

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor: 2. Fyzika

Ab initio výpočty potenciálových křivek
a vibračních stavů dvouatomových molekul

Ab Initio Computations of Potential Energy
Curves and Vibrational States of Diatomic
Molecules

Autor: Jakub Kutscherauer
Škola: Gymnázium J. S. Machara
Kraj: Středočeský kraj
Konzultant: Mgr. Mikuláš Matoušek

Brandýs nad Labem 2025

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil výhradně prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

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

Nemám závažný důvod proti zpřístupňování 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) ve znění pozdějších předpisů.

V dne

.....

Podpis autora

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému konzultantovi Mgr. Mikulášovi Matouškovi za seznámení s danou problematikou, cenné podněty k výpočtům a zpracování práce, a především za příjemně strávený čas a obohacující diskuse o kvantové chemii a numerické matematice. Dále děkuji Oddělení teoretické chemie Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, že jsem měl možnost využívat jeho zázemí a vybavení, a projektu Otevřená věda od Akademie věd České republiky, díky němuž jsem se s panem Matouškem seznámil.

Abstrakt

Pro správnou interpretaci infračervených spekter plynů v mezihvězdném prostoru je klíčové porozumět elektronové struktuře molekul a jejich interakcím se zářením. Ideálním nástrojem pro tento účel jsou ab initio výpočty. Tato práce se zaměřuje na ab initio výpočty potenciálových křivek a vibračních stavů dvouatomových molekul. Výpočty elektronové struktury pro nalezení potenciálové křivky jsou prováděny kvantově chemickými metodami, zatímco pohyb jader je řešen numericky. Navržená metodika je diskutována na příkladu hydridu boru (BH). Hlavním cílem bylo posoudit přesnost různých výpočetních metod aází ve srovnání s experimentálními daty. Dále byl analyzován vliv výběru metody interpolace, výchozích geometrií molekuly a numerické metody na přesnost a výpočetní náročnost modelu.

Klíčová slova

dvouatomové molekuly, křivka potenciální energie, vibrační stavy, ab initio výpočty, kvantová chemie, numerické řešení Schrödingerovy rovnice, hydrid boru (BH), HF, CASSCF, CCSD, Numerovova metoda, lineární interpolace, kubická spline interpolace

Abstract

To accurately interpret the infrared spectra of gases in interstellar space, a thorough understanding of molecular electronic structure and its interaction with radiation is essential. Ab initio computations provide an ideal framework for this purpose. This work focuses on ab initio computations of potential energy curves and vibrational states of diatomic molecules. The electronic structure is determined using quantum chemical methods, while the nuclear motion is treated numerically. Boron monohydride (BH) is used as a representative example to illustrate the methodology. The primary objective is to evaluate the accuracy of various computational methods and basis sets by comparing them with experimental data. In addition, the impact of interpolation techniques, initial molecular geometries, and numerical methods on both the accuracy and computational complexity of the model is analyzed.

Key Words

diatomic molecules, potential curve, vibrational states, ab initio computations, quantum chemistry, numerical solution of Schrödinger equation, boron monohydride (BH), HF, CASSCF, CCSD, Numerov method, linear interpolation, cubic spline interpolation

Obsah

Úvod	7
1 Teoretický přehled	8
1.1 Dvouatomové molekuly	8
1.1.1 Kvantová mechanika molekul	8
1.1.2 Chemická vazba	8
1.1.3 Křivka potenciální energie a vibrační stavy	9
1.2 Zavedené aproximace modelu	11
1.2.1 Teorie molekulových orbitalů	11
1.2.2 Aproximace výpočtů elektronové struktury	12
1.2.3 Aproximace výpočtů pohybu jader	12
2 Metody	14
2.1 Metody pro výpočty elektronové struktury	14
2.1.1 Hartree-Fockova metoda	14
2.1.2 Multikonfigurační SCF	16
2.1.3 Metoda Coupled Cluster	16
2.2 Metody pro výpočty pohybu jader	17
2.2.1 Tříbodová aproximace druhé derivace	17
2.2.2 Numerovova metoda	19
2.2.3 Diskretizace Schrödingerovy rovnice	20
2.3 Interpolace potenciálové křivky	21
2.3.1 Lineární interpolace	21
2.3.2 Kubická spline interpolace	22
3 Popis zdrojového kódu	23
3.1 Metodika základního výpočtu	23
3.1.1 Referenční hodnoty potenciální energie	23
3.1.2 Křivka potenciální energie	23
3.1.3 Vibrační stavy	24
3.2 Repozitář Git	25

4	Výsledky	26
4.1	Optimalizace kvantově chemických výpočtů	26
4.1.1	Srovnání metod pro výpočty elektronové struktury	26
4.1.2	Srovnáníází	27
4.2	Optimalizace nastavení programu	29
4.2.1	Srovnání metod interpolace	29
4.2.2	Volba počátečních geometrií molekul	29
4.2.3	Srovnání metod pro výpočty pohybu jader	32
	Závěr	34
	Seznam použité literatury	35
A	Vizualizace potenciálových křivek	36

Úvod

Mezihvězdný prostor je z velké části tvořen malými molekulami v plynném popřípadě plazmovém stavu, které tvoří základ pro vznik nových hvězd a planet. Vzhledem ke vzdálenosti těchto systémů mohou vědci sledovat jejich formování převážně prostřednictvím infračervených spekter elektromagnetického záření, která nesou informaci o interakci světla s danými molekulami.

Pro správnou interpretaci naměřených dat je klíčové porozumět elektronové struktuře molekul a jejich interakcím se zářením. Vytvořit na Zemi podmínky odpovídající mezihvězdnému prostředí je však velmi obtížné, což značně limituje experimentální možnosti. Přítomnost konkrétních molekul lze navíc často odhadovat pouze nepřímo na základě jejich spekter, což návrh experimentu ještě více komplikuje.

Moderním přístupem k řešení tohoto problému jsou kvantově chemické výpočty a simulace. Ty využívají rovnic kvantové mechaniky a výpočetních technologií k určování vlastností látek výhradně ze znalosti jejich atomární struktury. Díky nim lze studovat širokou škálu sloučenin, výpočty systematizovat a hledat vhodnou látku odpovídající experimentálně naměřeným datům. Nabízejí tak zcela nový pohled na strukturu a vlastnosti molekul i interpretaci experimentů.

Aby však využití těchto výpočtů bylo přínosné a zároveň dostupné odborné veřejnosti, musí být návrh konkrétního řešení i jeho ovládání co nejjednodušší. V opačném případě se zkoumání chemických látek může snadno stát technickým problémem, který odvádí pozornost od samotné podstaty výpočtu. Cílem této práce je proto vytvořit program v jazyce Python pro predikci potenciálových křivek a vibračních stavů dvouatomových molekul. Mezi dílčí cíle patří dosažení co nejvyšší shody s experimentálními daty, srovnání různých přístupů ke kvantově chemickým výpočtům a nalezení optimálního poměru mezi přesností výsledků a výpočetní náročností.

1 Teoretický přehled

1.1 Dvouatomové molekuly

1.1.1 Kvantová mechanika molekul

Podle kvantové mechaniky všechny částicové systémy přirozeně tíhnou k nejnižší možné energii, nejsou-li ovlivňovány vnějším buzením. Pro popis vlastností látky je proto klíčové nalézt tuto nejnižší energii, která charakterizuje přirozený (základní) stav molekuly.

Celkovou energii systému popisuje hermitovský operátor Hamiltonián $\hat{H}$. Pro jedinou částici ho lze obecně vyjádřit jako (1.1). Jeho konkrétní formulace závisí na zkoumaném problému. Pro vícečásticové systémy dále obsahuje více členů pro popis jejich vzájemné interakce.

$$\hat{H}|\Psi\rangle \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)|\Psi\rangle \quad (1.1)$$

Elektrony uvnitř molekuly popisuje vlnová funkce $|\Psi\rangle$, což je funkce prostoru popisující amplitudu pravděpodobnosti výskytu částice v daném bodě. Druhá mocnina této amplitudy poté popisuje hustotu pravděpodobnosti jejího výskytu. Aby pak správně popisovala elektronovou strukturu, musí splňovat Schrödingerovu rovnici (1.2). Na Schrödingerovu rovnici lze tak nahlížet jako na vlastní problém hamiltoniánu, jehož vlastní číslem je energie systému E a vlnová funkce popisující elektronovou strukturu je jeho vlastní funkcí.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.2)$$

Kromě splnění Schrödingerovy rovnice musí vlnová funkce dále být jednoznačně definovaná, kvadraticky integrovatelná, spojitá a musí mít spojitou první derivaci. Její kvadratický integrál poté musí být roven 1, jelikož částice se zaručeně nachází někde v prostoru. Také musí být antisymetrická vůči záměně dvou elektronů, což vyplývá z Pauliho vylučovacího principu. Tento princip zjednodušeně říká, že dva elektrony nemohou existovat ve stejném kvantovém stavu. To má významný vliv na vlnovou funkci elektronů, a tedy i na chemickou vazbu. [6]

1.1.2 Chemická vazba

Chemická vazba je kvantově-mechanický jev, při němž se dva atomy nebo ionty sdružují do dvojic, popřípadě vytvářejí řetězce. Ke vzniku vazby dochází tehdy, pokud se dostatečně sblíží atomy, jejichž vázaný systém má nižší energii, než když jsou oba atomy izolovány. Vlastnosti samotné vazby poté přímo vyplývají z elektronové struktury vázaných atomů.

V chemii se rozlišují dva typy ideálních vazeb, a to kovalentní a iontové. Kovalentní

vazba vyplývá ze sdílení elektronů mezi atomy. Ta může dále vykazovat polární nebo nepolární charakter, podle přítomnosti nebo absence parciálních nábojů. Iontová vazba pak rozlišuje náboje obou vázaných částic, kdy jedna má kladný náboj a druhá má záporný. Jejich vazba pak vychází primárně z Coulombovské interakce. V praxi se však tyto dva charaktery v různém podílu mísí a nelze je striktně oddělovat.

1.1.3 Křivka potenciální energie a vibrační stavy

Z hlediska klasické mechaniky lze dvouatomovou molekulu chápat jako problém dvou částic s hmotnostmi m_1 a m_2 a polohami r_1 a r_2 v trojrozměrném prostoru. Lagrangian dané soustavy je poté formulován jako (1.3).

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{r}_1^2 + \frac{1}{2}m\dot{r}_2^2 - V(|r_1 - r_2|) \quad (1.3)$$

Jelikož však systém zahrnuje jen dvě částice, lze rozpoznat výhradně jejich relativní pohyb vůči sobě. Jiné pohyby vedou ke translaci nebo rotaci soustavy. Polohu částic lze tedy charakterizovat pomocí vektoru r .

$$r = r_1 - r_2 \quad (1.4)$$

$$m_1 r_1 + m_2 r_2 = 0 \quad (1.5)$$

Je-li poté počátek nově zavedeného souřadnicového systému v těžišti soustavy (1.5), lze vyjádřením polohy a dosazením do definice vektoru r vyjádřit polohy obou částic pomocí vztahů (1.6).

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}, \quad r_2 = -\frac{m_1 r}{m_1 + m_2}. \quad (1.6)$$

Po dosazení do původní rovnice (1.3) a úpravě je získán nový Lagrangian ve zjednodušených souřadnicích.

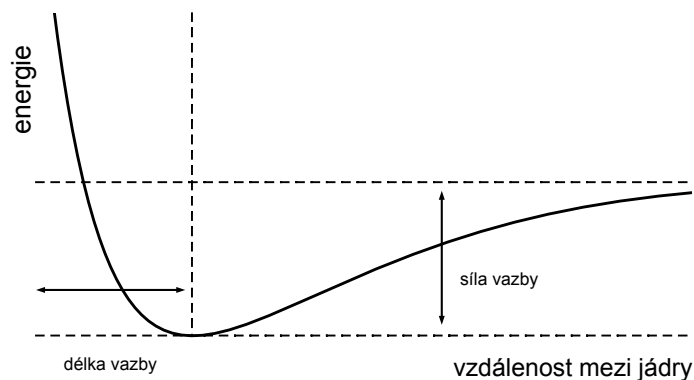
$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 - V(r) \quad (1.7)$$

Písmeno μ zde značí tzv. redukovanou hmotnost, určenou jako (1.8).

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.8)$$

Tuto změnu souřadnic lze poté využít i v kvantové mechanice, díky níž lze molekulu popsat jako závislost potenciální energie obou atomů vzhledem k relativní poloze jader, zvané též jako potenciálová křivka (obrázek ??).

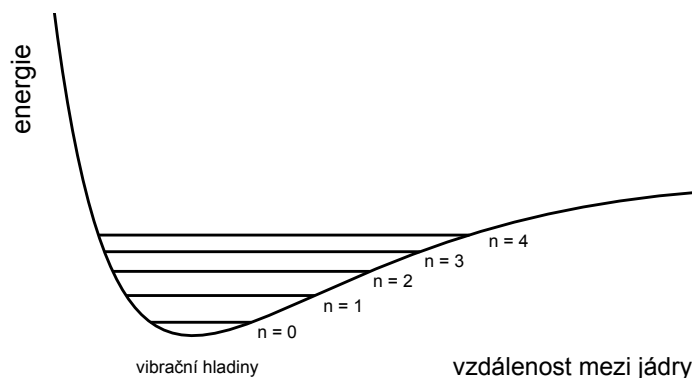
Horizontální asymptota křivky popisuje energii systému, kdy jsou oba atomy izolovány (viz kapitola 1.1.2). Rozdíl minima této křivky a její horizontální asymptoty přibližně odpovídá disociační energii. Jedná se o množství energie, kterou je potřeba vynaložit k



Obrázek 1.1: Tvar potenciálové křivky vychází z interakcí mezi jádry a elektrony. Při stlačení vazby dochází k odpudivé interakci jader, čímž se velmi rychle zvyšuje potenciální energie systému. Naopak při natahování vazby dochází k postupné disociaci atomů, což vyžaduje dodání energie.

rozbití vazby, respektive kolik energie je uvolněno při jejím vzniku. Minimum křivky poté označuje délku vazby.

Představa stabilní délky vazby je ovšem v praxi mylná, jelikož atomy mají tendenci neustále kmitat. I v případě základního stavu molekula osciluje tzv. nulovými kmity. Délka vazby tedy není konstantní, nýbrž neustále osciluje o dané frekvenci, v tzv. vibračních stavech molekuly.



Obrázek 1.2: Kmitání dává molekule vyšší energii, kvůli čemuž je skutečná disociační energie menší než rozdíl minima a asymptoty potenciálové křivky. Se zvyšující se frekvencí kmitů lze tedy dosáhnout úplné disociace atomů. Přechody mezi jednotlivými vibračními hladinami ve vztahu k elektromagnetickému záření popisuje tzv. Ramanův rozptyl.

Obdobně i samotná představa jediné potenciálové křivky vazby je pouze idealizovaná. Její tvar ve skutečnosti přímo závisí na elektronovém stavu molekuly, a mění se tedy v závislosti na excitovaném stavu molekuly. V závislosti na energii molekuly se tak mění její dynamika při optických přechodem či chemických reakcích.

1.2 Zavedené aproximace modelu

1.2.1 Teorie molekulových orbitalů

Teorie molekulových orbitalů (MO) představuje kvantově-mechanický rámec pro popis elektronové struktury mnohočásticového systému. Podle tohoto rámce jsou elektrony plně delokalizovány v rámci celé molekuly, nikoliv ke konkrétnímu atomu, které je do vazby vnesl. Hustota pravděpodobnosti výskytu těchto elektronů je pak popsána tzv. molekulovými orbitaly.

Základním principem je konstrukce molekulových orbitalů jako kombinace orbitalů jednotlivých izolovaných atomů. Nejběžnější je využití tzv. lineární kombinace atomových orbitalů (LCAO), podle níž tato aproximace předpokládá, že každý molekulový orbital ψ_i lze vyjádřit jako kombinaci atomových orbitalů ϕ_μ podle vztahu (1.9), kde $c_{\mu i}$ jsou koeficienty určující váhový přínos příslušného atomového orbitalu ϕ_μ k danému molekulovému orbitalu ψ_i . Tyto koeficienty se stanovují na základě variačního principu tak, aby celková energie systému byla minimální. Tento postup vede na algebraický problém v podobě vlastního problému (například Roothaanovy rovnice v Hartree–Fockově metodě), jehož řešením jsou vlastní orbitály a jejich odpovídající energie.

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (1.9)$$

Atomové orbitály, které tvoří základ této lineární kombinace, představují jednoelektronová řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron v potenciálu jádra. V případě víceelektronových atomů je však nutné zavést efektivní potenciál zahrnující elektronovou repulzi, což vede k přiblíženým řešením pomocí metod jako je Hartree–Fock. V kvantově chemických výpočtech se atomové orbitály nejčastěji aproximují pomocí báзовých funkcí, které umožňují numericky efektivní reprezentaci orbitalového prostoru. Typickými volbami jsou například Slaterovy (STO) nebo Gaussovy (GTO) báзовé funkce. Tyto orbitály jsou ortogonální a normalizované, vykazují charakteristickou symetrii, jako je kulová symetrie u s orbitalů nebo směrová závislost u p orbitalů, a jejich amplituda klesá s rostoucí vzdáleností od jádra.

Výsledkem kvantově chemického výpočtu založeného na MO teorii je sada molekulových orbitalů spolu s jejich energií a prostorovým rozložením. Tyto orbitály lze následně klasifikovat jako vazebné, antivazebné nebo nevazebné podle jejich vlivu na stabilitu molekuly. Vazebné orbitály zvyšují elektronovou hustotu mezi atomovými jádry a stabilizují tak chemickou vazbu, zatímco antivazebné orbitály naopak tuto hustotu snižují a vazbu destabilizují. Nevazebné orbitály zůstávají lokalizovány převážně na jednotlivých atomech a na celkové stabilitě molekuly se významněji nepodílejí.

1.2.2 Aproximace výpočtů elektronové struktury

Analytické řešení Schrödingerovy rovnice v současnosti existuje pouze pro velmi jednoduché systémy, jako je atom vodíku. Ve vícečásticových systémech je však mnoho interakcí, které na sobě navzájem závisí a nelze je řešit odděleně. Jejich přímé řešení je proto velmi výpočetně náročné a prakticky neproveditelné. Z toho důvodu je nutné zavést řadu aproximací, které snižují časové a výpočetní nároky řešení problému za cenu snížené přesnosti výsledku. Vedle aproximací teorie MO je třeba zavést několik aproximací v samotném pohledu na mnohočásticový systém.

V této práci je především využívána Bohrova-Oppenheimerova aproximace, podle níž lze díky řádovému rozdílu hmotností jader a elektronů rozdělit jejich pohyby a řešit je separátně. V Hamiltoniánu celého systému (1.10) se proto při řešení elektronové struktury zcela zanedbává člen kinetické energie jader $\hat{T}_n$ a člen potenciální energie mezi jádry $\hat{V}_{nn}$ je konstantní. Díky tomu se celý problém zjednodušuje na člen kinetické energie elektronů $\hat{T}_e$ a členy potenciální energie vzájemné interakce elektronů $\hat{V}_{ee}$ a jejich interakce s jádry $\hat{V}_{ne}$.

$$\hat{H} \equiv \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.10)$$

Vlnová funkce celého systému je poté získána jako součin vlnových funkcí dílčích podsystémů (1.11), kde r je poloha elektronů a R je poloha jader.

$$|\Psi(r, R)\rangle = |\Phi_e(r, R)\rangle |\Phi_n(R)\rangle \quad (1.11)$$

V této práci je kvantově chemickými metodami řešena pouze elektronová struktura. Výsledkem těchto výpočtů jsou pak získány diskrétní hodnoty potenciální energie pro dané vzdálenosti jader, které dále slouží k aproximování potenciálové křivky dané molekuly. Problém pohybu jader je řešen zvláště numerickými metodami na základě takto získaného potenciálu.

Další aproximace výpočtů elektronové struktury jsou zaváděny při formulaci konkrétních výpočetních metod vycházející z teorie MO a Bohrovy-Oppenheimerovy aproximace. Jejich principy a vlivy na výsledek výpočtu jsou popsány v kapitole 2.

1.2.3 Aproximace výpočtů pohybu jader

V této práci není přímo prováděna optimalizace geometrie jader molekuly, tedy hledání rovnovážné struktury minimalizací celkové energie systému vzhledem k prostorovému uspořádání jader. Namísto toho je energetická závislost molekuly zkoumána podél jedné vnitřní souřadnice, konkrétně vzdálenosti mezi dvěma atomy. Výpočty energie jsou provedeny pro diskrétní sadu těchto vzdáleností, čímž je získána množina bodů na potenciálové energii molekuly. Tyto body jsou následně interpolovány do spojitě funkce, která slouží jako aproximace potenciálové křivky interakce mezi jádry. Tento přístup zjednodušuje

výpočetní náročnost, avšak opomíjí případné vazby mezi různými stupni volnosti geometrie, které by se mohly projevit v přesnějším popisu vibrační dynamiky.

Další zjednodušení spočívá v zanedbání zpětného vlivu excitace molekuly do vyšších vibračních stavů na samotný tvar potenciální energie. Jinými slovy, je předpokládáno, že vibrační struktura systému je určena fixní potenciálovou křivkou odpovídající elektronickému základnímu stavu molekuly. Ve skutečnosti se však tvar potenciálu může s rostoucí vibrační energií mírně měnit, což se může projevit zejména při vyšších excitacích nebo v případech, kdy se potenciál výrazně odchyluje od ideálního harmonického průběhu. Tato skutečnost je v rámci této práce zanedbána s cílem snížit složitost modelu a umožnit jeho aplikaci na širší množinu molekul bez nutnosti opakovaných kvantově-chemických výpočtů pro každý stav zvlášť.

Model rovněž nezahrnuje moment hybnosti molekuly, což v praxi znamená zanedbání rotačních stupňů volnosti. Výpočty předpokládají, že molekula se nachází v klidovém stavu bez rotačního nebo translačního pohybu. Tento předpoklad je běžný při popisu vibračních stavů v rámci jednorozměrných modelů a je opodstatněný především u lehkých dvouatomových molekul při nízkých teplotách, kde jsou rotační přechody energeticky dobře oddělené od vibračních.

2 Metody

2.1 Metody pro výpočty elektronové struktury

Nejobtížnější částí řešení Schrödingerovy rovnice pro elektronovou strukturu je vzájemná interakce elektronů, tzv. elektronová korelace. Ta jmenovitě zahrnuje například Coulombovskou interakci, výměnnou interakci nebo Pauliho repulzi. Současně však právě tyto interakce významně ovlivňují chování elektronů uvnitř dané molekuly a mají zásadní dopad na její fyzikálně chemické vlastnosti.

Z toho důvodu existuje řada kvantově chemických výpočetních metod, které různými přístupy aproximují Schrödingerovu rovnici se snahou zahrnout do výsledku část příspěvku elektronové korelace. Při návrhu takové metody je vždy optimalizováno mezi přesností výpočtu a jeho časovou náročností.

Níže jsou popsány principy a rozdíly několika standardních výpočetních metod, jejichž vhodnost použití pro výpočty potenciálových křivek je zkoumána dále v práci. Pro přehlednost vzorců jsou využívány tzv. přirozené jednotky, pro něž platí vztah (2.1).

$$\hbar = m_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (2.1)$$

2.1.1 Hartree-Fockova metoda

Hartree-Fockova metoda (HF), též zvaná *self consistent field* (SCF), je jedna ze základních metod kvantově chemických výpočtů. Vlnovou funkci elektronové struktury aproximuje pomocí tzv. Slaterova determinantu (2.2), kde ϕ_N jsou jednotlivé molekulové orbitály. Jeho formulace pak přímo zajišťuje splnění všech nároků kvantové mechaniky na vlnovou funkci, zejména její antisymetrii vůči záměně elektronů.

$$\langle r | \Phi \rangle_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \cdots & \phi_N(r_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \phi_2(r_N) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

Jednotlivé molekulové orbitály jsou optimalizovány řešením vlastního problému Fockova operátoru $\hat{\mathbf{F}}$ (tzv. Hartree-Fockova rovnice). Ten popisuje energii ϵ_i daného molekulového orbitalu ϕ_i s jediným elektronem v průměrném poli ostatních elektronů.

$$\hat{\mathbf{F}} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad (2.3)$$

Fockův operátor je definován pomocí jednoelektronového Hamiltoniánu $\hat{\mathbf{h}}$, Coulombova

operátoru $\hat{\mathbf{J}}$ a výměnného operátoru $\hat{\mathbf{K}}$.

$$\hat{\mathbf{F}} |\phi_i\rangle \equiv \hat{\mathbf{h}} |\phi_i\rangle + \hat{\mathbf{J}} |\phi_i\rangle - \hat{\mathbf{K}} |\phi_i\rangle \quad (2.4)$$

Jednoelektronový Hamiltonián reprezentuje kinetickou energii elektronu a jeho interakci s jádrem. ∇^2 zde značí tzv. Laplaceův operátor, Z_A a R_A jsou náboj, respektive poloha daného jádra a r_i je poloha elektronu.

$$\hat{\mathbf{h}} |\phi_i\rangle \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2 |\phi_i\rangle + \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} |\phi_i\rangle \quad (2.5)$$

Coulombův operátor aproximuje elektrostatickou interakci mezi všemi elektrony, a to jako interakci elektronu ϕ_i s průměrnou hustotou náboje všech ostatních elektronů.

$$\hat{\mathbf{J}} |\phi_i\rangle \equiv \sum_{j \neq i} \int dr_j \frac{|\phi_j|^2}{|r_i - r_j|} |\phi_i\rangle \quad (2.6)$$

Výměnný operátor zohledňuje v Hartree-Fockově rovnici výměnnou interakci elektronů se stejným spinem.

$$\hat{\mathbf{K}} |\phi_i\rangle \equiv \sum_{j \neq i} \int dr_j \frac{\langle \phi_j | r_j \rangle \langle r_j | \phi_i \rangle}{|r - r_j|} |\phi_j\rangle \quad (2.7)$$

Jelikož Coulombův i výměnný operátor závisí i na ostatních molekulových orbitalech, je třeba řešit Hartree-Fockovu rovnici iterativním způsobem. V praxi je tedy z lineární kombinace báze funkcí vytvořen odhad molekulových orbitalů pro první Fockův operátor, jehož vlastní funkce jsou poté použity pro tvorbu nového operátoru v další iteraci. Řešení je následně získáno, pokud jsou vlastní funkce Fockova operátoru dostatečně blízké těm použitým k jeho formulaci a řešení se tzv. stabilizuje. [7]

Hlavní nevýhodou metody HF je ovšem její zanedbání elektronové korelace. V důsledku toho je získaná energie E_{HF} jistě vyšší, než je skutečná nejnižší energie daného systému. Tento fakt lze odvodit z variačního principu kvantové mechaniky, který říká, že očekávaná hodnota energie jakékoliv aproximované vlnové funkce Ψ_{trial} je vždy vyšší nebo rovna skutečné základní energii systému E_{exact} .

$$E_{\text{trial}} = \frac{\langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{trial}} | \Psi_{\text{trial}} \rangle} \geq E_{\text{exact}}. \quad (2.8)$$

Protože metoda HF využívá jako aproximovanou vlnovou funkci jediný Slaterův determinant, je její výsledná energie výrazně vyšší než skutečná energie systému. Tento rozdíl mezi E_{HF} a E_{exact} se nazývá korelační energie E_{corr} .

2.1.2 Multikonfigurační SCF

Pro přesnější popis víceelektronových systémů je nezbytné využít některou z post-Hartree-Fockových metod, které umožňují zohlednit alespoň část příspěvku korelační energie. Jednou z těchto metod je multikonfigurační SCF (MC-SCF), která nad rámec metody HF vyjadřuje vlnovou funkci systému jako lineární kombinaci několika Slaterových determinantů různých elektronových konfigurací. Optimalizuje tak nejen jednotlivé Slaterovy determinanty, ale i jejich koeficienty C_i . Tímto způsobem je možné lépe postihnout elektronovou korelaci v systému.

$$|\Psi\rangle = \sum_i C_i |\Phi_i\rangle_{\text{SD}}. \quad (2.9)$$

Klíčovým aspektem výpočtu MC-SCF je volba tzv. aktivního prostoru, tedy podmnožiny molekulových orbitalů, mezi kterými mohou elektrony volně přecházet. Tento prostor se obvykle volí tak, aby zahrnoval orbitály s nejvýznamnějším korelačním příspěvkem. Kromě aktivního prostoru se dále definují jádrové orbitály, které jsou plně obsazeny a jejichž obsazení zůstává během výpočtu neměnné, a virtuální orbitály, které zůstávají prázdné.

V rámci aktivního prostoru lze omezit množinu povolených elektronových konfigurací. V případě, že jsou zahrnuty všechny možné konfigurace v rámci daného aktivního prostoru, označuje se metoda jako *complete active space* SCF (CASSCF). Tato varianta patří mezi nejpřesnější metody typu MC-SCF, avšak její výpočetní náročnost je vysoká kvůli exponenciálnímu škálování vůči CAS.

2.1.3 Metoda Coupled Cluster

Metoda Coupled Cluster (CC), česky metoda vázaných nebo spřažených klastrů, je další z pokročilých post-Hartree-Fockových metod. Klíčovým pojmem v této metodě jsou tzv. excitační operátory, které popisují excitaci elektronů z obsazených do neobsazených orbitalů. Ty jsou definovány pomocí operátorů anihilace a_i , které odstraňují elektron z obsazeného orbitalu i , a operátorů tvorby $a_a^\dagger$, které vkládají elektron do neobsazeného orbitalu a . Excitační amplitudy t_i^a pak určují příspěvek dané excitace.

$$\hat{\mathbf{T}}_1 |\psi_0\rangle \equiv \sum_{ia} t_i^a a_i^\dagger a_a |\psi_0\rangle \quad (2.10)$$

Excitační operátory se pak liší podle svého řádu. Například jednoelektronový excitační operátor $\hat{\mathbf{T}}_1$ popisuje excitaci jediného elektronu v daný moment (2.10). Dvouelektronový operátor pak popisuje excitaci dvou elektronů současně (2.11).

$$\hat{\mathbf{T}}_2 |\psi_0\rangle \equiv \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i |\psi_0\rangle \quad (2.11)$$

Obeční excitací operátor je pak definován nekonečnou sumou všech dílčích operátorů.

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \hat{\mathbf{T}}_3 + \dots \quad (2.12)$$

Vzhledem k výpočetní náročnosti však není možné pracovat s plnou formou operátoru $\hat{\mathbf{T}}$. Proto se v praxi obvykle omezujeme na nižší excitace. Nejčastěji používanými variantami jsou metody *CC singles doubles* (CCSD), která zahrnuje pouze první dva členy sumy, a tzv. CCSD(T), která je navíc rozšířena o perturbativní korekci zahrnující trojitě excitace.

Metoda CC poté pracuje s exponenciální rovnicí, která je dána vztahem (2.13). Daná exponenciála operátoru se poté řeší skrze Taylorův rozvoj. Ačkoliv je rozvoj exponenciály nekonečný, v případě $e^{\hat{\mathbf{T}}} |\psi_0\rangle$ je konečný, neboť molekula má pouze konečný počet elektronů, které lze excitovat.

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{\mathbf{T}}} |\psi_0\rangle \quad (2.13)$$

Zde $|\psi_0\rangle$ představuje referenční vlnovou funkci, která je v praxi volena jako řešení Hartree-Fockovy metody. Rovnice (2.13) však sama o sobě neurčuje vlnovou funkci systému. Namísto toho pouze zavádí její aproximaci pomocí excitačních operátorů. Skutečné výpočty tedy vyžadují stanovení excitačních amplitud t , což se děje řešením příslušných Coupled Cluster rovnic, které se získají projekcí Schrödingerovy rovnice na excitované determinanty.

2.2 Metody pro výpočty pohybu jader

Analytické řešení jedno-dimenzionální bezčasové Schrödingerovy rovnice pro křivku potenciální energie existuje pouze pro několik vybraných systémů, například atom vodíku, harmonický oscilátor nebo Morseho potenciál. Současně nelze hledat analytické řešení křivky, která byla získána pomocí kvantově chemických metod. Díky malé velikosti systému a minimálnímu množství stupňů volnosti je však možné využít přesné numerické metody pro řešení diferenciálních rovnic.

Níže jsou popsány dva různé přístupy pro řešení bezčasové Schrödingerovy rovnice, a to pomocí tříbodové aproximace druhé derivace a Numerovovy metody. Dále jsou představeny jejich maticové formulace, které jsou později využívány pro samotné výpočty.

2.2.1 Tříbodová aproximace druhé derivace

Přímo z definice druhé derivace funkce f v bodě x (2.14) plyne, že její hodnota lze aproximovat pomocí dvou různých stejně vzdálených funkčních hodnot dané funkce (2.15). Přesnost aproximace poté závisí na vzdálenosti h vybraných okolních hodnot.

$$f''(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} \quad (2.14)$$

$$f''(x) \approx \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} \quad (2.15)$$

Díky tomu lze rozdělením spojitě funkce f na diskrétní mřížku jejích funkčních hodnot $f(x_i)$ aproximovat průběh její druhé derivace. Užitím notace $f_i \equiv f(x_i)$ lze rovnice aproximace přepsat jako (2.16). Chyba této aproximace odpovídá druhé mocnině vzdálenosti h mezi vrcholy mřížky.

$$f'' \approx \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{h^2} \quad (2.16)$$

V případě aplikace na jednodimenzionální Schrödingerovu rovnici lze aproximaci přepsat do maticového tvaru (2.17), se kterým se pracuje i dále v práci.

$$-\frac{1}{2\mu}(\mathbb{A} + \mathbb{V})\Psi = E\Psi \quad (2.17)$$

Tridiagonální matice $\mathbb{A}$ vyjadřuje působení koeficientů samotné třibodové aproximace druhé derivace na všechny vrcholy mřížky.

$$\mathbb{A} = \begin{vmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & -2 & 1 \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & -2 \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Matice $\mathbb{V}$ pak do rovnice přidává příspěvek potenciální energie V_i v daném vrcholu mřížky.

$$\mathbb{V} = \begin{vmatrix} V_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & V_2 & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & V_{n-1} & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & V_n \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

Písmeno Ψ pak zde již nevyjadřuje vlnovou funkci jako takovou, nýbrž sloupcový vektor jejích funkčních hodnot v jednotlivých vrcholech mřížky.

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_n \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

2.2.2 Numerovova metoda

Numerovova metoda je numerický způsob řešení obyčejné diferenciální rovnice bez členu prvního řádu.

$$y'' = f(x, y) \quad (2.21)$$

Princip metody spočívá v rozdělení funkce na mřížku diskretních hodnot y_n , respektive f_n , kde platí $f_n \equiv f(x_n)$, se vzdáleností h mezi jednotlivými vrcholy. Takto aproximovaná rovnice lze poté přepsat ve formě těchto diskretních hodnot.

$$y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} = \frac{h^2}{12}(f_{n+1} + 10f_n + f_{n-1}) + O(h^6) \quad (2.22)$$

Tento tvar i přesnost aproximace lze odvodit z rozvoje původní funkce v bodech y_{n-1} a y_{n+1} do Taylorovy řady kolem bodu y_n .

$$y_{n+1} = y_n + hy'_n + \frac{h^2}{2}y''_n + \frac{h^3}{6}y'''_n + \frac{h^4}{24}y''''_n + O(h^5) \quad (2.23)$$

$$y_{n-1} = y_n - hy'_n + \frac{h^2}{2}y''_n - \frac{h^3}{6}y'''_n + \frac{h^4}{24}y''''_n - O(h^5) \quad (2.24)$$

Sečtením těchto rozvoje a následnou úpravou je získán obdobný výraz jako u tříbodové aproximace druhé derivace.

$$y_{n+1} + y_{n-1} = 2y_n + h^2y''_n + \frac{h^4}{12}y''''_n + O(h^6) \quad (2.25)$$

$$y''_n = \frac{y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1}}{h^2} - \frac{h^2}{12}y''''_n + O(h^4) \quad (2.26)$$

Člen čtvrté derivace lze vyjádřit dvojím zderivováním původní rovnice (2.21) s použitím Leibnizova pravidla.

$$y''' = \frac{d}{dx}f(x, y) \quad (2.27)$$

$$y''' = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y}y' \quad (2.28)$$

$$y'''' = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y}y' \right) \quad (2.29)$$

$$y'''' = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}y' + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(y')^2 + \frac{\partial f}{\partial y}y'' \quad (2.30)$$

První člen této rovnosti lze aproximovat obdobným způsobem jako druhou derivaci y , která byla vyjádřena výše. Ostatní členy jsou zanedbány.

$$y'''' = \frac{f_{n+1} + 2f_n + f_{n-1}}{h^2} + O(h^2) \quad (2.31)$$

Následně dosazením do rovnice (2.26), substitucí druhé derivace za funkci v původní rovnici a následnou úpravou získáme výsledný tvar aproximace.

$$y_n'' = \frac{y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1}}{h^2} - \frac{h^2}{12} \frac{f_{n+1} + 2f_n + f_{n-1}}{h^2} - O(h^4) \quad (2.32)$$

$$y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} = h^2 f_n + \frac{h^4}{12} (f_{n+1} + 2f_n + f_{n-1}) + O(h^6) \quad (2.33)$$

$$y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} = \frac{h^2}{12} (f_{n+1} + 10f_n + f_{n-1}) + O(h^6) \quad (2.34)$$

Chyba Numerovovy metody pak odpovídá čtvrté mocnině rozestupu h vrcholů mřížky, čímž se stává výrazně přesnější metodou než samotná třibodová aproximace druhé derivace.

2.2.3 Diskretizace Schrödingerovy rovnice

Numerovovu metodu lze mimo jiné využít k řešení jedno-dimenzionální bezčasové rovnice. Díky tomu je možné ji řešit numericky s minimálními nároky na výpočetní výkon.

$$-\frac{1}{2\mu} \Psi'' + V\Psi = E\Psi \quad (2.35)$$

Po osamostatnění druhé derivace strany rovnice za funkci f je získán obecný tvar rovnice, z níž vychází Numerovova metoda.

$$\Psi'' = -2\mu(E\Psi - V) \quad (2.36)$$

$$f = -2\mu(E\Psi - V) \quad (2.37)$$

$$\Psi'' = f \quad (2.38)$$

Rovnici je tedy možné ji opět přepsat pomocí diskrétních hodnot mřížky.

$$\Psi_{n+1} - 2\Psi_n + \Psi_{n-1} = \frac{h^2}{12} (f_{n+1} + 10f_n + f_{n-1}) \quad (2.39)$$

Po dosazení a upravení lze rovnici zjednodušit přepsáním do maticového tvaru.

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{\Psi_{n+1} - 2\Psi_n + \Psi_{n-1}}{h^2} + \frac{V_{n+1}\Psi_{n+1} + 10V_n\Psi_n + V_{n-1}\Psi_{n-1}}{12} = E \frac{\Psi_{n+1} + 10\Psi_n + \Psi_{n-1}}{12} \quad (2.40)$$

$$-\frac{1}{2\mu} \mathbb{A}\Psi + \mathbb{B}V\Psi = E\mathbb{B}\Psi \quad (2.41)$$

Matice $\mathbb{A}$ a $\mathbb{V}$ jsou zde definovány obdobně jako u tříbodové aproximace druhé derivace, Matice $\mathbb{B}$ zde pak odpovídá konvoluci celé rovnice.

$$\mathbb{B} = \begin{vmatrix} \frac{10}{12} & \frac{1}{12} & 0 & \cdots & 0 \\ \frac{1}{12} & \frac{10}{12} & \frac{1}{12} & \ddots & \vdots \\ 0 & \frac{1}{12} & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \frac{10}{12} & \frac{1}{12} \\ 0 & \cdots & 0 & \frac{1}{12} & \frac{10}{12} \end{vmatrix} \quad (2.42)$$

Rovnici lze finálně zjednodušit vydělením maticí $\mathbb{B}$ na tvar, se kterým je dále pracováno v této práci.

$$-\frac{1}{2\mu}(\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A} + \mathbb{V})\Psi = E\Psi \quad (2.43)$$

2.3 Interpolace potenciálové křivky

2.3.1 Lineární interpolace

Lineární interpolace je základní metoda proložení výchozích bodů spojitou funkcí, přičemž se předpokládá, že mezi každými dvěma sousedními body se funkční hodnota mění lineárně. Tato metoda je výpočetně nenáročná a dobře použitelná v případech, kdy postačuje jednoduchý přibližný popis průběhu funkce.

Nechť jsou dány uzlové body $(x_0, y_0), (x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$, kde platí $x_0 < x_1 < \dots < x_n$. Hledaná funkce $L(x)$ je tvořena jednotlivými lineárními funkcemi $L_i(x)$ definovanými na intervalech $\langle x_i, x_{i+1} \rangle$, které mají obecný tvar (2.44).

$$L_i(x) = y_i + \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i}(x - x_i) \quad (2.44)$$

Funkce $L(x)$ tak prochází všemi danými body a pro každý interval vytváří úsečku spojující body (x_i, y_i) a (x_{i+1}, y_{i+1}) . Tím je zajištěno splnění interpolační podmínky (2.45).

$$L_i(x_i) = y_i, \quad L_i(x_{i+1}) = y_{i+1} \quad (2.45)$$

Na rozdíl od kubické spline interpolace není u lineární interpolace zaručena spojitost derivací na uzlových bodech. V každém uzlu může tedy dojít ke skoku ve směrnici funkce, a tedy i ke změně zakřivení. Výhodou této metody je však její jednoduchost, rychlá implementace a numerická stabilita.

Lineární interpolace je vhodná zejména pro hrubé odhady nebo případy, kdy nejsou kladeny vysoké požadavky na hladkost interpolované funkce. Pro úlohy, kde je požadována plynulost prvních nebo i vyšších derivací, je vhodné použít pokročilejší metody.

2.3.2 Kubická spline interpolace

Kubická spline interpolace je metoda hladkého proložení výchozích bodů spojitou funkcí. Její přístup spočívá v konstrukci funkce složené z kubických polynomů, které jsou definovány na jednotlivých intervalech mezi uzlovými body podle daných podmínek.

Nechť jsou dány uzlové body $(x_0, y_0), (x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$, kde platí $x_0 < x_1 < \dots < x_n$. Hledaná funkce $S(x)$ je tvořena jednotlivými kubickými polynomy $S_i(x)$ na intervalech $\langle x_i, x_{i+1} \rangle$, přičemž tyto polynomy mají obecný tvar.

$$S_i(x) = a_i + b_i(x - x_i) + c_i(x - x_i)^2 + d_i(x - x_i)^3 \quad (2.46)$$

Pro splnění podmínky interpolace musí funkce $S(x)$ přesně procházet danými body.

$$S_i(x_i) = y_i \quad (2.47)$$

Dále je nutné zajistit spojitost první derivace, aby funkce neměla skoky ve směrnici.

$$S'_i(x_{i+1}) = S'_{i+1}(x_{i+1}). \quad (2.48)$$

Analogicky musí být spojitá i druhá derivace, aby se zabránilo ostrým zlomům v zakřivení funkce.

$$S''_i(x_{i+1}) = S''_{i+1}(x_{i+1}). \quad (2.49)$$

Jelikož se hledá soustava n kubických polynomů pro $n + 1$ uzlových bodů, je nutné přidat dvě okrajové podmínky. V práci je využíván tzv. přirozený spline, pro který platí, že druhé derivace krajních bodů jsou nulové.

$$S''(x_0) = S''(x_n) = 0 \quad (2.50)$$

Výpočet koeficientů spline interpolace probíhá nejprve určením hodnot druhých derivací $S''(x_i)$, které splňují soustavu rovnic získanou z podmínky spojitosti druhé derivace. Po určení druhých derivací se následně zpětně dopočítají zbývající koeficienty a_i, b_i, c_i, d_i jednotlivých polynomů.

Alternativní metodou interpolace je tzv. Lagrangerova interpolace. V práci byla ovšem zvolena právě metoda kubického splinu, která je stabilnější a tedy méně k oscilacím mezi uzlovými body (též Rungeho fenomén).

3 Popis zdrojového kódu

3.1 Metodika základního výpočtu

3.1.1 Referenční hodnoty potenciální energie

Pro nalezení potenciální křivky molekuly je nejprve nutné provést sérii výpočtů elektronové struktury při různých vzdálenostech mezi vázanými atomy. V každém jednotlivém výpočtu je vzdálenost jader systematicky měněna, což umožňuje sledovat závislost vypočtené (potenciální) energie molekuly na této vzdálenosti. Výsledná data pak slouží jako uzlové body pro interpolaci, která vede ke konstrukci spojitě potenciálové křivky.

K určení elektronické energie molekuly jsou využity kvantově chemické metody HF, CASSCF, CCSD a CCSD(T). Tyto metody jsou kombinovány s базovými sadami vyvinutými skupinou T. H. Dunninga [2]. Jedná se o tzv. korelačně konzistentní báze (cc-pVnZ, kde n označuje stupeň rozšíření), které díky zahrnutí polarizačních funkcí s vyššími úhlovými momenty umožňují systematické zlepšení popisu elektronové korelace. V této práci jsou konkrétně použity báze cc-pVDZ, cc-pVTZ a cc-pVQZ, jež reprezentují postupně rostoucí úroveň přesnosti.

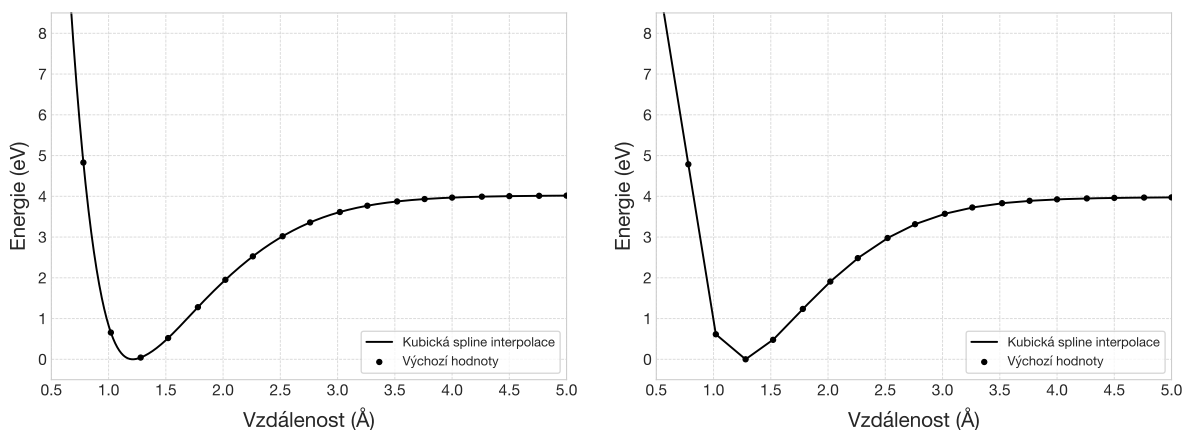
Samotné výpočty jsou realizovány pomocí kvantově chemického softwaru Orca, který je řízen prostřednictvím inicializačních vstupních souborů obsahujících všechny potřebné parametry výpočtu [3]. Tyto vstupní soubory jsou automaticky generovány pomocí skriptovacího jazyka Bash, čímž je zajištěna vysoká míra automatizace a reprodukovatelnosti. Stejným způsobem jsou po skončení výpočtů automaticky zpracovány i výstupní data, která jsou následně konsolidována do jednoho přehledného výstupního souboru vhodného pro další analýzu.

3.1.2 Křivka potenciální energie

Výstupní hodnoty potenciální energie získané z kvantově chemických výpočtů byly dále numericky zpracovány pomocí programovacího jazyka Python. Hlavním cílem tohoto zpracování bylo získat spojitý průběh potenciální křivky molekuly a z něj následně odvodit fyzikálně významné parametry popisující charakter molekulární vazby, zejména její délku, disociační energii a horizontální asymptotu.

Pro interpolaci diskrétních bodů energie v závislosti na vzdálenosti jader byla použita kubická spline interpolace, která poskytuje hladký a fyzikálně realistický průběh funkce díky spojitosti až do druhé derivace. Tato interpolace byla realizována pomocí funkce `CubicSpline()` z knihovny `scipy.interpolate`, přičemž byly zvoleny přirozené okrajové podmínky, tedy nulová hodnota druhé derivace na obou krajích intervalu. Veškeré ostatní parametry byly ponechány ve výchozím nastavení knihovny. Pro účely porovnání byla dále

provedena také lineární interpolace, jež zachovává jednoduchý, segmentově lineární tvar funkce. Ta byla implementována prostřednictvím funkce `interp1d()` ze stejné knihovny, s parametrem `kind='linear'`. Obě metody tak umožňují pracovat s potenciální křivkou jako s hladkou nebo spojitou funkcí definovanou na celém intervalu vzdáleností, čímž usnadňují následnou numerickou analýzu.



Obrázek 3.1: Kvadratická a lineární interpolace, 18 výchozích hodnot

Na základě takto získané křivky bylo možné určit řadu klíčových vlastností molekuly. Poloha globálního minima potenciální energie, která odpovídá rovnovážné vzdálenosti jader, byla nalezena pomocí optimalizační funkce `differential_evolution()` z knihovny `scipy.optimize`. Tato funkce byla aplikována na celý definiční obor potenciální křivky a umožnila robustní určení globálního extrému bez potřeby ručního odhadu počáteční hodnoty. Souřadnice x tohoto minima byla interpretována jako rovnovážná délka chemické vazby. Horizontální asymptota potenciální křivky byla určena na základě kvantově chemického výpočtu při největší zvolené vzdálenosti mezi jádery, která již dostatečně reprezentuje stav zcela disociované molekuly. Možné nevýhody a omezení tohoto přístupu, zejména s ohledem na konečný počet výpočetních bodů a vliv zvoleného modelu výpočtu, jsou dále diskutovány v kapitole 4.1.1.

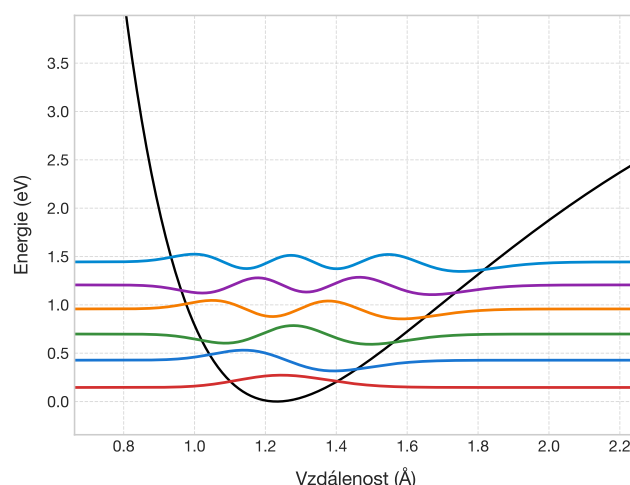
Pro přesné určení disociační energie bylo kromě hloubky potenciálního minima zohledněno i kvantové chování molekuly ve formě nulové vibrační energie. Ta byla do výsledku započítána s cílem získat realističtější hodnotu disociační energie, neboť prostý rozdíl mezi minimem křivky a horizontální asymptotou by vedl ke systematickému přecenění této veličiny. Důvody a teoretické zdůvodnění tohoto přístupu jsou blíže vysvětleny v kapitole 1.1.3.

3.1.3 Vibrační stavy

Na základě dříve získané potenciální křivky byly následně určeny vibrační stavy molekuly, které odpovídají řešením jednorozměrné Schrödingerovy rovnice v aproximaci fixních

jader. Pro numerické řešení této rovnice byla využita metoda třítodové aproximace druhé derivace a Numerovova metoda. Obě tyto metody byly implementovány v prostředí programovacího jazyka *Python* v maticovém tvaru, což umožnilo transformovat diferenciální rovnici na problém nalezení vlastních čísel a vlastních vektorů vhodně sestavené matice. Implementace byla realizována s využitím knihovny **Numpy**. Pro samotné řešení úlohy vlastních čísel symetrické Hamiltonovy matice byla použita funkce `numpy.linalg.eigh()`, jež je optimalizovaná právě pro hermitovské matice. [1]

Výpočty byly prováděny ve standardních atomárních jednotkách, konkrétně byla energie vyjádřena v jednotkách hartree a vzdálenost v jednotkách Bohr radius, což odpovídá přirozenému škálování kvantově mechanických rovnic a umožňuje snadnější interpretaci získaných výsledků. Výstupem tohoto numerického řešení byla diskretní spektra vlastních čísel a k nim příslušejících vlastních vektorů. Vlastní čísla reprezentují vibrační energie jednotlivých kvantovaných stavů molekulární vazby a vlastní vektory odpovídají prostorovému rozložení příslušných vlnových funkcí.



Obrázek 3.2: Základním výsledkem celého výpočtu je graf zobrazující potenciálovou křivku dané molekuly společně s několika prvními vibračními stavy.

3.2 Repozitář Git

Veškerý kód, který byl využit k výpočtům v této práci, je veřejně dostupný v repozitáři Git na platformě GitLab (odkaz [zde](#)). Jmenovitě se zde nachází skripty pro výpočty a sběr dat v jazyce Bash. Dále je zde knihovna funkcí v jazyce Python, které byly definovány pro výpočty a analýzu dat. Taktéž zde jsou výsledky všech výpočtů, které byly v práci zkoumány. Podrobná dokumentace tohoto kódu je dostupná v samotném repozitáři.

4 Výsledky

4.1 Optimalizace kvantově chemických výpočtů

4.1.1 Srovnání metod pro výpočty elektronové struktury

Vhodnost použití k výpočtům potenciálové křivky byla zkoumána u metod HF, CASSCF, CCSD a CCSD(T). Každou z těchto metod bylo získáno celkem 25 výchozích hodnot potenciální energie s lineární změnou vzdálenosti jader. Následně byly tyto hodnoty interpolovány do potenciálové křivky a byly nalezeny jejich příslušné vibrační stavy.

U potenciálových křivek byla zkoumána především disociační energie a délka vazby. Z vibračních stavů byla odvozena hodnota energie nulových kmitů (ZPE) a energetické přechody mezi vybranými vibračními stavy. Tyto parametry byly poté porovnávány s experimentálními daty. [4] [5] U metod byla vedle jejich přesnosti dále posuzována jejich univerzálnost a výpočetní náročnost.

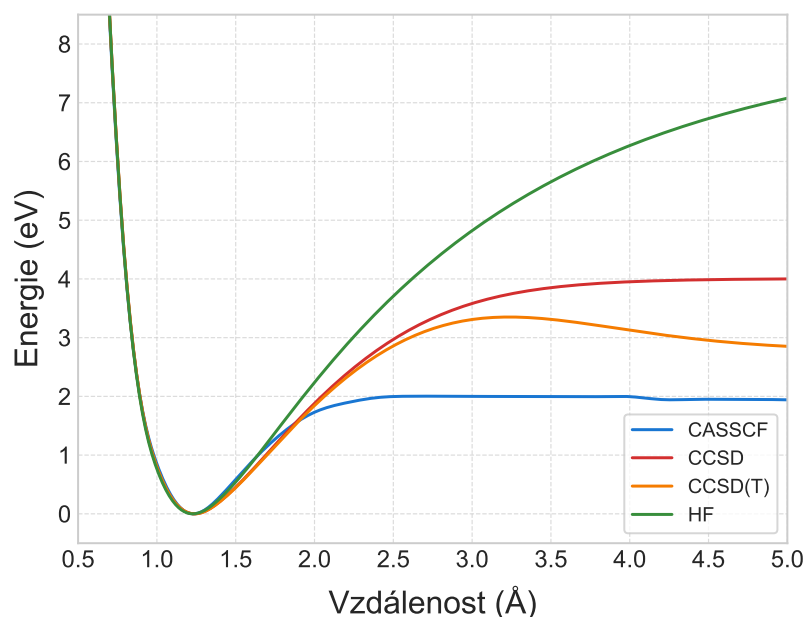
Tabulka 4.1: Výpočty disociační energie (kJ/mol) a délky vazby (Å)

Metoda	D_0	δD_0	r_e	δr_e
CASSCF	187.31	44.93 %	1.2584	2.11 %
CCSD	385.95	12.80 %	1.2407	0.67 %
CCSD(T)	275.20	19.08 %	1.2387	0.51 %
HF	682.87	100.79 %	1.2278	0.37 %
Experiment	340.10	-	1.23	-

V přesnosti výpočtu disociační energie je jednoznačně nejlepší metoda CCSD, jejíž relativní odchylka vyšla 12.8 %. Naopak nejhůře vyšla metoda HF, jejíž výsledek má relativní odchylku více než 100 %. V případě metody HF je tento výsledek pochopitelný, jelikož tato metoda obecně trpí tím, že při disociaci atomů striktně předpokládá přidělení elektronů k jednomu z atomů a to i v případě kovalentních nepolárních vazeb jako je BH. Mezi takovými *ionty* pak pochopitelně působí Coulombovská interakce, která má dlouhý dosah, a proto i konvergence k asymptotě je u HF velice pomalá. Pokud by tedy v modelu byla počítána skutečná asymptota křivky namísto posledního kvantového výpočtu, byla by odchylka HF ještě vyšší.

Tento negativní jev lze dobře pozorovat i na samotné potenciálové křivce BH získané metodou HF v grafu 4.1. Nepřesnost metody CASSCF pak vyplývá z opačného problému, kdy metoda konverguje příliš rychle. Je tedy zjevné, že i příspěvek mimo zvolený aktivní prostor je v tomto případě významný. Pokud by byl zahrnut do aktivního prostoru, časová složitost metody by významně vzrostla. V případě CCSD(T) se zdá být korekce příspěvku trojitých excitací taktéž kontraproduktivní.

Data o délce vazby pak nepřinesla nijak zásadní informace. Všechny metody daly velmi



Obrázek 4.1: Srovnání potenciálových křivek získaných různými kvantově chemickými metodami a bází cc-pVQZ. Křivky jsou zarovnány vertikálně podle svého minima.

podobné výsledky a odchylka od experimentální hodnoty je spíše náhodná, než že by odpovídala o kvalitě některé z metod. Současně stále platí, že ve skutečnosti molekula neustále kmitá a neexistuje tedy žádná stabilní délka vazby.

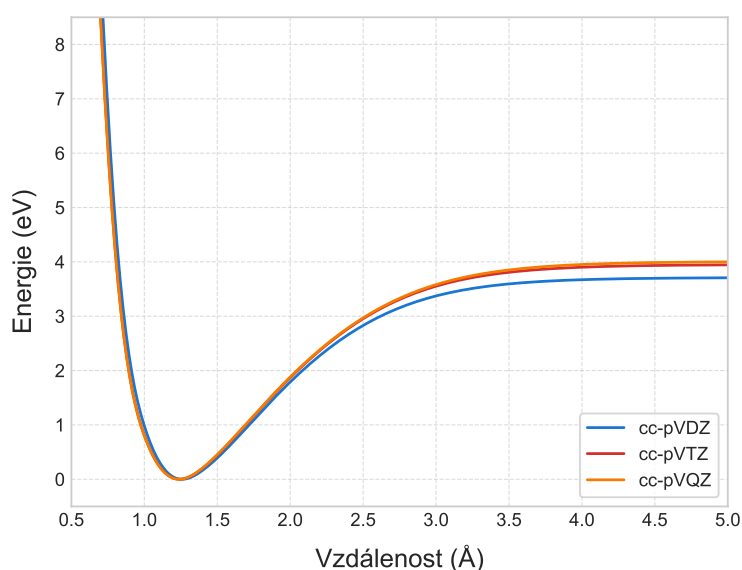
Chyby výsledků všech výpočtů vibračních stavů pak dobře korespondují s tvarem příslušné potenciálové křivky. Pro nízké vibrační stavy dávaly všechny metody velmi konzistentní výsledky, které se začaly rozcházet až s narůstajícím stupněm vibračního stavu. To odpovídá faktu, že kolem minima vyšly všechny metody velmi podobně a až s narůstající energií se od sebe začaly odchylovat ve svých asymptotách. Opět obecně nejvhodnější metodou se tedy osvědčila CCSD, ovšem zde to již není tolik jednoznačné.

Tabulka 4.2: Výpočty energie nulových kmitů a přechodů mezi vibračními stavy (cm^{-1})

Metoda	ZPE	δZPE	$E_{0 \rightarrow 1}$	$\delta E_{0 \rightarrow 1}$	$E_{1 \rightarrow 2}$	$\delta E_{1 \rightarrow 2}$	$E_{0 \rightarrow 5}$	$\delta E_{0 \rightarrow 5}$
CASSCF	1218.68	3.93 %	2317.36	2.12 %	2165.13	0.40 %	10386.00	0.27 %
CCSD	1217.71	3.84 %	2322.53	2.35 %	2168.23	0.26 %	10420.92	0.07 %
CCSD(T)	1220.60	4.09 %	2329.64	2.66 %	2175.35	0.07 %	10451.22	0.36 %
HF	1275.18	8.74 %	2452.31	8.07 %	2310.45	6.29 %	11173.28	7.29 %
Experiment	1172.64	-	2269.23	-	2173.80	-	10413.64	-

4.1.2 Srovnání bází

V rámci kvantově chemických výpočtů byl dále zkoumán vliv výběru báze na výslednou podobu potenciálové křivky. Pro toto srovnání byla zvolena metoda CCSD, která v



Obrázek 4.2: Srovnání potenciálových křivek získaných metodou CCSD s různými bazovými funkcemi. Křivky jsou zarovnány podle svého minima.

předchozím porovnání vykazovala nejvyšší přesnost výpočtu. Pro každou použitou bázi bylo provedeno 25 samostatných výpočtů potenciální energie, vždy při jiné fixní vzdálenosti jader. Výsledkem byly diskrétní body, které byly dále zpracovány interpolací do spojitě potenciálové křivky. Výpočty byly provedeny s využitím tří bazových sad ze série korelačně konzistentních funkcí navržených T. H. Dunningem [2], konkrétně se jednalo o báze cc-pVDZ, cc-pVTZ a cc-pVQZ.

Výsledné potenciálové křivky byly následně porovnány a vizualizovány v grafu 4.2, přičemž byly vertikálně zarovnány podle svých globálních minim, aby bylo možné snadno pozorovat odchylky v průběhu křivek bez ohledu na posun v absolutní energii. Z dané vizualizace vyplývá, že se výsledky pro jednotlivé báze od sebe liší pouze minimálně. Tvar křivky i poloha energetického minima zůstávají v zásadě zachováni. Největší rozdíly lze pozorovat v oblasti větších vzdáleností, kde je však kvantově chemický výpočet obecně méně přesný a přímý vliv na určování disociační energie je zde menší.

Na základě tohoto porovnání lze konstatovat, že volba báze má pouze sekundární vliv na přesnost celého výpočtu. I méně přesná báze, jako například cc-pVDZ, poskytuje velmi podobné výsledky jako největší použitá báze cc-pVQZ. U dalších optimalizačních výpočtů byla zvolena nejpresnější báze cc-pVQZ, neboť zajišťuje největší míru konvergence k úplné bazové sadě, a tím i nejvyšší důvěryhodnost získaných výsledků.

Je však vhodné podotknout, že zatímco vliv výběru báze na přesnost výsledků byl v tomto případě zanedbatelný, vliv na výpočetní náročnost může být v určitých případech podstatnější. U jednoduchých systémů, jakými jsou dvouatomové molekuly, se rozdíly v době běhu výpočtu mezi bázemi cc-pVDZ a cc-pVQZ prakticky neprojevují. Nicméně při

využití této metodiky na víceatomové molekuly nebo při paralelních výpočtů velkého množství molekul se může tento faktor stát relevantním. Získané poznatky tak poskytují důležitý přehled o možnostech redukce výpočetních nároků, aniž by došlo k zásadnímu snížení kvality výsledků, což může být cenné zejména při budoucím rozšiřování metodiky na složitější molekulární systémy.

4.2 Optimalizace nastavení programu

4.2.1 Srovnání metod interpolace

Při návrhu výpočetní metodiky bylo nutné zohlednit riziko numerických artefaktů spojených s použitím kubické spline interpolace při rekonstrukci spojitě potenciální křivky z diskrétních kvantově chemických výpočtů. Jedním z takových potenciálních problémů je tzv. Rungeho fenomén, který se může projevit oscilacemi interpolační funkce zejména při vyšších stupních hladkosti a menším počtu interpolačních uzlů. Vzhledem k tomu, že byla kubická spline interpolace následně využívána i při optimalizaci počtu výpočetních bodů, bylo nezbytné ověřit, zda k tomuto nežádoucímu chování v daném případě nedochází.

Za tímto účelem byly provedeny testovací výpočty s různým počtem výchozích bodů, přičemž výsledné křivky byly srovnávány s referenční křivkou získanou z hustého souboru výpočtů. Byla analyzována chyba výsledné potenciální křivky v závislosti na počtu použitých bodů a hledána odpovídající mocninná závislost této chyby. Pro srovnání byla provedena i identická analýza za použití lineární interpolace, u níž je výskyt Rungeho fenoménu z principu vyloučen. Tato metoda však s rostoucím počtem výpočetních bodů neposkytovala tak vysokou přesnost jako kubický spline.

Výsledky této analýzy ukázaly, že ani při použití minimálního doporučeného počtu interpolačních bodů nedochází u kubické spline interpolace k projevům Rungeho fenoménu. Potenciální problém se tedy v praxi neprojevil a spline interpolace se ukázala jako numericky stabilní metoda i při optimalizovaném rozložení výpočetních geometrií. Naproti tomu lineární interpolace vykazovala systematicky vyšší chybu napříč všemi testovanými počty bodů, což potvrzuje její nižší schopnost zachytit hladký průběh potenciální energie molekuly.

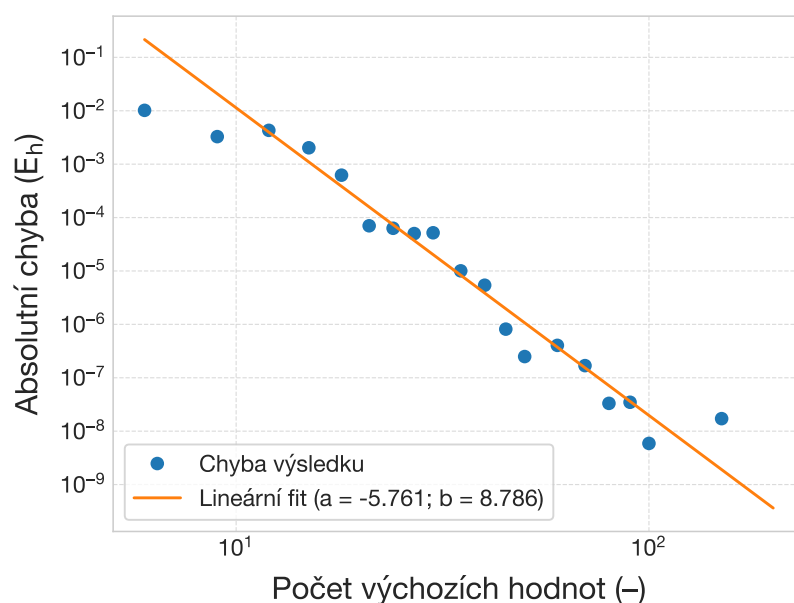
Chování obou interpolačních metod v závislosti na počtu kvantově chemických výpočtů je podrobně diskutováno v kapitole 4.2.2, zatímco konkrétní vizualizace rozdílů mezi výslednými potenciálními křivkami je uvedena v příloze A.

4.2.2 Volba počátečních geometrií molekul

Pro získání potenciálové křivky je nejprve potřeba spočítat její energii v určitých mírách natažení molekuly, ze kterých je následně tato křivka interpolována. Správný výběr vzdálenosti jader, pro které je energie počítána, je proto klíčový a ovlivní přesnost celého

modelu. Na druhou stranu kvantově chemické výpočty jsou výpočetně náročné a v každém modelu molekuly je tedy snaha jejich počet minimalizovat. Dílčím cílem práce proto bylo stanovit, jaké je optimální rozložení počítaných vrcholů, konkrétně co se týče počtu a jejich relativnímu rozložení na potenciálové křivce.

Elektronová struktura byla v tomto případě počítána pomocí metody CCSD s bází cc-pVQZ, jelikož pro tuto kombinaci vyšly nejlepší výsledky vzhledem k experimentálním hodnotám. Touto metodou bylo provedeno celkem 250 výpočtů pro různé geometrie molekuly, přičemž vzdálenost jader se vždy měnila o konstantní krok. Následně byly pomocí programu v jazyce Python vybírány podmnožiny těchto napočítaných hodnot a interpolovány do potenciální křivky, pro níž byly Numerovovou metodou hledány vibrační stavy. Tímto způsobem bylo zhotoveno celkem 20 různých výpočtů vibračních stavů pro obě metody interpolace. Z nich poté byl zhotoven graf závislosti chyby výpočtu na počtu vybraných výchozích hodnot potenciální energie a byla hledána mocninná závislost.

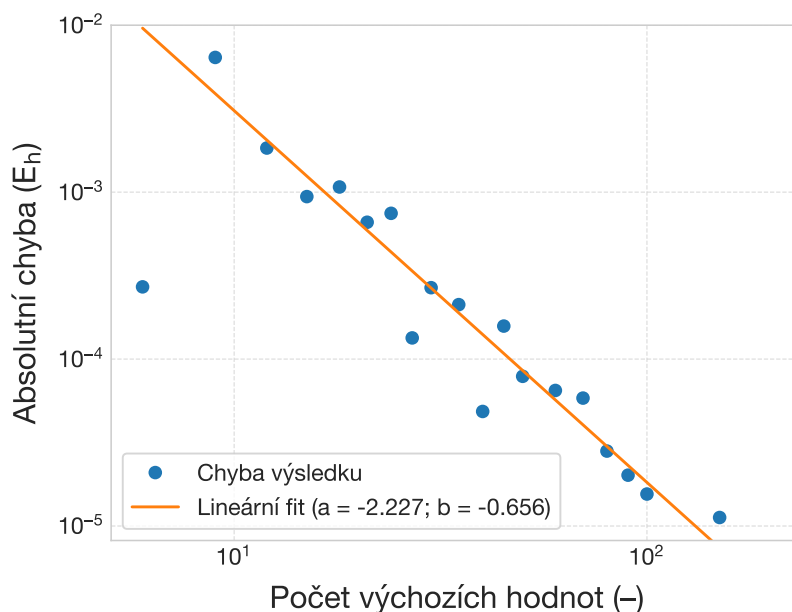


Obrázek 4.3: Konvergence chyby výpočtu vibračních stavů v závislosti na počtu výchozích hodnot potenciální energie.

V případě kubické spline interpolace byla mezi chybou výpočtu a počtem výchozích bodů nalezena výrazná mocninná závislost. Tato závislost je překvapivě přesná, přestože nevyplývá přímo z žádné dosud známé teoretické formulace v oblasti numerické analýzy nebo kvantově chemických výpočtů. Přítomný šum v datech lze nicméně vysvětlit metodickým způsobem, jakým byly výpočty provedeny. Jednotlivé kvantově chemické výpočty totiž nebyly realizovány separátně pro každou testovanou konfiguraci, nýbrž byla vytvořena jedna rozsáhlá sada výpočtů, z níž byly pro jednotlivé interpolace vybírány podmnožiny bodů. Tyto body tedy nejsou dokonale rovnoměrně rozmístěny podél celého definičního oboru potenciální křivky, neboť jejich poloha byla vždy omezena na diskrétní sadu geome-

trií z původního souboru. Dochází tak k jistému zaokrouhlování, které ovlivňuje přesnost interpolace.

Dalším faktorem, který přispívá k rozptylu chyby, je neustálá změna relativní polohy interpolačních bodů při různých velikostech podmnožin. To vede k proměnlivé kvalitě interpolace v klíčových oblastech potenciální křivky, například v okolí globálního minima, kde přesnost hraje zásadní roli. Přesto i při těchto omezeních zůstává kubická spline interpolace pozoruhodně robustní a systematicky poskytuje výsledky s nižší chybou.



Obrázek 4.4: Konvergence chyby výpočtu vibračních stavů v závislosti na počtu výchozích hodnot potenciální energie.

V případě lineární interpolace se závislost chyby na počtu interpolačních bodů projevuje s větším šumem a vykazuje méně konzistentní průběh. Tento jev lze připsat výrazně hrubší aproximaci, kterou lineární interpolace představuje, zejména při malém počtu výpočetních bodů. Výsledná potenciální křivka je v těchto případech natolik vzdálená od referenční křivky, že samotné srovnání ztrácí na vypovídací hodnotě. Zde se zároveň výrazněji projevují i výše zmíněné vlivy nelineárního rozložení bodů a jejich omezené variability. Tyto faktory, které u spline interpolace hrají spíše sekundární roli, mají v případě lineární metody podstatně větší dopad na přesnost celého výpočtu. Ze srovnání obou grafů je pak patrné, že pro interpolace potenciálové křivky v rámci tohoto modelu je bezpochyby výhodnější využít kubickou spline interpolaci, která dává konzistentní výsledky i při nižším počtu vrcholů.

Při porovnání samotných výsledků interpolace se ukazuje, že rovnoměrné rozložení výchozích bodů podél potenciální křivky není optimální strategií. Tento přístup totiž nebere v úvahu skutečnost, že chování potenciální energie není po celém definičním oboru rovnoměrné. Zejména v oblastech výrazného přiblížení jader či naopak při úplné disociaci

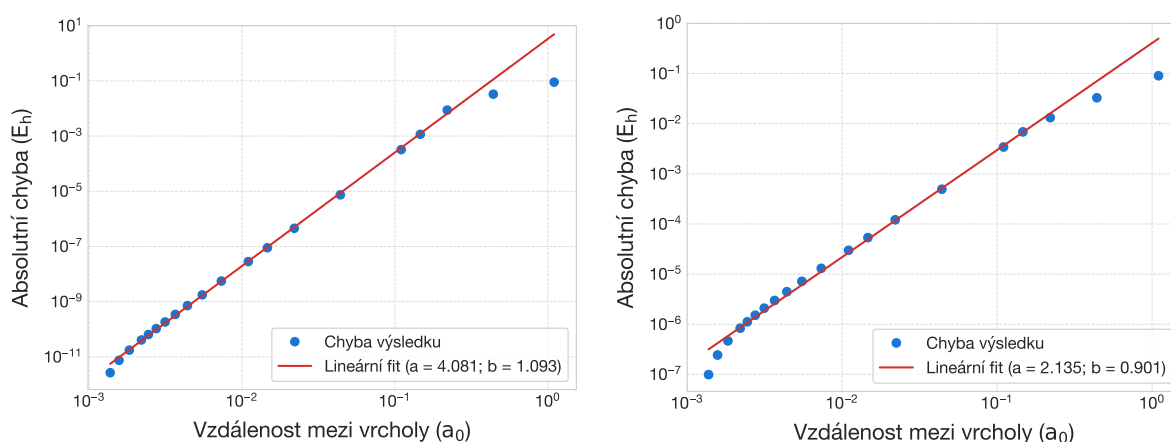
dochází jen k minimální změně tvaru potenciálové křivky. Naopak v okolí globálního minima vykazuje potenciál jemné změny, které jsou pro přesnost výpočtu klíčové. Právě v těchto oblastech je tedy nezbytné dosáhnout vyšší interpolační hustoty, zatímco v energeticky extrémních nebo méně dynamicky vyvíjejících se oblastech postačuje hrubší rozlišení.

Z výše uvedeného vyplývá, že rovnoměrné rozložení výpočetních bodů vede k neefektivnímu využití výpočetních zdrojů a zbytečně snižuje přesnost v nejkritičtějších částech potenciální křivky. Pro zlepšení celkové přesnosti výpočtu by bylo vhodné navrhnout metodiku, v níž by hustota výpočetních bodů dynamicky reagovala na charakter konkrétní oblasti potenciálu. Jednou z možných cest je využití víceúrovňového přístupu, kdy je potenciální křivka nejprve přibližně zmapována pomocí méně přesných kvantově chemických metod. Výsledky tohoto předvýpočtu by pak sloužily jako základ pro optimalizaci rozložení bodů, přičemž by v dalších krocích byly aplikovány přesnější a výpočetně náročnější metody cíleně na vybrané klíčové oblasti.

Takový postup by sice výrazně zvýšil komplexitu celé výpočetní metodiky, a bez automatizace by mohl být méně přístupný pro běžného uživatele. Nicméně přínosem by byla vyšší přesnost a efektivita výpočtu bez nutnosti zvyšovat počet výchozích bodů plošně. Doba výpočtu by se při výpočtech jednotlivých molekul pravděpodobně prodloužila jen nevýrazně, neboť přínos lokální optimalizace výrazně převáží nad časovými náklady způsobenými přípravným výpočtem.

4.2.3 Srovnání metod pro výpočty pohybu jader

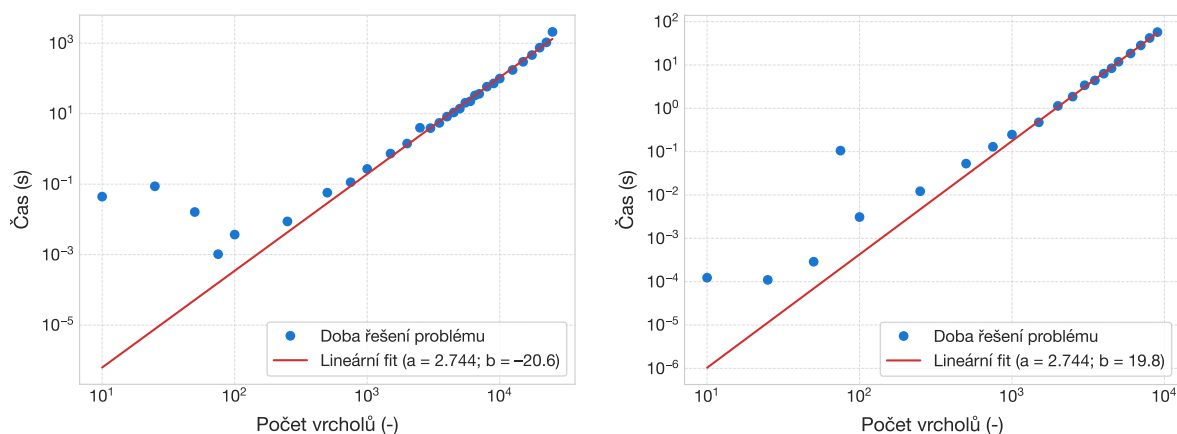
Podobně jako v případě rozložení výpočetních bodů pro interpolaci potenciálových křivek byla analyzována i hustota vrcholů na diskrétní mřížce pro Numerovovu metodu a tříbodovou aproximaci druhé derivace. U obou metod byly zkoumány dvě klíčové charakteristiky: chyba výsledku a časová složitost výpočtu.



Obrázek 4.5: Závislost chyby výpočtu vibračních stavů na vzdálenosti mezi vrcholy diskrétní mřížky: *vlevo* Numerovova metoda; *vpravo* tříbodová aproximace druhé derivace

V obou případech se při fitování konvergence chyby podařilo nalézt přesnou mocninnou závislost, která je v souladu s teoretickými předpoklady daných metod. Numerovova metoda vykazuje čtvrtou mocninnou závislost chyby na vzdálenosti mezi sousedními body mřížky, což vyplývá z jejího odvození jakožto vylepšené metody druhého řádu, která využívá konvoluční korekce pro zvýšení přesnosti. Oproti tomu běžná třibodová aproximace druhé derivace dosahuje pouze druhé mocninné závislosti, což odpovídá její nižší aproximační přesnosti.

Na grafech lze pozorovat zakřivení na krajích závislostí. V oblasti velmi malých chyb (tedy při vysoké hustotě bodů) dochází k jejich umělému potlačení v důsledku způsobu, jakým je chyba vypočítávána — konkrétně použitím referenčního řešení, které samo o sobě není absolutně přesné. Naproti tomu v oblasti velmi řídké mřížky (větší vzdálenosti mezi body) se chyba často stává až řádově větší než vlastní hledané řešení, čímž ztrácí fyzikální smysl a přesnost výpočtu je zcela nedostatečná.



Obrázek 4.6: Závislost výpočetního času na počtu bodů diskrétní mřížky: *vlevo* Numerovova metoda; *vpravo* třibodová aproximace druhé derivace

Z hlediska časové složitosti obě metody vykazují srovnatelný růst výpočetního času s rostoucím počtem bodů. Vzhledem k tomu, že obě metody vedou na řešení maticového vlastního problému, je časová náročnost určena efektivitou použitých algoritmů pro řešení těchto úloh (např. diagonalizace tridiagonálních matic). Při velmi malých počtech bodů je však třeba vzít v úvahu limit měřitelnosti — rozdíly v řádu milisekund již nejsou spolehlivě interpretovatelné a výsledky časování mohou být zatíženy náhodným rozptylem.

Z hlediska poměru mezi dosaženou přesností a výpočetní náročností se Numerovova metoda jeví jako výhodnější volba, zejména při požadavku na vyšší přesnost vibračních stavů s relativně omezeným počtem bodů.

Závěr

Závěr

V této práci byla navržena a následně implementována výpočetní metodika pro efektivní výpočet potenciálových křivek a vibračních stavů dvouatomových molekul. Výpočty byly realizovány v jazyce Python s důrazem na transparentnost, modularitu a možnost budoucího rozšíření. V rámci této metodiky byly analyzovány a porovnány různé přístupy k výpočtům elektronové struktury, interpolaci potenciálových křivek a numerickému řešení pohybu jader. Na základě těchto analýz byly formulovány současné limity navrženého postupu i doporučení pro jeho další rozvoj.

Výsledky ukázaly, že v rámci elektronové struktury dosahuje nejlepší rovnováhy mezi přesností a výpočetní náročností metoda CCSD v kombinaci s bází cc-pVQZ. Překvapivě kvalitních výsledků bylo možné dosáhnout i při použití menší báze cc-pVTZ, což otevírá prostor pro efektivnější výpočty u složitějších molekulárních systémů.

V oblasti numerického řešení rovnice pro pohyb jader byla potvrzena teoreticky očekávaná mocnná závislost chyby na hustotě diskrétní mřížky. Konkrétně se ukázalo, že Numerovova metoda konverguje se čtvrtou mocninou kroku, zatímco třibodová aproximace druhé derivace pouze s druhou mocninou. Toto zjištění bylo potvrzeno jak na základě empirických dat, tak porovnáním časové složitosti obou přístupů.

Důležitým zjištěním je rovněž skutečnost, že v daném kontextu nehraje Rungeho fenomén významnou roli. Přestože by se při použití vyšších stupňů interpolace dalo teoreticky očekávat zhoršení výsledků v krajních oblastech, analýza ukázala, že při rozumné volbě počtu uzlových bodů a jejich rozložení ke kmitavému chování interpolantu nedochází. Díky tomu je možné bez výraznějších obav využívat pokročilejší metody interpolace, které poskytují hladší a přesnější popis potenciálové křivky než lineární nebo kvadratická aproximace.

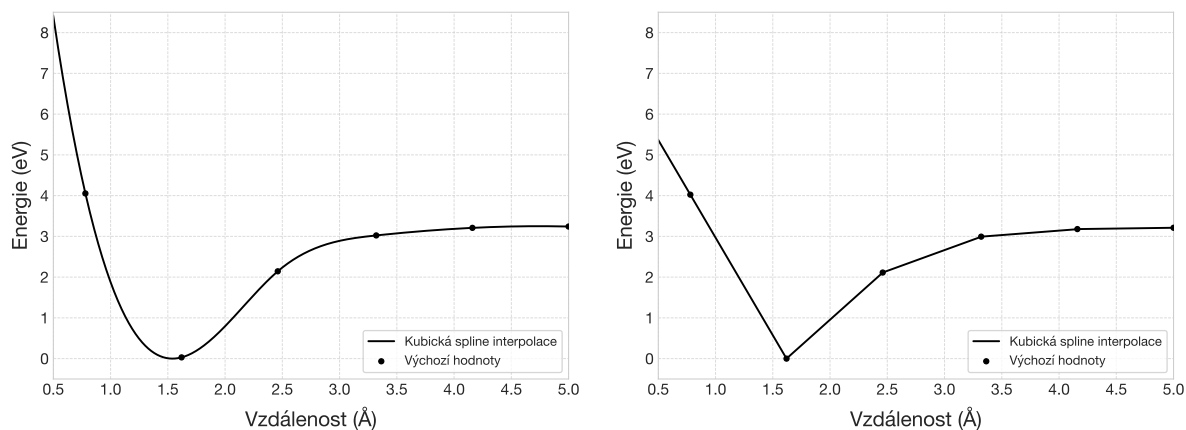
Další směřování vývoje této metodiky může zahrnovat zejména optimalizaci rozložení výpočetních bodů podél potenciálové křivky. Cílem je snížit jejich počet bez ztráty přesnosti, což si pravděpodobně vyžádá zapojení více kvantově chemických výpočtů — např. využití levnější metody k hrubému zmapování potenciálu a následné cílené použití výpočetně náročnějších metod v oblastech klíčových pro vibrační dynamiku (např. kolem energetického minima nebo v blízkosti disociace). Takový přístup sice zvyšuje složitost celé metodiky a vyžaduje částečnou automatizaci, nicméně může výrazně přispět ke zvýšení přesnosti i výpočetní efektivity.

Veškerý zdrojový kód vytvořený v rámci této práce je volně dostupný v repozitáři Git, jehož odkaz je uveden [zde](#).

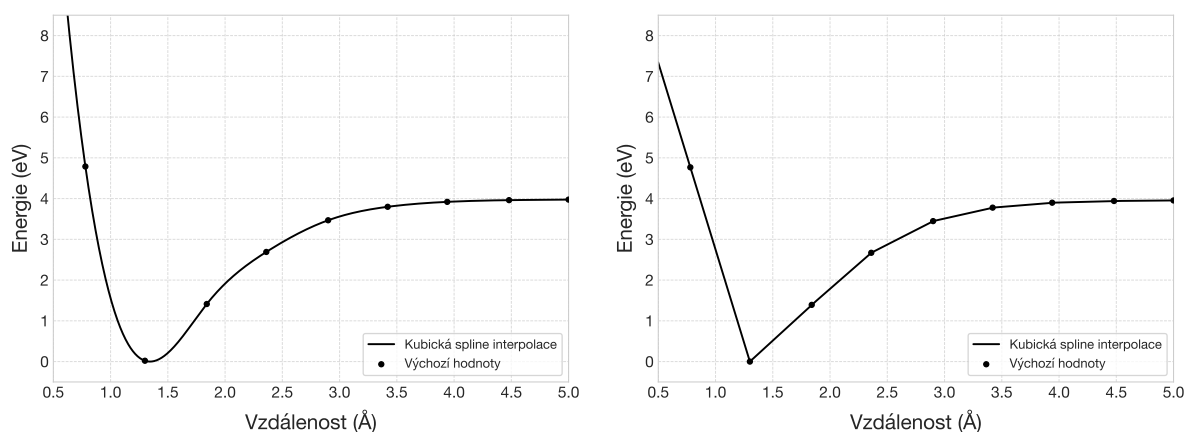
Seznam použité literatury

- [1] The NumPy Developers. Numpy: Fundamental package for scientific computing in python, 2023. Accessed: 2025-01-01.
- [2] Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, January 1989.
- [3] FACCTs. Orca 6.0 manual, 2025. Accessed: 2025-03-28.
- [4] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*. Springer New York, NY, 1979.
- [5] David J. Malik. Vibrational spectroscopy of diatomic molecules in static electric fields: An ab initio study of hf. *The Journal of Chemical Physics*, 88(4):2624–2629, February 1988.
- [6] Petr Slaviček, Eva Muchová, Daniel Hollas, Vít Svoboda, and Ondřej Svoboda. *Kvantová chemie: První čtení*. Praha, 2014–2020.
- [7] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, Inc, Mineola, New York, 2012.

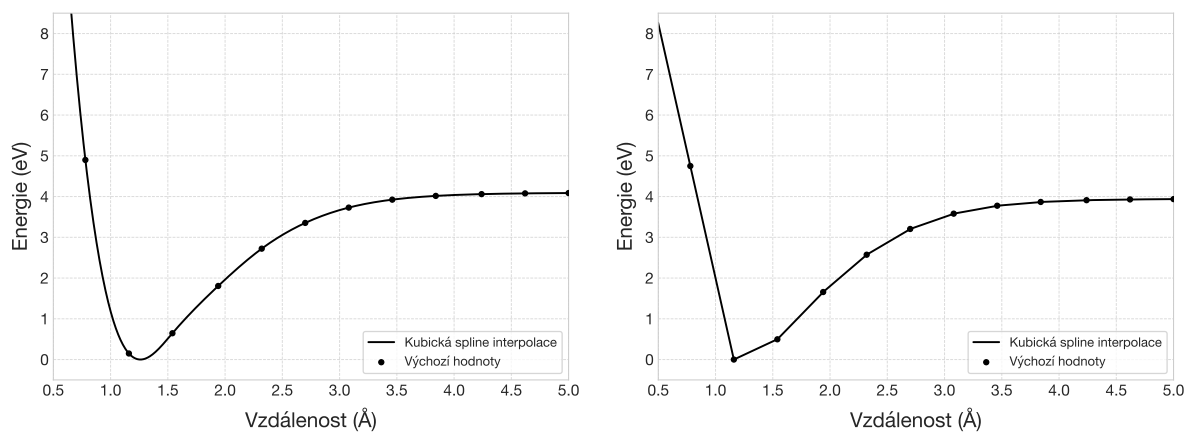
A Vizualizace potenciálových křivek



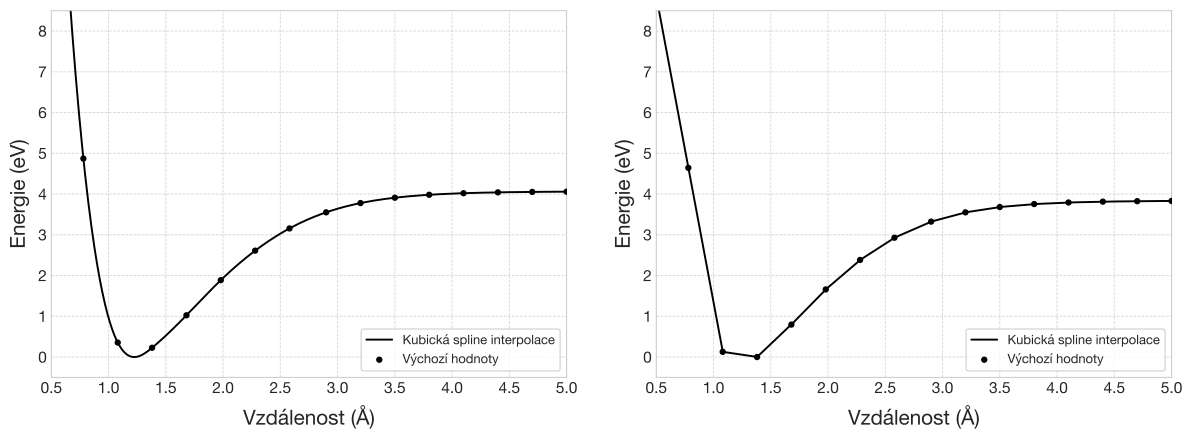
Obrázek A.1: Kvadratická a lineární interpolace, 6 výchozích hodnot



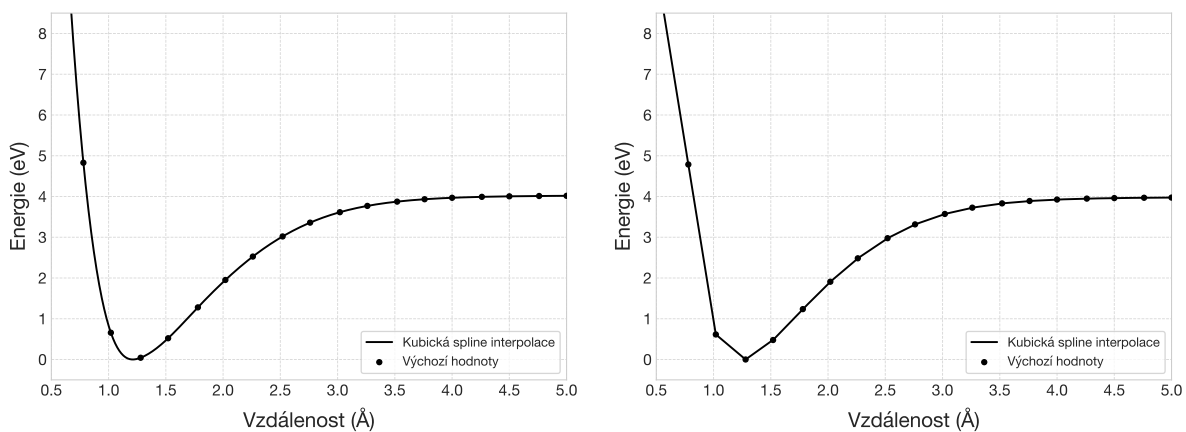
Obrázek A.2: Kvadratická a lineární interpolace, 9 výchozích hodnot



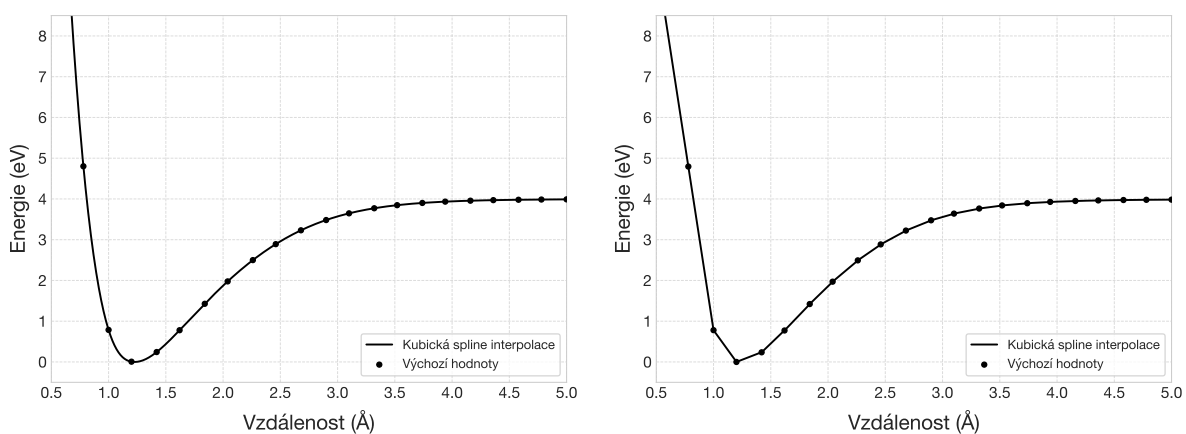
Obrázek A.3: Kvadratická a lineární interpolace, 12 výchozích hodnot



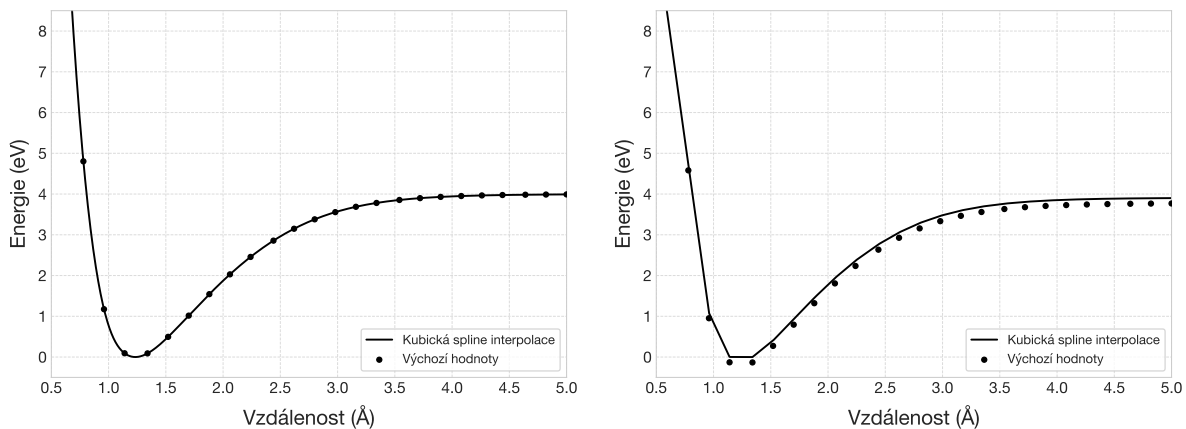
Obrázek A.4: Kvadratická a lineární interpolace, 15 výchozích hodnot



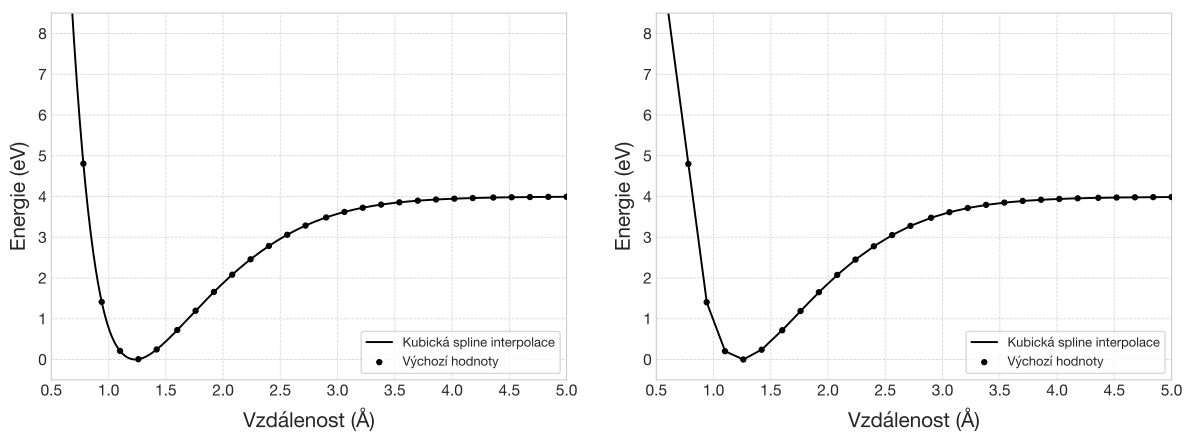
Obrázek A.5: Kvadratická a lineární interpolace, 18 výchozích hodnot



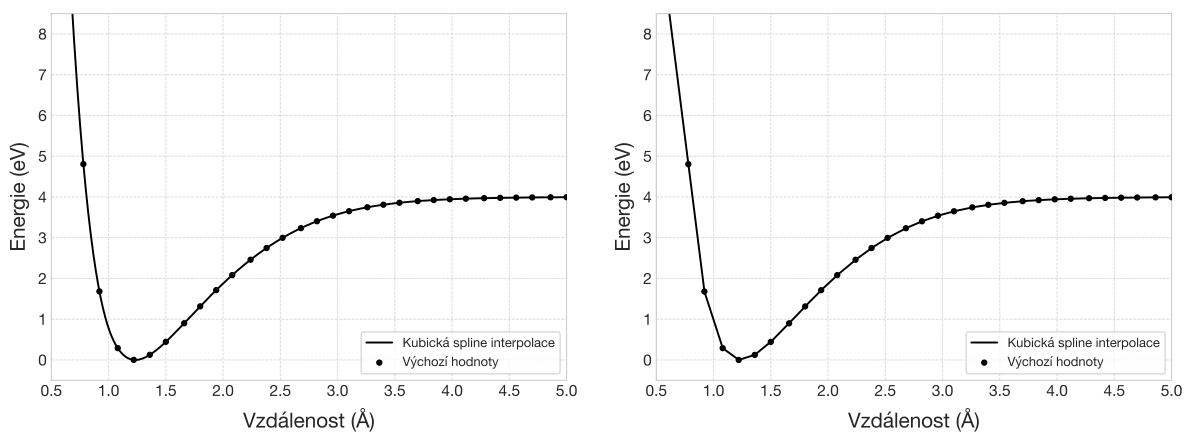
Obrázek A.6: Kvadratická a lineární interpolace, 21 výchozích hodnot



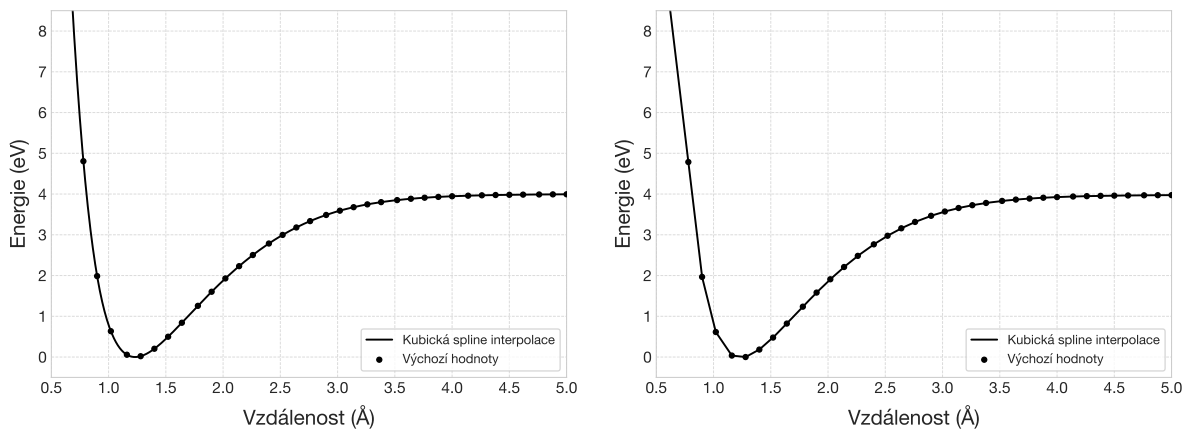
Obrázek A.7: Kvadratická a lineární interpolace, 24 výchozích hodnot



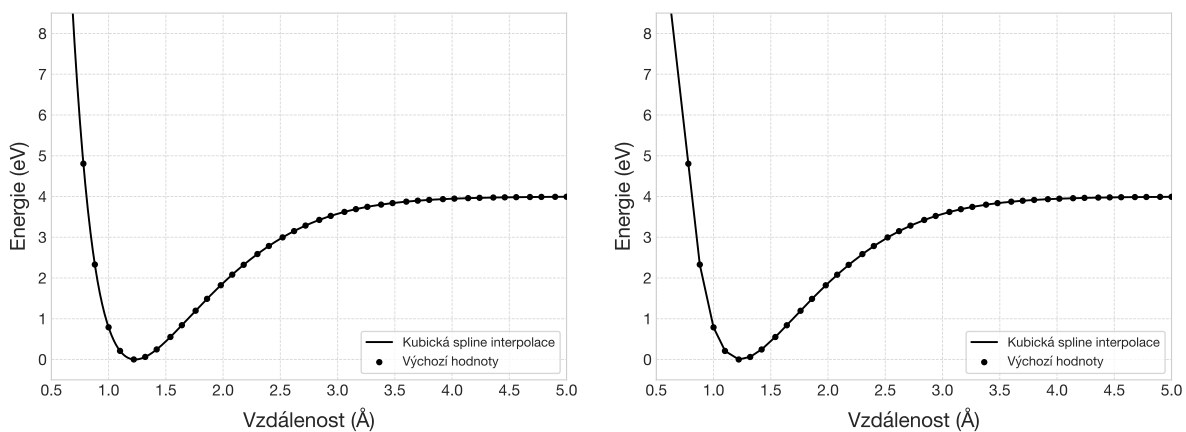
Obrázek A.8: Kvadratická a lineární interpolace, 27 výchozích hodnot



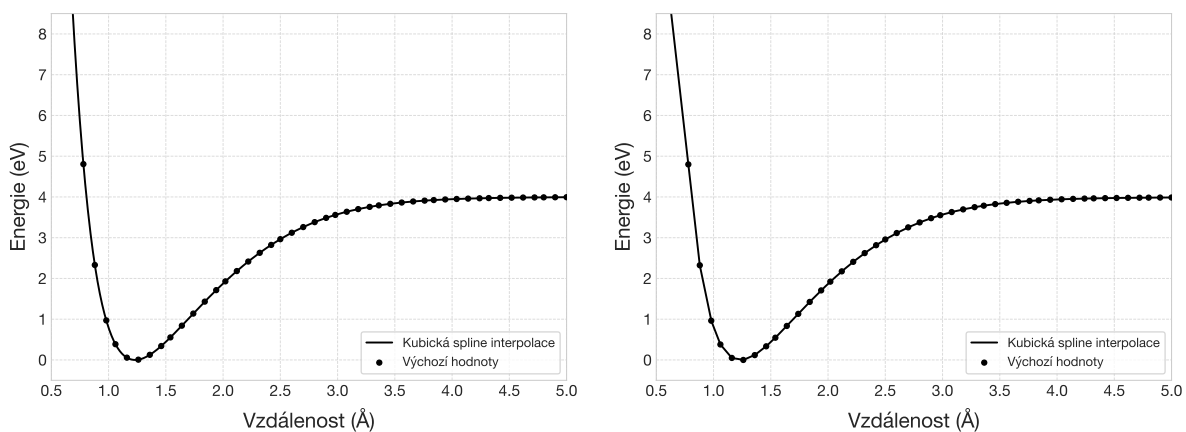
Obrázek A.9: Kvadratická a lineární interpolace, 30 výchozích hodnot



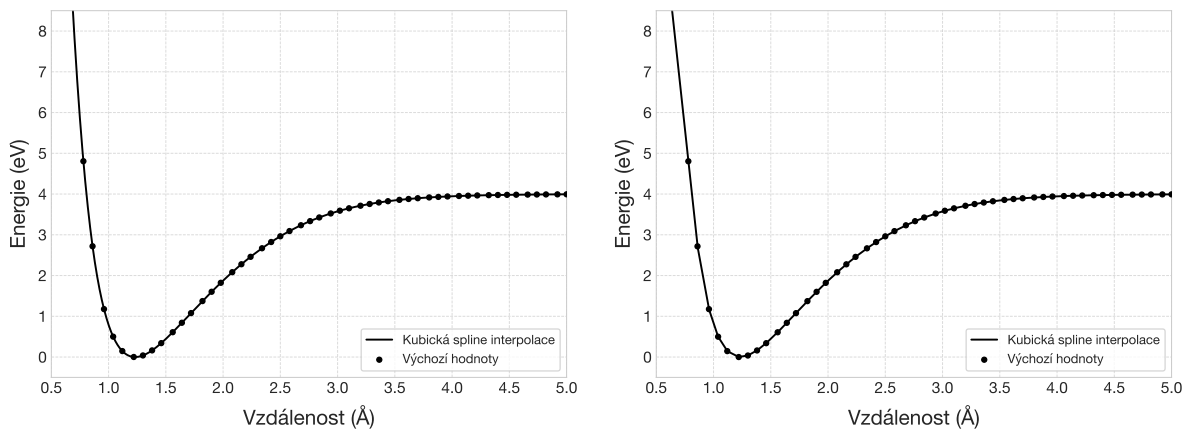
Obrázek A.10: Kvadratická a lineární interpolace, 35 výchozích hodnot



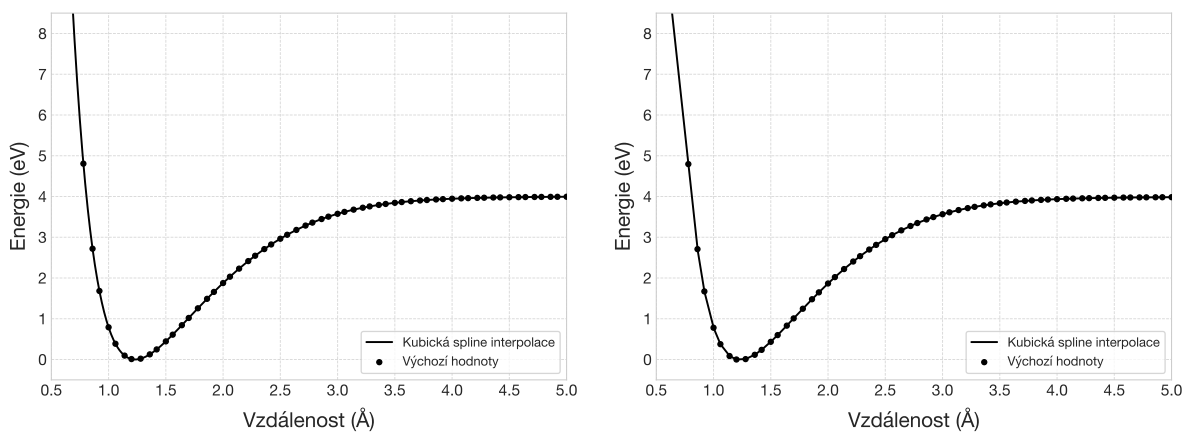
Obrázek A.11: Kvadratická a lineární interpolace, 40 výchozích hodnot



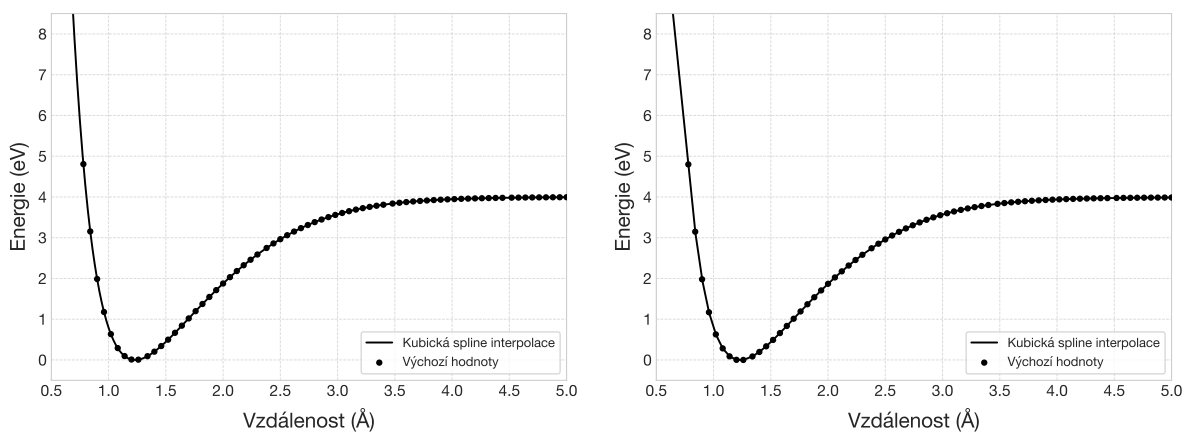
Obrázek A.12: Kvadratická a lineární interpolace, 45 výchozích hodnot



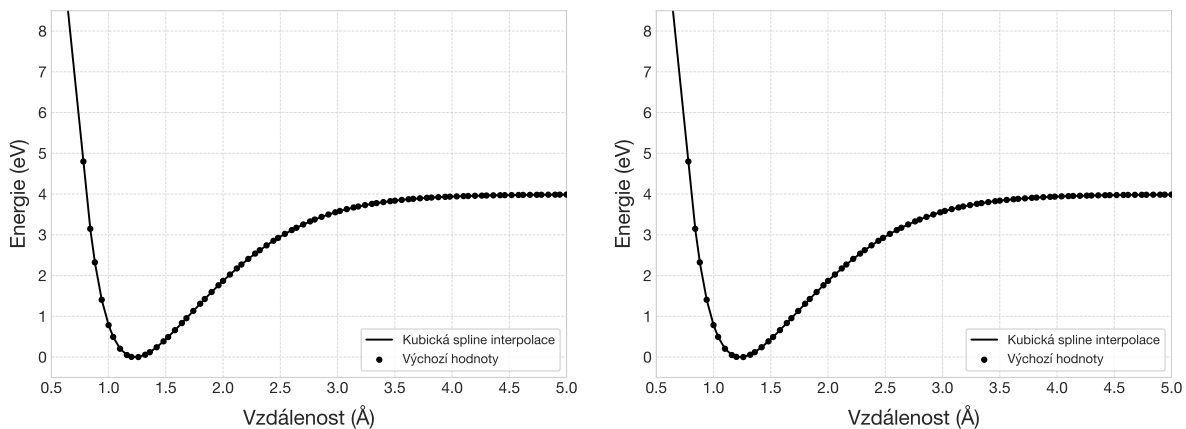
Obrázek A.13: Kvadratická a lineární interpolace, 50 výchozích hodnot



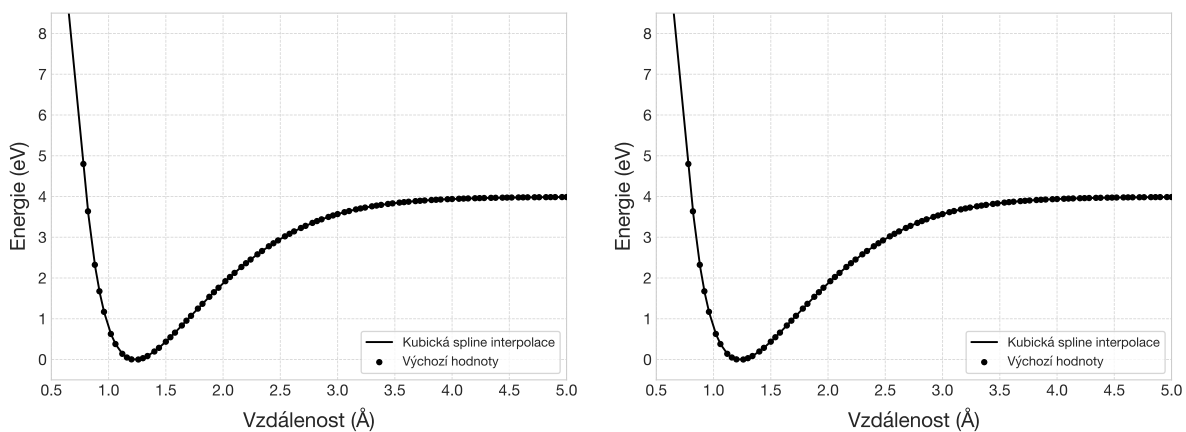
Obrázek A.14: Kvadratická a lineární interpolace, 60 výchozích hodnot



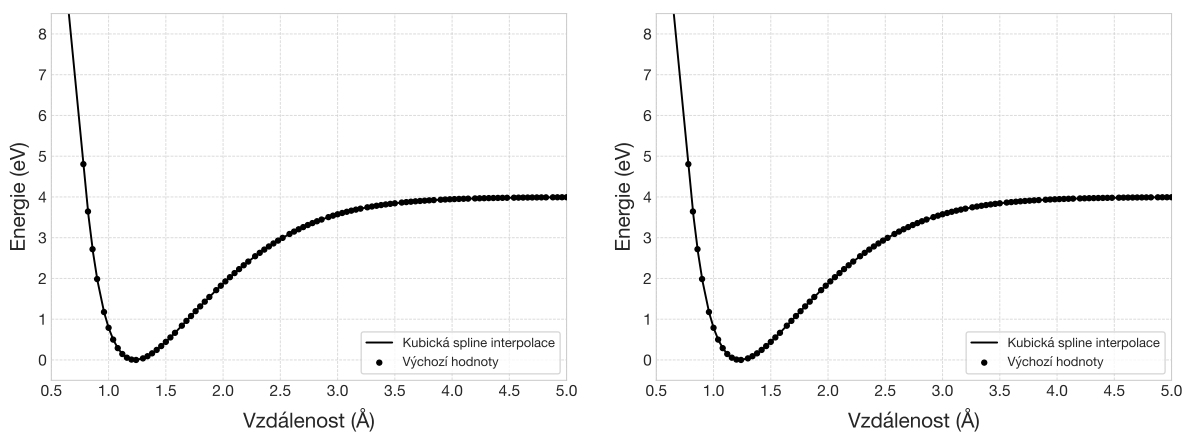
Obrázek A.15: Kvadratická a lineární interpolace, 70 výchozích hodnot



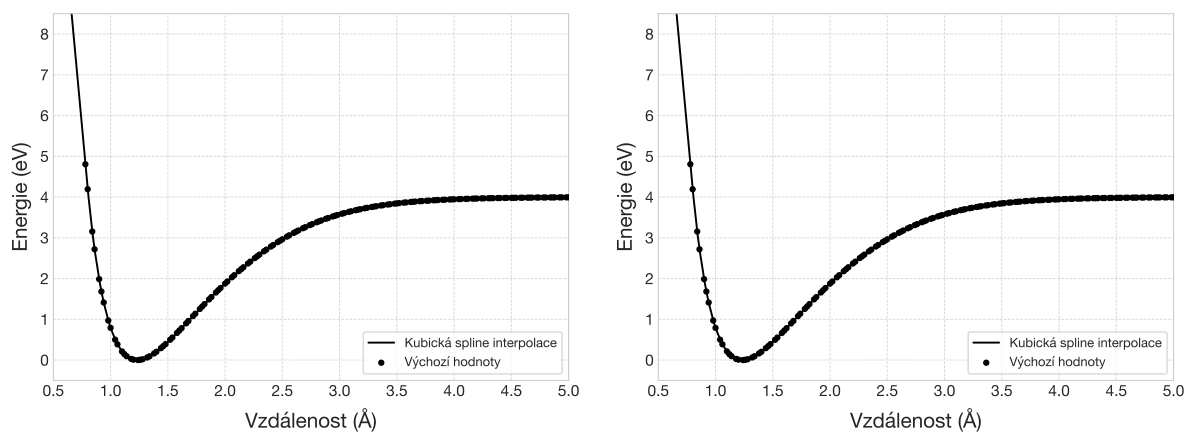
Obrázek A.16: Kvadratická a lineární interpolace, 80 výchozích hodnot



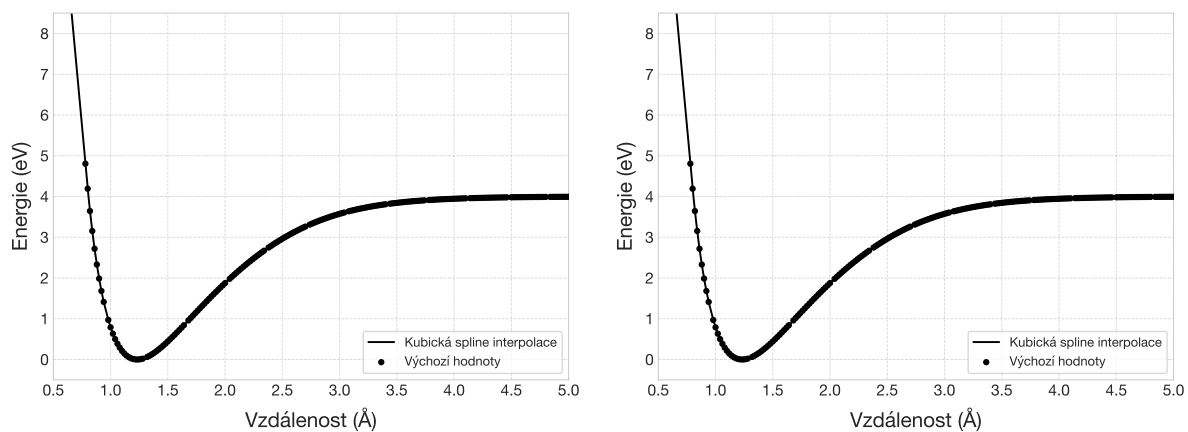
Obrázek A.17: Kvadratická a lineární interpolace, 90 výchozích hodnot



Obrázek A.18: Kvadratická a lineární interpolace, 10 výchozích hodnot



Obrázek A.19: Kvadratická a lineární interpolace, 150 výchozích hodnot



Obrázek A.20: Kvadratická a lineární interpolace, 200 výchozích hodnot