

## XIX. A REZGÉSI SCHRÖDINGER-EGYENLET MEGOLDÁSA VARIÁCIÓS MÓDSZERREL

### 1. A variációs elv

A variációs elv: az egzakt energia alsó korlát a közelítő hullámfüggvénnyel számított energiákra.

Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet:

$$\hat{H}\Psi = (\hat{K} + \hat{V})\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Definiáljunk egy megfelelő  $\{\Phi_n\}_{n=1}^N$  bázisfüggvény készletet:

$$\Psi = \sum_{\alpha=1}^N c_n \Phi_n \quad (2)$$

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}, \quad (3)$$

ahol (valós bázisfüggvényeket feltételezve)

$$H_{mn} = \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle = \int_a^b \Phi_m(q) \hat{H} \Phi_n(q) dq \quad (4)$$

$$S_{mn} = \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \int_a^b \Phi_m(q) \Phi_n(q) dq \quad (5)$$

Amennyiben a bázisfüggvények ortonormáltak, azaz

$$S_{mn} = \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (6)$$

úgy a (3) egyenletben definiált általánosított matrix sajátérték-egyenlet a következő egyszerűbb alakban írható fel:

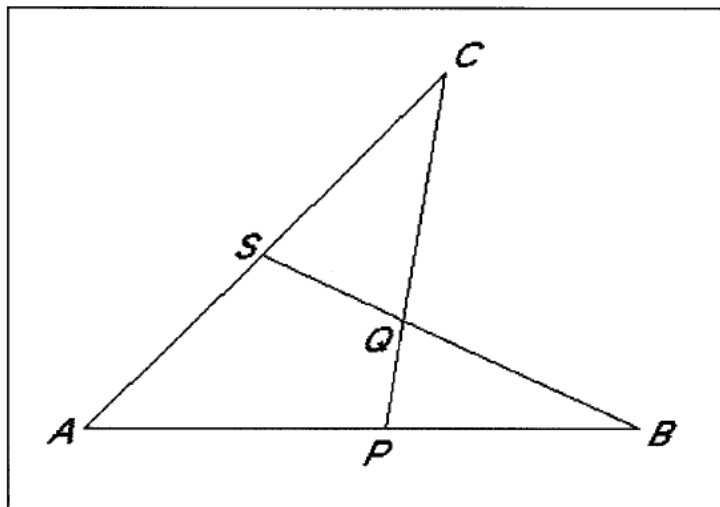
$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c}. \quad (7)$$

A rezgési probléma bármely variációs alapú megoldása az alábbi részfeladatok esetén igényel a lehetőség szerinti optimális választást:

- (a) a koordináta rendszer megválasztása;
- (b) a kinetikus energia operátor felírása az adott koordináta rendszerben;
- (c) a potenciális energia felület (PES) meghatározása;
- (d) a bázisfüggvény készlet megválasztása;
- (e) a matrix elemek (pontos illetve közelítő) számítása;
- (f) a Hamilton-mátrix “diagonalizálása”.

## 2. A koordináta rendszer megválasztása

A Sutcliffe és Tennyson által leírt általánosított belső koordináta-rendszer



**1.ábra** Háromatomos molekulák általánosított belső koordináta-rendszere, ahol  $A$ ,  $B$ ,  $C$  jelöli az atomokat. A koordináták definíciói:  $R_1 = B - S$ ,  $R_2 = C - P$  és  $\Theta = BQC$ . A geometriai paraméterek definíciói:  $g_1 = (A - P)/(A - B)$  és  $g_2 = (A - S)/(A - C)$ .

Az ortogonális Jacobi (szórás) koordináták esetén:

$$g_1 = \frac{m_B}{m_A + m_B} \text{ és } g_2 = 0. \quad (8)$$

A szintén ortogonális Radau koordináták esetén:

$$g_1 = 1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta - \alpha\beta}, \quad g_2 = 1 - \frac{\alpha}{1 - \beta + \alpha\beta} \quad (9)$$

$$\alpha = \left( \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2}, \quad \beta = \frac{m_B}{m_B + m_C}. \quad (10)$$

A  $g_1 = g_2 = 0$  választással az  $R_1$ ,  $R_2$  kötőhosszakon és a  $\Theta$  kötésszögön alapuló nem-ortogonális belső koordinátákat definiálhatjuk.

### 3. A kinetikus energia operátora

A Sutcliffe és Tennyson által leírt általánosított belső koordinátarendszerben:

$$\hat{K} = \hat{K}_1 + \hat{K}_2, \quad (11)$$

ahol

$$\hat{K}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \left( \frac{\hbar^2}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \text{ctg} \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right), \quad (12)$$

$$\hat{K}_2 = \frac{\hbar^2}{\mu_{12}} \left[ -\cos \Theta \frac{\partial^2}{\partial R_1 \partial R_2} + \frac{\cos \Theta}{R_1 R_2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \text{ctg} \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \sin \Theta \left( \frac{1}{R_1} \frac{\partial^2}{\partial R_2 \partial \Theta} + \frac{1}{R_2} \frac{\partial^2}{\partial R_1 \partial \Theta} + \frac{1}{R_1 R_2} \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \right]. \quad (13)$$

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{g_2^2}{m_c} + \frac{1}{m_b} + \frac{(1-g_2)^2}{m_a} \quad (14)$$

$$\frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_c} + \frac{g_1^2}{m_b} + \frac{(1-g_1)^2}{m_a} \quad (15)$$

$$\frac{1}{\mu_{12}} = -\frac{g_2}{m_c} - \frac{g_1}{m_b} + \frac{(1-g_1)(1-g_2)}{m_a} \quad (16)$$

Az ortogonális Jacobi és Radau koordinátarendszerekben kapott kinetikus rezgési energia operátor alakja:

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \left( \frac{\hbar^2}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \text{ctg} \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right), \quad (17)$$

ahol az integrálási térfogatelem  $\sin \Theta dR_1 dR_2 d\Theta$ .

### 4. A potenciális energia operátora

Globális *ab initio* PES számítása kis molekulákra

*Ab initio* és empirikus erőterek

RKR

## 5. Bázisfüggvények

### a) Egyváltozós bázisfüggvények

Hermite-polinomok

Legendre-polinomok

Sinc-bázis

### b) Többváltozós bázisfüggvények

Direkt-szorzat bázisfüggvények egydimenziós függvények szorzatai  $\{\chi_{n_1}(x_1) \cdot \chi_{n_2}(x_2) \cdot \dots \cdot \chi_{n_D}(x_D)\}_{n_1, n_2, \dots, n_D=1}^{N_1, N_2, \dots, N_D}$ , azaz a  $D$ -dimenziós hullámfüggvényt a következő lineárkombinációval közelítjük:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_D) \cong \sum_{n_1, n_2, \dots, n_D=1}^{N_1, N_2, \dots, N_D} c_{n_1, n_2, \dots, n_D} \chi_{n_1}(x_1) \cdot \chi_{n_2}(x_2) \cdot \dots \cdot \chi_{n_D}(x_D). \quad (18)$$

Nemdirekt-szorzat bázis alkalmazásakor a hullámfüggvényt többdimenziós bázisfüggvények segítségével fejtjük sorba:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_D) \cong \sum_{n=1}^N c_n \Phi_n(x_1, x_2, \dots, x_D). \quad (19)$$

## 6. Mátrixelemek számítása és a Diszkrét Változójú Reprézntáció

Variational Basis Representation (VBR)

Finite Basis Representation (FBR)

Discrete Variable Representation (DVR)

Transzformációs módszer

Generalized DVR (GDVR)

### A transzformációs módszer

Legyenek  $\{\Phi_n(q)\}_{n=1}^N$  egyváltozós általános ortonormált bázisfüggvények.

Definiáljuk a  $\mathbf{Q}$  koordináta mátrixot:

$$Q_{nm} = \langle \Phi_n | \hat{q} | \Phi_m \rangle \quad (20)$$

Diagonalizálva a  $\mathbf{Q}$  mátrixot:

$$\mathbf{QT} = \mathbf{Tq}, \quad (21)$$

kapjuk a  $\mathbf{T}$  unitér ( $\mathbf{T}^T \mathbf{T} = \mathbf{I}$ ) transzformáló mátrixot és a  $\mathbf{q}$  diagonális mátrixot.

A kinetikus energia operátor mátrixa FBR-ben:

$$K_{nm}^{\text{FBR}} = \langle \Phi_n | \hat{K} | \Phi_m \rangle \quad (22)$$

A kinetikus energia operátor mátrixa DVR-ben:

$$\mathbf{K}^{\text{DVR}} = \mathbf{T}^T \mathbf{K}^{\text{FBR}} \mathbf{T} \quad (23)$$

A potenciális energia operátor mátrixa diagonális DVR-ben:

$$V_{nm}^{\text{diag}} = V(q_n) \delta_{nm} \quad (24)$$

A megoldandó, DVR-ben felírt mátrix sajátérték-egyenlet:

$$(\mathbf{T}^T \mathbf{K}^{\text{FBR}} \mathbf{T} + \mathbf{V}^{\text{diag}}) \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{E} \quad (25)$$

Speciális esetben, azaz standard ortogonális bázisfüggvények (pl.: Hermite- és Legendre-polinomok) használatakor

$$T_{ni} = w_i^{1/2} \Phi_n(q_i). \quad (26)$$

A (26) egyenlet teljesülésekor definiálhatunk egy DVR-bázist  $\{\chi_n\}_{n=1}^N$ , mint standard ortogonális polinomok lineáris kombinációi:

$$\chi_n(q) = \sum_{i=1}^N T_{n,i} \Phi_i(q). \quad (27)$$

## 7. A Hamilton mátrix diagonalizálása

Direkt módszerek

Iteratív módszerek (Lánczos, Davidson)

### A) A potenciális energia operátor mátrixa DVR-ben

A  $V(q)$  potenciál sorba fejthető a  $q_0 = 0$  egyensúlyi helyzet körül:

$$V(q) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k q^k . \quad (\text{A.1})$$

Legyen a  $\mathbf{Q}^{(k)}$  mátrix a  $\hat{q}$  koordinátaoperátor  $k$ -edik hatványának mátrix-reprezentációja egy  $\{\Phi_n\}_{n=1}^N$  tetszőleges ortonormált bázison:

$$Q_{mn}^{(k)} = \langle \Phi_m | \hat{q}^k | \Phi_n \rangle . \quad (\text{A.2})$$

A potenciális energia operátor mátrixa a következő módon építhető fel véges bázis reprezentációban:

$$V_{mn}^{\text{FBR}} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \langle \Phi_m | \hat{q}^k | \Phi_n \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k Q_{mn}^{(k)} . \quad (\text{A.3})$$

A transzformációs módszer alapja a  $\mathbf{Q}^{(k)}$  mátrix közelítése a  $Q_{mn} = \langle \Phi_m | \hat{q} | \Phi_n \rangle$  koordinátamátrixok szorzatával:

$$\mathbf{Q}^{(k)} \approx (\mathbf{Q})^k = (\mathbf{T}\mathbf{q}\mathbf{T}^T)^k = \mathbf{T}\mathbf{q}^k\mathbf{T}^T , \quad (\text{A.4})$$

ahol a diagonális  $\mathbf{q}$  mátrix és az unitér  $\mathbf{T}$  mátrix a  $\mathbf{Q}$  koordinátamátrix sajátértékeit és sajátvektorait tartalmazza. Az (A.3) egyenletbe helyettesítve az (A.4) közelítést felírható a  $\hat{V}$  operátor mátrixának FBR reprezentációja:

$$\mathbf{V}^{\text{FBR}} = \mathbf{T} \left( \sum_{k=0}^{\infty} c_k \mathbf{q}^k \right) \mathbf{T}^T \quad (\text{A.5})$$

A potenciális energia operátor mátrixa DVR-ben megkapható a  $\mathbf{T}$  mátrix segítségével végrehajtott unitér transzformáció után:

$$\mathbf{V}^{\text{DVR}} = \mathbf{T}^T \mathbf{V}^{\text{FBR}} \mathbf{T} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \mathbf{q}^k , \quad (\text{A.6})$$

$$V_{mn}^{\text{DVR}} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k q_{mn}^k = \sum_{k=0}^{\infty} c_k q_n^k \delta_{mn} = V(q_n) \delta_{mn} . \quad (\text{A.7})$$



#### IV. A háromatomos rezgési probléma egyszerű variációs megoldása

Az általunk legegyszerűbbnek ítélt technika a DOPI algoritmus:

DVR

A Hamilton operátor ortogonális (O) koordinátarendszerben

Direkt szorzat (P) bázisfüggvények

Iteratív (I) Lánczos diagonalizáció

Háromatomos molekulák rezgési Hamilton operátora az ortogonális  $\{R_1, R_2, \Theta\}$  Jacobi vagy Radau koordinátákkal atomi egységekben felírható:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \left( \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \text{ctg} \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \hat{V}(R_1, R_2, \Theta) \quad (28)$$

Három-dimenziós direkt szorzat bázis:  $\left\{ \chi_{n_1}(R_1) \chi_{n_2}(R_2) \Phi_\ell(\cos \Theta) \right\}_{n_1, n_2, \ell=0}^{N_1-1, N_2-1, L-1}$

A hajlítás leírása:

Legendre-DVR-bázis:  $\left\{ \Phi_\ell(\cos \Theta) \right\}_{\ell=0}^{L-1}$

$$-\left( \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \text{ctg} \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) P_\ell(\cos \Theta) = l(l+1) P_\ell(\cos \Theta) \quad (29)$$

A transzformációs módszer alkalmazása:

$Q_{\ell, \ell'} = \langle P_\ell(\cos \Theta) | \cos \Theta | P_{\ell'}(\cos \Theta) \rangle \Rightarrow \{q_i\}_{i=1}^L$  és a **T** transzformáló mátrix

$$\left( \mathbf{K}_\Theta \right)_{n, n'} = \langle \Phi_n(\cos \Theta) | -\left( \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \text{ctg} \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) | \Phi_{n'}(\cos \Theta) \rangle = \sum_{\ell=0}^{L-1} T_{\ell, n} \ell(\ell+1) T_{\ell, n'} \quad (30)$$

A nyújtási mozgások leírása:

Egy-dimenziós DVR-bázis:  $\{\chi_{n_j}(R_j)\}_{n_j=0}^{N_j-1}$  a megfelelő  $\{q_{i_j}\}_{i_j=1}^{N_j}$  kvadratúra pontokkal.

$$(\mathbf{K}_{R_j})_{n_j, n'_j} = \langle \chi_{n_j}(R_j) | -\frac{1}{2\mu_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} | \chi_{n'_j}(R_j) \rangle \quad (31)$$

$$(\mathbf{R}_j^{-2})_{n_j, n'_j} = \langle \chi_{n_j}(R_j) | \frac{1}{2\mu_j R_j^2} | \chi_{n'_j}(R_j) \rangle = \frac{1}{2\mu_j q_{n_j}^2} \delta_{n_j, n'_j} \quad (32)$$

A potenciális energia operátor  $\hat{V}(R_1, R_2, \cos \Theta)$  mátrixa diagonális:

$$(\mathbf{V}^{\text{diag}})_{n_1 n_2 \ell, n'_1 n'_2 \ell'} = V(q_{n_1}, q_{n_2}, q_\ell) \delta_{n_1 n_2 \ell, n'_1 n'_2 \ell'} \quad (33)$$

Az  $N_1 N_2 L$ -dimenziós Hamilton mátrix:

$$\mathbf{H}^{\text{DVR}} = \mathbf{K}_{R_1} \otimes \mathbf{I}_{R_2} \otimes \mathbf{I}_\Theta + \mathbf{I}_{R_1} \otimes \mathbf{K}_{R_2} \otimes \mathbf{I}_\Theta + \mathbf{R}_1^{-2} \otimes \mathbf{I}_{R_2} \otimes \mathbf{K}_\Theta + \mathbf{I}_{R_1} \otimes \mathbf{R}_2^{-2} \otimes \mathbf{K}_\Theta + \mathbf{V}^{\text{diag}} \quad (34)$$

A  $\mathbf{H}^{\text{DVR}}$  mátrix egy ritka mátrix  $(N_1 + N_2 + L - 2)N_1 N_2 L$  nem-nulla elemmel.

Egy tipikus alkalmazáskor  $N_1 = N_2 = 50$  és  $L = 100$  a mátrixelemek több mint 99,9%-a nulla.