

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Rotačně-vibrační spektra vzácných plynů

Silvie Illésová

Frýdlant nad Ostravicí 2018

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor SOČ: 2. Fyzika

Rotačně-vibrační spektra vzácných plynů

Rovibrational Spectra of Rare Gases

Autor: Silvie Illésová

Škola: Gymnázium Frýdlant nad Ostravicí
nám. T. G. Masaryka 1260
Frýdlant nad Ostravicí

Kraj: Moravskoslezský

Konzultant: Ing. Rajko Čosić
Katedra aplikované matematiky
VŠB - Technická univerzita Ostrava

Frýdlant nad Ostravicí 2018

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v seznamu vloženém k práci SOČ.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupňování této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V..... dne.....

podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Rajko Čosićovi za vstřícnost, trpělivost a odborné vedení mé práce a rovněž za praktické rady z oblasti z matematiky a programování a za věcné připomínky ke koncepci této práce.

Také bych chtěla poděkovat doc. RNDr. René Kalusovi, PhD. za uvedení do problematiky a ochotu při vysvětlování fyzikální teorie a Mgr. Lukáši Bjolkovi za to, že mě přivedl k myšlence účastnit se středoškolské odborné činnosti a pomohl mi s výběrem tématu.

ANOTACE

Práce je zaměřena na kvantově mechanický popis dvojatomových molekul vyskytujících se ve studeném plazmatu vzácných plynů. Cílem bylo nalézt rotačně vibrační energie a vlnové funkce daných systémů. K dosažení cíle bylo nutné vyřešit stacionární Schrödingerovu rovnici. K tomu bylo použito mimo jiné metody sítí.

Klíčová slova: Schrödingerova rovnice, Vlnové funkce, Metoda sítí, Kvantová mechanika, Dvojatomová molekula, Vzácné plyny

ANNOTATION

This work deals with on quantum mechanica decription of diatomic molecules found in a cold plasma of rare gases. The goal was to find rotation-vibration energies and wave functions of said systems. To achieve the goal, it was necessary to solve time-independent Schrödinger equation. For this, Finite difference method was used.

Keywords: Schrödinger equation, Wave functions, Finite difference method, Quantum mechanics, Diatomic molecule Rare gases

Obsah

1	Úvod	7
1.1	Motivace	8
2	Teoretická část	10
2.1	Parciální derivace	10
2.2	Diferenciální rovnice	11
2.3	Stacionární Schrödingerova rovnice	13
2.3.1	Redukce z 6D na 1D	13
2.4	Matematický aparát	15
2.4.1	Taylorův polynom	15
2.4.2	Konečné difference	15
2.4.3	Matice	17
2.4.4	Minor a determinant	18
2.4.5	Operace s maticemi	18
2.4.6	Maticový zápis soustavy lineárních rovnic	20
2.4.7	Vlastní čísla a vlastní vektory	20
2.4.8	Metoda sítí	21
2.4.9	Okrajové podmínky	22
2.4.10	Sestavení soustavy rovnic	22
3	Praktická část	25
3.1	Implementace programu	25
3.1.1	Struktura programu	25
3.1.2	Zdroje nepřesností	27
3.1.3	Konvergenční studie	28
3.2	Vlastní výsledky	29
3.2.1	Krypton	31
4	Závěr	34

Kapitola 1

Úvod

Cílem práce je plně kvantový popis rotačně-vibračních stavů dvojjatomových molekul. Tento popis zahrnuje nalezení rotačně vibrační energie a příslušných vlnových funkcí systému.

Výsledná data slouží k dalším výpočtům, které se zabývají modelováním srážek dvojjatomových molekul s atomy či ionty, jelikož například z vlnových funkcí je možné získat rozdělení pravděpodobností vzdáleností atomů ve vibrující molekule.

Data získáme vyřešením stacionární Schrödingerovy rovnice. A uchýlíme se k řešení numerickému, jelikož pro obecný potenciál neumíme problém řešit analyticky.

V teoretické části práce se nalézá matematický rozbor tohoto fyzikálního problému a vysvětlení metod použitých k jeho vyřešení. V následující praktické části je situován popis programu, který byl pro řešení problému sepsán a poté i samotné výsledky.

Jelikož výzkum vyžadoval znalosti, které nejsou obsaženy ve středoškolském učivu, v textu se vyskytují také pasáže, jež mají usnadnit přechod od středoškolské látky ke znalostem nutných pro řešení výše zmíněného problému.

1.1 Motivace

Studené plazma na bázi vzácných plynů nachází v současné době využití v mnoha odvětvích medicíny, například v dermatologii, slouží také k léčbě tumorů či k usnadnění hojení ran a používá se ke sterilizaci nástrojů.

Aby bylo možné pochopit procesy, které mají tyto léčivé vlastnosti, je nutné porozumět tomu, co se děje uvnitř plazmatu. A tím se zabývají vědci z VŠB – Technické univerzity Ostrava ve spolupráci s Université Toulouse III Paul Sabatier.

Získané poznatky slouží k optimalizaci generátorů studeného plazmatu, za účelem jejich lepší využitelnosti v biomedicínské praxi. Jak ale tyto poznatky získat? Je nezbytné vytvořit makroskopické modely plazmatu, které počítají s mnoha fyzikálními jevy, jež jsou popsány Navier-Stokesovou rovnicí

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{u} + \vec{f}, \quad (1.1)$$

Poissonovou rovnicí

$$\Delta \varphi = f, \quad (1.2)$$

rovnici difúze

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot [D(\phi, \mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r}, t)] \quad (1.3)$$

a reakční kinetikou.

Aby bylo možné takové modely vytvořit, musí se na problém nahlédnout ještě více „zblízka“. Srážky, které probíhají na molekulární úrovni, není totiž možné zanedbat. Z dynamických výpočtů těchto srážek, je možno získat účinné průřezy, které tvoří mezystupeň na cestě k popsání transportních vlastností a „chemických“ reakcí iontů, jako je jejich pohyblivost, difúzní koeficienty, rychlostní konstanty srážkové disociace a jiné další. K tomu slouží modelování Monte Carlo.

Je třeba brát v potaz celkem tři typy srážek, které probíhají přímo v samotném generátoru plazmatu, bezprostředně po styku plazmatu s okolním prostředím anebo srážky s nově vzniklými sekundárními bioaktivními ionty. Ve všech případech se jedná o srážku dvojjaderné molekuly, jež může být i zionizovaná, a atomu či iontu vzácného plynu.

Prvním typem jsou srážky probíhající v generátoru, kde spolu reagují pouze molekuly plazmatu. Tyto reakce lze schématicky zapsat jako



kde označením Rg je myšlen vzácný plyn (z anglického označení rare gas). Řešení těchto srážek je náplní dizertačního výzkumu Cyrila Van de Steena.

Druhým typem srážek se ve svých dizertačních pracích zabývají Martin Beseda a Stanislav Paláček. Zkoumají tedy události během a po styku plazmatu s okolním prostředím (vzduchem), které můžeme opět shrnout následovně:



kde A značí vzduch (air), tedy atomy N (dusíku) a O (kyslíku). A jedná se o procesy bezprostředně po kontaktu plazmatu s okolím. Druhým procesem je pak

$$A_2^+ + Rg, \quad (1.6)$$

kdy dochází k reakci se sekundárními ionty.

Pro tyto srážky je však nutné určit počáteční podmínky. Samostatný atom v tomto případě nemusíme uvažovat, jelikož na jeho natočení v prostoru nezáleží. Naopak pro dvojjatomovou molekulu je nutné generovat jak její rotačně-vibrační excitaci, tak i vzdálenost atomů v molekule. A právě určení těchto počátečních podmínek je tématem této práce.

Dvojjatomová molekula musí být chápána kvantově, jelikož klasický popis vede k systematickým chybám. Cílem je tedy získat nastavení rotačně-vibrační excitace, či-li vnitřní energie molekuly, a vzorkování vzdáleností atomů v molekule. Tato vzdálenost je náhodná veličina, jejíž pravděpodobnostní rozdělení získáme z kvadrátu normované vlnové funkce.

Oba výše uvedené parametry získáme vyřešením stacionární Schrödingerovy rovnice pro dvě částice. Rovnici jsme nuceni řešit numericky, neboť v obecném případě, tedy když počítáme s obecným potenciálem, nelze nalézt analytické řešení. Řešená rovnice má následující tvar:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \right\} \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \mathcal{E}\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (1.7)$$

Kapitola 2

Teoretická část

Jelikož se jedná o středoškolskou odbornou činnost, musíme nyní vytvořit jakýsi můstek, jenž nám umožní pochopit a následně i vyřešit výše uvedenou rovnici 1.7.

2.1 Parciální derivace

Vyjdeme z derivací, které jsou součástí učiva střední školy, a pouze si naše znalosti obohatíme o parciální derivace.

Definice 1. *Nechť funkce $f : z = f(x, y)$ je definována v bodě (x_0, y_0) . Položme $\varphi(x) = f(x, y_0)$. Má-li funkce φ derivaci v bodě x_0 , nazýváme tuto derivaci **parciální derivací** funkce f podle proměnné x v bodě (x_0, y_0) a označujeme $f_x(x_0, y_0)$, event. $\frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0)$ nebo $f'_x(x_0, y_0)$. To znamená, že*

$$f_x(x_0, y_0) = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{\varphi(x) - \varphi(x_0)}{x - x_0} = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x, y_0) - f(x_0, y_0)}{x - x_0}.$$

*Podobně má-li funkce $\phi(y) = f(x_0, y)$ derivaci v bodě y_0 , nazýváme tuto derivaci **parciální derivací** funkce f podle proměnné y v bodě (x_0, y_0) a označujeme $f_y(x_0, y_0)$, event. $\frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0)$ nebo $f'_y(x_0, y_0)$.*

Z definice tedy vyplývá, že při výpočtu parciální derivace považujeme kromě proměnné podle které derivujeme považujeme všechny proměnné za konstanty.

Parciální derivace vyšších řádů označujeme

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} = f_{xx} = f''_{xx} \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) &= \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = f_{xy} = f''_{xy}. \end{aligned}$$

Druhá parciální derivace může být tedy opět podle proměnné x nebo nově podle proměnné y .

Značení $\Delta f(x, y)$ značí součet druhých parciálních derivací podle jednotlivých proměnných, tedy

$$\Delta f(x, y) = f_{xx}(x, y) + f_{yy}(x, y).$$

2.2 Diferenciální rovnice

Definice 2. *Obyčejnou diferenciální rovnici n -tého řádu rozumíme rovnici*

$$F = (x, y^{(n)}, \dots, y', y) = 0 \quad (2.1)$$

nebo, je-li takzvaně rozřešena vzhledem k nejvyšší derivaci, rovnici tvaru

$$y^n = f(x, y, y', \dots, y_{n-1}). \quad (2.2)$$

Diferenciální rovnice jsou tedy matematické rovnice, ve kterých jako proměnné vystupují funkce a jejich derivace. V praxi funkce představují fyzikální veličiny, derivace pak míru jejich změn. Samotná diferenciální rovnice definuje vztah mezi nimi. Pomocí obyčejných diferenciálních rovnic, to je rovnic, ve kterých se vyskytují derivace podle pouze jedné proměnné, můžeme popsat například lineární harmonický oscilátor,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} \cdot x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.3)$$

nebo rozpad radioaktivních látek,

$$N'(t) = -\lambda N(t). \quad (2.4)$$

Pokud jsou v rovnicích alespoň dvě nezávislé proměnné, hovoříme o parciálních diferenciálních rovnicích. Mezi základní příklady parciálních diferenciálních rovnic patří rovnice vedení tepla

$$u_t - k\Delta u = \frac{1}{c\rho}f, \quad (2.5)$$

vlnová rovnice

$$u_{tt} = c^2 u_{xx}, \quad (2.6)$$

kde $c > 0$ a vyjadřuje rychlost šíření vlny, či Laplaceova rovnice ve třech prostorových proměnných

$$u_{xx} + u_{yy} + u_{zz} = 0. \quad (2.7)$$

Diferenciální rovnice můžeme klasifikovat na základě mnoha hledisek. Například nejvyšší řád derivace hledané funkce v rovnici určuje *řád* diferenciální rovnice. Pokud je v rovnici čas t nezávislou proměnnou, mluvíme o rovnici *evoluční*. V opačném případě (čas t není jednou z nezávislých proměnných, v rovnici se vyskytují jen prostorové nezávislé proměnné) mluvíme o rovnici *stacionární*.

Je-li vztah mezi hledanou funkcí y a jejími derivacemi lineární (např. v rovnici se nevyskytuje součin yy') hovoříme o *lineární* rovnici. Není-li vztah mezi hledanou funkcí lineární, pak rovnici nazýváme *nelineární*.

Pokud po převedení všech členů obsahující neznámou funkci či její derivaci na pravou stranu rovnice se bude levá strana rovnice rovnat 0, označujeme rovnici jako *homogenní*, v opačném případě se jedná o rovnici *nehomogenní*.

Ne všechny diferenciální rovnice lze řešit analyticky. V případě, kdy neznáme analytické řešení, musíme diferenciální rovnici řešit numericky. Následují příklady diferenciálních rovnic, které umíme či neumíme řešit analyticky.

Příklad 1. *Rovnice chladnutí čaje,*

$$\begin{cases} T_h'(t) = k(T_v - T_h(t)) \\ T_h(t_0) = T_{h0} \end{cases}, \quad (2.8)$$

kde k je koeficient závisující na materiálových vlastnostech a tvaru, T_v je teplota vzduchu, T_h je teplota hrnku a t je čas.

Po dosažení určitých hodnot získáme rovnici

$$\begin{cases} T_h'(t) = 0,04(20 - T_h(t)) \\ T_h(t_0) = 100 \end{cases}, \quad (2.9)$$

jejímž řešením je funkce $\bar{T}_h(t) = 80 \cdot e^{-0,04t} + 20$.

Snadno si můžeme ověřit správnost funkce dosazením počáteční podmínky,

$$\bar{T}_h(0) = 80 \cdot e^{-0,04 \cdot 0} + 20 \quad (2.10)$$

$$\bar{T}_h(0) = 80 \cdot 1 + 20 \quad (2.11)$$

$$\bar{T}_h(0) = 100. \quad (2.12)$$

Příklad 2. *Gaussova funkce,*

$$y'(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2}}, \quad (2.13)$$

není analyticky řešitelná.

Příklad 3. *Laplaceova rovnice*

$$\Delta u(x, y) = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, y) + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}(x, y) \quad (2.14)$$

Tato rovnice je analyticky řešitelná

Příklad 4. *Navierova-Stokesova rovnice, která popisuje proudění nestlačitelné newtonovské kapaliny.*

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{u} + \vec{f}, \quad (2.15)$$

kde $\vec{u}$ je rychlost, p je tlak, t je čas, ρ je hustota, ν je kinematická viskozita, $\vec{f}$ je součet objemových sil, ∇ je operátor nabla a $\cdot$ je symbol skalárního součinu podle konvence, že $\vec{u} \cdot \nabla = u_x \frac{\partial}{\partial x} + u_y \frac{\partial}{\partial y} + u_z \frac{\partial}{\partial z}$.

Tato rovnice není pro většinu systémů řešitelná analyticky, nadace Clayova matematického institutu zařadila vyřešení Navierovy-Stokesovy rovnice na seznam sedmi nejdůležitějších matematických problémů (takzvaných Problémů tisíciletí).

2.3 Stacionární Schrödingerova rovnice

Definice 3. *Stacionární Schrödingerova rovnice pro dvě částice je rovnice*

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{x}) + \hat{V}(\psi(\vec{x})) = E\psi(\vec{x}), \quad (2.16)$$

kde m je hmotnost jedné částice, $\psi(\vec{x})$ je vlnová funkce, jejíž kvadrát ψ^2 popisuje hustotu pravděpodobnosti výskytu částic. $\hat{V}(\psi(\vec{x}))$ je operátor interakčního potenciálu, E je energie a $\vec{x}$ je vektor obsahující souřadnice částic.

Jedná se o stacionární, homogenní diferenciální rovnici druhého řádu. A i přesto, že neznáme přesný tvar potenciálu $\hat{V}$, můžeme prohlásit naši rovnici za lineární, jelikož ve fyzikální praxi se používají pouze potenciály, které nenarušují linearitu rovnice.

Tato rovnice má v kvantové mechanice stejné postavení jako druhý Newtonův zákon v klasické mechanice.

Analytické řešení stacionární Schrödingerovy rovnice je známé pouze pro jednoduché situace, jako je například volná částice, kterou popisuje rovnice

$$\hat{H}\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}), \quad (2.17)$$

a ve které se nevyskytuje interakční potenciál, či lineární harmonický oscilátor, pro který tvar potenciálu vypadá následovně:

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (2.18)$$

Ale u složitějších situací, například u obecného potenciálu, nejsme schopni nalézt analytické řešení, musíme se tedy uchýlit k řešení numerickému.

2.3.1 Redukce z 6D na 1D

V rovnici 2.16 se vyskytuje šest nezávislých prostorových proměnných, obsažených ve vektoru $\vec{x}$, a my si nyní ukážeme přechod z šesti dimenzí do jedné dimenze. Pro větší přehlednost si rovnici můžeme zapsat do tvaru

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + \hat{V}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \right\} \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \mathcal{E}\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \quad (2.19)$$

kde m_1 a m_2 jsou hmotnosti první a druhé částice, vektor $\vec{r}_1$ obsahuje souřadnice první částice a vektor $\vec{r}_2$ udává polohu částice druhé.

Přejdeme do těžišťové soustavy

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1. \quad (2.20)$$

$\vec{R}$ udává polohu těžiště a $\vec{r}$ popisuje vzdálenost dvou částic. Po dosazení vypadá rovnice následovně

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + \hat{V}(r) \right\} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \mathcal{E}\Psi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.21)$$

Následně provedeme separaci proměnných ($M = m_1 + m_2$, $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, $\mathcal{E} = E_R + E$).

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\phi(\vec{r}) \quad (2.22)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\Phi(\vec{R}) = E_R\Phi(\vec{R}) \quad (2.23)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + \hat{V}(r) \right\} \phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Rovnice 2.23 popisuje rovnoměrný přímočarý pohyb těžiště, dá se řešit analyticky a je tudíž pro nás nezajímavá.

Rovnice 2.24 má nyní tvar stacionární Schrödingerovy rovnice pro 1 částici pohybující se v poli izotropního potenciálu V a řeší se přechodem do sférických souřadnic,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \hat{L}^2(\theta, \varphi) + \hat{V}(r) \right\} \phi(r, \theta, \varphi) = E\phi(r, \theta, \varphi) \quad (2.25)$$

$$\hat{L}^2(\theta, \varphi) = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (2.26)$$

a následně další separací proměnných, při které využijeme vlastností kulových funkcí. V rovnici pro $\psi_j(r)$ už můžeme psát obyčejné derivace.

$$\phi_{jm}(r, \theta, \varphi) = \chi_j(r) Y_{jm}(\theta, \varphi) \quad (2.27)$$

$$\hat{L}^2 Y_{jm}(\theta, \varphi) = j(j+1) Y_{jm}(\theta, \varphi) \quad (2.28)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{j(j+1)}{r^2} + \hat{V}(r) \right\} \chi_j(r) = E_j \chi_j(r) \quad (2.29)$$

Na závěr přejdeme k nové radiální funkci

$$\psi_j(r) = r \chi_j(r) \quad (2.30)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \hat{V}(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{j(j+1)}{r^2} \right\} \psi_j(r) = E_j \psi_j(r) \quad (2.31)$$

a provedeme substituci

$$V(x) = \hat{V}(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{j(j+1)}{r^2}. \quad (2.32)$$

Stacionární Schrödingerova rovnice v 1D má tedy následující tvar

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \psi''(r) + V(r) \psi(r) = E \psi(r), \quad (2.33)$$

kde $r \in \mathbb{R}^+$. Ukázali jsme si tedy přechod z šesti dimenzí do jedné dimenze, podobné řešení lze nalézt v Úvodu do kvantové teorie od J. Formánka. (1)

Vyřešením stacionární Schrödingerovy rovnice získáme ψ , což je vektor vlnové funkce, jehož kvadrát ψ^2 popisuje hustotu pravděpodobnosti vzdálenosti jader dvou částic. Z ψ^2 tak můžeme získat vzdálenosti v dimeru, které pak slouží jako počáteční podmínka v dalších výpočtech srážkové dynamiky.

2.4 Matematický aparát

V této části následuje popis matematického aparátu, který byl použit k vyřešení rovnice 2.33.

2.4.1 Taylorův polynom

Definice 4. *Taylorova řada funkce f se středem v a :*

$$T(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!}(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \dots = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!}(x - x_0)^k. \quad (2.34)$$

Má-li funkce f v bodě a konečné derivace až do řádu n , pak Taylorův polynom řádu n funkce f v bodě a je polynom:

$$T_n^{f,a}(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(a)}{k!}(x-a)^k. \quad (2.35)$$

Rozvoj funkce $f(x)$, která má v okolí bodu a konečné derivace do $(n+1)$ -tého řádu je obsahem Taylorovy věty.

Věta 1. *Taylorova. Nechť v nějakém $U(x_0, \delta)$ existuje konečná $(n+1)$ -ní derivace funkce f a nechť $x \in P(x_0, \delta)$. Pak*

$$f(x) = T_n(x) + R_{n+1}(x), \quad (2.36)$$

kde

$$R_{n+1} = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} \cdot (x - x_0)^{n+1} \quad (2.37)$$

pro nějaké ξ ležící mezi body x a x_0 . Výraz na pravé straně rovnosti 2.37 se nazývá Lagrangeův tvar zbytku.

2.4.2 Konečné difference

Konečné difference slouží k vyjádření hodnoty derivace funkce v daném bodě pomocí funkčních hodnot z okolí daného bodu. Ve stacionární Schrödingerově rovnici se vyskytuje druhá derivace funkce $\psi(x)$. A právě pro její výpočet použijeme konečné difference.

Následuje odvození vzorce pro zpětné difference z Taylorova polynomu

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n + R_{n+1}^{f,a}(x). \quad (2.38)$$

Provedeme substituci $a = x - h$ a přerušíme Taylorův rozvoj na vhodném místě, tedy za členem obsahující první derivaci dané funkce.

$$f(x) = f(x-h) + \frac{f'(x-h)}{1!}h + R \cdot h^2. \quad (2.39)$$

Rovnici upravíme a vyjádříme z ní $f'(x-h)$

$$f'(x-h) \approx \frac{f(x) - f(x-h)}{h}. \quad (2.40)$$

Získali jsme vzorec pro výpočet pro výpočet zpětné difference. Analogicky lze odvodit vzorce pro dopředné a centrální difference, jejichž vzorce zde uvádíme bez odvození

- Dopředná difference - vyjádření pomocí x a $x+h$.

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (2.41)$$

- Centrální difference - vyjádření pomocí $x-h$ a $x+h$.

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad (2.42)$$

Konečné difference slouží k aproximaci derivací. Tohoto nahrazení se využívá při numerickém řešení diferenciálních rovnic a umožňuje nám odhadnout derivaci funkce v určitém bodě pouze na základě znalostí funkčních hodnot z okolí daného bodu, nemusíme tedy znát ani předpis funkce.

Z Taylorova polynomu si můžeme odvodit i vztahy pro vyšší derivaci či konečné difference vyšších řádu. Jako příklad následuje odvození vztahu pro druhou derivaci druhého řádu. Sestavíme si Taylorův polynom pro jednotlivé body.

Příklad 5. Druhá derivace druhého řádu

$$f(x+h) = f(x) + f'(x)h + \frac{f''(x)}{2!}h^2 + \frac{f'''(x)}{3!}h^3 + \frac{f^{(4)}(x)}{4!}h^4 + \frac{f^{(5)}(x)}{5!}h^5 + R \cdot h^6$$

$$f(x-h) = f(x) - f'(x)h + \frac{f''(x)}{2!}h^2 - \frac{f'''(x)}{3!}h^3 + \frac{f^{(4)}(x)}{4!}h^4 - \frac{f^{(5)}(x)}{5!}h^5 + R \cdot h^6$$

$$f(x+2h) = f(x) + f'(x) \cdot 2h + 2f''(x) \cdot h^2 + \frac{f'''(x)}{3!}(2h)^3 + \frac{2f^{(4)}(x)}{3}(h)^4 + \frac{f^{(5)}(x)}{5!}(2h)^5 + R \cdot h^6$$

$$f(x-2h) = f(x) - f'(x) \cdot 2h + 2f''(x) \cdot h^2 - \frac{f'''(x)}{3!}(2h)^3 + \frac{2f^{(4)}(x)}{3}(h)^4 - \frac{f^{(5)}(x)}{5!}(2h)^5 + R \cdot h^6.$$

Jednotlivé rovnice sečteme

$$\begin{aligned} f(x+h) + f(x-h) &= 2f(x) + f''(x)h^2 + \frac{f^{(4)}(x)}{12}h^4 + R \cdot h^6 \\ f(x+2h) + f(x-2h) &= 2f(x) + 4f''(x)h^2 + \frac{4f^{(4)}(x)}{3}h^4 + R \cdot h^6. \end{aligned}$$

Po jejich sečtení získáme rovnice, ve kterých se vyskytují pouze sudé derivace. První z rovnic vynásobíme -16 a sečteme ji s rovnicí druhou.

$$f(x+2h) + f(x-2h) - 16f(x+h) - 16f(x-h) = -30f(x) - 12f''(x)h^2 + R \cdot h^6,$$

z rovnice vyjádříme druhou derivaci a zároveň celou rovnici podělíme $-12h^2$

$$f''(x) = -\frac{f(x+2h)}{12} + \frac{4f(x+h)}{3} - \frac{5f(x)}{2} + \frac{4f(x-h)}{3} - \frac{f(x-2h)}{12} + R \cdot h^4.$$

Získali jsme vztah pro výpočet druhé derivace druhého řádu. A vidíme, že chyba R je o dva řády nižší.

2.4.3 Matice

Definice 5. *Reálná matice $\mathbf{A}$ je obdélníková tabulka*

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}, \quad (2.43)$$

která má m řádků a n sloupců a platí $a_{11}, \dots, a_{mn} \in \mathbb{R}$

Prvky matice se nazývají skaláry. Aritmetické vektory lze chápat jako matice, jejichž jeden rozměr je 1. Dále budeme tedy rozlišovat řádkový vektor,

$$\vec{v} = [a_1 \ a_2 \ \cdots \ a_n], \quad (2.44)$$

a sloupcový vektor,

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_m \end{bmatrix}. \quad (2.45)$$

Z čehož vyplývá, že

$$[1 \ 2 \ 3] \neq \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}. \quad (2.46)$$

2.4.4 Minor a determinant

Definice 6. Pro každou čtvercovou matici $\mathbf{A} = [a_{ij}]$, nechť $\mathbf{M}_{ij}^{\mathbf{A}}$ značí matici, která vznikne vyškrknutím jejího i -tého řádku a j -tého sloupce. Matice $\mathbf{M}_{ij}^{\mathbf{A}}$ se nazývá minor matice $\mathbf{A}$ příslušný ke dvojici indexů (i, j) .

Příklad 6.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{bmatrix} \quad \mathbf{M}_{23}^{\mathbf{A}} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 7 & 8 \end{bmatrix}. \quad (2.47)$$

Definice 7. Nechť $\mathbf{A} = [a_{ij}]$ je čtvercová matice řádu n s reálnými prvky. Determinant matice $\mathbf{A}$ je číslo, které značíme $\det \mathbf{A}$ nebo $|\mathbf{A}|$ a vypočteme jej podle následujících pravidel:

- Je-li $n = 1$, pak $\det \mathbf{A} = \det[a_{11}] = a_{11}$.
- Předpokládejme, že $n > 1$ a že umíme určit determinant libovolné čtvercové matice řádu $n - 1$. Pak

$$\det \mathbf{A} = a_{11}|\mathbf{M}_{11}^{\mathbf{A}}| - a_{12}|\mathbf{M}_{12}^{\mathbf{A}}| + a_{13}|\mathbf{M}_{13}^{\mathbf{A}}| - \dots + (-1)^{n+1}a_{1n}|\mathbf{M}_{1n}^{\mathbf{A}}|. \quad (2.48)$$

2.4.5 Operace s maticemi

Pro připomenutí uvádíme některé operace s maticemi. Pro tento případ počítejme s maticemi

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix} \quad \text{a} \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{i1} & \cdots & a_{ij} \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{A} = A_{(i,j)} \quad \text{a} \quad \mathbf{B} = B_{(i,j)}$$

Jednotková matice $\mathbf{I}_n$

Jednotková matice je čtvercová matice $n \times n$, která má na hlavní diagonále samé jedničky a na ostatních místech nuly.

Příklad 7.

$$I_4 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

Rovnost matic $\mathbf{A} = \mathbf{B}$

Dvě matice se rovnají, jsou-li téhož typu a rovnají-li se jejich vzájemně si odpovídající prvky, tedy $a_{mn} = b_{ij}$. V tomto případě si musí rozměry obou matic odpovídat.

Příklad 8.

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix}, \text{ ale } \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \\ 5 & 6 \end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \end{bmatrix}. \quad (2.50)$$

Násobení reálným číslem $\mathbf{B} = k \cdot \mathbf{A}$

Číslem k násobíme matici tak, že každý její prvek vynásobíme číslem k , $b_{i,j} = k \cdot a_{i,j}$, matice $\mathbf{A}$ a $\mathbf{B}$ pak mají stejný rozměr.

Příklad 9.

$$2 \cdot \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \cdot 2 & 2 \cdot 2 \\ 3 \cdot 2 & 4 \cdot 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 4 \\ 6 & 8 \end{bmatrix} \quad (2.51)$$

Sčítání a odčítání matic $\mathbf{A} \pm \mathbf{B} = \mathbf{C}$

Aby bylo možné dvě matice sečíst (odečíst), musí se jednat o dvě matice se stejným rozměrem. Výsledkem sčítání (odčítání) je pak matice, jejíž prvky jsou součtem (rozdílem) vzájemně si odpovídajících prvků.

Příklad 10.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 3 \\ 4 & 5 \end{bmatrix}, \quad (2.52)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 4 & 1 \end{bmatrix} \text{ NELZE.} \quad (2.53)$$

Transpozice matice $\mathbf{A}^\top$

K dané matici $\mathbf{A}$ typu mn definujeme matici transponovanou $\mathbf{A}^\top$ typu nm předpisem $[\mathbf{A}^\top]_{ij} = [\mathbf{A}]_{ji}$.

Příklad 11.

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \\ 5 & 6 \end{bmatrix}^\top = \begin{bmatrix} 1 & 3 & 5 \\ 2 & 4 & 6 \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

Násobení matice a vektoru $\mathbf{A} \cdot \vec{v} = \vec{u}$

Součinem matice $\mathbf{A}$ typu (m, n) a vektoru $\vec{v}$ nazýváme vektor $\vec{u}$ definovaný předpisem $\mathbf{u} = x_1 \mathbf{s}_1^{\mathbf{A}} + \dots + x_n \mathbf{s}_n^{\mathbf{A}}$.

Příklad 12.

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 \\ 3 \cdot 1 + 4 \cdot 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 7 \\ 15 \end{bmatrix} \quad (2.55)$$

Násobení matic $\mathbf{C} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$

Pro násobení musí matice splňovat podmínku, že počet sloupců první matice se rovná počtu řádků matice druhé. Pokud matice splňují tuto podmínku, pak

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})_{i,j} = \sum_{p=1}^n a_{ip} \cdot b_{pj}, \quad (2.56)$$

kde n je počet sloupců první matice.

Příklad 13. *Násobení matic není komutativní, tedy $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \neq \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}$*

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 5 \\ 6 & 7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \cdot 0 + 2 \cdot 6 & 1 \cdot 5 + 2 \cdot 7 \\ 3 \cdot 0 + 4 \cdot 6 & 3 \cdot 5 + 4 \cdot 7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 24 & 43 \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 5 \\ 6 & 7 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \cdot 1 + 5 \cdot 3 & 0 \cdot 2 + 5 \cdot 4 \\ 6 \cdot 1 + 7 \cdot 3 & 6 \cdot 2 + 7 \cdot 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 15 & 20 \\ 27 & 40 \end{bmatrix} \quad (2.58)$$

2.4.6 Maticový zápis soustavy lineárních rovnic

Matice se používají například k maticovému zápisu soustav lineárních rovnic, který slouží k zrychlení řešení dané soustavy rovnic. Systém lineárních rovnic je

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n &= b_m, \end{aligned}$$

kde $a_{11}, \dots, a_{mn}, b_1, \dots, b_m$ jsou reálná čísla. Tuto soustavu můžeme převést do maticového tvaru. Definujeme matici pro koeficienty a dva vektory, první obsahuje proměnné a druhý hodnoty pravých stran rovnic. Matice a vektory pak budou vypadat následovně:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & \ddots & \ddots & a_{2n} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}, \vec{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{bmatrix}, \vec{b} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \\ . \end{bmatrix} \quad (2.59)$$

Matice $\mathbf{A}$ obsahuje koeficienty původních rovnic, vektor $\vec{x}$ obsahuje proměnné a vektor $\vec{b}$ obsahuje pravé strany rovnic. Potom můžeme celou soustavu rovnic zapsat jako rovnici

$$\mathbf{A}\vec{x} = \vec{b} \quad (2.60)$$

2.4.7 Vlastní čísla a vlastní vektory

Definice 8. *Nechť $\mathbf{A}$ je čtvercová matice řádu n*

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.61)$$

$a \forall \lambda \in \mathbb{R} \exists \vec{u}$, takový, že platí

$$\mathbf{A}\vec{u} = \lambda\vec{u}, \quad (2.62)$$

potom se λ nazývá vlastní číslo matice $\mathbf{A}$ a vektor $\vec{u}$ se nazývá vlastní vektor matice $\mathbf{A}$.

Kořeny charakteristického polynomu matice $\mathbf{A}$ jsou její vlastní čísla. Charakteristický polynom má následující tvar

$$\det(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}) = 0. \quad (2.63)$$

Příklad 14. *Nechť*

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 5 & -2 & 2 \\ -1 & 4 & -1 \\ -4 & 4 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.64)$$

Vlastní čísla vypočteme z charakteristického polynomu následovně,

$$\det \begin{bmatrix} 5 - \lambda & -2 & 2 \\ -1 & 4 - \lambda & -1 \\ -4 & 4 & -1 - \lambda \end{bmatrix} = \lambda^3 + 8\lambda^2 - 21\lambda + 18 = (\lambda - 3)^2 \cdot (\lambda - 2). \quad (2.65)$$

Jak vidíme, tak charakteristický polynom má dvojnásobný kořen a to $\lambda = 3$ a $\lambda = 2$. Tyto kořeny jsou vlastními čísly matice $\mathbf{A}$.

Tato metoda je však vhodná pouze pro menší matice, jelikož náročnost výpočtu determinantu s rostoucími rozměry matice velmi rychle narůstá. Pro větší matice se tedy musíme uchýlit k jiným metodám, jako mocninná metoda, Jacobiho metoda nebo QR metoda.

Mocninná metoda slouží k nalezení pouze dominantního vlastního čísla, tedy čísla s největší absolutní hodnotou, a spočívá v násobení sloupcových vektorů zadané matice.

Jacobiho metoda nalezne všechna vlastní čísla a vlastní vektory a je určena především pro hledání vektorů velkých reálných symetrických matic.

QR metoda používá QR rozkladu matice $\mathbf{A}$. Tedy

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q}\mathbf{R}, \quad (2.66)$$

kde $\mathbf{Q}$ je ortogonální matice a $\mathbf{R}$ je horní trojúhelníková matice.

2.4.8 Metoda sítí

Metoda sítí slouží k numerickému (přibližnému) řešení diferenciálních rovnic a spočívá v diskretizaci intervalu a aproximaci derivace. Předpokládá se, že funkce, která má být aproximována je derivovatelná ve všech bodech. Aproximaci derivace lze získat z Taylorova polynomu.

Řešení získáme v diskretizované formě, tj., že budeme znát řešení v jednotlivých bodech diskretizace. Pokud je diskretizační síť dostatečně hustá, tak získáme dostatečně přesné řešení.

2.4.9 Okrajové podmínky

Pro použití metody sítí a tudíž i vyřešení Schrödingerovy rovnice je nezbytné nalézt okrajové podmínky, hodnoty v krajních bodech našeho intervalu.

- Okrajová podmínka v nekonečnu vychází z kvadratické integrovatelnosti funkce ϕ . Tedy

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\phi(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} < +\infty \Rightarrow \phi(\vec{r}) \rightarrow 0 \text{ pro } r \rightarrow +\infty \Rightarrow \psi_j(r) \rightarrow 0 \text{ pro } r \rightarrow +\infty. \quad (2.67)$$

- Okrajovou podmínku v nule nalezneme díky divergenci efektivního potenciálu $V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{j(j+1)}{r^2}$ pro $r \rightarrow 0$ vede k

$$\psi_j(0) = 0. \quad (2.68)$$

Splnění obou okrajových podmínek vede pro každou volbu j k nejvýše spočetné množině parametrů E_j , číslujeme je čísla $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

Z fyziky plyne, že j odpovídá rotačnímu (vedlejšímu) kvantovému číslu a v číslu vibračnímu (hlavnímu).

2.4.10 Sestavení soustavy rovnic

Pomocí metody sítí přepíšeme Schrödingerovu rovnici z diferenciální rovnice na maticový zápis. Vyjdeme z vztahu pro druhou derivaci prvního řádu

$$\psi''(x) \approx \frac{\psi(x+t) - 2\psi(x) + \psi(x-t)}{t^2}. \quad (2.69)$$

Nyní si vztah vyjádříme pro konkrétní x_i :

$$\psi''(x_i) \approx \frac{\psi(x_i+t) - 2\psi(x_i) + \psi(x_i-t)}{t^2}. \quad (2.70)$$

Z obrázku vyplývá, že t je jedním dílkem diskretizace, tedy že $x_i + t = x_{i+1}$. Jelikož $h = \frac{1}{2}t$ tak, je potom celková chyba ještě menší. Vztah můžeme zapsat následovně:

$$\psi''(x_i) \approx \frac{\psi(x_{i+1}) - 2\psi(x_i) + \psi(x_{i-1}))}{t^2}. \quad (2.71)$$

Vrátíme-li se zpět ke stacionární Schrödingerově rovnici, zjistíme, že po dosazení má tento tvar:

$$\frac{\psi(x_{i+1}) - 2\psi(x_i) + \psi(x_{i-1}))}{t^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.72)$$

Dalším krokem je sestavení soustavy rovnic pro jednotlivé body diskretizace.

$$\frac{\psi(x_2) - 2\psi(x_1) + \psi(x_0)}{t^2} + V(x_1)\psi(x_1) = E\psi(x_1) \quad (2.73)$$

$$\frac{\psi(x_3) - 2\psi(x_2) + \psi(x_1)}{t^2} + V(x_2)\psi(x_2) = E\psi(x_2) \quad (2.74)$$

$$\frac{\psi(x_4) - 2\psi(x_3) + \psi(x_2)}{t^2} + V(x_3)\psi(x_3) = E\psi(x_3) \quad (2.75)$$

$\vdots$

$$\frac{\psi(x_n) - 2\psi(x_{n-1}) + \psi(x_{n-2})}{t^2} + V(x_{n-1})\psi(x_{n-1}) = E\psi(x_{n-1}) \quad (2.76)$$

Z okrajových podmínek víme že $\psi(x_0) = 0$ a $\psi(x_n) = 0$. Dosadíme tedy tyto hodnoty do soustavy rovnic:

$$\frac{\psi(x_2) - 2\psi(x_1) + 0}{t^2} + V(x_1)\psi(x_1) = E\psi(x_1) \quad (2.77)$$

$$\frac{\psi(x_3) - 2\psi(x_2) + \psi(x_1)}{t^2} + V(x_2)\psi(x_2) = E\psi(x_2) \quad (2.78)$$

$$\frac{\psi(x_4) - 2\psi(x_3) + \psi(x_2)}{t^2} + V(x_3)\psi(x_3) = E\psi(x_3) \quad (2.79)$$

$\vdots$

$$\frac{0 - 2\psi(x_{n-1}) + \psi(x_{n-2})}{t^2} + V(x_{n-1})\psi(x_{n-1}) = E\psi(x_{n-1}). \quad (2.80)$$

Nulové hodnoty převedeme na pravou stranu rovnic:

$$\frac{\psi(x_2) - 2\psi(x_1)}{t^2} + V(x_1)\psi(x_1) = E\psi(x_1) - 0 \quad (2.81)$$

$$\frac{\psi(x_3) - 2\psi(x_2) + \psi(x_1)}{t^2} + V(x_2)\psi(x_2) = E\psi(x_2) \quad (2.82)$$

$$\frac{\psi(x_4) - 2\psi(x_3) + \psi(x_2)}{t^2} + V(x_3)\psi(x_3) = E\psi(x_3) \quad (2.83)$$

$\vdots$

$$\frac{-2\psi(x_{n-1}) + \psi(x_{n-2})}{t^2} + V(x_{n-1})\psi(x_{n-1}) = E\psi(x_{n-1}) - 0. \quad (2.84)$$

Maticový zápis

$$\frac{1}{t^2} \begin{bmatrix} -2 + V(x)t^2 & 1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 1 & -2 + V(x)t^2 & 1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -2 + V(x)t^2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -2 + V(x)t^2 & 1 & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 1 & -2 + V(x)t^2 & 1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 1 & -2 + V(x)t^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \psi_{(1)} \\ \psi_{(2)} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \psi_{(n-1)} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \psi_{(1)} - 0 \\ \psi_{(2)} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \psi_{(n-1)} - 0 \end{bmatrix} \quad (2.85)$$

Dostáváme se tedy k zápisu:

$$H\psi(x) = E\psi. \quad (2.86)$$

Nyní vidíme, že se jedná o problém na vlastní čísla a vlastní vektory. Je tedy potřeba provést spektrální rozklad matice H .

Kapitola 3

Praktická část

3.1 Implementace programu

Program je napsán v programovací jazyce Fortran 90. Jedná se o verzi programovacího jazyka FORTRAN, která byla vydána v roce 1991 a je určena zejména pro vědecké účely, například pro výpočty drah raket, elektroinženýrství, fyzikální chemii a částicovou fyziku.

Tento jazyk byl zvolen z důvodu jednotnosti použitého jazyka v rámci týmu, aby bylo možné jednoduše připojit dodané části kódu, ale také kvůli jeho rychlosti kompilace.

Byla také použita open-source knihovna *LAPACK*, přesněji rutina *dstevx*, která slouží k nalezení vlastních čísel a vlastních vektorů. Hodnoty jsou do programu dosazovány v atomových jednotkách a výsledná energie vyjde v Hartee.

Výpočty byly prováděny na superpočítači Anselm, který je součástí IT4Innovations národního superpočítačového centra.

3.1.1 Struktura programu

Program je tvořen třemi hlavními částmi (moduly Potenciál, Laplace a Main), z nichž každá má na starost určitou část výpočtů a lze ji samostatně upravovat.

Modul Potenciál

Kódy pro výpočet interakčního potenciálu, byly dodány členy týmu a do jejich struktur se nijak nezasahovalo. Modul Potenciál se skládal z „wrapperu“ na právě tyto dodané kódy, které, pokud byl dodržen domluvený formát, šlo libovolně připojovat.

Modul Laplace

Sloužil k vypočtení centrálních diferencí prvního řádu, tedy vytvoření tridiagonální matice. Teoreticky lze použít libovolný řád diferencí, vznikaly by ale více diagonální matice, které by bylo nutné později tridiagonalizovat.

Modul Main

Modul Main byl jádrem celého kódu. Na začátku probíhalo načtení počátečního nastavení z inicializačního souboru, který vypadal následovně.

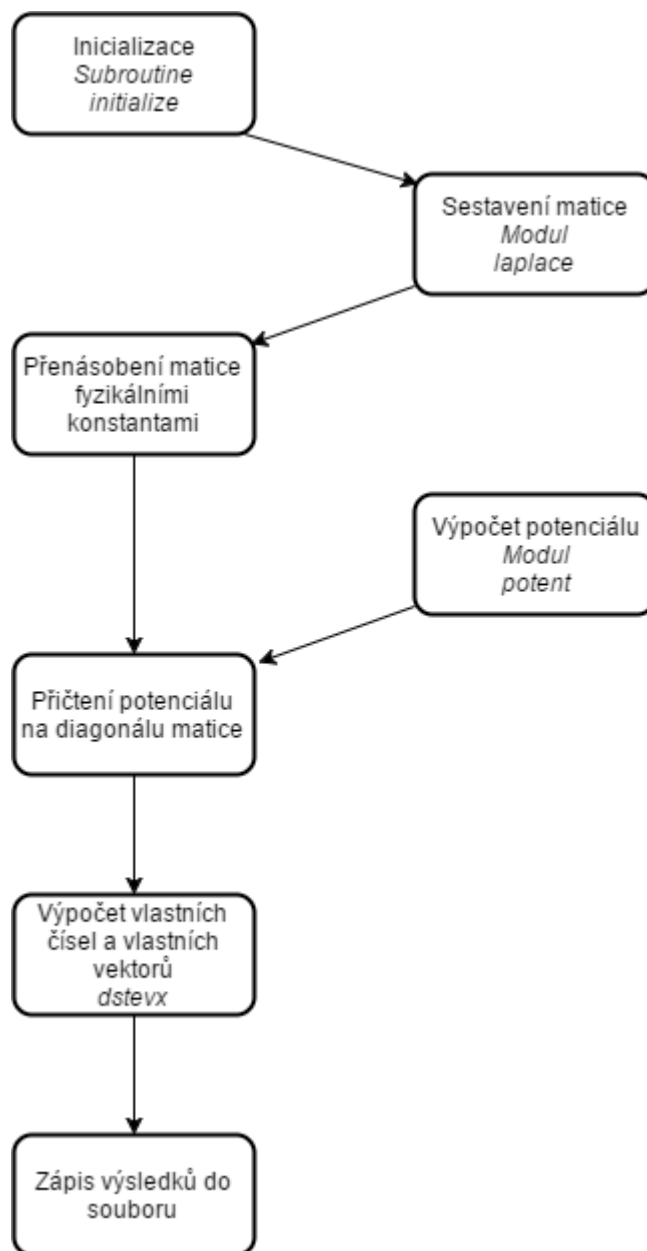
Ukázka iniciačního souboru:

```
0.01 10                                #integer:: a, b
10000                                  #integer:: n
83,708                                #real:: m
0                                     #integer:: j
```

Kde a a b jsou hraniční body intervalu, n označuje jemnost diskretizace, m je atomová hmotnost dané částice, v tomto případě kryptonu, a j je kvantové číslo.

Následovalo sestavení problému na vlastní čísla za pomoci výše uvedených modulů a jeho následné řešení pomocí *LAPACK* rutiny *dstevx*. Výsledky byly nakonec zapsány do souboru.

Níže můžete vidět schéma členění programu:



Obrázek 3.1: Schéma programu

3.1.2 Zdroje nepřesností

Jelikož byla k vyřešení problému použita numerická metoda, musíme počítat s jistými nepřesnostmi, které mohou být trojího původu.

1. Prvním zdrojem nepřesností je diskretizace naší funkce. Diskretizaci bylo nutné provést, aby bylo možno nahradit derivace diferencemi.

2. Dále se nepřesnosti objevují kvůli ořezu intervalu. Tento krok bylo nutné provést, protože máme možnost pracovat s omezenou výpočetní silou, nelze tedy počítat na nekonečné intervalu.
3. Třetím důvodem nepřesností je numerický výpočet vlastních čísel a vlastních vektorů. Jedná se o věc numeriky, velikost chyby byla nastavena při spouštění rutiny *dstevx*, která byla pro použita pro nalezení vlastních čísel a vlastních vektorů.

3.1.3 Konvergenční studie

Po napsání programu jsme mohli přejít k samotnému počítání, nikoliv však přímo k ostrým výpočtům. Před nimi bylo nutné provést konvergenční studii, která měla za úkol jednak nalezení parametrů pro výpočty a za druhé ověření správnosti výpočtů.

Teprve po úspěšném provedení konvergenční studie jsme pokročili k samotným výpočtům, který byly dále rozděleny na části, např. výpočty pro neon a výpočty pro krypton.

Vyřešením stacionární Schrödingerovy rovnice jsme získali vlnové funkce a energie částic. Pro připomenutí je zde tato rovnice znovu uvedena:

$$H\psi(x) = E\psi, \quad (3.1)$$

kde ψ jsou vlnovými funkcemi a E jsou energie částic.

Dále se poté pracovalo s vlnovými funkcemi, ze kterých se odvozovala pravděpodobnost výskytu částice na daném místě.

Hledané parametry

Před vlastním počítáním bylo třeba provést konvergenční studii. V ní se hledaly vhodné parametry pro následné počítání. Bylo důležité nalézt konec intervalu a nalézt ideální jemnost dělení. Pro každý z potenciálů bylo nezbytné konvergenční studii opakovat.

Níže jsou uvedeny hledané parametry:

- b - konec intervalu. Konvergenční studie prokázala, že pro neon i krypton se tato hodnota nalézá v intervalu (10; 15).
- n - jemnost dělení. 10000 až 15000.

Výsledky se, kvůli dalšímu ověření správnosti, dále porovnávaly s již dříve získanými.

Konvergenční studie neonu

Nyní následuje názorná ukázka konvergenční studie. Pro tento příklad použijeme data z konvergenční studie NeSO.

V následující tabulce můžeme vidět, jak se hodnota energie mění v závislosti na jemnosti dělení a velikosti intervalu, ve kterém počítáme.

$\begin{matrix} n \\ b \end{matrix}$	5	10	15
1000	-1.47362012	-1.47362881	-1.47364354
2500	-1.47361774	-1.47361918	-1.47362148
5000	-1.47361730	-1.47361769	-1.47361832
7500	-1.47361728	-1.47361748	-1.47372264
10000	-1.47361734	-1.47361730	-1.47361741
15000	-1.47361724	-1.47361731	-1.47361735

Zvolíme-li dostatečně jemné dělení, v našem případě 10000 až 15000, a dostatečně dlouhý interval, 10 nebo 15, tak se získané výsledky liší až na sedmém desetinném místě.

$\begin{matrix} n \\ b \end{matrix}$	5	10	15
1000	-1.47362012	-1.47362881	-1.47364354
2500	-1.47361774	-1.47361918	-1.47362148
5000	-1.47361730	-1.47361769	-1.47361832
7500	-1.47361728	-1.47361748	-1.47372264
10000	-1.47361734	-1.47361730	-1.47361741
15000	-1.47361724	-1.47361731	-1.47361735

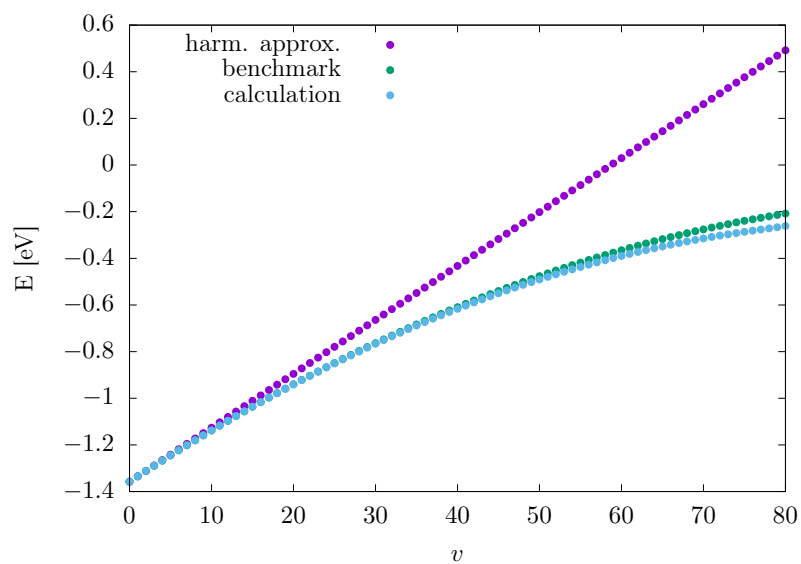
Konvergenční studie kryptonu

Druhou částí konvergenční studie bylo porovnání výsledků s již dříve získanými. Výsledky se porovnávaly s hodnotami získanými pomocí harmonické aproximace a s benchmarkovými daty.

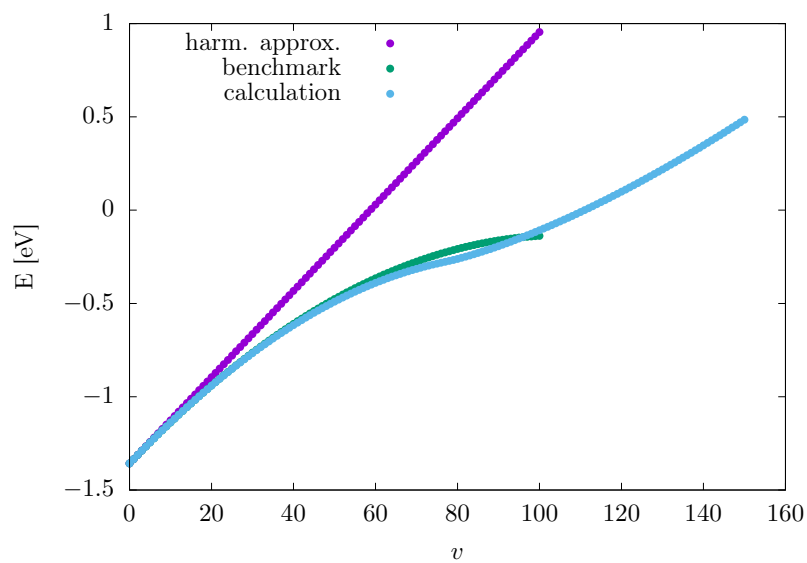
Z výše uvedených grafů vyplývá, že pro malé vzdálenosti jsou naše výpočty téměř totožné s již dříve získanými výpočty. Dále vidíme, že u vyšších vzdáleností jsou data získaná pomocí harmonické aproximace velmi nepřesná. Podíváme-li se ještě dále, zjistíme, že se naše výpočty rozcházejí i s benchmarkovými daty, to je pravděpodobně způsobeno konečným ořezem intervalu, na kterém byly výpočty prováděny.

3.2 Vlastní výsledky

Po provedení konvergenční studie se přešlo na samotné výpočty. Hledaly se vlnové funkce neonu a kryptonu, z nichž se následně počítaly kvadráty. Jelikož byly výsledky



Obrázek 3.2: Porovnání získaných výpočtů s benchmarkovými daty a harmonickou aproximací

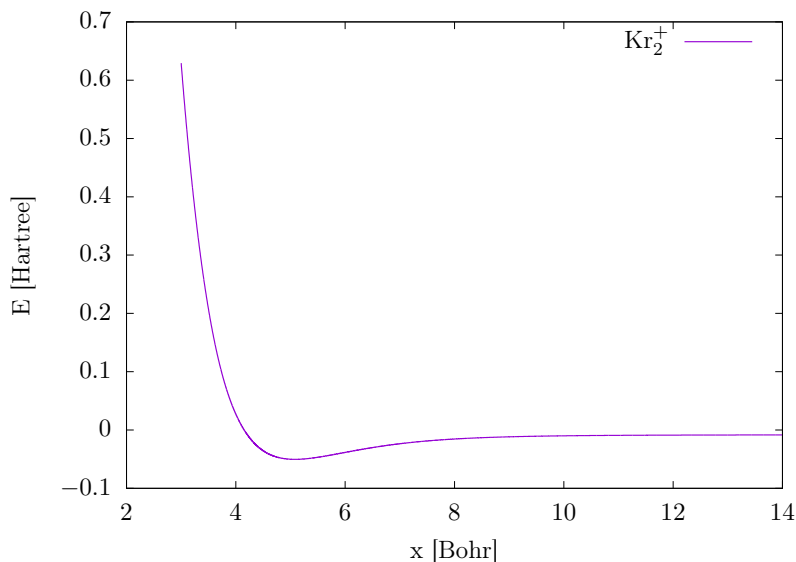


Obrázek 3.3: Porovnání získaných výpočtů s benchmarkovými daty a harmonickou aproximací

v obou případech velmi podobné, rozhodla jsem se prezentovat pouze výsledky pro krypton.

3.2.1 Krypton

Potenciálová křivka



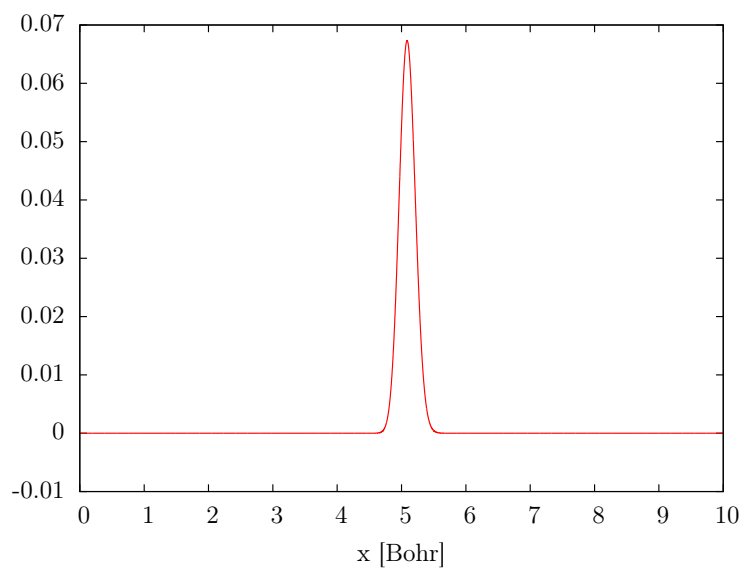
Obrázek 3.4: Potenciálová křivka kryptonu

Na obrázku můžeme vidět potenciálovou křivku kryptonu. Tato křivka popisuje interakční potenciál dvouatomové molekuly kryptonu, Kr_2^+ , tedy jakou silou budou na sebe dva atomy v molekule působit. Při velmi malých vzdálenostech převažuje odpuzivá síla. Interakční energie pak s rostoucí vzdáleností klesá, až do doby kde je $E = 0$. V této vzdálenosti jsou obě částice v rovnovážné poloze.

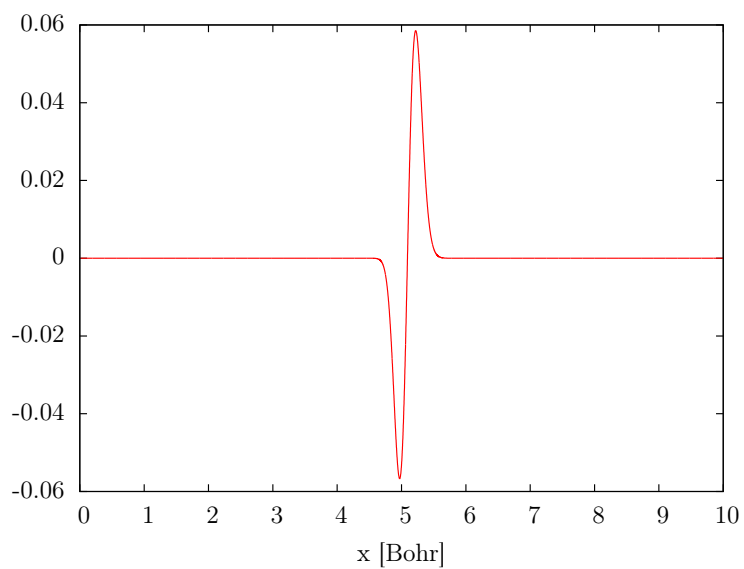
S dále se zvětšující vzdáleností převažuje přitažlivá síla, interakční energie zpočátku roste, nabývá maxima (pro interval, kde převažuje přitažlivá síla) a poté pomalu klesá. Pro velké vzdálenosti platí $E \approx 0$, tedy interakční energie je téměř nulová a částice na sebe nepůsobí silami.

Vlastní vektory

Primární výstup tvořily vlastní vektory, které reprezentovaly vlnové funkce částic. Každému dalšímu vlastnímu vektoru přibude lokální maximum nebo lokální minimum. Lichým vektorům přibývá lokální maximum, sudým vlastním vektorům lokální minimum. Jak lze vidět na následujících grafech.



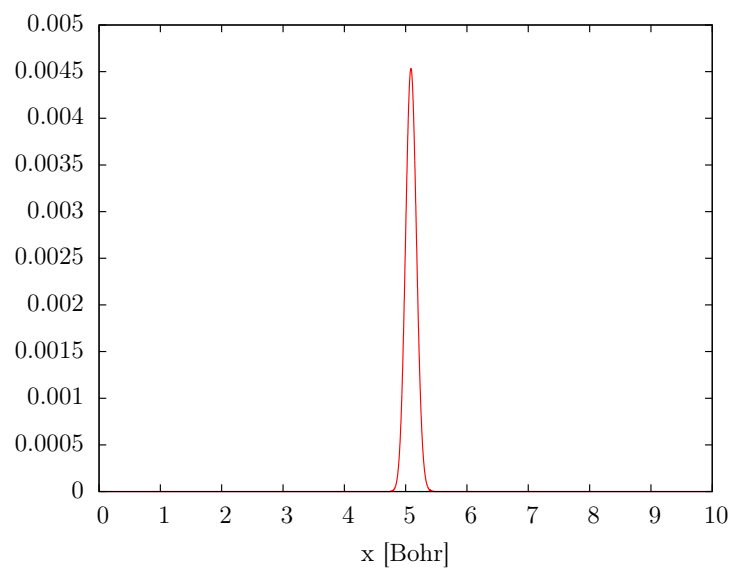
Obrázek 3.5: První vlastní vektor



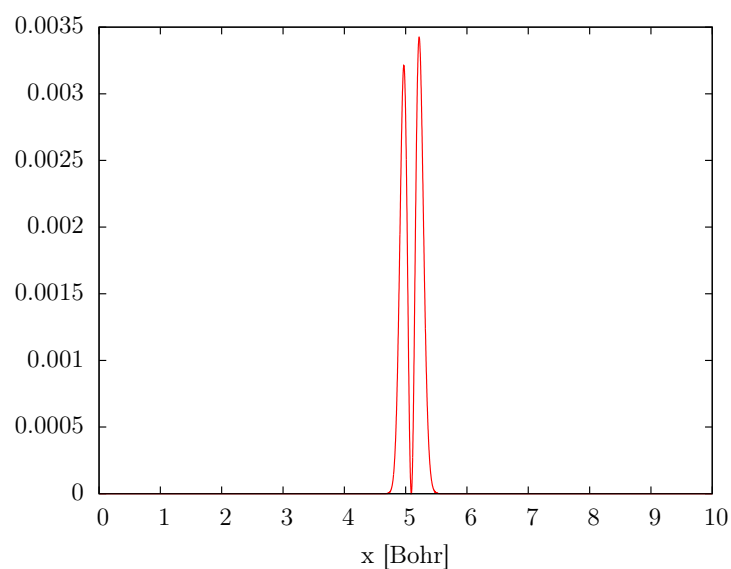
Obrázek 3.6: Druhý vlastní vektor

Kvadráty vlastních vektorů

Z vlastních vektorů se počítaly kvadráty. Jedná se o druhé mocniny hodnot vlastního vektoru v bodech diskretizace, které následně byly vykresleny do grafu.



Obrázek 3.7: Kvadrát prvního vlastního vektoru



Obrázek 3.8: Kvadrát druhého vlastního vektoru

Právě kvadráty vlastních vektorů byly předávány dál a byla z nich získávána hustota pravděpodobnosti vzdálenosti dvou atomů v molekule. Z ní se pak náhodně generovaly vzdálenosti, které sloužily jako počáteční parametry výpočtů dynamických srážek dimery s atomem.

Kapitola 4

Závěr

Jak jste se právě dočetli, tak cíle práce byly splněny, jelikož se podařilo, vyřešením stacionární Schrödingerovy rovnice za užití numerických metod, získat jak rotačně vibrační energie tak také vlnové funkce popisující dvojatomové molekuly vzácných plynů.

Nelze však říci, že by tímto byl celý projekt ukončen, všechny otázky zodpovězeny, neboť, jak již bylo zmíněno, se jedná pouze o počáteční krok k popisu mnohem složitějšího problému. A tak, i když bylo zadání mé práce splněno, výzkum pokračuje dále.

Zde uvedené výsledky slouží jako počáteční podmínky pro dynamické simulace srážek, kterých se účastní molekuly studeného plazmatu, ať už uvnitř samotného generátoru či po styku plamenu s okolním prostředím.

Tyto a další výsledky snad již brzy objasní, kde se berou mnohé prospěšné vlastnosti plazmatu vzácných plynů, jako například jeho využití při sterilizaci nástrojů použitých v lékařství, potenciální přínos při léčbě tumorů či odstraňování zubních kazů.

Je tedy zřejmé, že celý výzkum řeší složitý problém, jehož úspěšné zakončení může ovlivnit mnoho věcí i životů, ale i přes všechnu tu důležitost, bych si dovolila svou práci zakončit svým skromným osobním pohledem na celou věc.

Při práci na tomto projektu jsem se totiž dozvěděla spoustu zajisté užitečných informací, týkajících se vědecké práce, samotných vědních oborů, tak i mě samé, nabyla nových dovedností a zkušeností, ať se jedná o programování, přednášení v cizím jazyce nebo řešení složitých problémů, ale hlavně jsem si uvědomila, jak chci v životě dále pokračovat.

Použitá literatura

1. FORMÁNEK, J.: Úvod do kvantové teorie. Vyd. 2., upr. a rozš. Praha: Academia, 2004. ISBN 80-200-1176-5.
2. BOUCHALA, J.: Matematická analýza 1. Učební texty VŠB – TUO, Ostrava, 1998, ISBN 80-7078-519-5.
3. DRÁBEK, P., HOLUBOVÁ, G. Parciální diferenciální rovnice : úvod do klasické teorie. Plzeň : Západočeská univerzita, 2001, ISBN 80-7082-766-1.
4. DOSTÁL, Z.: Lineární algebra. VŠB-TU Ostrava, Fakulta elektrotechniky a informatiky, 2000
5. VONDRÁK, V., POSPÍŠIL, L.: Numerické metody I. VŠB-TU Ostrava, Fakulta elektrotechniky a informatiky, 2011
6. VLČEK, J., VRBICKÝ, J.: Diferenciální rovnice. Matematika IV. VŠB-TU, Ostrava, 1997.
7. ADAMS, Jeanne C. Fortran 90 handbook: complete ANSI/ISO reference. New York: McGraw-Hill Book Co., c1992. ISBN 0-07-000406-4.

Zdrojové kódy

Modul Main

```
program main
  use laplace
  use global
  implicit none

  real(8):: a, b
  integer:: n
  real(8):: h
  real(8):: Mr
  integer:: J_
  integer:: i, j
  real(8), allocatable, dimension(:):: sit
  real(8), allocatable, dimension(:,):: Ham

  real(8), allocatable, dimension(:):: d,e
  real(8):: vl, vu, abstol
  integer:: il, iu, ldz, info, m
  real(8), allocatable, dimension(:):: w, work, x
  integer, allocatable, dimension(:):: iwork, ifail
  real(8), allocatable, dimension(:,):: z

  call initialize(a,b,n,h,Mr,J_,Ham,sit)

  abstol=1d-8
  ldz= max(1,n)
  allocate(d(n))
  allocate(e(n-1))
  allocate(w(n))
```

```

allocate(work(5*n))
allocate(iwork(5*n))
allocate(ifail(n))
allocate(z(n,n))
allocate(q(n,1))
allocate(x(n))

do i=1,n
    do j=1,n
        z(i,j) = 0.0d0
    end do
end do

call mat_laplace(Ham, n, h)

Ham = Ham * (-PLANCK_ **2.0d0)/((AMU*Mr)
*(1d-10*BOHR_A0)**2.0d0 * HARTREE_J)

do i=1,n
    Ham(i,i) = Ham(i,i) + potential(sit(i))
    + ((PLANCK_ **2.0d0)/((AMU*Mr)
*(1d-10*BOHR_A0*sit(i))**2.0d0
* HARTREE_J)) * J_*(J_+1)
end do

do i=1,n
    d(i) = Ham(i,i)
    if(i.lt.n) then
        e(i) = Ham(i,i+1)
    endif
end do

call dstevx('v', 'a', n, d, e, vl, vu, il, iu, abstol, m, w, z,
ldz, work, iwork, ifail, info)

w = w*HARTREE_EV

open(321, file='eig.txt')
do i=1,n

```

```

        write(321,*) w(i)
        write(*,*) sit(i), d(i), Ham(i,i)
    end do
    close(321)

    do i=1,n
        q(i,1) = z(i,1)
    end do

    open(223, file='vector.txt')
    do j=1,2
        do i=1,n
            x(n)= (z(i,j))
            write(223,*) x(n)
        end do
    end do
    close(223)

contains

    subroutine initialize(a,b,n,h,Mr,J_,Ham,sit)
        implicit none

        integer, intent(inout):: n, J_
        real(8), intent(inout):: h, a ,b, Mr
        real(8), allocatable, dimension(:), intent(inout):: sit
        real(8), allocatable, dimension(:,:), intent(inout):: Ham

    call INIT_GLOBAL()

        open(123, file="initone.txt")
            read(123,*) a, b
            read(123,*) n
        read(123,*) Mr
        read(123,*) J_
        !write(*,*) a, b ,n
        close(123)

        allocate(sit(n))
        allocate(Ham(n,n))

```

```

                                h = (b-a)/((n-1)*1.0d0)
                                do i=1,n
      sit(i) = a + (i-1)*h
end do
                                end subroutine

end program

```

Modul Potenciál

```
module potent
use global
implicit none

contains

real(8) function potential(r)
implicit none

    integer :: i
    real(8) :: ALPHA, r
    real(8) :: HAMEVAL, ZLM_U, ODM_U

    ALPHA = 780.424d0*(2.0d0/3.0d0)/HARTREE_CM

    ZLM_U = (GET_PIU(r)-GET_SGU(r))/ALPHA

    ODM_U = DSQRT(1.0d0 + (4.0d0/9.0d0)
    *ZLM_U+(4.0d0/9.0d0)*ZLM_U**2)

    HAMEVAL = (GET_SGU(r)+GET_PIU(r))
    /2.0d0+ALPHA/4.0d0*(1.0d0 - 3.0d0*ODM_U)

    potential = HAMEVAL

end function potential

end module
```

Modul Laplace

```
module laplace
implicit none

contains

subroutine mat_laplace(Ham, n, h)
    implicit none

    integer , intent(in) :: n
    real(8) , intent(in) :: h
    real(8) , dimension(n,n), intent(inout) :: Ham
    integer :: i,j

    do i=1,n
        do j=1,n
            Ham(i,j) = 0.0d0
            if(i .eq. j) then
                Ham(i,j) = -2.0d0
            end if
            if(abs(i-j).eq. 1) then
                Ham(i,j) = 1.0d0
            endif
        end do
    end do

    Ham = Ham / (h**2.0d0)
end subroutine

end module
```