

Berechnung analytischer Integrale bei Lösung der nuklearen Schrödingergleichung

Nikolas Nowak

Mathematisches Institut
Universität zu Köln

Seminar zur Numerik im SS 2018
10. April 2018

Ziel dieses Vortrags: Anwendung numerischer Verfahren in der theoretischen Chemie

- Grundlagen der Quantenchemie [SO]
- Programmierung in C++ mit [GSL] und [OCT]
- Numerische Ergebnisse und Diskussion [EXP1, EXP2]

Verwendete Literatur (zusätzlich zu Originalarbeiten):

[SO] A. Szabo, N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, **1996**.

[GSL] GSL - GNU Scientific Library, <https://www.gnu.org/software/gsl/>

[OCT] GNU Octave - Scientific Programming Language (Version 3.8.2), <https://www.gnu.org/software/octave/>

[EXP1] R. J. Le Roy, *J. Mol Spect.*, **194**, 2, 189-196, **1999**.

[EXP2] D. E. Mann, B. A. Thrush, D. R. Lide Jr., J. J. Ball, N. Acquista, *J. Phys. Chem.*, **34**, 2, 420-431, **1961**.

Motivation

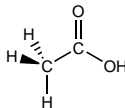
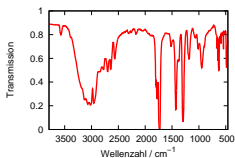
Lösung der nuklearen Schrödingergleichung: Berechnung von Molekülschwingungen und Vorhersage spektroskopischer Eigenschaften

Berechnung analytischer Integrale: Ausnutzung der Vorteile analytischer Integration

Molekülschwingung

- Schwingung benachbarter Atome innerhalb eines Moleküls

- Anregung durch Absorption elektromagnetischer Strahlung
- IR-Spektroskopie erlaubt Aussagen über Molekülstruktur



Schrödingergleichung

- Wellenfunktion Ψ beschreibt Zustand eines physikalischen Systems

- Hamiltonoperator \hat{H} ist Operator für die Energie E

- Laplace-Operator $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

- Coulomb-Potential $\propto \frac{1}{r}$ mit Teilchenabstand r

- Zeitunabhängige Schrödingergleichung

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

bestimmt Eigenfunktion Ψ zu \hat{H} mit Eigenwert E

⇒ Lösung einer Eigenwertgleichung liefert chemische und physikalische Eigenschaften

Born-Oppenheimer-Näherung

- Atomkerne schwerer als Elektronen ⇒ schnelle Elektronen, träge Kerne
- Getrennte Betrachtung Elektronen und Kerne

Fall 1: Elektronenbewegung im Feld ruhender Kerne

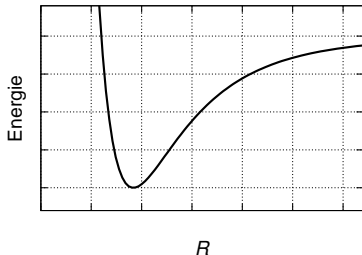
Fall 2: Kernbewegung im gemittelten Feld aller Elektronen

Nukleare Schrödingergleichung

- Kernwellenfunktion Ψ_{nuc} beschreibt Schwingung, Rotation und Translation

$$\Psi_{nuc} = \Psi_{nuc}(R) \quad (R: \text{Kernkoordinaten})$$

- Elektronisches Potential für Bewegung der Atomkerne



Nuklearer Hamiltonoperator \hat{H}_{nuc}

- Elektronen implizit
- Kerne explizit

- Nukleare Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{nuc}\Psi_{nuc} = E\Psi_{nuc}$$

bestimmt Eigenfunktion Ψ_{nuc} zu \hat{H}_{nuc} mit Eigenwert E

⇒ Molekülschwingung und Schwingungsübergänge

Basissatznäherung

Idee: Differentialgleichung

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

wird mit Basisfunktionen in ein System algebraischer Gleichungen überführt und mit Matrixtechniken gelöst

Basissatzentwicklung

- Entwicklung von Ψ als Linearkombination reeller Basisfunktionen $\{\phi_j(x) \mid j = 1, \dots, K\}$ mit Koeffizienten $c_j \in \mathbb{R}$

$$\Psi = \sum_{j=1}^K c_j \phi_j(x)$$

- Einsetzen in Eigenwertgleichung

$$\sum_{j=1}^K c_j \hat{H}\phi_j(x) = \tilde{E} \sum_{j=1}^K c_j \phi_j(x) \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{j=1}^K c_j \int_{\mathbb{R}} \phi_i(x) \hat{H}\phi_j(x) dx = \tilde{E} \sum_{j=1}^K c_j \int_{\mathbb{R}} \phi_i(x) \phi_j(x) dx$$

- Definiere Hamiltonmatrix \mathbf{H} , Überlappungsmatrix \mathbf{S} und Koeffizientenvektor \mathbf{c}

$$\mathbf{S}_{ij} := \int_{\mathbb{R}} \phi_i(x) \phi_j(x) dx \quad \mathbf{H}_{ij} := \int_{\mathbb{R}} \phi_i(x) \hat{H}\phi_j(x) dx \quad \mathbf{c} := (c_1 \dots c_K)^T$$

- Verallgemeinertes Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\tilde{E} \quad \rightsquigarrow \quad \mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{E} \quad \text{mit} \quad \mathbf{C} = (\mathbf{c}_1 \dots \mathbf{c}_K), \quad \mathbf{E} = \text{diag}(\tilde{E}_1, \dots, \tilde{E}_K)$$

Symmetrische Orthogonalisierung

- Diagonalisierung symmetrische Matrix S

$$O^T S O = D \quad \text{mit} \quad O^T O = I$$

- Transformationsmatrix mit inverser Wurzel der Diagonalelemente

$$X = O D^{-\frac{1}{2}} O^T \quad \text{mit} \quad X^T S X = I$$

- Ersetze $C = X C'$ und $H' = X^T H X$ in verallgemeinertem Eigenwertproblem

$$H X C' = S X C' E \quad \Leftrightarrow \quad X^T H X C' = X^T S X C' E \quad \Leftrightarrow \quad H' C' = C' E$$

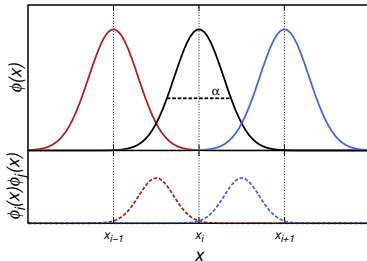
Basisfunktionen

- Orthogonale Basisfunktionen für effiziente Berechnung
- Physikalisch sinnvolle Basisfunktionen für bessere Näherung
- Gaußfunktionen

$$\phi_i(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha(x-x_i)^2}$$

- Koeffizient α konstant
- Zentren x_i äquidistant verteilt

↪ Vorteilhafte Auswertung von Integralen



Elektronisches Potential

Zerlegung Energieoperator in kinetische und potentielle Energie:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \Rightarrow \mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$$

$$\mathbf{T}_{ij} = -\frac{1}{2m} \int_{\mathbb{R}} \phi_i(x) \Delta \phi_j(x) dx \quad \mathbf{V}_{ij} = \int_{\mathbb{R}} \phi_i(x) \hat{V}(x) \phi_j(x) dx$$

⇒ Gesuchte Matrixdarstellungen:

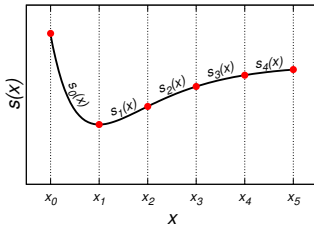
- Gaußintegral für **S** und **T** ✓
- Potential für **V** unbekannt ✗

Natürlicher kubischer Spline

- Elektronisches Potential durch Spline-Interpolation

$$\hat{V}(x) = s(x)$$

- Stützstellen (x_j, f_j) , $j = 0, 1, \dots, n$
- Spline $s : [x_0, x_n] \rightarrow \mathbb{R}$
 - (1) $s(x_j) = f_j$, $j = 0, 1, \dots, n$
 - (2) $s \in C^2([x_0, x_n])$
 - (3) $s|_{[x_j, x_{j+1}]} \in \mathbb{P}_3$, $j = 0, 1, \dots, n-1$
 - (4) $s''(x_0) = s''(x_n) = 0$



Integration Gaußfunktionen

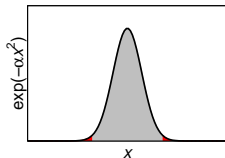
Numerische Integration

... ist weniger robust

... ist teurer bei vergleichbarer Genauigkeit

Aber effiziente Implementierung numerischer Integrale in [GSL]

Bestehendes Problem: Beschränkung des Peaks auf endliches Intervall



Analytische Integrale

Linearität: Zurückführen der Integration von Gaußpolynomen auf zentrierte Gaußmonome

Spline

- Stückweise Integration über Teilintervalle

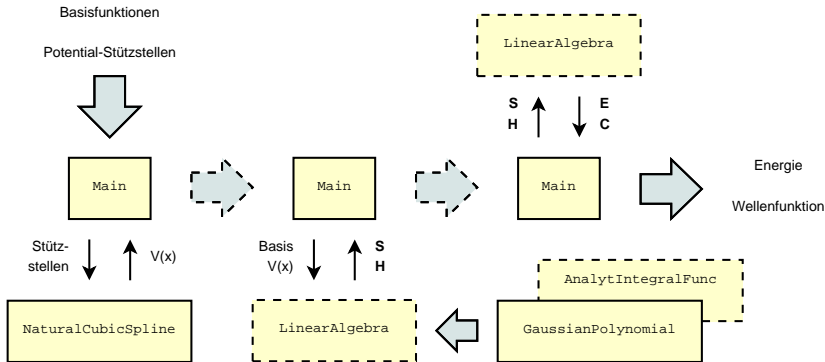
$$\int_a^b x^n e^{-\alpha x^2} dx = \tilde{F}(x; n) \Big|_a^b + \begin{cases} k_n \int_a^b e^{-\alpha x^2} dx, & n \text{ gerade} \\ k'_n \int_a^b x e^{-\alpha x^2} dx, & n \text{ ungerade} \end{cases}$$

- Nicht vollständig analytisch integrierbar, numerische Integration der Fehlerfunktion
- Zusätzliche Randbedingungen bei Integration über \mathbb{R}

$$s(x) = \begin{cases} x_0, & x \in (-\infty, x_0] \\ x_n, & x \in [x_n, \infty) \end{cases}$$

Programmierung in C++

Objektorientierung: Abbildung mathematischer Objekte und Beziehungen durch Klassen

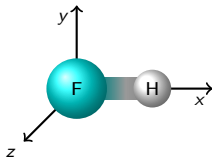


Bibliotheken

- C++-Standardbibliothek
- GSL – Numerische Programmbibliothek für C/C++
- Octave – Skriptsprache (oder interaktiv) für numerische Anwendungen

Numerische Ergebnisse

- Fluorwasserstoff (HF)
- Schwingung entlang der Koordinatenachse



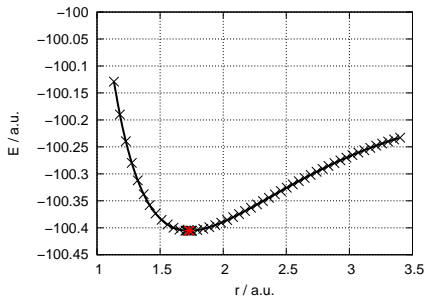
- Potentialnäherung mit Coupled-Cluster-Methode
- 100 Basisfunktionen verteilt auf Potential

Bindungslänge

- Güte der Spline-Interpolation
- Energie als Funktion des Abstands
↪ Minimum ist Bindungslänge

Tabelle: Bindungslänge HF in Å.

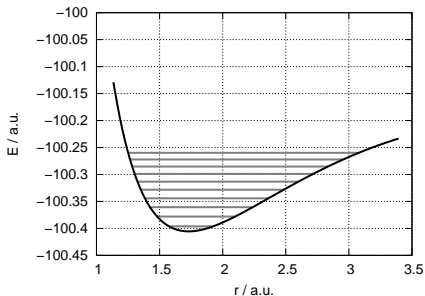
Rechnung	[EXP1]
0.9156	0.9168



Molekülschwingungen

- O.B.d.A. sortierte Eigenwerte E_0, E_1, E_2, \dots

↪ Grund- und angeregte Zustände



- Differenz Energieniveaus bestimmt Schwingungsübergang

$$n \rightarrow n + 1 : \quad \Delta E = E_{n+1} - E_n$$

Tabelle: Erste Übergänge in $1/\text{cm}$.

	Rechnung		[EXP2]
$0 \rightarrow 1$:	3969.85	$0 \rightarrow 1$:	3961.60
$1 \rightarrow 2$:	3798.82	$1 \rightarrow 2$:	3789.42
$2 \rightarrow 3$:	3632.15	$2 \rightarrow 3$:	3622.02

Qualität der Wellenfunktion

- Vergleich mit Experiment ist bestmöglicher Test für Theorie und Näherungslösung
 - Bindungslänge, Energie ✓
 - Wellenfunktion nicht experimentell zugänglich ✗

↪ Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik

- Stochastischer Aufenthaltsort eines Teilchens hat Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho = |\Psi|^2 = \Psi^2 \quad \rightsquigarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx = 1$$

- Wahrscheinlichkeiten für Ergebnisse von Messprozessen
- Erwartungswert ist mittlerer Messwert

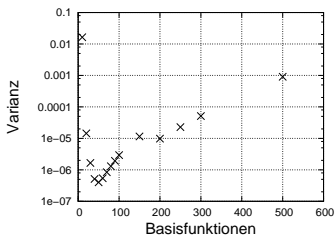
$$E(\hat{H}) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi \hat{H} \Psi dx = E$$

- Varianz ist Maß für die Güte der Wellenfunktion

$$\text{Var}(\hat{H}) = E(\hat{H}^2) - E(\hat{H})^2 = 0$$

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

- Größenordnung kleiner 10^{-6} für Testrechnung
- Varianz für Problemstellung sehr rechenintensiv
 - ↪ Rundungsfehler bei großen Basen



Numerik vs. Analysis

Approximationsfehler: Basissatzentwicklung exakt für vollständige Basis, systematischer Fehler wird kleiner für größere Basen

Numerische Ergebnisse

- Analytische Integrale exakt bis auf Rundungsfehler
- Fehlerverstärkung bei numerischer Integration
- Integrationsmethoden vergleichbar für kleines Molekül
 - Berechnete Schwingung
 - Anfälligkeit für Basisgröße

Tabelle: Erster Schwingungsübergang in $1/\text{cm}$ mit wachsender Basisgröße.

Basisgröße	Analytisch	Numerisch
100	3969.848 578	3969.848 726
200	3969.844 962	3969.844 976
300	3969.843 995	3969.843 998
400	3969.843 555	3969.843 558
	3961.60 [EXP2]	

Rechenzeit

- Höhere Rechenzeit mit größerer Basis
- Geschwindigkeitsfaktor 20–50 für numerische Integration
- Verdopplung Basisgröße
 - Numerisch: 3-fache Rechenzeit
 - Analytisch: 4-fache Rechenzeit

Tabelle: Mittlere Integrationszeiten in s mit wachsender Basisgröße.

Basisgröße	Analytisch	Numerisch
100	0.159	0.006
200	0.707	0.017
300	1.488	0.036
400	2.859	0.060

Zusammenfassung

- Chemie und Physik vollständig in einer Eigenwertgleichung enthalten
- Schrödingergleichung näherungsweise mit Matrixtechniken numerisch lösbar
- Verschiedene Potentiale durch Spline-Interpolation elektronischer Energien möglich
- Implementierung in C++ mit bestehenden Klassen und Routinen
- Experimente bestätigen numerische Ergebnisse in guter Näherung
- Qualität der Wellenfunktion durch Varianz bestätigt
- Numerische und analytische Integration vergleichbar für kleines Molekül

Ausblick

- Optimierung Berechnung analytischer Integrale und Spline-Interpolation
- Verwendung numerisch effizienter Basisfunktionen
- Erweiterung der Basis auf größere (gewinkelte) Moleküle

Danksagung

- Prof. Dr. Angela Kunoth
- PD Dr. Michael Hanrath
- Katharina von Schoeler
- Christopher Franz und Frederik Steinmeyer