

8.VAJA: KVANTNA MEHANIKA

Dominik Primožič

11. MAJ 2025

1. Naloga

Osnovno stanje vodikovega atoma bi radi določili z variacijsko metodo z uporabo baznega seta sestavljenega iz štirih Gaussovih funkcij

$$\phi_i = e^{-\alpha_i r^2}$$

s parametri enakimi

$$\alpha_1 = 13.00773$$

$$\alpha_2 = 1.962079$$

$$\alpha_3 = 0.444529$$

$$\alpha_4 = 0.1219492$$

Metode

Naloge se nisem lotil povsem po navodilih namesto variacijske metode sem pognal kar Hartree-Fock metodo (unrestricted Hartree-Fock), v tem primeru ta deluje le na enem alfa elektronu.

Napisan HF program je precej kompleksen, zato bom izpostavil samo ključne dele. Pri HF metodi v osnovi rešujemo matrično enačbo:

$$FC = SC\epsilon$$

Kjer so matrike:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$$F_{\mu\nu} = H_{core\mu\nu} + \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} \left[(\mu\nu|\kappa\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\kappa|\nu\lambda) \right]$$

$$H_{core\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{en\mu\nu}$$

C pa je matrika koeficientov posameznih stanj, ki jo dobimo iz posplošenega eigensolverja za ta sistem. V njej so koeficienti za posamezne bazne funkcije (v tem primeru za Gaussove). ϵ je vektor energij posameznih stanj. Vpeljane matrike T, V in D pa so:

$$T_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$$V_{en\mu\nu} = \sum_A -Z_A \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} C_{\mu i} C_{\nu i}$$

in tenzor:

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) = \iint \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\kappa(\mathbf{r}_2) \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Celotna energija se izračuna po:

$$E_{cel} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} (H_{core\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + E_{nn}$$

Reševanje sistem poteka po samouglašeni zanki (SCF), ponavljanju iskanja Fockove matrike dokler se energije ne spreminja več do željene natančnosti. Integrale sem izračunal po Obara-Saika shemi, čeprav gre le za Gaussove orbitale s kotnim momentom 0.

Spodaj je primer kode za prekrivalno matriko:

```
double boys(double x, int n) {
    if (x == 0) {
        return 1.0 / (2 * n + 1);
    } else {
        return boost::math::tgamma_lower(n+0.5,x)/(2*std::pow(x,n+0.5));
    }
}

double compute_s(double& a,double& b,std::vector<double> A,std::vector<double>
B,std::vector<int> l1, std::vector<int> l2){

    std::vector<double> P(3);
    for (int i=0;i<3 ;++i)
    {
        P[i]=(a*A[i]+b*B[i])/(a+b);
    }
    double p =a+b;

    if (check_below(l1)==true || check_below(l2)==true){
        return 0;
    }

    if (check_zero(l1)==true && check_zero(l2)==true){
        double Norm=std::pow(M_PI/(a+b),1.5);
        double Eab= std::exp(-a*b/(a+b) *
npdot(vector_diff(A,B),vector_diff(A,B)) );
        return Norm*Eab;
    }

    if (check_above(l2)==true){
        int crd=find_crd(l2);
        double s=vector_diff(P,B)[crd]*compute_s(a,b,A,B,l1,low(l2,crd,-1)) +
1/(2*p) * l1[crd]*compute_s(a,b,A,B,low(l1,crd,-1),low(l2,crd,-1)) +
1/(2*p)*(l2[crd]-1)*compute_s(a,b,A,B,l1,low(l2,crd,-2));
        return s;
    }
    int crd=find_crd(l1);
    double s=vector_diff(P,A)[crd]*compute_s(a,b,A,B,low(l1,crd,-1),l2) +
1/(2*p) * (l1[crd]-1)*compute_s(a,b,A,B,low(l1,crd,-2),l2) +
1/(2*p)*l2[crd]*compute_s(a,b,A,B,low(l1,crd,-1),low(l2,crd,-1));

    return s;
}
```

```

double overlap(Gaussian gi, Gaussian gj) {
    double a = gi.a;
    double b = gj.a;
    std::vector<int> l1 = gi.l;
    std::vector<int> l2 = gj.l;
    std::vector<double> A = gi.r;
    std::vector<double> B = gj.r;
    std::vector<double> P(3);

    return compute_s(a,b,A,B,l1,l2);
}

```

Dodal sem Møller–Plesset popravek drugega reda:

$$E_{\text{corr}}^{(MP2)} = \sum_{ijab} \frac{(ij|ab)(2(ij|ab) - (ij|ba))}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

z eri tenzorjem v molekulski bazi:

$$(pq|rs) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} C_{\mu p} C_{\nu q} (uv|\kappa\lambda) C_{\kappa r} C_{\lambda s}$$

Poleg MP2 popravka pa sem implementiral še "coupled clusters singles doubles" popravek, za tega so enačbe nekoliko predolge za to poročilo.

Rezultati

Vodikov atom sem nastavil na pozicijo 0,0,0 v prostoru. Nastavil sem mu multipliciteto 2, torej en alfa atom, in izračunal UHF energijo.

H	Energija [Hartree]
UHF	-0.4992784
U-MP2	$-6.0536167 \cdot 10^{-33}$

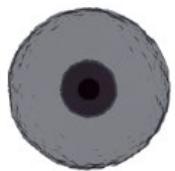
Tabela 1: Izračunane energije za H atom po UHF metodi in z MP2 popravkom za odprte sisteme

Izračun je dober približek analitični vrednosti (0.5 Hartree), torej je program dobro napisan. Popravek je skoraj ničti, kar dodatno nakazuje da je energija precej natančna glede na omejitve metode.

V nadaljevanju sem za vsako stanje, ki ga dobimo z linearno kombinacijo štirih danih Gaussovih funkcij, grafično predstavil "orbitale".



Slika 1: Stanje z najnižjo energijo (-0.499278)



Slika 2: Prvo virtualno stanje z energijo 0.472264



Slika 3: Drugo virtualno stanje z energijo 3.22306



Slika 4: Tretje virtualno stanje z energijo 22.022

Edino osnovno stanje ima negativno energijo, kar je pričakovano, saj je v sistemu le en elektron. Zadnje vzbujeno stanje ima ogromno energijo, zato je skoraj nemogoče. Vidno je tudi, da se pojavljajo vozli v sferičnih lupinah, osnovno stanje je le sfera, vzbujena pa imajo vsako eno dodatno vozelno lupino.

Izračunal sem tudi S^2 (operator kvadrata spina), vrednost tega je bila 0.75 atomskih enot, kar se ujema s teoretično vrednostjo.

CCSD za odprte sisteme nisem implementiral.

Za ta sistem SCF zanka ne teče, ker je le en elektron in ni potrebno uglaševanje.

2. Naloga

Osnovno stanje helijevega atoma bi radi določili s Hartree-Fockovo metodo z uporabo baznega seta sestavljenega iz štirih Gaussovih funkcij

$$\phi_i = e^{-\alpha_i r^2}$$

s parametri enakimi

$$\alpha_1 = 38.474970$$

$$\alpha_2 = 5.782948$$

$$\alpha_3 = 1.242567$$

$$\alpha_4 = 0.298073$$

Metode

Te naloge sem se lotil povsem enako kot prejšnje le da sta sedaj dva elektrona v isti orbitali, zato sem uporabil RHF metodo, enačbe so podane že v prejšnji nalogi. Pri tej sem implementiral tudi CCSD popravek.

Rezultati

He	Energija [Hartree]
RHF	-2.85516038
MP2	-0.01298881
CCSD	-0.01662832

Tabela 2: Izračunane energije za He atom po RHF metodi, MP2 popravek in CCSD popravek.

Energija se ujema s predpostavljeno za helijev atom po HF metodi (-2.855 Hartree). Prava vrednost osnovnega stanja za atom je -2.9033 Hartree. Po mojih izračunih je z MP2 popravkom energija -2.8681 z CCSD pa -2.8718. V nobenem primeru ni prava, a s popravkom je bližje pravi. CCSD popravek je kot pričakovano boljši.

Tukaj je tekla SCF zanka (z Pulay DIIS pospešitvijo), spodaj so energije po posameznih iteracijah.

Korak	Energija [Hartree]
0	-2.74961
1	-2.8463
2	-2.85505
3	-2.85516
4	-2.85516
5	-2.85516

Tabela 3: Uglaševanje He energije

Željena natančnost je bila 10^{-8} za energijo in 10^{-4} za DIIS vektor. Pri izpisu sem pozabil nastaviti večjo natančnost, zato izgleda, kot da je energija konvergirala že pri 3. koraku. Celotno uglaševanje je potrebovalo le 5 korakov.

Podobna zanka poteka tudi pri CCSD metodi, a z mnogo več koraki do konvergence.

Korak	Energija [Hartree]
0	-0.0157239
1	-0.0163937
2	-0.0165662
3	-0.0166117
4	-0.0166239
5	-0.0166271
6	-0.016628
7	-0.0166282
8	-0.0166283
9	-0.0166283
10	-0.0166283

Slika 4: Uglaševanje He CCSD energije

Tudi za helij sem grafično predstavil orbitale.



Slika 5: Stanje z najnižjo energijo (-0.914123)



Slika 6: Vzbujeno stanje z energijo 1.16287



Slika 7: Vzbujeno stanje z energijo 8.60116



Slika 8: Vzbujeno stanje z energijo 62.4977

Enako kot za vodik ima le osnovno stanje negativno energijo, to pomeni, da elektroni v vzbujenem stanju niso stabilni, kar je pravilno. Podobno se pojavijo tudi vozelne ravnine. Zelo jasno je razvidno, da elektrona v osnovnem stanju samo iz nivoja orbitale dosežeta le energijo približno -1.8, kar je manj od izračunane. To se zgodi, ker elektrona med sabo interagirata prek izmenjalne in Coulombske interakcije, kar močno stabilizira sistem.