$$L(\sqrt{\beta}, \alpha^2, 0) = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}}\, arctg\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\alpha} \right) = \frac{1}{\alpha\, \sqrt{\pi}}\, arc\cot g \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} \right), \tag{XA27m}$$

což bude dosazeno do (XA27g),

$$\begin{aligned} L\,(\alpha,\, \beta,\, 2n) \ &= \ \frac{(2n-1)!!}{2^n\, \beta^{n\,+\,1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \ + \ \frac{\alpha (2n-1)!!}{\sqrt{\pi}\,(2\beta)^n} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(2\beta)^j\ j\,!}{(2\,j+1)!!\,(\beta + \alpha^2)^{j+1}} \\ &- \ \frac{(2n-1)!!}{(2\beta)^n \sqrt{\pi\, \beta}}\, arctg\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\alpha} \right) \end{aligned} \quad . \tag{XA27n}$$

Vztah pro $L(\alpha,\ \beta,\ 2n)$ jsem také odvozoval rekurentně (Pomocí integrace výrazu v $L(\alpha,\ \beta,\ \gamma)$ per-partes s $u' = x^\gamma$ a $v = exp(-\ \beta\, x^2)\ Erf(\ \alpha\, x)$ je možné odvodit vztah mezi $L(\alpha,\ \beta,\ \gamma)$ a $L(\alpha,\ \beta,\ \gamma+2)$, což umožňuje na základě nezávislé znalosti $L(\alpha,\ \beta,\ 0)$ a $L(\alpha,\ \beta,\ 1)$ odvodit vztah jak pro *L(α, β, 2n)* tak pro *L(α, β, 2n+1)*, výše uvedený postup je však podstatně přímočařejší. Při rekuretním odvozování jsem zjišťoval tvar *κ(α, β, γ)* (to se liší od *L(α, β, γ)* o multiplikativní konstantu dle vztahu (XA27a)) a dospěl k výrazu (XA27na)).

$$\kappa(\alpha, \beta, 2n) \quad =$$

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} L(\alpha,\beta,2n) \;=\; \frac{(2n-1)!!}{(2\beta)^n}\left(\frac{arctg\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\beta}}\right)}{2\sqrt{\beta}} + \frac{\alpha}{2(\beta+\alpha^2)}\sum_{k=0}^{n-1}\frac{(2k)!!}{(2k+1)!!}\left(\frac{\beta}{\beta+\alpha^2}\right)^k\right) \text{,(XA27na)}$$

Výrazy (XA27n) a (XA27na) jsou konzistentní, uvážíme-li, že platí *(2n)!! =* 2^n *n!* a dále následující identity pro funkce *arctg* a *arccotg,*

$$arctg(x) + arc\cot g(x) = \frac{\pi}{2} \qquad \forall x \in R, \qquad \text{(XA27nb)}$$

$$arctg(x) = arc\cot g\left(\frac{1}{x}\right) \qquad \forall x \in R\setminus\{0\}, \qquad \text{(XA27nc)}$$

Pomocí integrace per-partes (XA27b) a (XA27c) dále odvodím výraz *L(α, β, k)* lichá *k* (*k* = 2*n* + 1) za použití vztahu (XA14) pro výpočet tvaru funkce *v* z (XA27b),

$$\int_0^\infty \left\{Erf\,(\alpha\,x)\,x^{2n+1}\exp(-\beta\,x^2)\right\}dx = \left[Erf\,(\alpha\,x)K_{2n+1}^{\beta}(x)\right]_0^\infty + \frac{\alpha}{\beta\sqrt{\pi}}\frac{(2n)!!}{(2\beta)^n}\sum_{j=0}^{n}\frac{(2\beta)^j}{(2j)!!}K_{2j}^{\beta+\alpha^2,(0)} \text{,(XA27o)}$$

nyní si stačí uvědomit, že funkce *Erf* je nulová v počátku a funkce typu $K_{2n+1}^{\beta}(x)$ zase ubývají k nule v nekonečnu, tj. První člen v (XA27o) vypadne, do druhého členu dosadím z (XA25),

$$\int_0^\infty \left\{Erf\,(\alpha\,x)\,x^{2n+1}\exp(-\beta\,x^2)\right\}dx = \frac{\alpha}{2\beta}\frac{(2n)!!}{(2\beta)^n}\sum_{j=0}^{n}\frac{(2\beta)^j}{(2j)!!}\frac{(2j-1)!!}{2^j(\beta+\alpha^2)^{j+1/2}}, \qquad \text{(XA27p)}$$

$$L(\alpha,\beta,2n+1) \;=\; \frac{\alpha}{2\beta}\frac{(2n)!!}{(2\beta)^n}\sum_{j=0}^{n}\frac{(2j-1)!!}{(2j)!!}\frac{\beta^j}{(\beta+\alpha^2)^{j+1/2}}, \qquad \text{(XA27q)}$$

$$L(\alpha,\beta,2n+1) \;=\; \frac{\alpha}{2\beta}\frac{(2n)!!}{(2\beta)^n\sqrt{\beta+\alpha^2}}\sum_{j=0}^{n}\frac{(2j-1)!!}{(2j)!!}\left(\frac{\beta}{\beta+\alpha^2}\right)^j, \qquad \text{(XA27r)}$$

Za pomoci programu Mathematica 6.0 jsem zjistil, že oba výrazy (XA27n) i (XA27r) lze zapsat pomocí jediného a to jako

$$L(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\beta^{1+\frac{\gamma}{2}}} \Gamma\left(1+\frac{\gamma}{2}\right) \ {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, 1+\frac{\gamma}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{\alpha^2}{\beta}\right), \tag{XA27.2}$$

kde ${}_2F_1$ (v Mathematice označovaná jako „Hypergeometric2F1“) je hypergeometrická řada definovaná vztahem

$${}_2F_1(a, b, c, z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k (b)_k}{(c)_k} \frac{z^k}{k\,!}, \tag{XA27.3}$$

kde je použito označení

$$(a)_k \equiv \prod_{j=0}^{k-1} (a+j) = a \cdot (a+1) \cdot \dots \cdot (a+k-2) \cdot (a+k-1) = \frac{(a+k-1)!}{(a-1)!}. \tag{XA27.4}$$

Vztah (XA27.4) platí i pro neceločíselná a, je ovšem třeba *x!* Interpretovat jako *Γ(x+1)*. Pro $k = 0$ je $(a)_k = 1$ v souladu se vztahem (XA27.4) (horní mez vyšší než dolní značí prázdný součin a ten je roven jedné).

Nyní provedu výpočet radiální části elektrostatického repulzního integrálu podobně jako v předchozím oddílu (Báze STO),

$$Radial_9^{(-)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho) = \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^{\infty} \left\{ r_1^{-l+1} R_\mu(r_1) R_\sigma(r_1) \int_0^{r_1} \left\{ r_2^{l+2} R_\nu(r_2) R_\rho(r_2) \right\} dr_2 \right\} dr_1, \tag{XA28}$$

$$Radial_9^{(-)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho) = \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^{\infty} \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\zeta_\mu + \zeta_\sigma) r_1^2) \int_0^{r_1} \left\{ r_2^{l+\nu+\rho} \exp(-(\zeta_\nu + \zeta_\rho) r_2^2) \right\} dr_2 \right\} dr_1, \tag{XA29}$$

nyní, na rozdíl od případu báze STO je třeba rozlišit až 4 různé případy dle sudosti/lichosti součtů $\nu + \rho$ a $\mu + \sigma$ (viz (XA1)). Případ sudý-lichý lze uvažovat jen jeden, neboť druhý lze získat ze symetrií (XX51)-(XX56), které platí pro zcela obecné, kvadraticky integrabilní radiální části $R_a(r)$ (symetrie (XX51)-(XX56) vyplývají z komutativity součinu reálných čísel a z nezávislosti určitého integrálu na označení integrační proměnné – symetrie (XX51) odpovídá vzájemné záměně označení integračních proměnných r_1 a r_2).

<u>sudo-sudý případ (l+ν+ρ sudé, l+μ+σ sudé)</u>

Zopakuji zde vztah (XX23) a vzápětí do něj dosadím výraz (XA1),

$$Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) \equiv \frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{-l+1} R_\mu(r_1) R_\sigma(r_1) \int_0^{r_1} \left\{ r_2^{l+2} R_\nu(r_2) R_\rho(r_2) \right\} dr_2 \right\} dr_1, \text{(XA30)}$$

$$Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$
$$\frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma) r_1^2) \int_0^{r_1} \left\{ r_2^{l+\nu+\rho} \exp(-(\zeta_\nu+\zeta_\rho) r_2^2) \right\} dr_2 \right\} dr_1, \qquad \text{(XA31)}$$

využiji definice (XA17) k zápisu (kombinace exponentů $l+\nu+\rho$ je sudá, lze ji tudíž zapsat jako $2n(1)$, kde $n(1)$ je celé číslo dané vztahem (XA33))

$$Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$
$$\frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma) r_1^2)\; K_{2n(1)}^{\zeta_\nu+\zeta_\rho,(-)}(r_1) \right\} dr_1, \qquad \text{(XA32)}$$

kde

$$n(1) = \frac{l+\nu+\rho}{2} \in Z\,. \qquad \text{(XA33)}$$

Použiji (XA21) k úpravě (XA32) na tvar (kde jsem posunul sčítací index j, aby se sčítalo od $j=0$)

$$Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$
$$\frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma) r_1^2) \left(-\frac{(2n(1)-1)!!}{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{n(1)}} \sum_{j=0}^{n(1)-1} \frac{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^j}{(2j+1)!!\,2^{n-j}}\, r_1^{2j+1} \exp(-(\zeta_\nu+\zeta_\rho) r_1^2) \right) \right\} dr$$
$$\frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma) r_1^2) \left(\frac{(2n(1)-1)!!}{2^{n(1)}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{n(1)+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} Erf(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho}\, r_1) \right) \right\} dr_1$$
$$,\text{(XA33)}$$

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$
$$-\frac{(2n(1)-1)!!}{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{n(1)}} \sum_{j=0}^{n(1)-1} \frac{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^j}{(2j+1)!!\,2^{n(1)-j}} \int_0^\infty \left\{ r_1^{-l+2j+\mu+\sigma} \exp(-(\Sigma\zeta) r_1^2) \right\} dr_1 + \qquad , \qquad \text{(XA34)}$$
$$\frac{(2n(1)-1)!!}{2^{n(1)}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{n(1)+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^\infty \left\{ Erf(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho}\, r_1)\, r_1^{-l-1+\mu+\sigma} \exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma) r_1^2) \right\} dr_1$$

kde *n(1)* je dáno vztahem (XA33). To lze přepsat jako (neboť kombinace exponentů $-l+2j+m+\sigma$ je také sudá a lze ji tudíž zapsat jako 2 *n(2)*, kde *n(2)* je celé číslo dané vztahem (XA36) a kombinace exponentů $-l-1+\mu+\sigma$ je lichá a lze ji tak zapsat jako 2 *n(3)* + 1, kde *n(3)* je celé číslo dané vztahem (XA38)).

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$
$$\frac{(2n(1)-1)!!}{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{n(1)}}\left(-\sum_{j=0}^{n(1)-1}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j+1)\,!!}K_{2n(2)}^{\Sigma\zeta,(0)}+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\zeta_\nu+\zeta_\rho}}L(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\ 2n(3)+1,\ \zeta_\mu+\zeta_\sigma)\right)$$
,(XA35)

Kde *n(2)* a *n(3)* jsou dána vztahy

$$n(2)=\frac{-l+\mu+\sigma}{2}+j\,, \tag{XA36}$$

$$2n(3)+1=-l+1+\mu+\sigma\,, \tag{XA37}$$

$$n(3)=\frac{-l+\mu+\sigma}{2}\in Z\,, \tag{XA38}$$

do vztahu (XA35) dosadím z (XA25) a (XA27r), čímž dostanu postupně

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$
$$-\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{\sqrt{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{l+\nu+\rho}}}\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{(\Sigma\zeta)^{-l+\mu+\sigma+1}}\sqrt{2^{-l+\mu+\sigma+2}}}\sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho}{2}-1}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j+1)\,!![2\Sigma\zeta]^j}\,, \tag{XA39}$$
$$\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{\sqrt{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{l+\nu+\rho}}}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\zeta_\nu+\zeta_\rho}}L(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\ 2n(3)+1,\ \zeta_\mu+\zeta_\sigma)\right)$$

kde ((XA39),(XA42)-(XA43)) je použito značení

$$\Sigma\zeta\equiv\zeta_\mu+\zeta_\nu+\zeta_\sigma+\zeta_\rho\,, \tag{XA40}$$

$$\Sigma a\equiv\mu+\nu+\sigma+\rho\,, \tag{XA41}$$

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$

$$-\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{\sqrt{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{l+\nu+\rho}}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{(\Sigma\zeta)^{-l+\mu+\sigma+1}}\sqrt{2^{-l+\mu+\sigma+2}}} \sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho}{2}-1} \frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j+1)!![2\Sigma\zeta]^j} ,$$

$$\frac{1}{4}\frac{(l+\nu+\rho-1)!!\sqrt{\pi}}{\sqrt{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{l+\nu+\rho}}} \frac{1}{(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)} \frac{(-l+\mu+\sigma)!!}{\sqrt{[2(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)]^{-l+\mu+\sigma}}\sqrt{\Sigma\zeta}} \sum_{j=0}^{\frac{-l+\mu+\sigma}{2}} \frac{(2j-1)!!}{(2j)!!}\left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j$$

(XA42)

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$

$$-\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+1}\sqrt{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{l+\nu+\rho}}} \sqrt{\frac{\pi}{(\Sigma\zeta)^{-l+\mu+\sigma+1}}} \sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho}{2}-1} \frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j+1)!![2\Sigma\zeta]^j} . \qquad \text{(XA43)}$$

$$\frac{1}{2}\frac{(l+\nu+\rho-1)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+1}\sqrt{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{l+\nu+\rho}}} \frac{(-l+\mu+\sigma)!!}{\sqrt{(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{-l+\mu+\sigma+1}}\sqrt{\Sigma\zeta}} \sum_{j=0}^{\frac{-l+\mu+\sigma}{2}} \frac{(2j-1)!!}{(2j)!!}\left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j$$

Nyní část $Radial_9^{(+)}$, tj. do vztahu (XX24) dosadím vztah (XA1) a obdržím

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{l+2+\mu+\sigma} \exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)r_1^2) \int_{r_1}^\infty \left\{ r_2^{-l+1+\nu+\rho} \exp(-(\zeta_\nu+\zeta_\rho)) \right\} dr_2 \right\} dr_1$$

,(XA44)

kde pro vyčíslení výrazu ve vnitřním integrálu (s proměnou dolní mezí r_1) použiji vztah (XA18)

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{ r_1^{l+2+\mu+\sigma} \exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)r_1^2)\, K_{2n(4)+1}^{\zeta_\nu+\zeta_\rho,(+)}(r_1) \right\} dr_1 , \qquad \text{(XA45)}$$

kde $n(4)$ je dáno vztahem ($-l+1+\nu+\rho$ je liché)

$$n(4) = \frac{-l+\nu+\rho}{2} , \qquad \text{(XA46)}$$

po dosazení ze vztahu (XA22), úpravě a uvážení definice (XA19) obdržím pro $Radial_9^{(+)}$ výraz

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=\frac{4\pi}{2l+1}\frac{(-l+\nu+\rho)!!}{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}}\sum_{j=0}^{n(4)}\frac{[2(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)]^j}{(2j)!!}K_{2n(5)}^{\Sigma\zeta,(0)}\,, \quad \text{(XA46)}$$

kde *n(5)* je dáno výrazem

$$n(5)=\frac{l+2+\mu+\sigma+2j}{2}=\frac{l+\mu+\sigma}{2}+1+j,\quad n(5)\in Z\,, \quad \text{(XA47)}$$

za $K_{2n(5)}^{\Sigma\zeta,(0)}$ dosadím ze vztahu (XA25),

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$
$$\frac{4\pi}{2l+1}\frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+3}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}(\Sigma\zeta)^{\frac{l+\mu+\sigma+3}{2}}}\sum_{j=0}^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}}\frac{(l+\mu+\sigma+2j+1)!!}{(2j)!!}\left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j. \quad \text{(XA48)}$$

Součet (XA43) a (XA48) pak poskytuje výsledný vzorec pro *Radial*$_9$*(l, m, μ, ν, σ, ρ)* pro kombinaci $l+\nu+\rho$ sudé a $l+\mu+\sigma$ sudé

$$\frac{2l+1}{4\pi}Radial_9(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$
$$-\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+1}\sqrt{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{l+\nu+\rho}}}\sqrt{\frac{\pi}{(\Sigma\zeta)^{-l+\mu+\sigma+1}}}\sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho}{2}-1}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j+1)!![2\Sigma\zeta]^j}$$
$$\frac{(l+\nu+\rho-1)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+2}\sqrt{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{l+\nu+\rho}}}\frac{(-l+\mu+\sigma)!!}{\sqrt{(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{-l+\mu+\sigma+1}}\sqrt{\Sigma\zeta}}\sum_{j=0}^{\frac{-l+\mu+\sigma}{2}}\frac{(2j-1)!!}{(2j)!!}\left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j. \quad \text{(XA49)}$$
$$+\frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+3}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}(\Sigma\zeta)^{\frac{l+\mu+\sigma+3}{2}}}\sum_{j=0}^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}}\frac{(l+\mu+\sigma+2j+1)!!}{(2j)!!}\left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j$$

licho-sudý případ ($l+\nu+\rho$ liché, $l+\mu+\sigma$ sudé)

Stejně jako v předchozí podkapitole (sudo-sudý případ) vyjdu ze vztahu (XA31), který ale narozdíl od předchozí podkapitoly přepíši jako

$$Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$
$$\frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty\left\{r_1^{-l-1+\mu+\sigma}\exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)r_1^2)\,K_{2n(6)+1}^{\zeta_\nu+\zeta_\rho,(-)}(r_1)\right\}dr_1, \quad \text{(XA50)}$$

kde *n(6)* je dáno vztahem (XA52),

$$2n(6)+1=l+\nu+\rho\,, \tag{XA51}$$

$$n(6)=\frac{l+\nu+\rho-1}{2}\in Z\,, \tag{XA52}$$

pro vyčíslení $K_{2n(6)+1}^{\zeta_\nu+\zeta_\rho,(-)}(r_1)$ použiji vztah (XA20)

$$\frac{2l+1}{4\pi}Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$
$$\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{\frac{l+\nu+\rho+1}{2}}}\left(-2\left(\sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho-1}{2}}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j)!!}K_{2n(7)+1}^{\Sigma\zeta,(0)}\right)+K_{2n(8)+1}^{\zeta_\mu+\zeta_\rho,(0)}\right)\,, \tag{XA53}$$

kde *n(7)* je dáno vztahem (XA55)

$$2n(7)+1=2j-l-1+\mu+\sigma\,, \tag{XA54}$$

$$n(7)=\frac{-l+\mu+\sigma}{2}+j-1\,, \tag{XA55}$$

podobně *n(8)* ze vztahu (XA53) je dáno vztahem (XA57)

$$2n(8)+1=-l-1+\mu+\sigma\,, \tag{XA56}$$

$$n(8)=\frac{-l+\mu+\sigma}{2}-1. \tag{XA57}$$

Pro vyčíslení výrazů $K_{2n(7)+1}^{\Sigma\zeta,(0)}$ a $K_{2n(8)+1}^{\zeta_\mu+\zeta_\rho,(0)}$ použiji vztah (XA24)

$$\frac{2l+1}{4\pi}Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$
$$\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{\frac{l+\nu+\rho+1}{2}}}\left(-2\left(\sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho-1}{2}}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j)!!}\frac{(2j-l-2+\mu+\sigma)!!}{[2(\Sigma\zeta)]^{\frac{-l+\mu+\rho}{2}+j}}\right)+\frac{(-l-2+\mu+\sigma)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\rho)]^{\frac{-l+\mu+\sigma}{2}}}\right)$$
,(XA58)

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$

$$\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{2^{\frac{\Sigma a}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{l+\nu+\rho+1}{2}}(\Sigma\zeta)^{\frac{-l+\mu+\rho}{2}}} \times \quad . \qquad \text{(XA59)}$$

$$\times\left(-\sqrt{2}\left(\sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho-1}{2}} \frac{(2j-l-2+\mu+\sigma)!!}{(2j)!!}\left(\frac{\zeta_\nu+\zeta_\rho}{\Sigma\zeta}\right)^j\right)+\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{(-l-2+\mu+\sigma)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\rho)]^{\frac{-l+\mu+\sigma}{2}}}\right)$$

Podobnou sekvenci úprav je třeba použít pro $Radial_9^{(+)}(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho)$. Vyjdu ze vztahu (XA44) z předchozí podkapitoly (sudo-sudý případ), kde kombinace exponentů $-l+1+\nu+\rho$ bude nyní sudá a proto vztah (XA44) zapíši jako

$$Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{4\pi}{2l+1}\int_0^\infty \left\{r_1^{l+2+\mu+\sigma}\exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)r_1^2)\, K_{2n(9)}^{\zeta_\nu+\zeta_\rho,(+)}(r_1)\right\}dr_1 , \qquad \text{(XA60)}$$

kde $K_{2n(9)}^{\zeta_\nu+\zeta_\rho,(+)}(r_1)$ je definováno výrazem (XA18) a vyčísleno v (XA23), pro *n(9)* platí

$$2n(9) = -l+1+\nu+\rho, \qquad \text{(XA61)}$$

$$n(9) = \frac{-l+1+\nu+\rho}{2}. \qquad \text{(XA62)}$$

Použitím (XA23),

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}}\int_0^\infty\left\{r_1^{l+2+\mu+\sigma}\exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)r_1^2)\right\}dr_1 +$$

$$+\frac{(-l+\nu+\rho)!!}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho+3}{2}}}\sum_{j=1}^{\frac{-l+1+\nu+\rho}{2}}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j-1)!!}\int_0^\infty r_1^{l+1+\mu+\sigma+2j}\exp(-(\Sigma\zeta)r_1^2)dr_1 \quad ,$$

$$-\frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}}\int_0^\infty\left\{Erf(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho}\,r_1)\,r_1^{l+2+\mu+\sigma}\exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)r_1^2)\right\}dr_1$$

(XA63)

s použitím definic (XA19) a (XA27a)

$$\frac{2l+1}{4\pi}Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=\frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}}K_{2n(10)}^{\zeta_\nu+\zeta_\rho,(0)}+$$

$$+\frac{(-l+\nu+\rho)!!}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho+3}{2}}}\sum_{j=1}^{\frac{-l+1+\nu+\rho}{2}}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j-1)!!}K_{2n(11)+1}^{\Sigma\zeta,(0)}\qquad, \tag{XA64}$$

$$-\frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}}L(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\ \zeta_\mu+\zeta_\sigma,\ 2n(10))$$

kde pro *n(10)* a *n(11)* platí

$$n(10)=\frac{l+\mu+\sigma}{2}+1, \tag{XA65}$$

$$2n(11)+1=l+1+\mu+\sigma+2j, \tag{XA66}$$

$$n(11)=\frac{l+\mu+\sigma}{2}+j\ . \tag{XA67}$$

Nyní použiji (XA24), (XA25) a (XA27n) (který je zjednodušený zopakován jako (XA68)) pro dosazení do vztahu (XA64), čímž vzniká vztah (XA69),

$$L(\alpha,\beta,2n)\ =\ \frac{(2n-1)!!}{2^n\beta^n}\times$$

$$\times\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\beta}}+\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\sqrt{\beta+\alpha^2}}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{(2j)!!}{(2j+1)!!}\left(\frac{\beta}{\beta+\alpha^2}\right)^j-\frac{1}{\sqrt{\pi\beta}}arctg\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\alpha}\right)\right)\quad, \tag{XA68}$$

$$\frac{2l+1}{4\pi}Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=\frac{(-l+\nu+\rho)!!(l+\mu+\sigma+1)!!\pi}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}2^{\frac{l+\mu+\sigma}{2}+2}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{l+\mu+\sigma+3}{2}}}+$$

$$+\frac{(-l+\nu+\rho)!!}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho+3}{2}}}\sum_{j=1}^{\frac{-l+1+\nu+\rho}{2}}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j-1)!!}\frac{(l+\mu+\sigma+2j)!!}{[2(\Sigma\zeta)]^{\frac{l+\mu+\sigma}{2}+j+1}}\qquad,($$

$$-\frac{(-l+\nu+\rho)!!(l+\mu+\sigma+1)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}2^{\frac{l+\mu+\sigma}{2}+1}(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{\frac{l+\mu+\sigma}{2}+1}}\times$$

$$\times\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}}+\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\zeta_\nu+\zeta_\rho}{\Sigma\zeta}}\sum_{j=0}^{\frac{l+\mu+\sigma}{2}}\frac{(2j)!!}{(2j+1)!!}\left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j-\frac{1}{\sqrt{\pi(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)}}arctg\left(\sqrt{\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\zeta_\nu+\zeta_\rho}}\right)\right)$$

XA69)

$$\frac{2l+1}{4\pi}Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=\frac{(-l+\nu+\rho)!!(l+\mu+\sigma+1)!!\,\pi}{2^{\frac{\Sigma a+7}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{l+\mu+\sigma+3}{2}}}+$$

$$+\frac{(-l+\nu+\rho)!!}{2^{\frac{\Sigma a+7}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho+3}{2}}(\Sigma\zeta)^{\frac{l+\mu+\sigma+3}{2}}}\sum_{j=1}^{\frac{-l+1+\nu+\rho}{2}}\frac{(l+\mu+\sigma+2j)!!}{(2j-1)!!}\left(\frac{\zeta_\nu+\zeta_\rho}{\Sigma\zeta}\right)^j \qquad ,($$

$$-\frac{(-l+\nu+\rho)!!(l+\mu+\sigma+1)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{\Sigma a+5}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{\frac{l+\mu+\sigma}{2}+1}}\times$$

$$\times\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}}+\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\zeta_\nu+\zeta_\rho}{\Sigma\zeta}}\sum_{j=0}^{\frac{l+\mu+\sigma}{2}}\frac{(2j)!!}{(2j+1)!!}\left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j-\frac{1}{\sqrt{\pi(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)}}arctg\left(\sqrt{\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\zeta_\nu+\zeta_\rho}}\right)\right)$$

XA70)

Součet pravých stran (XA59) a (XA70) poskytuje analytický výraz pro $Radial_9(l, m, \mu, \nu, \sigma, \rho)$ pro bázi GTO a tzv.“ licho-sudý případ“ ($l+\nu+\rho$ liché, $l+\mu+\sigma$ sudé).

<u>licho-lichý případ ($l+\nu+\rho$ liché, $l+\mu+\sigma$ liché)</u>

Nejprve vyčíslím $Radial_9^{(-)}$. Postup je stejný jako v předchozí podkapitole (licho-sudý případ), neboť $l+\nu+\rho$ je liché v obou případech a tedy $n(9)$ je celé a platí (XA50) - (XA52)

$$\frac{2l+1}{4\pi}Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$

$$-\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{\frac{l+\nu+\rho+1}{2}}}\sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho-1}{2}}\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j)!!}\int_0^\infty\left\{r_1^{-l-1+\mu+\sigma+2j}\exp(-(\Sigma\zeta)r_1^2)\right\}dr_1\,, \qquad \text{(XA71)}$$

$$+\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{\frac{l+\nu+\rho+1}{2}}}\int_0^\infty\left\{r_1^{-l-1+\mu+\sigma}\exp(-(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)r_1^2)\right\}dr_1$$

S uvážením lichosti $l+\mu+\rho$ lze (XA71) přepsat jako

$$\frac{2l+1}{4\pi}Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho)=$$

$$\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^{\frac{l+\nu+\rho+1}{2}}}\left(-\sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho-1}{2}}\left(\frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j)!!}K_{2n(12)}^{\Sigma\zeta,(0)}\right)+K_{2n(13)}^{\zeta_\mu+\zeta_\sigma,(0)}\right), \qquad \text{(XA72)}$$

kde $n(12)$ a $n(13)$ jsou dány vztahy (XA73) a (XA74) a kde bylo použito definice (XA19).

$$n(12) = \frac{-l-1+\mu+\sigma}{2} + j\,, \tag{XA73}$$

$$n(13) = \frac{-l-1+\mu+\sigma}{2}\,. \tag{XA74}$$

Další vyčíslení je provedeno pomocí vztahu (XA25),

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(-)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) =$$
$$\frac{(l+\nu+\rho-1)!!}{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{l+\nu+\rho+1}{2}} 2^{\frac{\Sigma a}{2}+1}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \qquad ,\text{(XA75)}$$
$$\times\left(-\frac{1}{(\Sigma\zeta)^{\frac{-l+\mu+\sigma}{2}+1}} \sum_{j=0}^{\frac{l+\nu+\rho-1}{2}} \left(\frac{(-l-2+\mu+\sigma+j)!!}{(2j)!!}\left(\frac{\zeta_\nu+\zeta_\rho}{\Sigma\zeta}\right)^j\right) + \frac{(-l-2+\mu+\sigma)!!}{(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{\frac{-l+\mu+\sigma}{2}+1}}\right)$$

Tím byl získán analytický výraz pro $Radial_9^{(-)}$ pro případ, že jak $l + \mu + \sigma$, tak $l + \nu + \rho$ jsou liché. Pro odvození analogického vztahu pro $Radial_9^{(+)}$ je možné vyjít ze vztahu (XA63) z předchozí kapitoly jelikož v něm bylo využito jen lichosti výrazu $l + \nu + \rho$, bude však upraven na výraz (XA76), nikoliv (XA64), jelikož výraz $l + \mu + \sigma$ je nyní také lichý,

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}} K_{2n(14)+1}^{\zeta_\mu+\zeta_\sigma,(0)} +$$
$$+\frac{(-l+\nu+\rho)!!}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho+3}{2}}} \sum_{j=1}^{\frac{-l+1+\nu+\rho}{2}} \frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j-1)!!} K_{2n(15)}^{\Sigma\zeta,(0)} \qquad , \tag{XA76}$$
$$-\frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}} L(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\ \zeta_\mu+\zeta_\sigma,\ 2n(14)+1)$$

kde

$$2n(14)+1 = l+2+\mu+\sigma\,, \tag{XA77}$$

$$n(14) = \frac{l+1+\mu+\sigma}{2}\,, \tag{XA78}$$

$$n(15) = \frac{l+1+\mu+\sigma}{2} + j\,, \tag{XA79}$$

nyní použiji vztahů (XA24), (XA25) a (XA27r) a obdržím

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+3+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}} \frac{(l+1+\mu+\sigma)!!}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)]^{\frac{l+3+\mu+\sigma}{2}}} +$$

$$+\frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+5+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho+3}{2}}} \sum_{j=1}^{\frac{-l+1+\nu+\rho}{2}} \frac{[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)]^j}{(2j-1)!!} \frac{(l+\mu+\sigma+2j)!!}{(2\Sigma\zeta)^{\frac{l+1+\mu+\sigma}{2}+j}\sqrt{\Sigma\zeta}} \quad , \quad \text{(XA80)}$$

$$-\frac{(-l+\nu+\rho)!!(l+1+\mu+\sigma)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{-l+5+\nu+\rho}{2}}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}} \sqrt{\frac{\zeta_\nu+\zeta_\rho}{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}} \frac{(\Sigma\zeta)^{-1/2}}{[2(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)]^{\frac{l+1+\mu+\sigma}{2}}} \sum_{j=0}^{\frac{l+1+\mu+\sigma}{2}} \left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j$$

$$\frac{2l+1}{4\pi} Radial_9^{(+)}(l,m,\mu,\nu,\sigma,\rho) = \frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+3}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}} \frac{(l+1+\mu+\sigma)!!}{(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{\frac{l+3+\mu+\sigma}{2}}} +$$

$$+\frac{(-l+\nu+\rho)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+3}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho+3}{2}}(\Sigma\zeta)^{\frac{l+\mu+\sigma}{2}+1}} \sum_{j=1}^{\frac{-l+1+\nu+\rho}{2}} \frac{(l+\mu+\sigma+2j)!!}{(2j-1)!!}\left(\frac{\zeta_\nu+\zeta_\rho}{\Sigma\zeta}\right)^j \quad , \quad \text{(XA81)}$$

$$-\frac{(-l+\nu+\rho)!!(l+1+\mu+\sigma)!!\sqrt{\pi}}{2^{\frac{\Sigma a}{2}+3}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{\frac{-l+\nu+\rho}{2}+1}} \sqrt{\frac{\zeta_\nu+\zeta_\rho}{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}} \frac{(\Sigma\zeta)^{-1/2}}{(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{\frac{l+1+\mu+\sigma}{2}}} \sum_{j=0}^{\frac{l+1+\mu+\sigma}{2}} \left(\frac{\zeta_\mu+\zeta_\sigma}{\Sigma\zeta}\right)^j$$

Součet pravých stran (XA75) a (XA81) násobený faktorem (4π/(2l + 1)) je hledaným analytickým vyjádřením $Radial_9$ pro případ, že jak $l+\mu+\sigma$ je liché, tak $l+\nu+\rho$ je liché.

8.1.1.2.1.3 Báze GTO pro obecnou molekulu

Použije se podobný postup jako v případě výpočtu maticových elementů $1/r$ a $1/r^2$ ve stejné bázi [5]. Uvádím zde postup z [5] vysvětlený mými slovy a ve značení, které je používáno v této práci. Postup je důležitý pro srovnání s postupem výpočtu maticového elementu $1/r_{12}^2$, který v [5] již uvedený není.

Definujme

$$\,^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,9} \equiv \left\langle \psi_{1s}^{(\mu)}(\vec{r}_1-\vec{R}_A)\psi_{1s}^{(\nu)}(\vec{r}_2-\vec{R}_C)\right| \frac{1}{r_{12}} \left| \psi_{1s}^{(\sigma)}(\vec{r}_1-\vec{R}_B)\psi_{1s}^{(\rho)}(\vec{r}_2-\vec{R}_D)\right\rangle, \text{(OM1)}$$

což lze zapsat jako integrál přes R^3 x R^3

$$\,^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,9} = \int_{R^3}\int_{R^3} \frac{\psi_{1s}^{(\mu)}(\vec{r}_1-\vec{R}_A)\psi_{1s}^{(\sigma)}(\vec{r}_1-\vec{R}_B)\psi_{1s}^{(\nu)}(\vec{r}_2-\vec{R}_C)\,\psi_{1s}^{(\rho)}(\vec{r}_2-\vec{R}_D)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\, d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2 ,\text{(OM2)}$$

kde Ψ_{1s} jsou dány vztahem (IN13). Integrál (OM2) je dvoučásticový a čtyřcentrový ($\vec{R}_A$, $\vec{R}_B$, $\vec{R}_C$, $\vec{R}_D$ jsou čtyři obecně různé polohy atomových jader). Po aplikaci věty IN1 (Produktová) na redukci počtu center na 2, vzniká výraz

$$
\begin{aligned}
{}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,9} &= \widetilde{K}^{(\mu,\sigma)}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\, \widetilde{K}^{(\nu,\rho)}(\vec{R}_C - \vec{R}_D) \times \\
&\times \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{\exp\left(-(\zeta_\mu + \zeta_\sigma)\left|\vec{r}_1 - \vec{R}_P\right|^2\right) \exp\left(-(\zeta_\nu + \zeta_\rho)\left|\vec{r}_2 - \vec{R}_Q\right|^2\right)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2
\end{aligned}
\quad \text{, (OM3)}
$$

nově vzniklé gaussovy exponenciály jsou středovány v bodech $\vec{R}_P$ a $\vec{R}_Q$, kde $\vec{R}_P$ je dáno vztahem (OM4) a $\vec{R}_Q$ analogickým vztahem (OM5),

$$
\vec{R}_P = \frac{\zeta_\mu \vec{R}_A + \zeta_\sigma \vec{R}_B}{\zeta_\mu + \zeta_\sigma}, \quad \text{(OM4)}
$$

$$
\vec{R}_Q = \frac{\zeta_\nu \vec{R}_C + \zeta_\rho \vec{R}_D}{\zeta_\nu + \zeta_\rho}. \quad \text{(OM5)}
$$

Jak tyto nově vzniklé gaussovy exponenciály, tak převrácená hodnota $|\vec{r}_1$ - $\vec{r}_2|$ jsou nahrazeny výrazem ze vztahu (*), kde $F(\vec{k})$ pochází z Tabulky INT1 (na $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ se přitom nahlíží jako na jedinou 3-komponentovou proměnou), tím vznikne výraz

$$
\begin{aligned}
{}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,9} &= \widetilde{K}^{(\mu,\sigma)}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\, \widetilde{K}^{(\nu,\rho)}(\vec{R}_C - \vec{R}_D)\, \frac{1}{2\pi^5 (\zeta_\mu + \zeta_\sigma)^{3/2} (\zeta_\nu + \zeta_\rho)^{3/2}} \\
&\times \int_{R^3} \int_{R^3} \int_{R^3} \int_{R^3} \int_{R^3} \exp\left(-\frac{k_1^2}{4(\zeta_\mu + \zeta_\sigma)}\right) \frac{1}{k_2^2} \exp\left(-\frac{k_3^2}{4(\zeta_\nu + \zeta_\rho)}\right) \exp\left(i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_1 - \vec{R}_P)\right) \times \\
&\exp\left(i\vec{k}_2 \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\right) \exp\left(i\vec{k}_3 \cdot (\vec{r}_2 - \vec{R}_Q)\right) d^3\vec{k}_1\, d^3\vec{k}_2\, d^3\vec{k}_3\, d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2
\end{aligned}
\quad \text{,(OM6)}
$$

ve kterém se nejprve provede integrace přes prostorové proměné $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ (po spojení exponenciálních členů tak, aby to odpovídalo vztahu (IN67)), čímž vzniknou dvě δ-distribuce $\delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)$ $\delta(\vec{k}_3 - \vec{k}_2)$, po integraci přes $\vec{k}_1$ je dosazen za $\vec{k}_1$ výraz „-$\vec{k}_2$“, po integraci přes $\vec{k}_3$ je dosazen za $\vec{k}_3$ výraz „+$\vec{k}_2$“. A po přejmenování $\vec{k}_2$ na $\vec{k}$ vzniká integrál tvaru

$$\underset{GTOg}{^{1s^2-1s^2}} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,9} = \tilde{K}^{(\mu,\sigma)}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\, \tilde{K}^{(\nu,\rho)}(\vec{R}_C - \vec{R}_D)\, \frac{\pi}{2} \frac{1}{(\zeta_\mu + \zeta_\sigma)^{3/2} (\zeta_\nu + \zeta_\rho)^{3/2}} \times \int_{R^3} k^{-2} \exp\left(-\frac{k^2}{4a}\right) \exp\left(i \vec{k} \cdot \left(\vec{R}_P - \vec{R}_Q\right)\right) d^3\vec{k} \quad \text{,(OM7)}$$

kde

$$a \equiv \frac{\zeta_\mu + \zeta_\nu + \zeta_\sigma + \zeta_\rho}{\left(\zeta_\mu + \zeta_\sigma\right)\left(\zeta_\nu + \zeta_\rho\right)}, \qquad \text{(OM7b)}$$

jak [5] uvádí, tento výraz je shodný s tím vyskytnuvším se na konci výpočtu maticového elementu $1/r$ pro bázi GTO pro obecnou molekulu (viz vztahy (IN74) , (IN77) a (IN82)), tj. s využitím značení definovaného v (IN77) lze psát

$$\underset{GTOg}{^{1s^2-1s^2}} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,9} = \tilde{K}^{(\mu,\sigma)}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\, \tilde{K}^{(\nu,\rho)}(\vec{R}_C - \vec{R}_D) \times \frac{2\pi^2}{(\zeta_\mu + \zeta_\sigma)^{3/2} (\zeta_\nu + \zeta_\rho)^{3/2}} \frac{Int_a(r)}{r} , \qquad \text{(OM8)}$$

kde

$$r \equiv \left| \vec{R}_P - \vec{R}_Q \right|, \qquad \text{(OM9)}$$

nyní z vypočteného tvaru $\mathrm{Int}_\zeta(r)$ pro obecné ζ, $r > 0$, tj. ze vztahu (IN82) plyne

$$\underset{GTOg}{^{1s^2-1s^2}} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,9} = \tilde{K}^{(\mu,\sigma)}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\, \tilde{K}^{(\nu,\rho)}(\vec{R}_C - \vec{R}_D) \times \frac{\pi}{(\zeta_\mu + \zeta_\sigma)^{3/2} (\zeta_\nu + \zeta_\rho)^{3/2}} \frac{Erf\left(\sqrt{a}\, r\right)}{r} , \qquad \text{(OM9)}$$

nyní spočtu ještě „atomovou limitu“ ($\vec{R}_A = \vec{R}_B = \vec{R}_C = \vec{R}_D$ pro první dva faktory $\tilde{K}$ a tomu odpovídající limita $r \to 0+$ pro faktor $Erf(a^{1/2}\, r)/r$,

$$\underset{GTOg}{^{1s^2-1s^2}} I^{\sigma,\rho}_{\mu,\nu,Atom,9} \equiv \frac{\pi}{(\zeta_\mu + \zeta_\sigma)^{3/2} \left(\zeta_\nu + \zeta_\rho\right)^{3/2}} \lim_{r \to 0+} \frac{Erf\,(\sqrt{a}\ r)}{r} \quad \text{,(OM10)}$$

$$\underset{GTOg}{^{1s^2-1s^2}} I^{\sigma,\rho}_{\mu,\nu,Atom,9} = \frac{2\sqrt{\pi}}{(\zeta_\mu + \zeta_\sigma)^{3/2} \left(\zeta_\nu + \zeta_\rho\right)^{3/2}} \sqrt{a} , \qquad \text{(OM11)}$$

což po dosazení z (OM7b) poskytne

$$ {}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,\rho}_{\mu,\nu,Atom,9} \;=\; 2\sqrt{\pi}\,\frac{\sqrt{\zeta_\mu+\zeta_\nu+\zeta_\sigma+\zeta_\rho}}{(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^2\left(\zeta_\nu+\zeta_\rho\right)^2}\;. \qquad \text{(OM12)} $$

8.1.1.2.2 *Elektronová repulze krát Laplacián, $<\mu\nu|r_{12}^{-1}\,\Delta_1|\sigma\rho>$*

Tyto integrály/maticové elementy operátoru $r_{12}^{-1}\,\Delta_1$ definuje obecně vztah

$$ I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,8} \;\equiv\; \left\langle \psi_\mu\psi_\nu \middle| \frac{1}{r_{12}}\Delta_1 \middle| \psi_\sigma\psi_\rho \right\rangle, \qquad \text{(OM13)} $$

$$ I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,8} \;\equiv\; \int_{R^3}\int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r}_1)\,\overline{\psi}_\nu(\vec{r}_2)\,\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\Delta_1\,\psi_\sigma(\vec{r}_1)\,\psi_\rho(\vec{r}_2)\;d^3\vec{r}_1\;d^3\vec{r}_2, \qquad \text{(OM14)} $$

kde

$$ \Delta_1 \;\equiv\; \frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \qquad \text{(OM15)} $$

$$ \vec{r}_j \;\equiv\; \left(x_j \quad y_j \quad z_j\right)^T, \qquad \text{(OM16)} $$

Pro všechny druhy bází je postup zřejmý – aplikovat Laplaceův operátor na Ψ_σ, vyjádřit $\Delta\,\Psi_\sigma$ jako lineární kombinaci funkcí typu Ψ_σ, tj. funkcí stejného typu jako bázové funkce pro danou bázi... a převést tak výpočet maticového elementu operátoru $r_{12}^{-1}\,\Delta_1$ na výpočet maticových elementů operátoru r_{12}^{-1}. Jediná komplikace může teoreticky nastat pro integrál typu <1s1s|1/r_{12}|1s1s> v STO bázi kvůli možné divergenci okolo počátku (z působení Laplaceova operátoru na funkci tvaru $\Psi_{1s,STO}(\vec{r}\,)$ = exp(- $\alpha\, r$) vzniká člen exp(- $\alpha\, r$)/ r, což vede na otázku konvergence/divergence integrálu uvedeného níže)

$$ {}^{STO}I^{11}_{11,7}(\alpha,\,\beta,\,\gamma,\,\delta) \equiv \frac{1}{16\,\pi^2}\int_{R^3}\int_{R^3} \frac{\exp\left(-(\alpha+\gamma)r_1\right)}{r_1}\,\frac{1}{r_{12}}\exp\left(-\left(\beta+\delta\right)r_2\right)d^3\vec{r}_1\;d^3\vec{r}_2, \qquad \text{(OM17)} $$

aplikuje se obvyklá technika dosazení multipólového rozvoje (XX1) za 1/r_{12}, ze kterého bude ovšem (v (OM17)) přispívat jen člen odpovídající l = 0 (a tedy m = 0)[113] (kvůli ortogonalitě kulových funkcí, vlnové funkce v (OM17) neobsahují úhlovou proměnou a lze si tak pro $\vec{n}_1$ i $\vec{n}_2$ představit Kulovou funkci $Y_{0,0}$, která je kolmá na všechny ostatní Kulové funkce), následně se provede integrace přes úhlovou část (vynásobení 16 π^2) a výraz (OM17) bude mít tvar

[113] Tento člen má tvar „$r_>^{-1}$”, tj. $[\mathrm{Max}(r_1,\, r_2)]^{-1}$ $\forall$ r_1, r_2 $\in$ (0; +∞), $\forall\,\vec{n}_1,\vec{n}_2 \in \partial K_1(0)$, kde $K_1(0)$ je jednotková koule v R^3.

$$^{STO}I_{11,7}^{11}(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta) =$$

$$\int_0^\infty \left\{ \int_0^{r_1} r_2^2 \exp\left(-\left(\beta+\delta\right)r_2\right)dr_2 \ + \ r_1 \int_{r_1}^\infty r_2 \exp\left(-\left(\beta+\delta\right)r_2\right)dr_2 \right\} \exp\left(-\left(\alpha+\gamma\right) r_1\right)dr_1 \quad ,\text{(OM18)}$$

což je evidentně konečné[114]. Pro funkce typu GTO bude závěr stejný (jiná hodnota výsledku, ale integrál konvergovat *BUDE*). Konverguje-li <1s1s|$r_{12}^{-1}\Delta_1$|1s1s>, pak všechny ostatní integrály tohoto typu budou konvergovat také (o tom rozhoduje mocina v mocniné části z radiální části vlnové funkce a ta je nejnižší pro *1s*, *2p*, *3d*, ... (vlnové funkce s radiálním kvantovým číslem n_r = 0)), v případě např. 2p bude multipólový rozvoj obsahovat i člen s o jednotku nižší mocninou r_1 v prvním integrálu v (OM18), ale radiální část *2p* obsahuje r^1 (namísto r^0 pro *1s*), tj. vliv se pro *2p*, *3d*, ..., kompenzuje a pro orbitaly typu *2s*, *3p*, *3s*, ... je mocina r_1 v prvním integrálu dokonce ještě větší.

8.1.1.2.3 Elektronová repulze krát atrakce elektron-jádro, <μν|1/(r₁₂r₁)|σρ>

8.1.1.2.3.1 Báze STO a GTO (pro atomy)

Definuji

$$I_{\mu\nu,7}^{\sigma\rho} \quad \equiv \quad \left\langle \psi_\mu \psi_\nu \left| \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_1} \right| \psi_\sigma \psi_\rho \right\rangle, \qquad \text{(OM23)}$$

---

[114] Integrál z (OM18) lze, pochopitelně, dále upravit pomocí vztahů (XX33) a (XX34) pro $n = 2$, $\eta = \beta + \delta$ na tvar

$$^{STO}I_{11,7}^{11}(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta) \ = \ -\frac{2}{\left(\beta+\delta\right)^3} I_0^{\Sigma a,(0)} - \frac{2}{\left(\beta+\delta\right)^2} I_1^{\Sigma a,(0)} - \frac{1}{\beta+\delta} I_2^{\Sigma a,(0)} + \frac{2}{\left(\beta+\delta\right)^3} I_0^{\alpha+\gamma,(0)}$$
$$+ \frac{2}{\left(\beta+\delta\right)^3} I_1^{\Sigma a,(0)} + \frac{2}{\left(\beta+\delta\right)^2} I_2^{\Sigma a,(0)} + \frac{1}{\beta+\delta} I_3^{\Sigma a,(0)} \quad ,\text{(OM19)}$$

kde $\Sigma\alpha = \alpha + \beta + \gamma + \delta$ a kde bylo použito definice (XX35). Za použití rovnosti v (XX35) a po úpravě

$$^{STO}I_{11,7}^{11}(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta) \ = \ \frac{2\left(a^3 + 4a^2 b + b^4 + a b^2 (6+b)\right)}{a b^3 (a+b)^4}, \qquad \text{(OM20)}$$

za označení

$$a \ \equiv \ \alpha + \gamma, \qquad \text{(OM21)}$$

$$b \ \equiv \ \beta + \delta. \qquad \text{(OM22)}$$

Pro a, b > 0 je výraz (OM20) očividně konečný.

$$I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,7} \quad \equiv \quad \int_{R^3}\int_{R^3} \overline{\psi}_\mu(\vec{r}_1)\,\overline{\psi}_\nu(\vec{r}_2)\,\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\frac{1}{|\vec{r}_1|}\,\psi_\sigma(\vec{r}_1)\,\psi_\rho(\vec{r}_2)\;d^3\vec{r}_1\;d^3\vec{r}_2\,, \qquad \text{(OM24)}$$

Platí totéž co v předchozím případě. Otázka analytičnosti integrálu je vyřešena tím, že pro vlnové funkce typu STO (mají tvar (IN4)) i pro vlnové funkce typu GTO (mají tvar (IN6)) zůstává jejich tvar zachován i po vynásobení $1/r$, pouze se množina přípustných hodnot jejich parametru a (viz (IN4), (IN6)) rozšiřuje o jednotku dměrem k nižším hodnotám, tj. označíme-li „nové a“ jako a', platí $a' \in \{l(a), l(a)+1, l(a)+2, \ldots\}$.

Mohla by však nastat otázka konvergence integrálů tohoto typu. Odpověď je taková, že konverguje-li <1s 1s|$1/(r_{12}\, r_1)$|1s 1s>, tj. integrál (OM24) pro $\mu = \nu = \sigma = \rho = 1$ (parametr a v radiální části vlnových funkcí (X19), (IN4), případně (X19), (IN6) pak má hodnotu $a = 1$), tak, že $l(\mu) = l(\nu) = l(\sigma) = l(\rho) = l(1) = 0$, $m(1) = 0$, konverguje tento pro libovolný tvar vlnových funkcí typu STO, nebo GTO pro obecný atom (X19), pro všechny hodnoty parametrů (IN4), (IN6) uvedených v textu nad (IN4) a (IN6). Při diskuzi konvergence integrálu <1s 1s| $(1/r_{12})\, \Delta_1$|1s 1s> byla však otázka konvergence <1s 1s| $(1/r_{12}\, r_1)$ | 1s 1s> již diskutována (jako nutná podmínka) a zodpovězena kladně.

Další otázkou je, jsou-li obecné vztahy (STO: (XX51), GTO: (XA49) pro „sudo-sudý“ případ (z hlediska parity součtů $l + \mu + \sigma$, $l + \nu + \rho$), (XA70) pro „licho-sudý případ“ a (XA81) pro „licho-lichý případ“) odvozené pro integrály typu <μ ν|$(1/r_{12})$|σ ρ> použitelné i pro integrály (OM24) (se záměnou $\sigma \rightarrow \sigma - 1$, bez současné změny σ v dolním indexu η_σ či zs či $l(\sigma)$, $m(\sigma)$) i pro situaci $\mu = \nu = \sigma = \rho = 1$ (<1s 1s|$1/(r_{12}\, r_1)$|1s 1s>. Pokud by obecné vztahy pro tento případ poskytovaly neurčité výrazy typu „$0\cdot\infty$“, „$+\infty - \infty$“, „0^∞“, „1^∞“, „∞^0“, nebo „0^0“, bylo by nutné vypočíst tento integrál zvlášť, jakož ale i jaký koliv integrál pro všechny čtyři vlnové funkce mající $n_r = 0$ (n_r je radiální kvantové číslo vlnové funkce, koinciduje s parametrem a ve výrazech (IN4) a (IN6)), tj. 1s, 2p, 3d, 4f, 5g, ... Nemělo by však být těžké postup provedený pro <μ ν|$(1/r_{12})$|σ ρ> (pro báze typu STO i GTO) zopakovat i v tomto případě.

Naštěstí, zběžný pohled na (XX51), (XA49), (XA70) i (XA81) ukazuje, že ani pro situaci, kdy $a(\mu) = l(\mu) + 1$, $a(\nu) = l(\nu) + 1$, $a(\rho) = l(\rho) + 1$, $a(\sigma) = l(\sigma)$ (v zápisu vlnových funkcí v (XX26) a v (XA1) bylo použito pro přiřazení parametru a číslu orbitalu (μ, ν, σ, ρ) funkce označené „τ“), tj. ani pro případ nejnižších radiálních kvantových čísel nevycházejí výrazy typu (-1)! (v (XX51)), nebo (-2)!! (v (XA49), (XA70) a (XA81)), které by signalizovaly nepoužitelnost těchto formulí pro výpočet hodnoty (OM24) dle vztahu

$$I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,7} \quad = \quad I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,9}\Big|^{v\ Radial\downarrow}_{\sigma\rightarrow\,\sigma-1}\,, \qquad \text{(OM25)}$$

kde se vychází z pravé strany (XX17) a kde je naznačeno, že změna $\sigma \rightarrow \sigma - 1$ se týká jen mocniny v $Radial_9$, nikoliv s jako dolního indexu, nebo argumentu nějaké funkce ($l(\cdot)$, $m(\cdot)$).

8.1.1.2.3.2 Báze GTO používaná pro obecnou molekulu

Postup uvedený výše v tomto případě není možný, jak je patrné z definice integrálu pro tento případ (budu vycházet z faktu, že postačuje (pro bázi tohoto typu) vypočíst integrál pro 1s-funkce a pro všechny ostatní přípustné bázové funkce získám výsledky pomocí derivace vypočteného integrálu podle parametrů – polohových vektorů jader, jak je naznačeno v (IN9), (IN10), (IN12), (IN13))

$$ {}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D,E}_{\mu,A,\nu,C,7} \equiv \left\langle \psi^{(\mu)}_{1s}(\vec{r}_1-\vec{R}_A)\psi^{(\nu)}_{1s}(\vec{r}_2-\vec{R}_C) \right| \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{\left|\vec{r}_1-\vec{R}_E\right|} \left| \psi^{(\sigma)}_{1s}(\vec{r}_1-\vec{R}_B)\psi^{(\rho)}_{1s}(\vec{r}_2-\vec{R}_D) \right\rangle \quad .\text{(OM26)} $$

$$ {}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D,E}_{\mu,A,\nu,C,7} \equiv \int_{R^3}\int_{R^3} \frac{\psi^{(\mu)}_{1s}(\vec{r}_1-\vec{R}_A)\psi^{(\nu)}_{1s}(\vec{r}_2-\vec{R}_C)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \frac{\psi^{(\sigma)}_{1s}(\vec{r}_1-\vec{R}_B)\psi^{(\rho)}_{1s}(\vec{r}_2-\vec{R}_D)}{\left|\vec{r}_1-\vec{R}_E\right|} \, d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2 \quad ,\text{(OM27)} $$

Je zajímavé, že jde o 5-centrový dvouelektronový integrál (prostorově ještě složitější je 6-centrový, tříelektronový integrál $<\mu\,\nu\,\lambda|1/(r_{12}r_{13})|\sigma\rho\zeta>$). Postup výpočtu by měl spočívat v redukci počtu center z 5 na 3 pomocí Produktově věty (věta IN1), nahrazení každého členu (obou gaussových exponenciál – jedné v $\vec{r}_1$, druhé v $\vec{r}_2$, funkce $1/r_{12}$ i funkce $1/|\vec{r}_1-\vec{R}_E|$) zpětnou Fourierovou transformací funkce $F(\vec{k})$ danou Tabulkou INT1, integrací přes prostorové proměnné a následně přes k-proměnné. Uvedeným postupem jsem však nalezl šestirozměrný integrál, který jsem nebyl schopen analyticky spočíst.

8.1.1.2.4 Druhá mocnina elektronové repulze, $<\mu\nu|1/r_{12}^2|\sigma\rho>$

Tento integrál se nevyskytuje ve výrazech pro výpočet maticových elementů první mocniny nerelativistického hamiltoniánu, ale může se vyskytovat při relativistických výpočtech (jako součást maticových elementů operátorů relativistické korekce na retardaci coulombovského potenciálu mezi elektrony). Je definován vztahem

$$ I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,6} \equiv \left\langle \psi_\mu\psi_\nu \left| \frac{1}{r_{12}^2} \right| \psi_\sigma\psi_\rho \right\rangle \equiv \int_{R^6} \left\{ \overline{\psi}_\mu(\vec{r}_1)\,\overline{\psi}_\nu(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}^2}\psi_\sigma(\vec{r}_1)\,\psi_\rho(\vec{r}_2) \right\} d^3\vec{r}\; d^3\vec{r}_2 \,, \qquad \text{(XB1)} $$

analogickým k (XX4). Postup řešení založený na dosazení druhé mocniny multipólového rozvoje (XX1), postupném složení (XX10) úhlových (angulárních) částí vlnových funkcí a $Y_{l,m}(\vec{n}_j)$ z (XX1), integraci přes úhlové proměnné θ_1, ϕ_1 a θ_2, ϕ_2, využití ortogonality Kulových funkcí $Y_{l,m}$ a integraci přes radiální proměnné r_1 a r_2, atd... není možný. Radiální část integrálu je analytická v bázi STO i GTO, ale dvojitá suma vzniklá z druhé mocniny multipólového rozvoje (XB2) nepřechází po složení Kulových funkcí a integraci přes úhlové proměné na konečný součet[115] tak jako v případě první mocniny multipólového

[115] To se snadno nahlédne ze vztahu (XB2), když si uvědomíme, že z libovolně vysokých *l* a *l'* lze vždy „vyskládat“ (ve smyslu identity (XX10)) $Y_{l(x),m(x)}$ o libovolně nízkém *l(x)*, např. pokud $|l - l'| = l(x)$. *l(x), m(x)* může být nyní index $Y_{l,m}$ vzniklé složením $Y_{l,m}$ z vlnových funkcí Ψ pro stejný argument. Je zajímavé, že naproti tomu v případě $1/(r_{12}r_{13})$ toto neplatí a techniku multipólového rozvoje v takovém případě použít *lze*.

rozvoje (XX1). Je proto třeba použít triku s Fourierovou transformací nejen pro báze typu GTO pro obecnou molekulu, ale zkusit použít stejný postup i v případě STO a GTO bází pro atomy.

$$\frac{1}{r_{12}^2}=\sum_{l=0}^{+\infty}\sum_{l'=0}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\sum_{m'=-l'}^{+l'}\frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{r_<^{l+l'}}{r_>^{l+l'+2}}Y_{l,m}(\vec{n}_1)\,Y_{l',m'}(\vec{n}_1)\,\bar{Y}_{l,m}(\vec{n}_2)\bar{Y}_{l',m'}(\vec{n}_2),\text{(XB2)}$$

8.1.1.2.4.1 Báze STO

Vlnové funkce Ψ_μ, Ψ_ν, Ψ_σ, Ψ_ρ uvažuji ve tvaru (X19), (IN4). Použiji (XX10) na složení angulárních částí vlnových funkcí o stejném argumentu a Tabulku INT1 doplním o Fourierovu transformaci funkce mající tvar (X19) – tj. (XB48). Pro tento účel krátce pohovořím o cylindrických funkcích [39, 4, 40, 41].

8.1.1.2.4.1.1 Cylindrické funkce $J_\alpha(z)$, $N_\alpha(z)$ Besselovy funkce $J_n(z)$

Řešení Besselovy rovnice (XB3), z, $\alpha \in C$, $w_\alpha(z)$: $C \to C^*$,

$$z^2\frac{d^2 w_\alpha(z)}{dz^2} + z\frac{d\,w_\alpha(z)}{dz} + (z^2-\alpha^2)\,w_\alpha(z) = 0, \qquad \text{(XB3)}$$

se označují jako *cylindrické funkce* [4]. Ač jak α, tak $-\alpha$ poskytují stejnou rovnici, bývá zvykem standartizovaná řešení – Besselovy a Neumannovy funkce pro α a $-\alpha$ odlišovat [39,42]. Pro $z \in C$, $|\arg z| < \pi$ lze definovat *Besselovy funkce* (někdy též „*Besselovy funkce prvního druhu*“ [42]) $J_\alpha(z)$ pro obecné $\alpha \in C$:

$$J_\alpha(z) \equiv \left(\frac{z}{2}\right)^\alpha \sum_{m=0}^{+\infty}\frac{(-1)^m}{m!\,\Gamma(m+\alpha+1)}\left(\frac{z}{2}\right)^{2m}. \qquad \text{(XB4)}$$

Rovnice (XB3) je obyčejnou lineární difereknciální rovnicí druhého řádu s nulovou pravou stranou a proto je prostor řešení 2-rozměrným vektorovým prostorem pro každé $\alpha \in C$. Pro neceločíselná α jsou $J_\alpha(z)$ a $J_{-\alpha}(z)$ lineárně nezávislé a tak jsou právě ony hledanými řešeními (XB3), jak se snadno ukáže přímým dosazením (XB4) do (XB3). Pro celočíselná $\alpha = n \in Z$ však $J_n(z)$ a $J_{-n}(z)$ lineárně nezávislá nejsou (platí (XB5)) a druhé nezávislé řešení (XB3) je tak standartizováno jako *Neumannova funkce* (někdy též „Besselova *funkce druhého druhu*“ [42]).

$$J_{-n}(z) = (-1)^n J_n(z), \qquad n \in Z, \qquad \text{(XB5)}$$

Neumannova funkce je pro neceločíselný index α definována vztahem

$$N_\alpha(z) \quad \equiv \quad \frac{J_\alpha(z)\cos(\alpha\,\pi) \;-\; J_{-\alpha}(z)}{\sin(\alpha\, z)}, \qquad \alpha \notin Z\,, \tag{XB6}$$

pro celočíselná n může být dodefinována pomocí limity, kdy neceločíselný index α limituje k určité celočíselné hodnotě n, tj.

$$N_n(z) \quad \equiv \quad \lim_{\alpha \to n} N_\alpha(z), \qquad n \in Z, \quad \alpha \in (C \setminus Z). \tag{XB7}$$

Pro celočíselná n platí pro $N_n(z)$ vztah analogický k (XB5). Besselovy funkce pro libovolný index $\alpha \in C$ lze vyjádřit také pomocí integrální indentity (XB8), která se pro celočíselná $\alpha = n$ redukuje na (XB9). Analogické vyjádření Neumannových funkcí pro celočíselný index n má tvar (XB10).

$$J_\alpha(z) \;=\; \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \cos(\alpha\,\tau - z\sin\tau)\,d\tau - \frac{\sin(\alpha\,\pi)}{\pi}\int_0^\infty \exp(-z\sinh(t) - \alpha\, t)\,dt, \quad \alpha \in C\,, \tag{XB8}$$

$$J_n(z) \;=\; \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \cos(n\,\tau - z\,\sin\tau)\,d\tau \;=\; \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} \exp(-i(n\,\tau - z\sin\tau))d\tau, \quad n \in Z\,, \tag{XB9}$$

$$N_n(z) = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \sin(z\sin\theta - n\,\theta)\,d\theta - \frac{1}{\pi}\int_0^{+\infty}\left(e^{nt} + (-1)^{nt}e^{-nt}\right)\exp(-z\sinh(t))\,dt,\ n \in Z\,, \tag{XB10}$$

Besselovy funkce $J_n(z)$ pro celočíselná n jsou konečné v počátku ($z = 0$), pro neceločíselná záporná α pak $J_\alpha(z)$ diverguje pro $z = 0$. Ze vztahu (XB6) je zřejmé, že Neumannovy funkce mají v počátku ($z = 0$) singularitu vždy.

8.1.1.2.4.1.2 Sférické cylinidrické funkce $j_l(z)$, $n_l(z)$, sférické Besselovy funkce $j_l(z)$

Rovnicí pro sférické cylindrické funkce nazvěme obyčejnou lineární diferenciální rovnici druhého řádu s nulovou pravou stranou tvaru

$$z^2\,\frac{d^2 w_l(z)}{d\,z^2} \;+\; 2z\,\frac{d\,w_l(z)}{d\,z} \;+\; (z^2 - l(l+1))\,w_l(z) \;=\; 0, \quad l \in N_0\,, \tag{XB11}$$

kde z i $w_l(z)$ připouštíme komplexní, ale l pouze celé nezáporné. Lze snadno ukázat, že tato rovnice přirozeně vzniká při hledání stacionárních stavů s ostrou hodnotou impulsmomentu pro volnou částici v nerelativistické kvantové mechanice [4] (při řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro volnou částici ve sférických souřadnicích, kdy vlnovou funkci hledáme jako společnou vlastní funkci $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$) kdy rovnice tohoto tvaru vzniká z radiální části stacionární Schrödingerovy rovnice[116] po vynásobení r^2 a substituci $z \equiv k\,r$, kde r je radiální souřadnice a k je velikost vlnového vektoru daná vztahem

[116] V x-reprezentaci má stacionární Schrödingerova rovnice pro volnou (bezspinovou) částici tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta\psi_q(x,y,z) \quad = \quad E_q\,\psi_q(x,y,z), \tag{XB19}$$

kde q zastupuje několik parametrů. Řešení požadujeme dvakrát spojitě diferencovatelná a z prostoru temperovaných distribucí (normalizovatelných k δ-distribuci) $S'(R^3)$ (kvadraticky integrabilní řešení pro volnou částici neexistují). Protože hamiltonián (Laplaceův operátor násobený zápornou multiplikativní konstantou) má v tomto případě degerované spektrum, je třeba řešení dále charakterizovat (pomocí výběru úplné množiny pozorovatelných, ÚMP). Jednou možností je volit řešení takové, aby bylo zároveň „vlastní funkcí“ operátorů jednotlivých složek impulsu (hybnosti) (to odpovídá ÚMP = $\{p_x, p_y, p_z\}$), pak bude mít tvar

$$\psi_{\vec p}(\vec x) \quad = \quad \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\!\left(\frac{i}{\hbar}\,\vec p\cdot\vec x\right) \quad \equiv \quad \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\!\left(i\,\vec k\cdot\vec x\right), \tag{XB20}$$

což je (až na multiplikativní konstantu) faktor stojící v jádru zpětné Fourierovy transformace při volbě konstant pro ni, kterou používám při výpočtech v této práci. Vlnový vektor k je zaveden vztahem

$$\vec k \quad \equiv \quad \frac{\vec p}{\hbar} \quad \equiv \quad \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar}\vec n_p\,, \tag{XB21}$$

kde $\vec n_p$ je jednotkový vektor ve směru vektoru hybnosti. Vlnové funkce dané vztahem (XB20) jsou normalizovány tak, aby splňovaly

$$\left\langle \psi_{\vec p} \middle| \psi_{\vec p\,'} \right\rangle \quad = \quad \delta^{(3)}(\vec p - \vec p\,')\,, \tag{XB22}$$

nikoliv

$$\left\langle \psi_{E,\vec n_p} \middle| \psi_{E',\vec n_p'} \right\rangle \quad = \quad \delta(E-E')\,\delta^{(2)}(\vec n_p - \vec n_p')\,, \tag{XB23}$$

druhou podmínku lze splnit přenásobením funkcí (XB20) konstantou $(2M^3E)^{1/4}$ [Formy I], tj.

$$\psi_{E,\vec n_p}(\vec x) \quad \equiv \quad (2M^3E)^{1/4}\,\psi_{\vec p}(\vec x) \;=\; \frac{(2M^3E)^{1/4}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\exp\!\left(i\,\frac{\sqrt{2ME}}{\hbar}\,\vec n_p\cdot\vec x\right), \tag{XB24}$$

Druhou možností je volit ÚMP = $\{E, L^2, L_z\}$, čemuž odpovídá volba sférických souřadnic pro řešení dané úlohy (XB19). Vlnové funkce pak mají tvar

$$\psi_{klm}(\vec x) \quad = \quad \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,k\,j_l(kr)\,Y_{lm}(\vec n)\,, \tag{XB25}$$

i v případě ÚMP = $\{E, L^2, L_z\}$ musejí být řešení ortogonální (jako společné vlastní funkce maximální sady navzájem komutujících hermitovských operátorů na $L^{2*}(R^3)$) a normalizovatelná ((XB25) jsou dokonce již ortonormální), tj. platí

$$k \quad \equiv \quad \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar}\,, \tag{XB12}$$

kde M je hmotnost částice, E je energie (vlastní číslo hamiltoniánu, tj. konstanta E ze stacionární Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi$) a $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta. Dvě lineárně nezávislá řešení rovnice (XB11) se nazývají sférické cylindrické funkce. Řešení $j_l(z)$, které je regulární v počátku lze standartizovat jako *sférickou Besselovu funkci* $j_l(z)$, definovanou vztahem (XB13). Druhé, lineárně nezávislé řešení $n_l(z)$ je v počátku singulární a lze jej standartizovat jako *sférickou Neumannovu funkci* $n_l(z)$ definovanou vztahem (XB14).

$$j_l(z) \quad \equiv \quad \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\, J_{l+1/2}(z)\,, \tag{XB13}$$

$$n_l(z) \quad \equiv \quad \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\, N_{l+1/2}(z)\,, \tag{XB14}$$

Lze ukázat [4], že pro sférické cylindrické funkce platí také následující identity umožňující generovat jejich vyjádření pomocí elementárních funkcí,

$$j_l(z) \quad = \quad (-z)^l \left(\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^l \frac{\sin z}{z}\,, \tag{XB15}$$

$$\int_{R^3} \overline{\psi}_{k\,l\,m}(\vec{x})\; \psi_{k'l'm'}(\vec{x})\; d^3\vec{x} \quad = \quad \delta(k-k')\,\delta_{l\,l'}\,\delta_{m\,m'}\,. \tag{XB26}$$

Hodnota normalizační konstanty v (XB25) je důsledek relací ortogonality sférických Besselových funkcí

$$\int_0^\infty r^2\, j_l(kr)\; j_l(k'r)\, dr \quad = \quad \frac{\pi}{2k^2}\,\delta(k-k'), \quad \forall l \in N_0\,, \tag{XB27}$$

kde ve vztazích (XB22), (XB23), (XB26) a (XB27) je třeba vnímat „funkční hodnotu“ δ-distribuce jako formální symbol. Ve sktečnosti je třeba si tyto vztahy představovat jako identity na prostoru temperovaných distribucí, tj. jako rovnost distribucí s parametrem (jeden ze členů rozdílu v „argumentu“ δ-funkce, skrz ten druhý pak tato distribuce působí na libovolnou testovací funkci). Relace ortogonality (XB27) jsou speciálním případem relací ortogonality pro Besselovy funkce ($\alpha \geq -1/2$),

$$\int_0^\infty r\, J_\alpha(kr)\, J_\alpha(k'r)\;\; dr \quad = \quad \frac{\delta(k-k')}{k}\,, \tag{XB28}$$

$$n_l(z) \quad = \quad -(-z)^l \left(\frac{1}{z}\frac{d}{d\,z}\right)^l \frac{\cos z}{z}\,. \tag{XB16}$$

8.1.1.2.4.1.3 Hankelova transformace

Hankelova transformace [43] je integrální transforamcí funkcí kladné proměnné známá také jako Fourierova-Besselova transformace. Buď f: $R^+ \rightarrow C$ po částech spojitá s omezenou variací na každém konečném podintervalu R^+ a taková, že integrál (XB17) je konečný (tj. $f \in L^1_{r^{1/2}}(R^+)$). Pak Hankelova tranfosrmace funkce f řádu α ($\alpha \geq -1/2$) integrální transformace definovaná vztahem (XB18).

$$|f|_{L^1_{r^{1/2}}(R^+)} \quad \equiv \quad \int_0^{+\infty} r^{1/2}\,|f(r)|\,dr\,, \tag{XB17}$$

$$(HT_\alpha(f))(k) \quad \equiv \quad \int_0^{+\infty} r\ f(r)\ J_\alpha(k\,r)\ dr\,, \tag{XB18}$$

Inverzní transformace je definována stejným způsobem jako „dopředná“. Pro funkce pro které je definována „druhá mocnina“ Hankelovy transformace je tato rovna operátoru identity (což se snadno ověří z (XB28)). Důležitou vlastností Hankelovy transformace je unitarita. Pro dvě funkce f, g z def. oboru Hankelovy transformace a zároveň splňující: $f, g \in L^2_r(R^+)$ platí („Plancherelův teorém“)

$$\int_0^\infty r\ \bar{f}(r)\,g(r)\,dr \quad = \quad \int_0^\infty k\ \overline{F}_\alpha(k)\,G_\alpha(k)\,dk\,, \tag{XB29}$$

kde

$$F_\alpha(k) \quad \equiv \quad (HT_\alpha(f))(k), \qquad G_\alpha(k) \quad \equiv \quad (HT_\alpha(g))(k)\,, \tag{XB30}$$

vztah (XB29) lze přepsat také jako

$$\langle f\,|\,g\rangle_{L^2_r(R^+)} \quad = \quad \left\langle \hat{W}_\alpha\ f \,\middle|\, \hat{W}_\alpha\ g\right\rangle_{L^2_r(R^+)}\,, \tag{XB31}$$

kde $\hat{W}_\alpha$ je operátor Hankelovy transformace řádu α přiřazující funkci f její Hankelovu transformaci $HT_\alpha(f)$ řádu α. Algebraickou úpravou (XB31) pak obdržíme

$$(\hat{W}_\alpha)^\dagger = (\hat{W}_\alpha)^{-1} = \hat{W}_\alpha\,, \tag{XB32}$$

tj. operátor $\hat{W}_\alpha$ Hankelovy transformace je nejen unitární, ale zároveň i hermitovský

8.1.1.2.4.1.4 Modifikovaný Jacobi-Angerův rozvoj

Rovinnou vlnu lze psát jako součet kulových vln, tj.

$$\exp\left(i\,\vec{k}\cdot\vec{r}\right) \;=\; \exp\left(i\,k\,r\cos\theta\right) \;=\; \sum_{l=0}^{+\infty} i^l\,(2l+1)\,j_l(k\,r)\,P_l(\cos\theta)\,, \tag{XB33}$$

kde θ je úhel mezi vektory $\vec{k}$ a $\vec{r}$.

Metadůkaz tvrzení (XB33):

Uvažujme $Z_k(\vec{r}\,) = \exp(\,i\,k\,r\cos\,\theta)$ jako obecnou funkci z (distributivního) rozšíření $L^2(R^3)$ s nezáporným skalárním parametrem k a sférickými proměnnými r a θ (proměnná ϕ nechť také existuje, ale Z_k na ni nezávisí). Vzhledem k tomu, že $Y_{l,m}(\theta,\,\phi)$ tvoří na $L^2(S)$, kde S je povrch jednotkové koule v R^3, úplný systém a $Y_{l,0}(\theta)$ odpovídají (až na multiplikativní konstanty) $P_l(\cos\,\theta)$, lze pro dané, pevně zvolené $r = |\vec{r}\,|$ psát rozvoj

$$\exp\left(i\,k\,r\cos\theta\right) \;=\; \sum_{l=0}^{+\infty} c_l(r)\,P_l(\cos\theta)\,, \tag{XB34}$$

$c_l(r)$ jsou nyní funkce z distributivního rozšíření $L^2(R^+)$, tj. $c_l(r)$ je pro libovolné $l \in N_0$ rozvinutelné do nějaké úplné báze $L^{2*}(R^+)$, např. vlastních funkcí radiální části Laplaceova operátoru na $L^{2*}(R^+)$, tj. $j_l(k'\,r)$, dle obecného vztahu (XB35).

$$c_l(r) \;=\; \int_0^{+\infty} g_l(k')\,j_l(k'r)\,dk'\,, \tag{XB35}$$

kde $g_l(k')$ je vhodná funkce nebo distribuce. Aplikací záporného násobku radiální části Laplaceova operátoru, tj. operátoru

$$-\Delta_r \;=\; -\frac{\partial^2}{\partial r^2} \;-\; \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} \;+\; \frac{l(l+1)}{r^2}\,, \tag{XB36}$$

na $j_l(k\;r)$ zjistíme, že tato je vlastní funkcí (XB36) odpovídající vlastní hodnotě k^2 (s využitím platnosti rovnice (XB11)), z toho se snadno usoudí, že $j_l(kr)$ je i vlastní funkcí operátoru $-\Delta$ odpovídající hodnotě k^2. Také funkce na levé straně (XB33) je vlastní funkcí operátoru $-\Delta$ odpovídající vlastní hodnotě k^2. Protože $k > 0$, lze z toho usoudit, že příspěvky od $j_l(k'r)$ pro $k' \neq k$ do $c_l(r)$ (pro libovolné $l \in N_0$) jsou vyloučeny (ekvivalentně, platí (XB37)), tj. platí (XB38), kde μ_l je číselná konstanta závislá na $l \in N_0$.

$$g_l(k') \quad = \quad \delta(k-k'), \tag{XB37}$$

$$c_l(r) \quad = \quad \mu_l \; j_l(k\,r), \tag{XB38}$$

Nyní zbývá určit hodnotu μ_l. Provedu postup naznačený v [41], kde je odkazováno na literaturu [44,45], tj. srovnání koeficientů stojících u členů $(k\ r\ \cos\ \theta)^l$ na obou stranách rovnice (XB33), případně (XB39) (dosazením (XB38) do (XB34)),

$$\exp\left(i\,k\,r\cos\theta\right) \quad = \quad \sum_{l=0}^{+\infty} \mu_l \; j_l(k\,r)\, P_l(\cos\theta)\,, \tag{XB39}$$

Ve výrazu na pravé straně se $(k\ r)^l$ vyskytuje v $j_{l'}(k\ r)$ jen pro $l' \leq\ l$, a $(\cos\ \theta)^l$ v $P_{l''}(\cos\ \theta)$ jen pro $l'' \geq l$, tj. celý součin $(k\ r\ \cos\ \theta)^l$ lze na pravé straně nalézt jen v l-tém členu. V případě $j_l(k\ r)$ lze z definice (XB13), (XB4) ukázat, že v okolí nuly platí

$$j_l(k\,r) \quad = \quad \frac{(k\,r)^l}{(2l+1)!!} \quad + \quad o(r^l)\,, \tag{XB40}$$

V případě $P_l(\cos\ \theta)$ se snadno nalezne tvar vedoucího členu (CLD = coef. of the leading term) z Rodrigueszovy formule, tj.

$$CLD\left(P_l\left(\cos\theta\right)\right) \quad = \quad \frac{1}{2^l\, l!}\left(x^{-l}\,\frac{d^l}{d\,x^l}\,x^{2l}\right) \quad = \quad \frac{(2l)!}{2^l\,(l!)^2}\,, \tag{XB41}$$

musí tedy platit

$$\frac{i^l}{l!} \quad = \quad \mu_l\,\frac{(2l)!}{2^l\,(l!)^2\,(2l+1)!!}\,, \tag{XB42}$$

$$\mu_l \quad = \quad i^l\,\frac{(2l+1)!!\,(2l)!!}{(2l)!} \quad = \quad i^l\,(2l+1)\,, \tag{XB43}$$

Čímž bylo dokázáno potřebné. ***Q.E.D.***

Na základě věty o skládání kulových funkcí (XX0.1i) lze vztah (XB33) upravit na tvar

$$\exp\left(-i\,\vec{k}\cdot\vec{r}\right) \quad = \quad 4\pi\sum_{l=0}^{+\infty}\;\sum_{m=-l}^{+l}(-i)^l\,j_l(k\,r)\,Y_{l\,m}(\vec{n}_k)\,\overline{Y}_{l\,m}(\vec{n})\,, \tag{XB44}$$

kde $\vec{n}_k$ je jednotkový vektor ve směru vektoru $\vec{k}$ (tj. kulová funkce, která je psána jako první zprava v (XB44) závisí na úhlových proměnných θ_k, ϕ_k použitých pro popis složek vektoru k ve sférických souřadnicích, kulová funkce napravo od ní závisí na úhlových souřadnicích θ, ϕ odpovídajících vektoru $\vec{r}$). Vztah (XB44) je v literatuře [4] uveden tak, že odpovídá rovnici komplexně sdružené k (XB44). Je však dokonce možný i zápis, kde bude na levé straně $\exp\left(+i\,\vec{k}\cdot\vec{r}\right)$ a na pravé straně $(+i)^l$, ale přesto bude komplexně sdružena kulová funkce více napravo (jako v (XB44)), to je možné díky tomu, že podobnou invarianci jeví vztah (XX0.1i) a vyplývá to ze symetrie skalárního součinu dvou reálných vektorů. Vztah (XB44) má v kvantové mechnanice aplikaci jako rozvoj vlnových funkcí typu (XB24) do vlnových funkcí typu (XB25) (tj. platí (XB45)). V optice se jedná o rozvoj rovinné vlny do kulových vln.

$$\psi_{E,\vec{n}_p}(\vec{r}) \;=\; \frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{M}{k}}\sum_{l=0}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{+l} i^l\,\overline{Y}_{l\,m}(\vec{n}_p)\,\psi_{k\,l\,m}(\vec{r}), \tag{XB45}$$

kde kulové funkce (v bodě $\vec{n}_p$) hrají roli rozvojových koeficientů. Nyní již snadno zapíši Fourierovu transformaci libovolné funkce z $L^1(R^3) \cap L^2(R^3)$ tvaru

$$\psi(\vec{r}) \;=\; R(r)Y_{l\,m}(\vec{n}), \tag{XB46}$$

$$(F(\psi))(\vec{k}) \;=\; \int_{R^3}\exp\left(-i\,\vec{k}\cdot\vec{r}\right)\psi(\vec{r})\,d^3\vec{r} \;=\; 4\pi(-i)^l\,(S_l[R])(k)\,Y_{l\,m}(\vec{n}_k), \tag{XB47}$$

kde

$$(S_l[R])(k) \;=\; \int_0^{+\infty} r^2\,R(r)\,j_l(k\,r)\;dr \;=\; \sqrt{\frac{\pi}{2k}}\,(HT_{l+1/2}(r^{1/2}R(r))(k). \tag{XB48}$$

Pro l = 0 obdržíme z (XB48), (XB47) vztah pro Fourierovu transformaci sféricky symetrické funkce (uvažme, že $j_0(r)$ je (nenormalizovaná) funkce $sinc(r)$ = (sin r)/r), tj.

$$F(R(r))(k) \;=\; 4\pi\int_0^{+\infty} r\,\sin\left(k\,r\right)R(r)\,dr\,. \tag{XB49}$$

Ve formuli (XB47) se může zdát překvapujícím, že Fourierova transformace „na sféře“ od $Y_{l,m}$ je opět $Y_{l,m}$. To je ale triviální důsledek tvaru operátorů $\hat{L}_j$ (), které při přechodu od x-reprezentace k p-reprezentaci (čemuž odpovídá Fourierova transformace) pouze změní znaménko a tedy vlastní funkce (společné vlastní funkce operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$) ani vlastní čísla se nemění (množina vlastních čísel $\hat{L}_j$ je symetrická okolo nuly). $Y_{l,m}$ v p-reprezentaci má tedy stejný tvar jako v x-reprezentaci. „Solid harmonics“ (r^l Y_{lm} (θ,ϕ)) hrají v 3D podobnou roli jako Hermitovy polynomy (násobené vahou exp($-x^2$/2)) v 1D – roli pevných bodů zobrazení daného Fourierovou transformací [46].

Obecný vztah pro integrál (XB1) v bázi STO

Zpět k integrálu (XB1) pro funkce typu STO ((X19), (IN4)). Uvažujme

$$\psi_{\mu}(\vec{r}_1) \;=\; r^{\,l(\mu)+n(\mu)-1}\exp\left(-\eta_{\mu}\, r\right)Y_{l(\mu),m(\mu)}(\theta_1,\,\phi_1)\,, \qquad \text{(XB50)}$$

podobně pro n, r, s na místo m. Složením angulárních částí vlnových funkcí stejných argumentů v (XB1) obdržíme

$$\begin{aligned} I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,6} = & \sum_{l(1)=|l(\mu)-l(\sigma)|}^{l(\mu)+l(\sigma)} \; \sum_{l(2)=|l(\nu)-l(\rho)|}^{l(\nu)+l(\rho)} c_{l(1),l(2)}\left(-1\right)^{m(\mu)+m(\nu)} \times \\ & \times \int_{R^6} r_1^{\,l(\mu)+l(\sigma)+n(\mu)+n(\sigma)-2}\exp\left(-(\eta_{\mu}+\eta_{\sigma})r_1\right)Y_{l(1),m(\sigma)-m(\mu)}(\theta_1,\,\phi_1)\,\frac{1}{r_{12}^2}\times\,, \\ & r_2^{\,l(\nu)+l(\rho)+n(\nu)+n(\rho)-2}\exp\left(-(\eta_{\nu}+\eta_{\rho})r_2\right)\overline{Y}_{l(2),m(\nu)-m(\rho)}(\theta_2,\,\phi_2)\quad d^3\vec{r}\; d^3\vec{r}_2 \end{aligned} \qquad \text{(XB51)}$$

kde

$$\begin{aligned} & c_{l(1),l(2)} = cgr\,(l(\mu),-m(\mu),l(\sigma),m(\sigma),l(1),m(\sigma)-m(\mu))\times \\ & \times cgr\,(l(\nu),m(\nu),l(\rho),-m(\rho),l(2),m(\nu)-m(\rho)) \end{aligned}\,, \qquad \text{(XB52)}$$

kde cgr je dáno vztahem (XX11). Nyní lze nahradit každý ze tří faktorů (výraz před r_{12}^{-2}, r_{12}^{-2} a výraz za r_{12}^{-2}) v integrandu v (XB51) pomocí inverzní Fourierovy transformace z jeho dopředné Fourierovy transformace (r_{12}^{-2} pomocí F(k) uvedeného v tabulce INT1, ostatní faktory pomocí vztahů (XB47) a (XB48))

$$\begin{aligned} I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,6} = \; & 4\pi\left(i\right)^{l(2)-l(1)} \sum_{l(1)=|l(\mu)-l(\sigma)|}^{l(\mu)+l(\sigma)} \; \sum_{l(2)=|l(\nu)-l(\rho)|}^{l(\nu)+l(\rho)} c_{l(1),l(2)}\left(-1\right)^{m(\mu)+m(\nu)} \times \\ & \times \int_{R^3}\int_{R^3}\int_{R^3}\int_{R^3}\int_{R^3} S_{\mu,\sigma,l(1)}(k_1)\,Y_{l(1),m(\sigma)-m(\mu)}(\theta_{1,k},\,\phi_{1,k})\,\frac{1}{k_2}\,S_{\nu,\rho,l(2)}(k_3)\,\overline{Y}_{l(2),m(\nu)-m(\rho)}(\theta_{3,k},\,\phi_{3,k})\times, \\ & \times\exp\left(i\,\vec{k}_1\cdot\vec{r}_1\right)\exp\left(i\,\vec{k}_2\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\right)\exp\left(-i\,\vec{k}_3\cdot\vec{r}_2\right)d^3\vec{k}_1\; d^3\vec{k}_2\; d^3\vec{k}_3\, d^3\vec{r}_1\; d^3\vec{r}_2 \end{aligned}$$

(XB53)

kde

$$\begin{aligned} S_{a,b,l}(k) \;&\equiv\; (S_l[r^{\,l(a)+l(b)+n(a)+n(b)-2}\exp\left(-\left(\eta_a+\eta_b\right)r\right)])(k) \;= \\ &= \int_0^{+\infty} r^{\,l(a)+l(b)+n(a)+n(b)}\exp\left(-\left(\eta_a+\eta_b\right)r\right)j_l(k\,r)\;dr \end{aligned}\,, \qquad \text{(XB53b)}$$

po provedení integrace přes prostorové proměnné $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ obdržíme faktor $(2\pi)^6$ a součin 3D-δ-distribucí od „argumentů“ $\vec{k}_1+\vec{k}_2$ a $\vec{k}_3+\vec{k}_2$. Což znamená úpravu na tvar

$$I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,6} = 4\pi\left(i\right)^{l(2)-l(1)} \sum_{l(1)=|l(\mu)-l(\sigma)|}^{l(\mu)+l(\sigma)} \sum_{l(2)=|l(\nu)-l(\rho)|}^{l(\nu)+l(\rho)} c_{l(1),l(2)}\left(-1\right)^{m(\mu)+m(\nu)+l(1)+l(2)} \times$$
$$\times \int_{R^3} S_{\mu,\sigma,l(1)}(k)\, \frac{1}{k}\, S_{\nu,\rho,l(2)}(k)\, Y_{l(1),m(\sigma)-m(\mu)}(\theta_k, \phi_k)\, \bar{Y}_{l(2),m(\nu)-m(\rho)}(\theta_k, \phi_k)\; d^3\vec{k} \quad , \qquad \text{(XB54)}$$

kde bylo využito dvakrát vztahu pro paritu Kulových funkcí při inverzi souřadnic, tj.

$$Y_{l,m}(-\vec{n}) = (-1)^l\, Y_{l,m}(\vec{n}), \qquad \text{(XB55)}$$

nebo v termínech sférických úhlů θ a ϕ:

$$Y_{l,m}(\pi-\theta, \pi+\phi) = (-1)^l\, Y_{l,m}(\theta,\phi). \qquad \text{(XB56)}$$

Integrál v (XB54) lze separovat na součin integrálu přes radiální část a přes angulární část (ve které se využije relací ortogonality pro Kulové funkce), pak vzniká výraz

$$I^{\sigma\rho}_{\mu\nu,6} = 4\pi\left(i\right)^{l(2)-l(1)}\left(-1\right)^{m(\mu)+m(\nu)+l(1)+l(2)} \delta^{m(\mu)+m(\nu)}_{m(\sigma)+m(\rho)} \sum_{l=Max\{|l(\mu)-l(\nu)|,\ |l(\sigma)-l(\rho)|\}}^{Min\,\{l(\mu)+l(\sigma),\ l(\nu)+l(\rho)\}} c_{l,l} \times$$
$$\times \int_0^{+\infty} k\, S_{\mu,\sigma,l}(k)\; S_{\nu,\rho,l}(k)\; dk \quad ,\text{(XB55)}$$

který v obecném případě dále upravit neumím, neboť neznám obecné vyjádření (XB53b) jako funkce *l*. Pro dané pevné *l* je však výraz typu (a tedy i typu (XB53b))

$$P_{l,n,\eta}(k) \equiv \int_0^{+\infty} r^{l+n} \exp\left(-\eta\, r\right) j_l(k\, r)\; dr \text{ ,(XB56)}$$

snadno analyticky spočitatelný, neboť integrand v (XB56) je součtem dvou polynomů...

$$P_{l,n,\eta}(k) = \int_0^{+\infty} \left(\sum_{q=1}^{\left\lfloor\frac{l+1}{2}\right\rfloor} d^{(l)}_{2q}\, \left(-1\right)^q \frac{r^{2q} \cos\left(k\, r\right) \exp\left(-\eta\, r\right)}{k^{l+2-2q}} + \sum_{q=0}^{\left\lfloor\frac{l}{2}\right\rfloor} d^{(l)}_{2q+1} \left(-1\right)^q \frac{r^{2q+1} \sin\left(k\, r\right) \exp\left(-\eta\, r\right)}{k^{l+1-2q}} \right) dr$$
,(XB57)

kde kladné koeficienty $d^{(l)}_q$ jsou dané vyjádřením sférické Besselovy funkce pro dané *l*. Jsou rostoucí funkcí *l* a nerostoucí funkcí *q*. Každý jednotlivý člen v součtu (XB57) lze snadno upravit s použitím vztahů

$$\int_0^{+\infty} r^j \cos(kr)\exp(-\eta r)dr \;=\; \mathrm{Re}\left[\frac{j!}{(\eta - ik)^{j+1}}\right] = \frac{j!}{(\eta^2+k^2)^{j+1}}\sum_{q=0}^{\left\lfloor\frac{j+1}{2}\right\rfloor}(-1)^q k^{2q}\eta^{j+1-2q} \text{ ,(XB58)}$$

$$\int_0^{+\infty} r^j \sin(kr)\exp(-\eta r)dr \;=\; \mathrm{Im}\left[\frac{j!}{(\eta - ik)^{j+1}}\right] = \frac{j!}{(\eta^2+k^2)^{j+1}}\sum_{q=0}^{\left\lfloor\frac{j}{2}\right\rfloor}(-1)^q k^{2q+1}\eta^{j-2q} \text{ ,(XB59)}$$

které po dosaení do (XB57) a odtud do (XB53b) a do integrandu (XB55) poskytnou funkci analyticky integrovatelnou v k (podle pravidel o integraci racionálních funkcí). Výsledek integrálu (XB54) jako výraz obsahující konečný počet elementárních a transcedentních funkcí a konečný počet (neintegrro-diferenciálních) operací s nimy mi znám není, ale pro pevně zvolená *l*, jsem schopen vypočíst členy součtu v (XB55) jako zmíněné výrazy.

8.1.1.2.4.2 Báze GTO – atomy

Platí totéž co v předchozím případě, poze s tím rozdílem, že zde je vhodná znalost vztahů analogickým k (XB58) a (XB59) ale s gaussovskou exponenciálu, tj.

$$\begin{aligned} {}^{C}Q_j^{\zeta}(k) \;&\equiv\; \int_0^{+\infty} r^j \cos(kr)\exp\left(-\zeta r^2\right)dr \;= \\ &=\; \exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\mathrm{Re}\left[\int_0^{+\infty} r^j \exp\left(-\zeta\left(r - i\frac{k}{2\zeta}\right)^2\right)dr\right], \end{aligned} \qquad \text{(XB60)}$$

$$\begin{aligned} {}^{S}Q_j^{\zeta}(k) \;&\equiv\; \int_0^{+\infty} r^j \sin(kr)\exp\left(-\zeta r^2\right)dr \;= \\ &=\; \exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\mathrm{Im}\left[\int_0^{+\infty} r^j \exp\left(-\zeta\left(r - i\frac{k}{2\zeta}\right)^2\right)dr\right], \end{aligned} \qquad \text{(XB61)}$$

Integrály v těchto výrazech lze snadno spočíst integrací funkce $f(z) = z^j \exp(-\zeta z^2)$ v komplexní rovnině po obdelníkové křivce s rohy 0, K, K – i $k/2\zeta$, - i k/ζ. pro sudá j (j = 2q) platí:

$${}^{C}Q_{2q}^{\zeta}(k) \;=\; \exp\left(-\frac{k^2}{4\zeta}\right)\left(\frac{\Gamma\left(q+\frac{1}{2}\right)}{2\,\zeta^{q+\frac{1}{2}}} + \ldots\right)\ldots$$

8.1.1.2.4.3 Báze GTO pro obecnou molekulu

Postačuje výpočet integrálu definovaného vztahem

$$ {}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,6} \equiv \left\langle \psi^{(\mu)}_{1s}(\vec{r}_1-\vec{R}_A)\psi^{(\nu)}_{1s}(\vec{r}_2-\vec{R}_C) \right| \frac{1}{r_{12}^2} \left| \psi^{(\sigma)}_{1s}(\vec{r}_1-\vec{R}_B)\psi^{(\rho)}_{1s}(\vec{r}_2-\vec{R}_D) \right\rangle \text{,(OMB1)} $$

výpočet se provede analogicky jako pro $<\mu\ \nu|\ r_{12}^{-1}|\sigma\rho>$, tj. aplikací produktové věty na gaussovské funkce stejné proměnné, náhradou každého ze tří nově vniklých členů (gaussovská funkce proměnné $\vec{r}_1$, r_{12}^{-1} a gaussovská funkce proměnné $\vec{r}_2$) výrazem (IN52), kde $F(\vec{k})$ je Fourierova transformace naleznutelná v tabulce INT1, následně se provede integrace přes prostorové proměnné $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$ (s využitím vtahu (IN67)) a integrace přes proměnné $\vec{k}_1$ a $\vec{k}_3$ (s využitím vztahu (IN67d)). Výsledkem je formule

$$ \begin{aligned} {}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,6} &= \tilde{K}^{(\mu,\sigma)}(\vec{R}_A-\vec{R}_B)\,\tilde{K}^{(\nu,\rho)}(\vec{R}_C-\vec{R}_D)\frac{\pi^2}{4(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{3/2}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{3/2}}\times \\ &\times\int_{R^3}\frac{1}{k}\exp\left(-\frac{\zeta_\mu+\zeta_\nu+\zeta_\sigma+\zeta_\rho}{4(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)(\zeta_\nu+\zeta_\rho)}k^2\right)\exp\left(i\,k\cdot\left(\vec{R}_P-\vec{R}_Q\right)\right)d^3\vec{k} \end{aligned} \text{,(OMB2)} $$

kde $\vec{R}_P$ a $\vec{R}_Q$ jsou středy nových gaussovských funkcích, vzniknuvších z původních čtyř v (OMB1) po použití produktové věty (Věta IN1), tj. jsou dány pomocí vztahů (OM4) a (OM5). Integrál v (OMB2) se vypočte standardním způsobem – ztotožení osy „k_z“ se směrem vektoru $\vec{R}_P-\vec{R}_Q$, použití sférických souřadnic, integrace přes ϕ_k, přes l = cos θ_k, což vede na tvar

$$ \begin{aligned} {}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,6} &= \tilde{K}^{(\mu,\sigma)}(\vec{R}_A-\vec{R}_B)\,\tilde{K}^{(\nu,\rho)}(\vec{R}_C-\vec{R}_D)\frac{\pi^3}{2(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{3/2}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{3/2}}\times \\ &\times\int_{R^3}\exp\left(-\frac{\zeta_\mu+\zeta_\nu+\zeta_\sigma+\zeta_\rho}{4(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)(\zeta_\nu+\zeta_\rho)}k^2\right)\frac{\sin(k\,r)}{r}\,d^3\vec{k} \end{aligned} \text{,(OMB3)} $$

kde $r=\left|\vec{R}_P-\vec{R}_Q\right|$. Tj. jedná se o násobek integrálu známého již z výpočtu integrálu typu $<\mu|1/r^2|\nu>$ pro obecnou molekulu. Výsledkem je

$$ \begin{aligned} {}^{1s^2-1s^2}_{GTOg} I^{\sigma,B,\rho,D}_{\mu,A,\nu,C,6} &= \tilde{K}^{(\mu,\sigma)}(\vec{R}_A-\vec{R}_B)\,\tilde{K}^{(\nu,\rho)}(\vec{R}_C-\vec{R}_D)\times \\ &\frac{\pi^{7/2}\sqrt{\zeta}}{2(\zeta_\mu+\zeta_\sigma)^{3/2}(\zeta_\nu+\zeta_\rho)^{3/2}}\,\frac{Erfi\left(\sqrt{\zeta}\,r\right)}{r}, \end{aligned} \qquad \text{(OMB4)} $$

kde

$$\zeta \quad \equiv \quad \frac{\zeta_\mu + \zeta_\nu + \zeta_\sigma + \zeta_\rho}{4\left(\zeta_\mu + \zeta_\sigma\right)\left(\zeta_\nu + \zeta_\rho\right)}, \tag{OMB5}$$

pomocí derivování výsledku (OMB4) podle souřadnic jader *A*, *B*, *C* a *D* lze obdržet všechny ostatní integrály typu $<\mu\, \nu|\, r_{12}^{-2}|\sigma\, \rho>$ dle vztahu (IN12). Pomocí „atomové limity“ (položení $\vec{R}_A = \vec{R}_B = \vec{R}_C = \vec{R}_D$ v prefaktorech $\tilde{K}$ v (OMB4) a limita $\left|\vec{R}_P - \vec{R}_Q\right| \equiv r \to 0+$ na zbylou část výrazu (OMB4)) pak snadno získáme výsledky na atomech.

8.1.1.3 Tříelektronový integrál, $<\mu\nu\lambda|1/(r_{12}r_{13})|\sigma\rho\xi>$

Je definován obecným vztahem

$$I^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda,10} \quad \equiv \quad \left\langle \psi_\mu(\vec{r}_1)\, \psi_\nu(\vec{r}_2)\, \psi_\lambda(\vec{r}_3) \left| \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_{13}} \right| \psi_\sigma(\vec{r}_1)\, \psi_\rho(\vec{r}_2)\, \psi_\gamma(\vec{r}_3) \right\rangle, \tag{3T1}$$

$$I^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda,10} \quad = \quad \int_{R^3}\int_{R^3}\int_{R^3} \frac{\overline{\psi}_\mu(\vec{r}_1)\, \overline{\psi}_\nu(\vec{r}_2)\, \overline{\psi}_\lambda(\vec{r}_3)\; \psi_\sigma(\vec{r}_1)\, \psi_\rho(\vec{r}_2)\, \psi_\gamma(\vec{r}_3)}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right| \left|\vec{r}_1 - \vec{r}_3\right|}\, d^3\vec{r}_1\; d^3\vec{r}_2\; d^3\vec{r}_3 \,, \tag{3T2}$$

Tento integrál se v nerelativistické kvantové mechanice nevyskytuje a není použit ani pro výpočty maticových elementů běžně používaných relativistických hamiltoniánů. Pro atomy je snadné jej vypočíst analyticky za použití multipólového (též „Laplaceova“) rozvoje r_{12} a r_{13}. Pro molekuly se jedná o 6-centrový integrál a obvyklá technika Fourierovy transformace vede na složitý 6-násobný integrál, který se mi zatím nepodařilo analyticky spočíst.

8.1.1.3.1 Výpočet $<\mu\nu\lambda|1/(r_{12}r_{13})|\sigma\rho\zeta>$ v různých bázích atomových orbitalů

Dosazení tvaru vlnových funkcí (X19) a multipólového rozvoje (XX1) do (3T1), kde bylo místo značení $r_<$ a $r_>$ použito $Max(r_1, r_2)$ a $Min(r_1, r_2)$, neboť to umožňuje snadno odlišit ke kterému ze dvou multipólových rozvojů přítomných v (3T1)/(3T3) toto označení náleží.

$$\begin{aligned} I^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda,10} = \int_{R^3}\int_{R^3}\int_{R^3} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)} \frac{\left[Min\left(r_1, r_2\right)\right]^l}{\left[Max\left(r_1, r_2\right)\right]^{l+1}} \frac{\left[Min\left(r_1, r_3\right)\right]^{l'}}{\left[Max\left(r_1, r_3\right)\right]^{l'+1}} \times \\ R_\mu(r_1) R_\sigma(r_1) R_\nu(r_2) R_\rho(r_2) R_\lambda(r_3) R_\gamma(r_3)\, \overline{Y}_{l(\mu),m(\mu)}(\vec{n}_1) Y_{l(\sigma),m(\sigma)}(\vec{n}_1)\, Y_{l,m}(\vec{n}_1)\, Y_{l',m'}(\vec{n}_1) \times, \\ \overline{Y}_{l(\nu),m(\nu)}(\vec{n}_2) Y_{l(\rho),m(\rho)}(\vec{n}_2) \overline{Y}_{l,m}(\vec{n}_2)\, \overline{Y}_{l(\lambda),m(\lambda)}(\vec{n}_3) Y_{l(\gamma),m(\gamma)}(\vec{n}_3) \overline{Y}_{l',m'}(\vec{n}_3) \quad d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2\, d^3\vec{r}_3 \end{aligned} \tag{3T3}$$

Pronásobení obou multipólových rozvojů mezi sebou i záměna integrálu a dvojité řady (provedená v dalším kroku) je oprávněna absolutní a stejnoměrnou konvergencí řady multipólového rozvoje (v radiálních proměných $Max(r_i, r_j)/Min(r_i, r_j)$ se multipólový rozvoj chová jako absolutně konvergentní mocinná řada s koeficienty ubývajícími přibližně jako převrácená hodnota faktoriálu), tj. lze psát

$$I^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda,10} = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)} \times$$
$$\int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty} \frac{[Min(r_1,r_2)]^l}{[Max(r_1,r_2)]^{l+1}} \frac{[Min(r_1,r_3)]^{l'}}{[Max(r_1,r_3)]^{l'+1}} R_\mu(r_1)R_\sigma(r_1)R_\nu(r_2)R_\rho(r_2)R_\lambda(r_3)R_\gamma(r_3)\; d\,r_1\, d\,r_2\, d\,r_3 \times$$
$$\int_{S^2}\int_{S^2}\int_{S^2} \bar{Y}_{l(\mu),m(\mu)}(\vec{n}_1) Y_{l(\sigma),m(\sigma)}(\vec{n}_1)\, Y_{l,m}(\vec{n}_1)\, Y_{l',m'}(\vec{n}_1)\, \bar{Y}_{l(\nu),m(\nu)}(\vec{n}_2) Y_{l(\rho),m(\rho)}(\vec{n}_2) \bar{Y}_{l,m}(\vec{n}_2) \times$$
$$\bar{Y}_{l(\lambda),m(\lambda)}(\vec{n}_3) Y_{l(\gamma),m(\gamma)}(\vec{n}_3) \bar{Y}_{l',m'}(\vec{n}_3)\quad d^2\vec{n}_1\; d^2\vec{n}_2\; d^2\vec{n}_3$$

kde oddělení radiálních a angulárních proměnných odpovídá považí Fubiniovy věty, která je oprávněna kvůli existenci Lebesguova integrálu z absolutní hodnoty integrandu přes $(R^3)^3$ (Kulové funkce jsou omezené $1/(l\text{-}\alpha)!$, povrch jednotkové sféry v R^3 je omezen 4π, $R_a(r_j)$ ubývají alespoň exponenciálně do nekonečna a jsou nekonečně hladké s.v.) Nyní použiji věty o skládání Kulových funkcí (XX10) pro složení $Y_{l,m}(\vec{n}_1)$ a $Y_{l',m'}(\vec{n}_1)$, použiji-li pro radiální část označení

$$Radial_{10}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \;\equiv\; c_{l,l'} \;\equiv\; {}^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda}Radial_{10}(l,l') \;\equiv\; \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)} \times$$
$$\times \int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty} \frac{[Min(r_1,r_2)]^l}{[Max(r_1,r_2)]^{l+1}} \frac{[Min(r_1,r_3)]^{l'}}{[Max(r_1,r_3)]^{l'+1}} R_\mu(r_1)R_\sigma(r_1)R_\nu(r_2)R_\rho(r_2)R_\lambda(r_3)R_\gamma(r_3)\; d\,r_1\, d\,r_2\, d\,r_3$$

,(3T5)

pak lze psát

$$I^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda,10} = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{l''=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} c_{l,l'}\; cgr(l'',\, m+m', l, m,\; l',\, m') \times$$
$$\int_{S^2} Y_{l'',m+m'}(\vec{n}_1) \bar{Y}_{l(\mu),m(\mu)}(\vec{n}_1) Y_{l(\sigma),m(\sigma)}(\vec{n}_1)\, d^2\vec{n}_1 \int_{S^2} \bar{Y}_{l,m}(\vec{n}_2) \bar{Y}_{l(\nu),m(\nu)}(\vec{n}_2) Y_{l(\rho),m(\rho)}(\vec{n}_2)\, d^2\vec{n}_2 \times \text{,(3T6)}$$
$$\int_{S^2} \bar{Y}_{l',m'}(\vec{n}_3) \bar{Y}_{l(\lambda),m(\lambda)}(\vec{n}_3) Y_{l(\gamma),m(\gamma)}(\vec{n}_3)\, d^2\vec{n}_3$$

Použiji vztah (XX0.1k) k úpravě součinu tří integrálů v (3T6) na tvar typu (XX9), tj.

$$I^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda,10} = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{l''=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} (-1)^{m(\mu)+m(\nu)+\,m(\lambda)\,+m\,+m'} c_{l,l'}\; cgr(l'', m+m', l, m,\; l',\, m') \times$$
$$cgr(l'', -m-m', l(\mu), -m(\mu), l(\sigma), m(\sigma))\;\delta^{-m-m'}_{m(\sigma)-m(\mu)} \times cgr(l, m, l(\nu), -m(\nu), l(\rho), m(\rho))\;\delta^{m}_{-m(\sigma)+m(\rho)} \times$$
$$cgr(l', m', l(\lambda), -m(\lambda), l(\gamma), m(\gamma))\;\delta^{m'}_{-m(\lambda)+m(\gamma)}$$

,(3T7)

s ohledem na konečný součet ve větě o skálání Kulových funkcí (XX10) lze všechny nekonečné součty v (3T7) redukovat na konečné (neboť jen konečně mnoho členů mnohonásobné řady v (3T7) je nenulových), s použitím Kroneckerových delt také zjistíme, že pro nenulovou hodnotu integrálu $I^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda,10}$ je nutné, aby platilo

$$m(\mu)+m(\nu)+m(\lambda) \quad = \quad m(\sigma)+m(\rho)+m(\gamma)\,, \tag{3T8}$$

$$I^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda,10} = \sum_{l=|l(\mu)-l(\rho)|}^{l(\mu)+l(\rho)} \sum_{l'=|l(\lambda)-l(\gamma)|}^{l(\lambda)+l(\gamma)} \sum_{l''=l''(0)}^{l''(\max)} (-1)^{m(\nu)+m(\lambda)-m(\sigma)}\, c_{l,l'} \times$$
$$cgr(l'',m(\mu)-m(\sigma),l,m(\rho)-m(\nu),\ l',m(\gamma)-m(\lambda)) \times cgr(l,m(\rho)-m(\nu),l(\nu),-m(\nu),l(\rho),m(\rho)) \times$$
$$cgr(l',m(\gamma)-m(\lambda),l(\lambda),-m(\lambda),l(\gamma),m(\gamma))$$

,(3T9)

kde

$$l''(0) \quad \equiv \quad Max\left(|\,l-l'|,|\,l(\mu)-l(\sigma)\,|\right), \tag{3T10}$$

$$l''(\max) \quad \equiv \quad Min\left(l+l',l(\mu)+l(\sigma)\right). \tag{3T11}$$

Integrál <> tak byl vyjádřen jako konečný součet jednodušších (3-rozměrných) integrálů (3T5), $c_{l,l'}$, („přes radiální část“ integrandu). Nyní zbývá ukázat, že tyto jsou analytické jak v bázi STO, tak v bázi GTO (pro atom). Integrál v (3T5) nejprve rozdělíme dle dvou různých oblastí ($r_1 < r_2$, $r_1 < r_3$ (horní index „(++)“), $r_3 \le r_1 < r_2$, (horní index „(+-)“), $r_2 \le r_1 < r_3$ (horní index „(-+)“), $r_1 \ge r_2$, $r_1 \ge r_3$ (horní index „(- -)“)) a dosadíme za $Min(r_i, r_j)$ a $Max(r_i, r_j)$, viz Obr.XX1.

$$Radial_{10}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \quad \equiv \quad c_{l,l'} \quad = \quad \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)} \times$$
$$\times \int_0^{+\infty} \left(r_1^{-l+1} \int_0^{r_1} \{r_2^{l+2}\, R_\nu(r_2)\, R_\rho(r_2)\}\, d\,r_2 + r_1^{l+2} \int_{r_1}^{\infty} \{r_2^{-l+1}\, R_\nu(r_2)\, R_\rho(r_2)\}\, d\,r_2 \right) \times$$
$$\times \left(r_1^{-l'+1} \int_0^{r_1} \{r_3^{l'+2}\, R_\lambda(r_3)\, R_\gamma(r_3)\}\, d\,r_3 + r_1^{l'+2} \int_{r_1}^{\infty} \{r_3^{-l'+1}\, R_\lambda(r_3)\, R_\gamma(r_3)\}\, d\,r_3 \right) R_\mu(r_1)\, R_\sigma(r_1)\, dr_1$$

,(3T13)

$$Radial_{10}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \quad = \quad Radial_{10}^{(--)}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \quad +$$
$$+ \quad Radial_{10}^{(-+)}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \quad + \quad Radial_{10}^{(+-)}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \quad +\,, \tag{3T14}$$
$$+ \quad Radial_{10}^{(++)}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma)$$

Jednotlivé části součtu (3T14) jsou definovány pomocí vztahů (3T15)-(3T18).

$$Radial_{10}^{(--)}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \equiv {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(--)}(l,l') \equiv \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\times$$
$$\times\int_0^{+\infty}\left(r_1^{-l-l'+2}R_\mu(r_1)\,R_\sigma(r_1)\left(\int_0^{r_1} r_2^{l+2}\,R_\nu(r_2)\,R_\rho(r_2)\;d\,r_2\right)\left(\int_0^{r_1} r_3^{l'+2}\,R_\lambda(r_3)\,R_\gamma(r_3)\;d\,r_3\right)\right)dr_1 \quad ,(3T15)$$

$$Radial_{10}^{(-+)}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \equiv {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(-+)}(l,l') \equiv \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\times$$
$$\times\int_0^{+\infty}\left(r_1^{l'-l+3}R_\mu(r_1)\,R_\sigma(r_1)\left(\int_0^{r_1} r_2^{l+2}\,R_\nu(r_2)\,R_\rho(r_2)\;d\,r_2\right)\left(\int_{r_1}^{\infty} r_3^{-l'+1}\,R_\lambda(r_3)\,R_\gamma(r_3)\;d\,r_3\right)\right)dr_1 \quad ,(3T16)$$

$$Radial_{10}^{(+-)}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \equiv {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(+-)}(l,l') \equiv \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\times$$
$$\times\int_0^{+\infty}\left(r_1^{l-l'+3}R_\mu(r_1)\,R_\sigma(r_1)\left(\int_{r_1}^{\infty} r_2^{-l+1}\,R_\nu(r_2)\,R_\rho(r_2)\;d\,r_2\right)\left(\int_0^{r_1} r_3^{l'+2}\,R_\lambda(r_3)\,R_\gamma(r_3)\;d\,r_3\right)\right)dr_1 \quad ,(3T17)$$

$$Radial_{10}^{(++)}(l,l',\mu,\nu,\lambda,\sigma,\rho,\gamma) \equiv {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(++)}(l,l') \equiv \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\times$$
$$\times\int_0^{+\infty}\left(r_1^{l+l'+4}R_\mu(r_1)\,R_\sigma(r_1)\left(\int_{r_1}^{\infty} r_2^{-l+1}\,R_\nu(r_2)\,R_\rho(r_2)\;d\,r_2\right)\left(\int_{r_1}^{\infty} r_3^{-l'+1}\,R_\lambda(r_3)\,R_\gamma(r_3)\;d\,r_3\right)\right)dr_1 \quad ,(3T18)$$

Platí následující symetrické relace,

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(-+)}(l,l') = {}^{\sigma\,\gamma\,\rho}_{\mu\,\lambda\,\nu}Radial_{10}^{(+-)}(l',l)\,, \quad (3T19)$$

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(b\,c)}(l,l') = {}^{\sigma\,\nu\,\gamma}_{\mu\,\rho\,\lambda}Radial_{10}^{(b\,c)}(l,l'), \quad b,c\in\{-,+\}\,, \quad (3T20)$$

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(b\,c)}(l,l') = {}^{\sigma\,\rho\,\lambda}_{\mu\,\nu\,\gamma}Radial_{10}^{(b\,c)}(l,l'), \quad b,c\in\{-,+\}\,, \quad (3T21)$$

Další vyčíslení již závisí na konkrétním tvaru radiálních funkcí *R(r)* a proto se bude lišit pro různé typy bází atomových/molekulových orbitalů (dále uvádím výpočet pro báze STO a GTO).

8.1.1.3.1.1 Báze STO

Vlnové funkce Ψ_μ, Ψ_ν, Ψ_λ, Ψ_σ, Ψ_ρ a Ψ_γ uvažuji ve tvaru (X19), radiální část ve tvaru podobném (IN4), zde použiji vhodnější zápis radiální části

$$R_a(r) \quad = \quad r^{n(a)-1}\exp\left(-\eta_a\, r\right), \tag{3T12}$$

s využitím vztahů (XX33) a (XX34) odvodím

$$\int_0^{r_1} r_2^{l+2}\, R_\nu(r_2)\, R_\rho(r_2)\; d\, r_2 \quad = \quad \int_0^{r_1} r_2^{l+n(\nu)+n(\rho)} \exp\left(-\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right) r_2\right) d\, r_2 \quad =$$

$$-\ \frac{(n(\nu)+n(\rho)+l)\,!}{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^{n(\nu)+n(\rho)+l+1}} \sum_{k=0}^{n(\nu)+n(\rho)+l} \frac{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^k r_1^k}{k!} \exp\left(-\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right) r_1\right) \ + \ \frac{(n(\nu)+n(\rho)+l)\,!}{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^{n(\nu)+n(\rho)+l+1}} \text{,(3T22)}$$

$$\int_{r_1}^{\infty} r_2^{-l+1}\, R_\nu(r_2)\, R_\rho(r_2)\; d\, r_2 \quad = \quad \int_{r_1}^{\infty} r_2^{-l-1+n(\nu)+n(\rho)} \exp\left(-\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right) r_2\right) d\, r_2 \quad =$$

$$\frac{(-l-1+n(\nu)+n(\rho))\,!}{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^{-l+n(\nu)+n(\rho)}} \sum_{k=0}^{-l-1+n(\nu)+n(\rho)} \frac{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^k r_1^k}{k!} \exp\left(-\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right) r_1\right), \tag{3T23}$$

S použitím vztahů (3T22), (3T23) a (XX35) po dosazení do (3T15)-(3T18),

$$\begin{aligned}{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(--)}(l,l') \quad &= \quad \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)} \frac{\left(n(\nu)+n(\rho)+l\right)!}{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^{n(\nu)+n(\rho)+l+1}} \frac{\left(n(\lambda)+n(\gamma)+l'\right)!}{\left(\eta_\lambda+\eta_\gamma\right)^{n(\lambda)+n(\gamma)+l'+1}} \times \\ &\times\left({}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}A_{10}^{(--)}\left(l,l'\right) \ - \ {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}B_{10}^{(--)}\left(l,l'\right) \ - \ {}^{\sigma\,\gamma\,\rho}_{\mu\,\lambda\,\nu}B_{10}^{(--)}\left(l',l\right) \ + \ {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}C_{10}^{(--)}\left(l,l'\right)\right)\end{aligned} \text{,(3T24)}$$

$$\begin{aligned}{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}A_{10}^{(--)}\left(l,l'\right) \quad &= \quad \sum_{q=0}^{n(\lambda)+n(\gamma)+l'} \ \sum_{k=0}^{n(\nu)+n(\rho)+l} \frac{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^k \left(\eta_\lambda+\eta_\gamma\right)^q}{k!\,q!} \times \\ &\times \frac{\left(k+q+n(\mu)+n(\sigma)-l-l'\right)!}{\left(\eta_\mu+\eta_\nu+\eta_\lambda+\eta_\sigma+\eta_\rho+\eta_\gamma\right)^{\left(k+q+n(\mu)+n(\sigma)-l-l'+1\right)}}\end{aligned}, \tag{3T25}$$

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}B_{10}^{(--)}\left(l,l'\right) = \sum_{k=0}^{n(\nu)+n(\rho)+l} \frac{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^k}{k!} \frac{\left(k-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)\right)!}{\left(\eta_\mu+\eta_\nu+\eta_\sigma+\eta_\rho\right)^{\left(k-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)+1\right)}}, \tag{3T26}$$

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}C_{10}^{(--)}\left(l,l'\right) \quad = \quad \frac{\left(-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)\right)!}{\left(\eta_\mu+\eta_\nu+\eta_\sigma+\eta_\rho\right)^{\left(-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)+1\right)}}, \tag{3T27}$$

$$\begin{aligned}{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(-+)}(l,l') &= \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)} \frac{(n(\nu)+n(\rho)+l)\,!}{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^{n(\nu)+n(\rho)+l+1}} \frac{(-l'-1+n(\lambda)+n(\gamma))\,!}{\left(\eta_\lambda+\eta_\gamma\right)^{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)}} \times \\ &\times\left(-\ {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}A_{10}^{(-+)}\left(l,l'\right) \ + \ {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}B_{10}^{(-+)}\left(l,l'\right)\right)\end{aligned} \text{,(3T28)}$$

$$
{}^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda}A^{(-+)}_{10}\left(l,l'\right) = \sum_{q=0}^{-l'-1+n(\lambda)+n(\gamma)} \sum_{k=0}^{n(\nu)+n(\rho)+l} \frac{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^k\left(\eta_\lambda+\eta_\gamma\right)^q}{k!\,q!}\times
$$
$$
\times\frac{\left(k+q+n(\mu)+n(\sigma)-l+l'+1\right)!}{\left(\eta_\mu+\eta_\nu+\eta_\lambda+\eta_\sigma+\eta_\rho+\eta_\gamma\right)^{\left(k+q+n(\mu)+n(\sigma)-l+l'+2\right)}}, \qquad (3T29)
$$

$$
{}^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda}B^{(-+)}_{10}\left(l,l'\right) = \sum_{k=0}^{-l'-1+n(\lambda)+n(\gamma)} \frac{\left(\eta_\lambda+\eta_\gamma\right)^k}{k!}\frac{\left(k-l+l'+n(\mu)+n(\sigma)+1\right)!}{\left(\eta_\mu+\eta_\nu+\eta_\sigma+\eta_\rho\right)^{\left(k-l+l'+n(\mu)+n(\sigma)+2\right)}}, \qquad (3T30)
$$

$$
{}^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda}Radial^{(++)}_{10}(l,l') = \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{(-l-1+n(\nu)+n(\rho))\,!}{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^{-l+n(\nu)+n(\rho)}}\frac{(-l'-1+n(\lambda)+n(\gamma))\,!}{\left(\eta_\lambda+\eta_\gamma\right)^{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)}}\times
$$
$$
\times\sum_{q=0}^{-l'-1+n(\lambda)+n(\gamma)}\sum_{k=0}^{-l-1+n(\nu)+n(\rho)}\frac{\left(\eta_\nu+\eta_\rho\right)^k\left(\eta_\lambda+\eta_\gamma\right)^q}{k!\;q!}\frac{\left(k+q+l+l'+n(\mu)+n(\sigma)+2\right)!}{\left(\eta_\mu+\eta_\nu+\eta_\lambda+\eta_\sigma+\eta_\rho+\eta_\gamma\right)^{\left(k+q+l+l'+n(\mu)+n(\sigma)+3\right)}} \qquad (3T31),
$$

Tím je dokázána analytičnost integrálu (3T1), (3T2) pro bázi STO.

8.1.1.3.1.2 Báze GTO

Vlnové funkce Ψ_μ, Ψ_ν, Ψ_λ, Ψ_σ, Ψ_ρ a Ψ_γ uvažuji ve tvaru (X19), radiální část ve tvaru podobném (IN6), zde použiji vhodnější zápis radiální části

$$
R_a(r) = r^{n(a)-1}\exp\left(-\zeta_a r^2\right), \qquad (3T32)
$$

s využitím vztahů (XA17)-(XA27) lze pro níže uvedené parity parametrů *n(a)*, *l*, *l'*,

8.1.1.3.1.2.1 <u>sudé $l + n(\nu) + n(\rho)$, sudé $l' + n(\lambda) + n(\gamma)$</u>

Označme

$$
{}^{\sigma\rho\gamma}_{\mu\nu\lambda}N^{(--)}_{10}(l,l') = \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{\left(l+n(\nu)+n(\rho)-1\right)!!\left(l'+n(\lambda)+n(\gamma)-1\right)!!}{\left[2\left(\zeta_\nu+\zeta_\rho\right)\right]^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}+1}\left[2\left(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma\right)\right]^{\frac{l+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}+1}}, \qquad (3T33)
$$

pak bude platit pro výraz (3T15):

$$\frac{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial^{(--)}_{10}(l,l')}{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}N^{(--)}_{10}(l,l')} \quad =$$

$$\sum_{j=1}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}} \sum_{k=1}^{\frac{l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}} \frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^j \left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2j-1)!!\,(2k-1)!!} K^{\Sigma\zeta,(0)}_{2(k+j)+n(\mu)+n(\sigma)-l-l'}$$

$$-\sqrt{\pi(\zeta_\nu+\zeta_\rho)} \sum_{k=1}^{\frac{l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}} \frac{\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2k-1)!!} L\left(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\ (\Sigma\zeta)-\left(\zeta_\nu+\zeta_\rho\right), 2k-1+n(\mu)+n(\sigma)-l-l'\right)$$

$$-\sqrt{\pi(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)} \sum_{j=1}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}} \frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^k}{(2j-1)!!} L\left(\sqrt{\zeta_\lambda+\zeta_\gamma}, (\Sigma\zeta)-\left(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma\right), 2j-1+n(\mu)+n(\sigma)-l-l'\right)$$

$$+\pi\sqrt{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\, M\left(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\ \sqrt{\zeta_\lambda+\zeta_\gamma}, -l-l'+n(\mu)+n(\sigma),\ \zeta_\mu+\zeta_\rho\right)$$

,(3T34)

kde bylo použito označení

$$\Sigma\zeta \quad = \quad \zeta_\mu+\zeta_\nu+\zeta_\lambda+\zeta_\sigma+\zeta_\rho+\zeta_\gamma, \qquad (3T35)$$

a

$$M\left(\alpha,\beta,\gamma,\delta\right) \quad \equiv \quad \int_0^{+\infty} Erf\left(\alpha\, r\right) Erf\left(\beta\, r\right) r^\gamma \exp\left(-\delta\, r^2\right) dr\,, \qquad (3T36)$$

což je jediný další integrál vystupující kromě (XA17) a (XA27a) ve vztahu (3T34). Existuje v analytickém tvaru pro všechna α, β, δ > 0 a $\gamma \geq 0$, γ celé. V příloze B je odvozeno, že pro $\gamma = 2n$ sudé platí vztah

$$\begin{aligned} M(\alpha,\beta,\gamma,\delta) &= \int_0^\infty Erf(\alpha\, x)\, Erf(\beta\, x)\ x^{2n} \exp(-\delta\, x^2)\, dx = \\ &\frac{(2n-1)!!}{2^n \delta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} + \\ &+\beta\frac{(2n-1)!!}{\delta^{n+1}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{\delta^{j+1}}{(2j+1)!!\, 2^{n-j}} L(\alpha, \delta+\beta^2, 2j+1) \\ &-\beta\frac{(2n-1)!!}{2^n\delta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}\ L(\alpha, \sqrt{\delta}, 0, \beta^2) \\ &+\alpha\frac{(2n-1)!!}{\delta^{n+1}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{\delta^{j+1}}{(2j+1)!!\, 2^{n-j}} L(\beta, \delta+\alpha^2, 2j+1) \\ &-\alpha\frac{(2n-1)!!}{2^n\delta^{n+1/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}\ L(\beta, \sqrt{\delta}, 0, \alpha^2) \end{aligned} \quad , \qquad (3T37)$$

pro $\gamma = 2n + 1$, tj. γ je liché pak platí vztah

$$M(\alpha,\beta,2n+1,\delta)= \\ +\beta\frac{(2n)!!}{2\,\delta^{n+1}}\sum_{j=0}^{n}\frac{\delta^j}{(2j)!!\,2^{n-j}}L(\alpha,\beta^2+\delta,2j). \\ +\alpha\frac{(2n)!!}{2\,\delta^{n+1}}\sum_{j=0}^{n}\frac{\delta^j}{(2j)!!\,2^{n-j}}L(\beta,\alpha^2+\delta,2j) \tag{3T38}$$

Označme

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}N^{(-+)}_{10}(l,l') \;=\; \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{(l+n(\nu)+n(\rho)-1)!!\,(-l'+n(\lambda)+n(\gamma)-2)!!}{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}+1}\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^{\frac{l+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}+1}}, \tag{3T39}$$

pak bude platit pro výraz (3T16):

$$\frac{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial^{(-+)}_{10}(l,l')}{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}N^{(-+)}_{10}(l,l')} \;=\; \\ \sum_{j\,=1}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\;\sum_{k=1}^{\frac{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}-1}\frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^j\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2j-1)!!\,(2k)!!}K^{\Sigma\zeta,(0)}_{2(k+j)+n(\mu)+n(\sigma)-l+l'} \\ -\sqrt{\pi(\zeta_\nu+\zeta_\rho)}\sum_{k\,=0}^{\frac{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}-1}\frac{\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2k)!!}L\left(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\,(\Sigma\zeta)-(\zeta_\nu+\zeta_\rho),\,2k+1+n(\mu)+n(\sigma)-l+l'\right)$$

,(3T40)

a pro výraz (3T18):

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial^{(++)}_{10}(l,l') \;=\; \\ \frac{16\,\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{(-l-2+n(\nu)+n(\rho))!!(-l'-2+n(\lambda)+n(\gamma))!!}{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^{\frac{-l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^{\frac{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}}}K^{\Sigma\zeta,(0)}_{\Sigma n}, \tag{3T41}$$

výraz (3T17) lze vypočíst z (3T18), tj. (3T41) pomocí relace (3T19), což platí i pro další kombinace parit $l + n(\nu) + n(\rho)$ a $l' + n(\lambda) + n(\gamma)$.

8.1.1.3.1.2.2 *sudé $l + n(\nu) + n(\rho)$, liché $l' + n(\lambda) + n(\gamma)$*

Při označení

$$ {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\overline{N}^{(--)}_{10}(l,l') \;=\; \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\,\frac{\big(l+n(\nu)+n(\rho)-1\big)!!\,\big(l'+n(\lambda)+n(\gamma)-1\big)!!}{\big[2\big(\zeta_\nu+\zeta_\rho\big)\big]^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}+1}\big[2\big(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma\big)\big]^{\frac{l'+n(\lambda)+n(\gamma)+1}{2}}} $$,(3T41a)

lze pro výše (v nadpisu) uvedenou kombinaci parit výrazů <u>$l + n(\nu) + n(\rho)$</u> a <u>$l' + n(\lambda) + n(\gamma)$</u> odvodit

$$ \frac{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial^{(--)}_{10}(l,l')}{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\overline{N}^{(--)}_{10}(l,l')} \;= $$

$$ -\sum_{j=1}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\;\sum_{k=0}^{\frac{l'+n(\lambda)+n(\gamma)-1}{2}}\frac{\big[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\big]^j\big[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\big]^k}{(2j-1)!!\,(2k)!!}K^{\Sigma\zeta,(0)}_{2(k+j)-1+n(\mu)+n(\sigma)-l-l'} $$

$$ -\sum_{j=1}^{\frac{l'+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\frac{\big[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\big]^j}{(2j-1)!!}K^{(\Sigma\zeta)-(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}_{2j-1-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)} $$

$$ +\sqrt{\pi(\zeta_\nu+\zeta_\rho)}\sum_{k=0}^{\frac{l'+n(\lambda)+n(\gamma)-1}{2}}\frac{\big[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\big]^k}{(2k)!!}L\Big(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\,(\Sigma\zeta)-\big(\zeta_\nu+\zeta_\rho\big),\,2k+n(\mu)+n(\sigma)-l-l'\Big) $$

$$ +\sqrt{\pi(\zeta_\nu+\zeta_\rho)}\,L\Big(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\;\zeta_\mu+\zeta_\rho,\,-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)\Big) $$

,(3T41b)

podobně

$$ {}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\overline{N}^{(-+)}_{10}(l,l') \;=\; \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\,\frac{\big(l+n(\nu)+n(\rho)-1\big)!!\,\big(-l'+n(\lambda)+n(\gamma)-2\big)!!}{\big[2\big(\zeta_\nu+\zeta_\rho\big)\big]^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}+1}\big[2\big(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma\big)\big]^{\frac{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)+1}{2}}} $$,(3T41c

)

$$\frac{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(-+)}(l,l')}{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\overline{N}_{10}^{(-+)}(l,l')} =$$
$$-\sum_{j=1}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\sum_{k=1}^{\frac{-l'-1+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}}\frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^j\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2j-1)!!\,(2k-1)!!}K_{2(k+j)-1+n(\mu)+n(\sigma)-l+l'}^{\Sigma\zeta,(0)}$$
$$-\sqrt{\pi(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\sum_{j=1}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\frac{\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^j}{(2j-1)!!}K_{2j+l'-l+n(\mu)+n(\sigma)}^{(\Sigma\zeta)-(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma),(0)}$$
$$+\sqrt{\pi(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\sum_{j=1}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\frac{\left[2\left(\zeta_\nu+\zeta_\rho\right)\right]^j}{(2j-1)!!}L\left(\sqrt{\zeta_\lambda+\zeta_\gamma},(\Sigma\zeta)-\left(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma\right),2j+l'-l+n(\mu)+n(\sigma)\right)$$
$$-\sqrt{\pi(\zeta_\nu+\zeta_\rho)}\sum_{k=1}^{\frac{-l'-1+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}}\frac{\left[2\left(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma\right)\right]^k}{(2k-1)!!}L\left(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},(\Sigma\zeta)-\left(\zeta_\nu+\zeta_\rho\right),2k+l'-l+n(\mu)+n(\sigma)\right)$$
$$-\pi\sqrt{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\,L\left(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\zeta_\mu+\zeta_\sigma,l'-l+1+n(\mu)+n(\sigma)\right)$$
$$+\pi\sqrt{(\zeta_\nu+\zeta_\rho)(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\,M\left(\sqrt{\zeta_\nu+\zeta_\rho},\sqrt{\zeta_\lambda+\zeta_\gamma},l'-l+1+n(\mu)+n(\sigma),\ \zeta_\mu+\zeta_\sigma\right)$$
,(3T41d)

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\overline{N}_{10}^{(++)}(l,l') = \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{\left(-l+n(\nu)+n(\rho)-2\right)!!\left(-l'+n(\lambda)+n(\gamma)-2\right)!!}{\left[2\left(\zeta_\nu+\zeta_\rho\right)\right]^{\frac{-l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\left[2\left(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma\right)\right]^{\frac{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)+1}{2}}}$$
,(3T41e)

$$\frac{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial_{10}^{(++)}(l,l')}{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\overline{N}_{10}^{(++)}(l,l')} =$$
$$\sum_{j=0}^{\frac{-l+n(\nu)+n(\rho)}{2}-1}\sum_{k=1}^{\frac{-l'-1+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}}\frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^j\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2j)!!\,(2k-1)!!}K_{2(k+j)+1+n(\mu)+n(\sigma)+l+l'}^{\Sigma\zeta,(0)}$$
$$+\sqrt{\pi(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\sum_{j=0}^{\frac{-l+n(\nu)+n(\rho)}{2}-1}\frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^j}{(2j)!!}K_{2j+2+l'+l+n(\mu)+n(\sigma)}^{(\Sigma\zeta)-(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma),(0)}$$
$$-\sqrt{\pi(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\sum_{j=1}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\frac{\left[2\left(\zeta_\nu+\zeta_\rho\right)\right]^j}{(2j)!!}L\left(\sqrt{\zeta_\lambda+\zeta_\gamma},\zeta_\nu+\zeta_\rho,2j+l'+l+2+n(\mu)+n(\sigma)\right)$$
,(3T41f)

8.1.1.3.1.2.3 *liché $l + n(\nu) + n(\rho)$, sudé $l' + n(\lambda) + n(\gamma)$*

Označme

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\widetilde{N}_{10}^{(--)}(l,l') = \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{\left(l+n(\nu)+n(\rho)-1\right)!!\left(l'+n(\lambda)+n(\gamma)-1\right)!!}{\left[2\left(\zeta_\nu+\zeta_\rho\right)\right]^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)+1}{2}}\left[2\left(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma\right)\right]^{\frac{l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}+1}}$$
,(3T42)

pak bude platit pro výraz (3T15):

$$\frac{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial^{(--)}_{10}(l,l')}{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\widetilde{N}^{(--)}_{10}(l,l')} =$$

$$-\sum_{j=0}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)-1}{2}}\ \sum_{k=1}^{\frac{l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}} \frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^j}{(2j)!!}$$

$$\times\left(\frac{\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2k-1)!!}K^{\Sigma\zeta,(0)}_{2(k+j)-1+n(\mu)+n(\sigma)-l-l'} - \sqrt{\pi(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\,K^{(\Sigma\zeta)-(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}_{2j-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)}\right)+$$

$$+\sqrt{\pi(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\sum_{j=0}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)-1}{2}}\frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^j}{(2j)!!}L\left(\sqrt{\zeta_\lambda+\zeta_\gamma},\,2j-l-l'+n(\mu)+n(\sigma),\,(\Sigma\zeta)-(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right)$$

$$+\sqrt{\pi(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)}\left(K^{\zeta_\mu+\zeta_\sigma,(0)}_{-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)} - L\left(\sqrt{\zeta_\lambda+\zeta_\gamma},\,-l-l'+n(\mu)+n(\sigma),\,\zeta_\mu+\zeta_\sigma\right)\right)+$$

$$+\sum_{k=1}^{\frac{l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}}\frac{\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2k-1)!!}K^{(\Sigma\zeta)-(\zeta_\nu+\zeta_\rho)}_{2k-1-l-l'+n(\mu)+n(\sigma)}$$

.(3T43)

Podobně pro výraz (3T16):

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\widetilde{N}^{(-+)}_{10}(l,l') = \frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{(l+n(\nu)+n(\rho)-1)!!\,(-l'+n(\lambda)+n(\gamma)-2)!!}{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)+1}{2}}\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^{\frac{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}}}$$,(3T44)

$$\frac{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial^{(-+)}_{10}(l,l')}{{}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}\widetilde{N}^{(-+)}_{10}(l,l')} =$$

$$\sum_{k=0}^{\frac{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}-1}\frac{\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k}{(2k)!!}K^{\Sigma\zeta,(0)}_{2(j+k)+l'-l+1+n(\mu)+n(\sigma)}\left(1-\sum_{j=0}^{\frac{l+n(\nu)+n(\rho)-1}{2}}\frac{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^j}{(2j)!!}K^{(\Sigma\zeta)-(\zeta_\nu+\zeta_\rho)}_{2(j+k)+l'-l+1+n(\mu)+n(\sigma)}\right)$$

(3T45)

Pro výraz (3T18) pak lze odvodit vztah

$${}^{\sigma\,\rho\,\gamma}_{\mu\,\nu\,\lambda}Radial^{(++)}_{10}(l,l') =$$

$$\frac{16\pi^2}{(2l+1)(2l'+1)}\frac{(-l-2+n(\nu)+n(\rho))!!(-l'-2+n(\lambda)+n(\gamma))!!}{\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\rho)\right]^{\frac{-l+n(\nu)+n(\rho)}{2}}\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^{\frac{-l'+n(\lambda)+n(\gamma)}{2}}}\times$$,(3T46)

$$\times\sum_{k=0}^{\frac{-l+n(\nu)+n(\rho)}{2}-1}\ \sum_{j=0}^{\frac{-l+n(\lambda)+n(\nu)}{2}-1}\frac{\left[2(\zeta_\lambda+\zeta_\gamma)\right]^k\left[2(\zeta_\nu+\zeta_\gamma)\right]^j}{(2k)!!\,(2j)!!}K^{\Sigma\zeta,(0)}_{2(j+k)+l+l'+2+n(\lambda)+n(\sigma)}$$

Kapitola 9 Závěr

Integrální chyba řešení stacionární Schrödingerovy rovnice definovaná jako druhá mocnina vzdálenosti levé strany této rovnice od pravé (v zápisu (1)) se ukazuje být nejen zajímavým objektivním (na rozdíl od subjektivního „sledování konvergence“ variačních hodnot energie) kritériem přesnosti přibližného řešení stacionární Schrödingerovy rovnice, ale možnost jejího výpočtu otevírá možnost výpočtu některých dolních i horních mezí k přesné hodnotě energie E_n (1), jak je ukázáno v kapitole 2.1 (Weinsteinova mez, Tempelova mez, Stevensonova mez). Tato integrální chyba má význam střední kvadratické flutulace energie ve stavu popsaném přibližnou vlnovou funkcí (6), její výpočet tak vyžaduje kromě běžného výpočtu střední hodnoty energie dle vztahu (5) také výpočet střední hodnoty druhé mocniny hamiltonova operátoru. V této práci uvádím identity, které jsou užitečné pro výpočet maticových elementů operátoru $\hat{H}^2$ mezi Slaterovými determinanty (UV1) stestavenými z molekulových spinorbitalů s prostorovou částí (UV2) generovanou jako lineární kombinace atomových bázových orbitalů Slaterovského (UV3) nebo Gaussovského (UV4) tvaru (takové báze označuji jako STO a GTO). Kapitoly 3-7 představují úvod do problematiky, nastínění používaného matematického aparátu (ortogonální polynomy, prostory funkcí, distribuce a jejich Fourierova transformace) a souvislost s fyzikálním světem (Kapitoly 4 a 6). V 7.kapitole se objevují (resp. na ně odkaz, ve skutečnosti byly přesunuty do Přílohy C) Slaterovy-Condonovy pravidla, jejichž aplikace na výpočet maticových elementů operátoru $\hat{H}^2$ vede na nutnost výpočtu některých jedno-, dvou- i tříelektrodových integrálů (Tabulky Y1, Y2 a Y3)

Ukazuje se, že pro víceelektronové atomy jsou všechny integrály vyskytující se v matickových elementech $\hat{H}^2$ analytické v bázích Slaterova (STO), Gaussova (GTO) i Vodíkového (VTO) typu. V případě báze typu GTO bylo třeba vztah pro integrál

$$\int_0^{+\infty} Erf\left(\alpha\, x\right) Erf\left(\beta\, x\right) x^{\gamma} \exp\left(-\delta\, x^2\right) dx\,, \tag{ZV0}$$

což je provedeno v *Příloze B*. Pro obecnou molekulu jsem nalezl analytické vyjádření všech integrálů potřebných pro výpočet $<\hat{H}^2>$ až na 5-centrový (OM26), (7. v Tabulce Y2)

$$\left\langle \mu\nu \left| \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{R}_E\right|} \frac{1}{r_{12}} \right| \lambda\sigma \right\rangle, \tag{ZV1}$$

a 6-centrový (3T1), (10. Tabulka Y3).

$$\left\langle \mu\nu\lambda \left| \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_{13}} \right| \sigma\rho\gamma \right\rangle, \tag{ZV2}$$

Lze tedy konstantovat, že kritérium kvadratické fluktuace energie ve stavu popsaném přibližnou vlnovou funkcí je pro standardní tvary vlnových funkcí a hamiltoniánu analyticky vyčíslitelné pro libovolný víceelektronový atom, ale pro obecnou molekulu nebyly vzorce umožňující analytický výpočet střední kvadratické fluktuace energie zatím nalezeny.

Kapitola 10 Plány do budoucna

V krátkodobějším plánu zamýšlím o aplikaci odvozených identit pro výpočet střední kvadratické fluktuace pro přibližné vlnové funkce z SCF a CI výpočtů atomů He, Li^+, H^-, Li, … atd. V dlouhodobějším horizontu pak pokus zjednodušit tvar integrálů (ZV0), (ZV1) a (ZV2), aby byl možný jejich snadný numerický výpočet, nebo se pokusit jinou metodou nalézt analytický výsledek. Další oblastí možného vývoje je systém kvarkonia.

Příloha A

x-ová komponenta operátoru momentu hybnosti v realtivních jednotkách má v karézských souřadnicích tvar (v této příloze vynechávám stříšky u operátorů):

$$L_x = i\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right), \tag{pA1}$$

Předchod ke sférickým souřadnicím:

$$z = r\cos(\theta), \tag{pA2}$$

$$y = r\sin(\theta)\sin(\phi), \tag{pA3}$$

Transformace operátorů derivace podle kartézských proměnných:

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \phi}, \tag{pA4}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \phi}, \tag{pA5}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi}, \tag{pA6}$$

Výpočet koeficientů ve vztazích (pA4)-(pA6)

$$\frac{\partial r}{\partial x_i} = \frac{x_i}{r}, \tag{pA7}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\partial \theta}{\partial \cos(\theta)} \frac{\partial \cos(\theta)}{\partial y} = \frac{1}{-\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{z}{r}\right) = \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{y\,z}{r^3} = \frac{1}{r}\cos(\theta)\sin(\phi)\,, \tag{pA8}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial \theta}{\partial \sin(\theta)} \frac{\partial \sin(\theta)}{\partial z} = \frac{1}{\cos(\theta)} \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{r}\right) = -\frac{1}{\cos(\theta)}\left(\frac{z\sqrt{x^2+y^2}}{r^3}\right) = -\frac{1}{r}\sin(\theta)\,, \tag{pA9}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial \theta}{\partial \cos(\theta)} \frac{\partial \cos(\theta)}{\partial x} = \frac{1}{-\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{z}{r}\right) = \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{x\,z}{r^3} = \frac{1}{r}\cos(\theta)\cos(\phi)\,, \tag{pA10}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\partial \phi}{\partial tg(\phi)} \frac{\partial tg(\phi)}{\partial y} = \cos^2(\phi) \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{y}{x}\right) = \cos^2(\phi)\frac{1}{x} = \frac{1}{r}\left(\frac{\cos(\phi)}{\sin(\theta)}\right), \tag{pA11}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{\partial \phi}{\partial tg(\phi)} \frac{\partial tg(\phi)}{\partial z} = \cos^2(\phi) \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{y}{x}\right) = 0\,, \tag{pA12}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial tg(\phi)} \frac{\partial tg(\phi)}{\partial x} = \cos^2(\phi) \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{y}{x}\right) = -\cos^2(\phi)\frac{y}{x^2} = -\frac{1}{r}\left(\frac{\sin(\phi)}{\sin(\theta)}\right). \tag{pA13}$$

Dosazení do (pA1):

$$L_x = i\left(\cos(\theta)\left(\cos(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos(\phi)}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial \phi}\right) + \sin(\theta)\sin(\phi)\left(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial \theta}\right)\right), \tag{pA14}$$

$$L_x = i\left(\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial \theta} + \cot g(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial \phi}\right), \tag{pA15}$$

Totéž pro y-ovou komponentu operátoru impulsmomentu v relativních jednotkách:

$$L_y = i\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right), \tag{pA16}$$

$$L_y = i\left(\sin(\theta)\cos(\phi)\left(r\frac{\partial \theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \theta} + r\frac{\partial \phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \phi}\right) - \cos(\theta)\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi}\right)\right), \tag{pA17}$$

$$L_y = i\left(\left(-\sin^2(\theta)\cos(\phi) - \cos^2(\theta)\cos(\phi)\right)\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\cot g(\theta)\sin(\phi)\right)\frac{\partial}{\partial\phi}\right), \qquad \text{(pA18)}$$

$$L_y = i\left(-\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi}\right), \qquad \text{(pA19)}$$

$$L_z = i\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right), \qquad \text{(pA20)}$$

$$L_z = i\left(\sin(\theta)\sin(\phi)\left(r\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + r\frac{\partial\phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) - \sin(\theta)\cos(\phi)\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right), \qquad \text{(pA21)}$$

$$L_z = i\left((\sin(\theta)\sin(\phi)\cos(\theta)\cos(\phi) - \sin(\theta)\cos(\phi))\frac{\partial}{\partial\theta} - \sin(\theta)\cos(\phi)\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right), \qquad \text{(pA22)}$$

$$L_z = i\left((\sin(\theta)\sin(\phi)\cos(\theta)\cos(\phi) - \sin(\theta)\cos(\phi)\cos(\theta)\sin(\phi))\frac{\partial}{\partial\theta} + a\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right), \qquad \text{(pA23)}$$

Tvrdím, že platí

$$a = -1\,, \qquad \text{(pA24)}$$

neboť

$$a = -\sin(\theta)\sin(\phi)\frac{\sin(\phi)}{\sin(\theta)} - \sin(\theta)\cos(\phi)\frac{\cos(\phi)}{\sin(\theta)} = -1, \qquad \text{(pA25)}$$

tedy:

$$L_z = -i\frac{\partial}{\partial\phi}, \qquad \text{(pA26)}$$

Druhé mociny jednotlivých komponent impulsomemntu jsou tedy:

$$\begin{aligned} L_x^2 = &-\left(\sin^2(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot g(\theta)\sin(\phi)\cos(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi} - \frac{\sin(\phi)\cos(\phi)}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi}\right) \\ &-\left(\cot g^2(\theta)\cos^2(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} - \cot g^2(\theta)\cos(\phi)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} + \cot g(\theta)\cos^2(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\ &-\cot g\,(\theta)\sin(\phi)\cos(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\theta} \end{aligned} \qquad \text{,(pA27)}$$

$$L_x^2 = -\left(\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right)\left(\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right), \quad \text{(pA28)}$$

$$L_x^2 = -Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_4, \quad \text{(pA29)}$$

$$Q_1 = \left(\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} \right)\left(\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} \right) = \sin^2(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}, \quad \text{(pA30)}$$

$$Q_2 = \left(\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} \right)\left(\cot g(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right) = -\frac{\sin(\phi)\cos(\phi)}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial}{\partial\phi} + \cot g(\theta)\sin(\phi)\cos(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi}, \quad \text{(pA31)}$$

$$Q_3 = \left(\cot g(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right)\left(\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} \right) = \cot g(\theta)\cos^2(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g(\theta)\sin(\phi)\cos(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\theta}, \quad \text{(pA32)}$$

$$Q_4 = \left(\cot g(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right)\left(\cot g(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right) = -\cot g^2(\theta)\sin(\phi)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} + \cot g^2(\theta)\cos^2(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}, \quad \text{(pA33)}$$

$$L_y^2 = -\left(-\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right)\left(-\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right), \quad \text{(pA34)}$$

$$L_y^2 = -P_1 - P_2 - P_3 - P_4, \quad \text{(pA35)}$$

$$P_1 = \left(\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} \right)\left(\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} \right) = \cos^2(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}, \quad \text{(pA36)}$$

$$P_2 = -\left(\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} \right)\left(\cot g(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} \right) = \frac{1}{\sin^2\theta}\cos(\phi)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} - \cot g(\theta)\cos(\phi)\sin(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi}, \quad \text{(pA37)}$$

$$P_3 = -\left(\cot g(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left(\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\theta}\right) = \sin^2(\phi)\cot g(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot g(\theta)\cos(\phi)\sin(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\theta}$$

,(pA38)

$$P_4 = \left(\cot g(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left(\cot g(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi}\right) = \cot g^2(\theta)\sin(\phi)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial\phi} + \cot g^2(\theta)\sin^2(\phi)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

,(pA39)

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2 = -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot g(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot g^2(\theta)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}, \qquad \text{(pA40)}$$

Po sečtení tedy:

$$L^2 = -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot g(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} = -\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cot g(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{L_z^2}{\sin^2(\theta)}. \qquad \text{(pA41)}$$

QED.

Příloha B

Buď definována veličina

$$M(\alpha,\beta,\gamma,\delta) \equiv \int_0^\infty Erf(\alpha x)\, Erf(\beta x)\, x^\gamma \exp(-\delta x^2)\, dx, \qquad \text{(PB1)}$$

$\alpha,\beta,\delta > 0$, $\gamma \in N_0$.

γ sudé ($\gamma = 2n$):

$$M(\alpha,\beta,\gamma,\delta) = \int_0^\infty Erf(\alpha x)\, Erf(\beta x)\, (K_{2n}^\delta(x))'\, dx = \left[Erf(\alpha x)\, Erf(\beta x) K_{2n}^\delta(x)\right]_0^\infty$$

$$- \beta\int_0^\infty \left\{Erf(\alpha\, x)\exp(-\beta^2 x^2) K_{2n}^\delta(x)\right\} dx - \alpha\int_0^\infty \left\{Erf(\beta\, x)\exp(-\alpha^2 x^2) K_{2n}^\delta(x)\right\} dx \quad ,$$

(PB2)

pro liché analogicky

Je třeba znát

$$M(\alpha,\ \beta,\ 0,\ \delta) = \int_0^\infty Erf\,(\alpha\, x)\ Erf\,(\beta\, x) \exp(-\delta\, x^2)\ dx\,, \tag{PB3}$$

Derivací dle parametru

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x\, Erf\,(\beta\, x)\ \exp\,(-(\delta + \alpha^2)\, x^2)\ dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} L\,(\beta,\ \delta + \alpha^2, 1)\,, \tag{PB4}$$

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x\, Erf\,(\beta\, x)\ \exp\,(-(\delta + \alpha^2)\, x^2)\ dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} L\,(\beta,\ \delta + \alpha^2, 1)\,, \tag{PB5}$$

$$L\,(\alpha, \beta, 1) = \frac{\alpha}{2\beta} \frac{1}{\sqrt{\beta + \alpha^2}} \qquad \Rightarrow \qquad L\,(\beta,\ \delta + \alpha^2,\ 1) = \frac{\beta}{2\,(\alpha^2 + \delta)\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \delta}}\,, \tag{PB6}$$

$$M(\alpha,\ \beta,\ 0,\ \delta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha L\,(\beta, \delta + t^2, 1)\ dt = \frac{arctg\left(\dfrac{\alpha\,\beta}{\sqrt{\delta}\ \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \delta}}\right)}{\sqrt{\pi\,\delta}}\,, \tag{PB7}$$

γ sudé ($\gamma = 2n$):

$$M(\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta) = \int_0^\infty Erf\,(\alpha\, x)\ Erf\,(\beta\, x)\ \ (K_{2n}^{\delta}(x))\,'\ dx = \left[Erf\,(\alpha\, x)\ Erf\,(\beta\, x)\, K_{2n}^{\delta}(x)\right]_0^\infty$$
$$-\beta \int_0^\infty \left\{Erf\,(\alpha\ x) \exp(-\ \beta^2 x^2) K_{2n}^{\delta}(x)\right\}\ dx - \alpha \int_0^\infty \left\{Erf\,(\beta\ x) \exp(-\ \alpha^2 x^2) K_{2n}^{\delta}(x)\right\}\ dx \tag{PB8}$$

$$K_{2n}^{\zeta}(x) \;=\; -\frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1}}\sum_{j=1}^{n}\frac{\zeta^{j}}{(2j-1)!!\,2^{n-j}}\;x^{2j-1}\exp(-\zeta\,x^2) \;+\; \frac{(2n-1)!!}{2^{n}\,\zeta^{n+1/2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,Erf(\sqrt{\zeta}\,x)+C$$

,(PB9)

$$(K_{2n}^{\zeta}(x))' \;=\; -\frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1}}\sum_{j=1}^{n}\frac{(2j-1)\,\zeta^{j}}{(2j-1)!!\,2^{n-j}}\;x^{2j-2}\exp(-\zeta\,x^2) \;+\; \frac{(2n-1)!!}{2^{n}\,\zeta^{n}}\exp(-\zeta\,x^2)+$$

$$\frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1}}\sum_{j=1}^{n}\frac{\zeta^{j+1}}{(2j-1)!!\,2^{n-(j+1)}}\,x^{2(j+1)-2}\exp(-\zeta\;x^2)$$

,(PB10)

$$(K_{2n}^{\zeta}(x))' \;=\; -\frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1}}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{\zeta^{j+1}}{(2j-1)!!\,2^{n-(j+1)}}\;x^{2j}\exp(-\zeta\,x^2) \;+\; \frac{(2n-1)!!}{2^{n}\,\zeta^{n}}\exp(-\zeta\,x^2)+$$

$$\frac{(2n-1)!!}{2\,\zeta^{n+1}}\sum_{j=1}^{n}\frac{\zeta^{j+1}}{(2j-1)!!\,2^{n-(j+1)}}\,x^{2j}\exp(-\zeta\;x^2)=x^{2n}\exp(-\zeta\;x^2)$$

,(PB11)

$$M(\alpha,\beta,\gamma,\delta)=\int_0^\infty Erf(\alpha\,x)\,Erf(\beta\,x)\;x^{2n}\exp(-\delta\,x^2)\,dx=$$

$$\frac{(2n-1)!!}{2^{n}\,\delta^{n+1/2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\Big[Erf(\alpha\,x)\,Erf(\beta\,x)\,Erf\;(\sqrt{\delta}\;x)\Big]_0^\infty+$$

$$+\beta\frac{(2n-1)!!}{2\,\delta^{n+1}}\;\sum_{j=1}^{n}\;\frac{\delta^{j}}{(2j-1)!!\,2^{n-j}}\int_0^\infty\Big\{Erf(\alpha\;x)\;x^{2j-1}\exp(-(\delta+\beta^2)\,x^2)\Big\}\;dx$$

$$-\beta\frac{(2n-1)!!}{2^{n}\,\delta^{n+1/2}}\;\frac{\sqrt{\pi}}{2}\;\int_0^\infty\Big\{Erf(\alpha\,x)Erf(\sqrt{\delta}\,x)\exp(-\beta^2x^2)\Big\}dx$$

,(PB12)

$$+\alpha\frac{(2n-1)!!}{2\,\delta^{n+1}}\;\sum_{j=1}^{n}\;\frac{\delta^{j}}{(2j-1)!!\,2^{n-j}}\int_0^\infty\Big\{Erf(\beta\;x)\;x^{2j-1}\exp(-\alpha^2x^2)\Big\}\;dx$$

$$-\alpha\frac{(2n-1)!!}{2^{n}\,\delta^{n+1/2}}\;\frac{\sqrt{\pi}}{2}\;\int_0^\infty\Big\{Erf(\beta\,x)Erf(\sqrt{\delta}\,x)\exp(-\alpha^2x^2)\Big\}dx$$

$$M(\alpha,\beta,\gamma,\delta)=\int_0^\infty Erf(\alpha x)\,Erf(\beta x)\;x^{2n}\exp(-\delta x^2)\,dx=$$

$$\begin{aligned}
&\frac{(2n-1)!!}{2^n\delta^{n+1/2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}+\\
&+\beta\frac{(2n-1)!!}{\delta^{n+1}}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{\delta^{j+1}}{(2j+1)!!\,2^{n-j}}L(\alpha,\delta+\beta^2,2j+1)\\
&-\beta\frac{(2n-1)!!}{2^n\delta^{n+1/2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\;L(\alpha,\sqrt{\delta},0,\beta^2)\\
&+\alpha\frac{(2n-1)!!}{\delta^{n+1}}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{\delta^{j+1}}{(2j+1)!!\,2^{n-j}}L(\beta,\delta+\alpha^2,2j+1)\\
&-\alpha\frac{(2n-1)!!}{2^n\delta^{n+1/2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\;L(\beta,\sqrt{\delta},0,\alpha^2)
\end{aligned}\quad, \qquad \text{(PB13)}$$

γ liché (γ = 2n+1):

$$M(\alpha,\beta,2n+1,\delta)=\int_0^\infty Erf(\alpha x)\,Erf(\beta x)\;(K^{\delta}_{2n+1}(x))'\,dx=\left[Erf(\alpha x)\,Erf(\beta x)\,K^{\delta}_{2n+1}(x)\right]_0^\infty$$

$$-\beta\int_0^\infty\left\{Erf(\alpha\;x)\exp(-\beta^2x^2)K^{\delta}_{2n+1}(x)\right\}\;dx-\alpha\int_0^\infty\left\{Erf(\beta\;x)\exp(-\alpha^2x^2)K^{\delta}_{2n+1}(x)\right\}\;dx \quad ,$$

(PB14)

$$K^{\delta}_{2n+1}(x)\quad=\quad-\frac{(2n)!!}{2\,\delta^{n+1}}\sum_{j=0}^{n}\frac{\delta^{j}}{(2j)!!\;2^{n-j}}\;x^{2j}\;\exp(-\delta x^2)+C\,, \qquad \text{(PB15)}$$

$$\begin{aligned}
&M(\alpha,\beta,2n+1,\delta)=\int_0^\infty Erf(\alpha x)\,Erf(\beta x)\;(K^{\delta}_{2n+1}(x))'\,dx=\\
&+\beta\frac{(2n)!!}{2\,\delta^{n+1}}\sum_{j=0}^{n}\frac{\delta^{j}}{(2j)!!\,2^{n-j}}\int_0^\infty\left\{Erf(\alpha\;x)\;x^{2j}\;\exp(-(\beta^2+\delta)\,x^2)\right\}\;dx\,,\\
&+\alpha\frac{(2n)!!}{2\,\delta^{n+1}}\sum_{j=0}^{n}\frac{\delta^{j}}{(2j)!!\,2^{n-j}}\int_0^\infty\left\{Erf(\beta\;x)\;x^{2j}\;\exp(-(\alpha^2+\delta)\,x^2)\right\}\;dx
\end{aligned} \qquad \text{(PB16)}$$

$$M(\alpha,\,\beta,\,2n+1,\,\delta)=$$
$$+\,\beta\,\frac{(2n)!!}{2\,\delta^{n+1}}\;\sum_{j=0}^{n}\;\frac{\delta^{j}}{(2j)!!\,2^{n-j}}\,L(\alpha,\,\beta^{2}+\delta,\,2j)\,, \tag{PB17}$$
$$+\,\alpha\,\frac{(2n)!!}{2\,\delta^{n+1}}\;\sum_{j=0}^{n}\;\frac{\delta^{j}}{(2j)!!\,2^{n-j}}\,L(\beta,\,\alpha^{2}+\delta,\,2j)$$

Příloha C

Věta CI3: Zobecněná Slater-Condonova pravidla (pro operátor s nejvýše 4-částicovými členy)

Buď $\hat{Q}$ operátor tvaru

$$\hat{Q} \;=\; \sum_{i=1}^{n}\hat{O}_1(\vec{r}_i)+\sum_{i>j}\hat{O}_2(\vec{r}_i,\vec{r}_j)+\sum_{i>j>k}\hat{O}_3(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k)+\sum_{i>j>k>l}\hat{O}_4(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k,\vec{r}_l)\,, \tag{CI3.a1}$$

kde n je počet elektronů studovaného systému (řešíme problém pohybu n-elektronů v poli jejich vzájemné interakce a poli pevně uložených jader) a $\hat{O}_k$ je k-částicový operátor (může být operátorovou funkcí nejen operátoru polohy, ale i hybnosti daných částic, jejichž polohové vektory jsou uvedeny v jeho argumentu). Předpokládáme, že každý z operátorů $\hat{O}_k$ splňuje

$$\hat{O}_k(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_k) \;=\; \hat{O}_k(\vec{r}_{\pi(1)},\vec{r}_{\pi(2)},...,\vec{r}_{\pi(k)}),\quad \forall\pi\in S_k\,, \tag{CI3.a2}$$

kde π je permutace a S_k je množina všech k-prvkových permutací. Tj. podmínka (CI3.a2) říká, že jednotlivé příspěvky ve všech sumách z pravé strany výrazu (CI3.a1) požadujeme invariantní vzhledem k libovolné permutaci částic. Uvažujme ortonormální systém molekulových spinorbitalů generujících sadu ortonormálních Slaterových determinantů, pak platí:

1) Pro každý Slaterův determinant $|\Psi_i\rangle$ skládající se ze spinorbitalů indexovaných $\mu \in$ *MO(i)* (množinu všech takových indexů spinorbitalů i-tého Slaterova determinantu označuji jako *MO(i)*) platí:

$$\left\langle \Psi_i \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_i \right\rangle = \sum_{\mu \in MO(i)} \left\langle \mu \middle| \hat{O}_1 \middle| \mu \right\rangle + \sum_{\mu > \nu} \left\langle \mu\nu \middle| \hat{O}_2 \left(\left| \mu\nu \right\rangle - \delta(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,\nu}) \left| \nu\mu \right\rangle \right) \right.$$

$$+ \sum_{\mu > \nu > \kappa} \sum_{\pi \in S_3} \operatorname{sgn}(\pi) \left\langle \mu\nu\kappa \middle| \hat{O}_3 \middle| \pi(\mu)\pi(\nu)\pi(\kappa) \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} \mu & \nu & \kappa \\ \pi(\mu) & \pi(\nu) & \pi(\kappa) \end{pmatrix}$$

$$+ \sum_{\mu > \nu > \kappa > \lambda} \sum_{\varphi \in S_4} \operatorname{sgn}(\varphi) \left\langle \mu\nu\kappa\lambda \middle| \hat{O}_4 \middle| \varphi(\mu)\,\varphi(\nu)\,\varphi(\kappa)\,\varphi(\lambda) \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} \mu & \nu & \kappa & \lambda \\ \varphi(\mu) & \varphi(\nu) & \varphi(\kappa) & \varphi(\lambda) \end{pmatrix}$$

,(CI3.a3)

kde v dolních mezích sum s nerovnostmi, předpokládá se $\mu, \nu, \kappa, \lambda \in MO(i)$. $\delta(a,b)$ označuje totéž co δ_{ab}, tj. Kroneckerovo delta od dvojice diskrétních parametrů a a b. Zobrazení π a φ jsou permutace na množině indexů $\{\mu, \nu, \kappa\}$, respektive $\{\mu, \nu, \kappa, \lambda\}$. Veličina Δ je definovaná vztahem

$$\Delta \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_N \\ b_1 & b_2 & \dots & b_N \end{pmatrix} \equiv \prod_{j=1}^{N} \delta\left(\sigma_{z,a_j}, \sigma_{z,b_j}\right) \equiv \prod_{j=1}^{N} \delta\left(\sigma_z\left[a_j\right], \sigma_z\left[b_j\right]\right), \qquad \text{(CI3.a4)}$$

kde v poslední části této rovnosti (CI3a.4) jsem pro větší čitelnost umístil druhý dolní index spinové proměnné σ do hranatých závorek. $\Delta(...)$ na levé straně (CI3.a4) tak nabývá hodnoty jedna právě když spinová proměnná molekulového spinorbitalu a_j je shodná se spinovou proměnnou molekulového spinorbitalu b_j a toto je splněno pro všechna $j \in \{1, 2, ..., N\}$. V opačném případě je $\Delta(...)$ rovno nule.

2) Pro každou dvojici Slaterových determinantů $|\Psi_i>$ a $|\Psi_j>$ lišících se o jediný spinorbital $g \in MO(i)$, $g \notin MO(j)$, $g' \neq g$, $g' \in MO(j)$, $g' \notin MO(i)$. Bez újmy na obecnosti předpokládejme, že tyto spinorbitaly jsou v matici vyskytující se v zápisech (UV1), (x124) a (X9) na posledním místě. Zapíši tedy schématicky (molekulové spinorbitaly tvořící daný Slaterův determinant jsou uvedeny ve směru „shora dolů“ podle jejich pozice v matici v zápisech (UV1), (x124) a (X9)):

$|\Psi_i> = |a_1\ a_2\ ...\ a_{n-1}\ g>$

$|\Psi_j> = |a_1\ a_2\ ...\ a_{n-1}\ g'>$,

pak platí

$$\left\langle \Psi_i \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_j \right\rangle = \left\langle g \middle| \hat{O}_1 \middle| g' \right\rangle \cdot \delta\left(\sigma_{z,g}, \sigma_{z,g'}\right) + \sum_{\mu > \nu} \left\langle \mu\, g \middle| \hat{O}_2 \left(\middle| \mu\, g' \right\rangle - \delta\left(\sigma_{z,\mu}, \sigma_{z,g}, \sigma_{z,g'}\right) \left| g'\mu \right\rangle \right)$$

$$+ \sum_{\substack{\mu,\nu \in MO(i)\backslash\{g\} \\ \mu > \nu}} \sum_{\pi \in S_3} \operatorname{sgn}(\pi) \left\langle \mu\,\nu\, g \middle| \hat{O}_3 \middle| \pi(\mu)\, \pi(\nu)\, \pi(g') \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} \mu & \nu & g \\ \pi(\mu) & \pi(\nu) & \pi(g') \end{pmatrix}$$

$$+ \sum_{\substack{\mu,\nu,\kappa \in MO(i)\backslash\{g\} \\ \mu > \nu > \kappa}} \sum_{\varphi \in S_4} \operatorname{sgn}(\varphi) \left\langle \mu\,\nu\,\kappa\, g \middle| \hat{O}_4 \middle| \varphi(\mu)\, \varphi(\nu)\, \varphi(\kappa)\, \varphi(g') \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} \mu & \nu & \kappa & g \\ \varphi(\mu) & \varphi(\nu) & \varphi(\kappa) & \varphi(g') \end{pmatrix}$$

,(CI3.a5)

Jak je zde vyznačeno ve členech obsahujících dvojitou sumu se řecké indexy sčítají jen z podmnožiny množiny spinorbitalů, která je průnikem množin spinorbitalů pro *i*-tý i *j*-tý Slaterův determinant. Pauliho vylučovací princip, zahrnutí ve formalismu konstrukce Slaterových determinantů ostatně ani neumožňuje přítomnost dvou stejných spinorbitalů v ket-u nebo bře v libovolném k-částicovém integrálu (ať je k = 1, 2, ..., celkovému počtu elektronů...).

3) Pro každou dvojici Slaterových determinantů $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ lišících se právě o dvojici spinorbitalů, $g' \neq g$, $h' \neq h$ tak, že schématické zápisy mají tvar

$|\Psi_i\rangle = |a_1\ a_2\ ...\ a_{n-2}\ g\ h\rangle$

$|\Psi_j\rangle = |a_1\ a_2\ ...\ a_{n-2}\ g'\ h'\rangle$,

pak platí

$$\left\langle \Psi_i \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_j \right\rangle = \left\langle g\, h \middle| \hat{O}_2 \left(\middle| g' h' \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} g & h \\ g' & h' \end{pmatrix} - \left| h' g' \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} g & h \\ h' & g' \end{pmatrix} \right)$$

$$+ \sum_{\mu \in MO(i)\backslash\{g,h\}} \sum_{\pi \in S_3} \operatorname{sgn}(\pi) \left\langle \mu\, g\, h \middle| \hat{O}_3 \middle| \pi(\mu)\, \pi(g')\, \pi(h') \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} \mu & g & h \\ \pi(\mu) & \pi(g') & \pi(h') \end{pmatrix}$$

$$+ \sum_{\substack{\mu,\nu \in MO(i)\backslash\{g,h\} \\ \mu > \nu}} \sum_{\varphi \in S_4} \operatorname{sgn}(\varphi) \left\langle \mu\,\nu\, g\, h \middle| \hat{O}_4 \middle| \varphi(\mu)\, \varphi(\nu)\, \varphi(g')\, \varphi(h') \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} \mu & \nu & g & h \\ \varphi(\mu) & \varphi(\nu) & \varphi(g') & \varphi(h') \end{pmatrix}$$

,(CI3.a6)

4) Pro každou dvojici Slaterových determinantů $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ lišících se právě o trojici spinorbitalů, $g' \neq g$, $h' \neq h$, $k' \neq k$, tak, že schématické zápisy mají tvar

$|\Psi_i\rangle = |a_1\ a_2\ ...\ a_{n-3}\ g\ h\ k\rangle$

$|\Psi_j\rangle = |a_1\ a_2\ ...\ a_{n-3}\ g'\ h'\ k'\rangle$,

pak platí

$$\left\langle \Psi_i \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_j \right\rangle \; =$$

$$+ \sum_{\pi \in S_3} \operatorname{sgn}(\pi) \left\langle g\, h\, k \middle| \hat{O}_3 \middle| \pi(g')\, \pi(h')\, \pi(k') \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} g & h & k \\ \pi(g') & \pi(h') & \pi(k') \end{pmatrix}$$

$$+ \sum_{\mu \in MO(i) \setminus \{g,h,k\}} \; \sum_{\varphi \in S_4} \operatorname{sgn}(\varphi) \left\langle \mu\, g\, h\, k \middle| \hat{O}_4 \middle| \varphi(\mu)\; \varphi(g')\; \varphi(h')\; \varphi(k') \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} \mu & g & h & k \\ \varphi(\mu) & \varphi(g') & \varphi(h') & \varphi(k') \end{pmatrix}$$

,(CI3.a7)

5) Pro každou dvojici Slaterových determinantů $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ lišících se právě o čtveřici spinorbitalů, $g' \neq g$, $h' \neq h$, $k' \neq k$, $l' \neq l$, tak, že schématické zápisy mají tvar

$|\Psi_i\rangle = |a_1\;\; a_2\;\; \ldots\;\; a_{n-4}\;\; g\;\;\; h\;\; k\;\; l\rangle$

$|\Psi_j\rangle = |a_1\;\; a_2\;\; \ldots\;\; a_{n-4}\;\; g'\; h'\; k'\; l'\rangle,$

pak platí

$$\left\langle \Psi_i \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_j \right\rangle \; =$$

$$+ \sum_{\varphi \in S_4} \operatorname{sgn}(\varphi) \left\langle g\, h\, k\, l \middle| \hat{O}_4 \middle| \varphi(g')\; \varphi(h')\; \varphi(k')\; \varphi(l') \right\rangle \cdot \Delta \begin{pmatrix} g & h & k & l \\ \varphi(g') & \varphi(h') & \varphi(k') & \varphi(l') \end{pmatrix}$$

,(CI3.a9)

6) Pro každou dvojici Slaterových determinantů $|\Psi_i\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ lišících se o pět, nebo více spinorbitalů platí

$$\left\langle \Psi_i \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_j \right\rangle \; = \; 0\,, \qquad \text{(CI3.a10)}$$

Poznámka I: Stejný tvar, jako má v této větě operátor $\hat{Q}$ má operátor $\hat{H}^2$ pro vícelektronový atom, nebo molekulu (má-li tento systém méně elektronů než 4, tak členy odpovídající většímu počtu částic, než je v systému přítomen budou identicky nulové).

Poznámka II: Tvrzení lze zobecnit pro operátor $\hat{Q}$ obsahující ve svém rozvoji operátory působící na libovolně velký počet částic, tj. mající tvar:

$$\hat{Q} \; = \; \sum_{k=1}^{\infty} \; \sum_{a(1) > a(2) > \ldots > a(k)} \hat{O}_k(\vec{r}_{a(1)}, \vec{r}_{a(2)}, \ldots, \vec{r}_{a(k)})\,, \qquad \text{(CI3.a11)}$$

Pak pro dva Slaterovy determinanty lišící se o d spinorbitalů (zápisy viz níže) platí vztah (CI3.a12)

$|\Psi_i\rangle = |a_1\ a_2\ \dots\ a_{n\text{-}d}\ b_1\ \ b_2\ \dots\ b_d\rangle$

$|\Psi_j\rangle = |a_1\ a_2\ \dots\ a_{n\text{-}4}\ b_1'\ b_2'\ \dots\ b_d'\rangle$,

$$\left\langle \Psi_i \middle| \hat{Q} \middle| \Psi_j \right\rangle \quad =$$

$$\sum_{k=d}^{n} \quad \sum_{\substack{a(1), a(2), \dots, a(k-d) \in MOp \\ a(1) > a(2) > \dots > a(k-d)}} \quad \sum_{\pi \in S_k} \left\langle a_1\ a_2\ \dots b_1\, b_2 \dots b_d \middle| \hat{O}_k \middle| \pi(a_1')\ \pi(a_2')\ \dots\ \pi(b_1')\, \pi(b_2') \dots \pi(b_d') \right\rangle \times$$

$$\times \Delta \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \dots & b_1 & b_2 & \dots & b_d \\ \pi(a_1') & \pi(a_2') & \dots & \pi(b_1') & \pi(b_2') & \dots & \pi(b_d') \end{pmatrix}$$

,(CI3.a12)

Důkaz: Analogický jako pro obyčejná Slaterova pravidla, kde je rozvoj (CI3.a1) ukončen za dvoučásticovým členem.

Literatura

[1] Višňák J. (2007): Bakalářská práce, MFF UK, Praha.
[2] Zamastil J., Čížek J., Kalhous M., Skála L., Šimánek M. (2004): The use of so(2,1) algebra for the evaluation of atomic integrals: The study of two-electron atoms. *Journal of Mathematical Physics* Vol. **45**, No 7, 2674-2692.
[3] Skála L. (2005): Úvod do kvantové mechaniky. Academia, Praha.
[4] Formánek J. (2004): Úvod do kvantové teorie I., Academia, Praha.
[5] Szabo A., Ostlund N. S. (1982): Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Structure Theory, McGraw-Hill Publishing Company, London.
[7] L.M.Delves (1972): On the Temple lower bound for eigenvalues, *J.Phys. A.: Gen. Phys.*, Vol.**5**, Printed in Great Britain.[117]
[8] Löwdin P.-O. and Quantum Chemistry Group (1965): Studies in Perturbation Theory. X. Lower Bounds to Energy Eigenvalues in Perturbation-Theory Ground State. Uppsala University, Sweden
[9] Kohn W. (1947): A note on Weinstein's Variational Method, *Physical Review*, Vol. **71**, No. 12, 902-904.
[10] Weinstein D. H. (1934), *Proc. Nat. Acad of Sci.* **20**, 529.
[11] Formánek J. (2004): Úvod do kvantové teorie II., Academia, Praha.
[12] Višňák J. (dosud nepublikováno): Výpočet „vyhnutého křížení“ (Avoided Crossing) singletových stavů molekuly C_2 metodou MR-BWCCSD.
[13] 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**, 3392.
[14] *Wikipedia*: Ortogonal Polynoms (http://en.wikipedia.org/wiki/Orthogonal_polynomials).
[15] *Wikipedia*: Laguerre polynomials (http://en.wikipedia.org/wiki/Laguerre_polynomials).
[16] *Wikipedia:* Legendre polynomials (http://en.wikipedia.org/wiki/Legendre_polynomials).
[17] *Wikipedia*: (Associated) Legendre function (http://en.wikipedia.org/wiki/Legendre_function).
[18] *MathWorld*[118]: Legendre Function of the Second Kind (http://mathworld.wolfram.com/LegendreFunctionoftheSecondKind.html).
[19] Schmied R. (27.2. 2005): Osobní sdělení autorům [18].
[20] *MathWorld*: Legendre Polynomial (http://mathworld.wolfram.com/LegendrePolynomial.html).
[21] *Wikipedia*: Spherical Harmonics (http://en.wikipedia.org/wiki/Spherical_harmonics), Addition theorem.
[22] Kupka Z. (1991): Kvantová teorie molekul a molekulových systémů, Část A, B. Univerzita Palackého, Přírodovědecká Fakulta, Olomouc.
[23] Čihák P. a kolektiv (2003): Matematická analýza pro fyziky (V). Matfyzpress, Praha.
[24] Zamastil J. (2004): Kvantová teorie I (přednáška NBCM110).

---

[117] [6] a [7] sloučeny, přečíslování odkazů jsme nestihl provést.
[118] Autorem stránek MathWorld je Eric Weisstein (*Wolfram Reasearch*).

[25] Kopáček J. a kolektiv (2003): Příklady z matematiky pro fyziky [IV]. Matfyzpress, Praha.
[26] Mohr P. J., Barry N. T., David B. N. (28.12. 2007): CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006. *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, Maryland 20899-8420, USA. (http://physics.nist.gov/cuu/Constants/codata.pdf)
[27] *Wikipedia*: Bohr radius (http://en.wikipedia.org/wiki/Bohr_radius).
[28] Skála L. (1994): Kvantová teorie molekul. Univerzita Karlova, Praha.
[29] *MathWorld*: Spherical Harmonics (http://mathworld.wolfram.com/SphericalHarmonic.html).
[30] Bennet L.: http://iacl.ece.jhu.edu/~bennett/art.shtml.
[31] Greenwood N. N., Earnshaw A. (1993): Chemie prvků, Svazek II (české vydání). Informatorium, Praha.
[32] Wolfram Research: *Mathematica* Help (součást programu *Mathematica*).
[33] Benda J., Javůrek T., Vybulková L., Zahumenský J. (2009): Kvantová fyzika elektronových obalů. (Existuje jen v elektronické podobě, oficiálně nevydáno).
[34] L.Wilets, I.J.Cherry (1956): Lower Bound to the Ground-State Energy and Mass Polarization in Helium-Like Atoms, *Physical Review*, Vol. **103**, N. 1.[119]
[36] *Wikipedia*: Laplace expansion (http://en.wikipedia.org/wiki/Laplace_expansion).
[37] *MathWorld*: Spherical Harmonic Addition Theorem (http://mathworld.wolfram.com/SphericalHarmonicAdditionTheorem.html).
[38] *Wikipedia*: Clebsch Gordan coefficients (http://en.wikipedia.org/wiki/Clebsch-Gordan_coefficients).
[39] *Wikipedia*: Bessel function (http://en.wikipedia.org/wiki/Bessel_function).
[40] Abramowitz M., Stegun I. A., eds. (1964): Handbook of Mathematical Function, and Mathematical Tables. New York. ISBN 0486612724.
[41] Fowler M. (17.1.2008): More Scattering: the Partial Wave Expansion. (http://galileo.phys.virginia.edu/classes/752.mf1i.spring03/Scattering_II.htm).
[42] *Wikipedia*: Jacobi-Anger Expansion (http://en.wikipedia.org/wiki/Jacobi%E2%80%93Anger_expansion).
[43] *Wikipedia*: Hankel Transform. (http://en.wikipedia.org/wiki/Hankel_transform).
[44] Sakurai J. J. (1994): Modern Quantum Mechanics. Addison-Wesley Publishing Company, Wokingham, England.
[45] Landau L. D., Lifshitz (1977): Quantum mechanics : non-relativistic theory. Oxford; New York : Pergamon Press.
[46] Wikipedia: Fourier transform (http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform).

[119] [35] byla sloučna s [23]. Přečíslování jsem nestihl provést.