Chemia Kwantowa i Obliczeniowa

Ćwiczenie Q11

Metoda Hartree-Focka dla atomu berylu

Celem ćwiczenia jest zastosowanie metody Hartree-Focka (HF) do znalezienia przybliżonej nierelatywistycznej energii i funkcji falowej dla stanu podstawowego atomu berylu — kwantowego układu składającego się z jednego jądra o ładunku $Z = 4$ i czterech elektronów.

Hamiltonian elektronowy dla atomu berylu ma postać

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{4} h(i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{4} \sum_{j=1}^{4} g(i,j). \tag{1}$$

gdzie $h(i)$ jest operatorem opisującym energię kinetyczną i energię potencjalną (w polu jądra) elektronu i, a $g(i,j)$ opisuje wzajemne oddziaływanie (kulombowskie odpychanie) elektronów i i j. Każdy z operatorów $h(i)$ i $g(i,j)$ ma podobną postać, wystarczy więc znajomość $h(1)$ i $g(1,2)$

$$h(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{4}{r_1}, \tag{2}$$

$$g(1,2) = \frac{1}{r_{12}}, \tag{3}$$

gdzie $r_1 = |\mathbf{r}_1|$ to odległość elektron-jądro (dla uproszczenia jądro zostało umieszczone w środku układu współrzędnych), a $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ to odległość między dwoma elektronami. Przy definicji $h(1)$ i $g(1,2)$ zostały użyte jednostki atomowe.

Dla atomu berylu odpowiednia znormalizowana czteroelektronowa funkcja falowa Φ^{HF}, zbudowana z czterech znormalizowanych i wzajemnie ortogonalnych, ale poza tym dowolnych, funkcji jednoelektronowych $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4\}$, ma postać pojedynczego wyznacznika Slatera

$$\Phi^{\mathrm{HF}}(1,2,3,4) = \sqrt{24}\,\mathcal{A}_4\,[\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)], \tag{4}$$

gdzie $\mathcal{A}_4$ to antysymetryzator działający na elektrony (lub, alternatywnie, na funkcje ψ). Korzystając z pierwszej reguły Slatera-Condona możemy łatwo wyprowadzić wartość oczekiwaną hamiltonianu (1) z funkcją wyznacznikową (4) otrzymując wyrażenie na energię Hartree-Focka układu

$$\begin{aligned} E^{\mathrm{HF}}[\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4] = &\sum_{i=1}^{4} \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) h(1) \psi_i(\mathbf{x}_1)\,\mathrm{d}\mathbf{x}_1 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=1}^{4} \Bigg(\iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1)\psi_j^*(\mathbf{x}_2) g(1,2) \psi_i(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{x}_2)\,\mathrm{d}\mathbf{x}_1\mathrm{d}\mathbf{x}_2 \\ &\qquad - \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1)\psi_j^*(\mathbf{x}_2) g(1,2) \psi_j(\mathbf{x}_1)\psi_i(\mathbf{x}_2)\,\mathrm{d}\mathbf{x}_1\mathrm{d}\mathbf{x}_2 \Bigg). \end{aligned} \tag{5}$$

Do wykonania obliczeń przy pomocy tego wyrażenia wciąż brakuje nam dokładnej znajomości postaci funkcji jednoelektronowych — fakt ten został przedstawiony w równaniu (5) przez zapisanie energii jako funkcjonału zależnego od zbioru funkcji $\{\psi_i\}$.

Przyjmujemy, że jednoelektronowe funkcje ψ to spinorbitale będące w ogólności skomplikowanymi funkcjami współrzędnych przestrzennych i spinowych elektronu, $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$. W podejściu nierelatywistycznym, w którym dodatkowo nie interesują nas własności magnetyczne układu, możemy założyć, że spinorbitale te separują się na iloczyn rzeczywistych funkcji przestrzennych czyli orbitali $\varphi(\mathbf{r})$ i funkcji spinowych $\omega(\sigma)$, $\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{r})\omega(\sigma)$. Funkcje $\omega(\sigma)$ są w ogólności kombinacjami funkcji α i β o określonym rzucie spinu na oś z. Następne uproszczenie wynika z faktu, że atom berylu w stanie podstawowym ma konfigurację elektronową $1s^2 2s^2$. Dwa z jego elektronów całkowicie zapełniają powłokę $1s$, a dwa kolejne powłokę $2s$. Układy takiego typu to układy zamkniętopowłokowe, dla których możemy przyjąć, że jedna para spinorbitali tworzona jest z iloczynu jednego orbitala (wciąż jeszcze nieznanego) i czystej funkcji spinowej α lub β. Ten szczególny przypadek metody Hartree-Focka nazywamy ograniczoną metodą Hartree-Focka (RHF — *Restricted Hartree-Fock*). Podejście metody RHF zastosowane do atomu berylu daje nam następujące spinorbitale

$$\psi_1(\mathbf{x}) = \varphi_1(\mathbf{r})\alpha(\sigma), \quad \psi_2(\mathbf{x}) = \varphi_1(\mathbf{r})\beta(\sigma), \quad \psi_3(\mathbf{x}) = \varphi_2(\mathbf{r})\alpha(\sigma), \quad \psi_4(\mathbf{x}) = \varphi_2(\mathbf{r})\beta(\sigma). \tag{6}$$

W ten sposób problem znalezienia czterech spinorbitali ψ redukuje się do problemu znalezienia dwóch orbitali φ (znormalizowanych i wzajemnie ortogonalnych). Po podstawieniu funkcji z równania (6) do wyrażenia na energię z równania (5), przesumowaniu po współrzędnych spinowych i skorzystaniu z faktu że orbitale φ są rzeczywiste, otrzymujemy

$$\begin{aligned} E^{\mathrm{RHF}}[\varphi_1, \varphi_2] = &\sum_{i=1}^{2} 2 \int \varphi_i(\mathbf{r}_1) h(1) \varphi_i(\mathbf{r}_1)\, \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \Bigg(4 \iint \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_1) g(1,2) \varphi_j(\mathbf{r}_2)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\, \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \\ &\qquad - 2 \iint \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_1) g(1,2) \varphi_j(\mathbf{r}_2)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\, \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \Bigg). \end{aligned} \tag{7}$$

Kolejnym, bardzo popularnym, przybliżeniem jest przyjęcie, że orbitale można przedstawić jako rozwinięcia w pewnej skończonej, M-elementowej bazie funkcji

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{M} c_{\mu,1} \chi_\mu(\mathbf{r}), \quad \varphi_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{M} c_{\mu,2} \chi_\mu(\mathbf{r}). \tag{8}$$

Aby poprawnie opisać zachowanie się orbitala dla małych (ostrze) i dużych (odpowiednio szybkie zanikanie) odległości elektron-jądro, należałoby użyć jako funkcji bazy prymitywnych orbitali slaterowskich, ale dla uproszczenia obliczeń najczęściej wykorzystuje się w tym celu prymitywne orbitale gausowskie. Dla atomu berylu wystarczą funkcje o symetrii $1s$ (znormalizowane) scentrowane na jądrze

$$\chi_\mu(\mathbf{r}) = \chi(\alpha_\mu, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha_\mu}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_\mu r^2} \tag{9}$$

o odpowiednio szerokim zakresie wykładników α_μ. Funkcje tej bazy nie są wzajemnie ortogonalne! W kolejnym przybliżeniu założymy, że α_μ nie są zupełnie dowolne, ale że tworzą ciąg geometryczny (na to przybliżenie używa się określenia *even tempered*)

$$\alpha_\mu = a b^{\mu-1}, \quad \mu = 1, \ldots, M. \tag{10}$$

Dla ustalonej długości rozwinięcia M oraz wartości parametrów a i b otrzymujemy ostateczne wyrażenie na energię Hartree-Focka w skończonej bazie funkcyjnej

$$\begin{aligned} E^{\mathrm{RHF}}[\{c_{\mu,1}\},\{c_{\mu,2}\}] = &\sum_{\mu=1}^{M}\sum_{\nu=1}^{M}\left(2\sum_{i=1}^{2}c_{\mu,i}c_{\nu,i}\right)h_{\mu\nu} \\ &+\frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{M}\sum_{\nu=1}^{M}\sum_{\rho=1}^{M}\sum_{\sigma=1}^{M}\left(2\sum_{i=1}^{2}c_{\mu,i}c_{\nu,i}\right)\left[(\mu\nu|\rho\sigma)-\frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu)\right]\left(2\sum_{j=1}^{2}c_{\rho,j}c_{\sigma,j}\right), \end{aligned} \tag{11}$$

gdzie

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}_1)h(1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\,\mathrm{d}\mathbf{r}_1, \tag{12}$$

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = g_{\mu\nu\rho\sigma} = \iint \chi_\mu(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)g(1,2)\chi_\rho(\mathbf{r}_2)\chi_\sigma(\mathbf{r}_2)\,\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2. \tag{13}$$

Jedynymi nieznanymi parametrami wariacyjnymi pozostają liniowe współczynniki rozwinięcia orbitali.

Bazując na równaniu (11), w obliczeniach będziemy używali sformułowania metody RHF wykorzystującego macierz gęstości. Dla atomu berylu jest ona zdefiniowana jako

$$\mathbf{D} = 2\left(\mathbf{c}_1\mathbf{c}_1^T + \mathbf{c}_2\mathbf{c}_2^T\right) \quad \text{czyli} \quad D_{\mu\nu} = 2\left(c_{\mu,1}c_{\nu,1} + c_{\mu,2}c_{\nu,2}\right), \tag{14}$$

gdzie $\mathbf{c}_i$ to kolumna współczynników definiująca orbital φ_i w równaniu (8). Przy pomocy $\mathbf{D}$ definiujemy macierz operatora kulombowskiego

$$J(\mathbf{D})_{\mu\nu} = \sum_{\rho=1}^{M}\sum_{\sigma=1}^{M}(\mu\nu|\rho\sigma)D_{\rho\sigma} \tag{15}$$

i wymiennego

$$K(\mathbf{D})_{\mu\nu} = \sum_{\rho=1}^{M}\sum_{\sigma=1}^{M}(\mu\sigma|\rho\nu)D_{\rho\sigma}, \tag{16}$$

gdzie $(\mu\nu|\rho\sigma)$ to, zgodnie z równaniem (13), odpowiednie całki dwuelektronowe. Macierze $\mathbf{J}(\mathbf{D})$ i $\mathbf{K}(\mathbf{D})$ wspólnie tworzą operator efektywnego pola generowanego przez gęstość elektronową

$$\mathbf{G}(\mathbf{D}) = \mathbf{J}(\mathbf{D}) - \frac{1}{2}\mathbf{K}(\mathbf{D}). \tag{17}$$

Służy on do znalezienia energii układu

$$E = \mathrm{tr}\left(\mathbf{D}\left(\mathbf{h} + \frac{1}{2}\mathbf{G}(\mathbf{D})\right)\right), \tag{18}$$

gdzie $\mathrm{tr}(\mathbf{A})$ oznacza ślad macierzy $\mathbf{A}$, i stworzenia macierzy operatora Focka

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{D}) = \mathbf{h} + \mathbf{G}(\mathbf{D}). \tag{19}$$

Przez rozwiązanie uogólnionego problemu własnego dla macierzy operatora Focka

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i\mathbf{S}\mathbf{c}_i, \tag{20}$$

gdzie $\mathbf{S}$ to macierz nakrywania

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\,\mathrm{d}\mathbf{r}_1, \tag{21}$$

otrzymujemy nowe (prawdopodobnie lepsze) przybliżenie do rozwinięcia orbitali φ_1 i φ_2 w zadanej bazie (czyli wektory współczynników $\mathbf{c}_1$ i $\mathbf{c}_2$ odpowiadające najniższym wartościom własnym ε_1 i ε_2). Macierze $\mathbf{J}$, $\mathbf{K}$, $\mathbf{G}$ i $\mathbf{F}$ oraz energia E zależą od macierzy gęstości $\mathbf{D}$ z równania (14), która jest konstruowana z rozwiązań problemu własnego (20) dla macierzy operatora Focka, więc rozwiązań musimy poszukiwać iteracyjnie aż do uzgodnienia się wyników z dwóch kolejnych iteracji (jest to tak zwana metoda pola samouzgodnionego — SCF, czyli *self consistent field*). Najprostszym warunkiem samouzgodnienia jest równość energii (18) w dwóch kolejnych iteracjach. Procedurę można wystartować z dwóch wektorów własnych odpowiadających najniższym energiom własnym z diagonalizacji macierzy hamiltonianu jednoelektronowego

$$\mathbf{h}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i. \tag{22}$$

Uogólnione problemy własne z równań (20) i (22) mają podobną postać

$$\mathbf{A}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{B}\mathbf{c}_i. \tag{23}$$

Dokonując rozkładu Choleskiego symetrycznej i dodatniookreślonej macierzy $\mathbf{B}$

$$\mathbf{B} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T, \tag{24}$$

gdzie $\mathbf{L}$ jest macierzą dolnotrójkątną, możemy uogólniony problem (23) zamienić na zwykły problem własny

$$\mathbf{A}'\mathbf{d}_i = \varepsilon_i \mathbf{d}_i, \tag{25}$$

gdzie

$$\mathbf{A}' = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{A}(\mathbf{L}^{-1})^T. \tag{26}$$

Macierz $\mathbf{A}'$ jest symetryczna, jeśli $\mathbf{A}$ jest symetryczna, więc problem (25) możemy rozwiązać stosując na przykład metodę obrotów Jacobiego. Wartości własne ε_i problemu (23) i (25) są takie same, a szukane wektory własne znajdziemy dokonując transformacji

$$\mathbf{c}_i = (\mathbf{L}^{-1})^T \mathbf{d}_i. \tag{27}$$

Wykonanie zadania/wskazówki:

W programie wxMaxima możliwe jest wykonywanie obliczeń używając liczb zmiennoprzecinkowych podwójnej precyzji. Skorzystamy z tej możliwości.

1. Korzystając z wyników z zadania 2 z ćwiczenia Q12 zdefiniować wyrażenia na całki nakrywania (21), elementy macierzowe hamiltonianu jednoelektronowego (12) i całki dwuelektronowe (13) w zależności od wartości wykładników funkcji gausowskich $1s$ o postaci (9)

   ```
   sij(a1,a2):=bfloat(...);
   hij(a1,a2):=bfloat(...);
   gijkl(a1,a2,a3,a4):=bfloat(...);
   ```

   Prowadzący może udostępnić z plik z definicjami funkcji liczących całki.

2. Ustalić ładunek jądra na $Z = 4$.

3. Ustalić parametry M, a, b definiujące wykładniki bazy gausowskiej. Na etapie testowania programu lepiej użyć mniejszego M, ale ostateczne obliczenia powinny być wykonane dla większej wartości.

			energia E^{RHF} (program DALTON)	
M	a	b	pierwsza iteracja	uzbieżniona
3	0.221217	8.39208	−13.582606595479	−13.710885046888361
10	0.061811	3.12682	−13.712190916012	−14.571737929385538

4. Wygenerować listę wykładników, korzystając ze wzoru (10), i zachować ją w zmiennej `wykl` (→ `makelist`).

5. Wygenerować macierze $\mathbf{S}$ i $\mathbf{h}$ i zachować je w zmiennych, odpowiednio, `matS` i `matH` (→ `genmatrix`).

6. Dokonać rozkładu Choleskiego [równanie (24)] macierzy $\mathbf{S}$ i zachować wynik, macierz $\mathbf{L}$, w zmiennej `matL` (→ `cholesky`). Obliczyć $\mathbf{L}^{-1}$ i zachować wynik w zmiennej `invL` (→ `invert`).

7. Dokonać transformacji (26) macierzy $\mathbf{h}$ (mnożenie macierzy oraz → `transpose`) i przekonać się, że wynik z dokładnością numeryczną jest macierzą symetryczną. Dosymetryzować wynik $[\frac{1}{2}(\mathbf{h}'+\mathbf{h}'^T)]$, rozwiązać problem własny (→ `eigens_by_jacobi`), zachować listę wartości własnych w zmiennej `val`, a przetransformowaną zgodnie z równaniem (27) macierz wektorów własnych w zmiennej `vec`.

8. Początek procedury iteracyjnej
   Zainicjować licznik iteracji `iter:0;` i listę energii `listE:[];`.

9. Obliczenie energii

   (a) Zachować w zmiennych `coeff1` i `coeff2` kolumny macierzy `vec` (→ `col`) odpowiadające najniższym wartościom własnym z listy `val`. Uwaga, nie muszą to być dwie pierwsze wartości!!!

   (b) Wygenerować macierz $\mathbf{D}$ zgodnie z równaniem (14) i zachować w zmiennej `matD`.

   (c) Wygenerować macierz $\mathbf{J}(\mathbf{D})$ zgodnie z równaniem (15) i zachować w zmiennej `matJ`

   - prostszy sposób: zagnieżdżone użycie jednego → `genmatrix` i dwóch → `sum`,
   - trudniejszy sposób: zagnieżdżone użycie dwóch → `genmatrix`, skombinowane ze sprytnym zastosowaniem → `mat_trace`.

   (d) Analogicznie wygenerować macierz $\mathbf{K}(\mathbf{D})$ zgodnie z równaniem (16) i zachować w zmiennej `matK`.

   (e) Obliczyć macierz $\mathbf{G}(\mathbf{D})$ zgodnie z równaniem (17) i zachować w zmiennej `matG`.

   (f) Obliczyć energię zgodnie z równaniem (18) i zachować w zmiennej `E`.

   (g) Zwiększyć licznik `iter` o jeden i dołączyć `E` do listy `listE` (→ `append`).

10. Jeśli energia w porównaniu z poprzednią iteracją nie zmieniła się — zakończ, jeśli nie — kontynuuj.

11. Obliczyć macierz $\mathbf{F}$ zgodnie z równaniem (19). Dalsze postępowanie tak jak w punkcie 7 z macierzą $\mathbf{h}$ zastąpioną przez $\mathbf{F}$.

12. Powrót do punktu 9.

Zagadnienia do opisu:

1. Pokazać, że uogólniony problem własny (23) jest równoważny problemowi własnemu (25), przy założeniu transformacji (26) i (27) wykonanych przy użyciu macierzy $\mathbf{L}$ zdefiniowanej w równaniu (24).
   Wskazówka: Dla dowolnej macierzy kwadratowej $\mathbf{A}$ mamy $\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{1}$, oraz $(\mathbf{A}^{-1})^T = (\mathbf{A}^T)^{-1}$.

2. W punkcie 7 z listy **Wykonanie zadania/wskazówki** diagonalizujemu macierz hamiltonianu jednoelektronowego (energia kinetyczna i oddziaływanie z jądrem) bez uwzględnienia oddziaływania pojedynczego elektronu z gęstością elektronową generowaną przez pozostałe elektrony. Efektywnie jest to więc rozwiązanie problemu dla jonu wodoropodobnego Be^{3+}.

   (a) Porównać znalezione energie orbitalne z energiami dokładnymi (ilość, dokładność odtworzenia wartości).

   (b) Dokładne funkcje falowe orbitali $1s$ i $2s$ mają postać

   $$\varphi_{1s}(Z, \mathbf{r}) = \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr}, \qquad \varphi_{2s}(Z, \mathbf{r}) = \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{4\sqrt{2\pi}}(2 - Zr)e^{-\frac{Zr}{2}}. \tag{28}$$

   Porównać (rysunek jest tu bardzo wskazany!) radialne gęstości prawdopodobieństwa związane ze znalezionymi orbitalami z dokładnymi radialnymi gęstościami prawdopodobieństwa (ilość i położenie węzłów, położenie globalnego maksimum, ogólne podobieństwo funkcji znalezionej i dokładnej — na przykład, czy bardziej skupiona, czy też bardziej rozciągła).
   Wskazówki:
   Orbitale znalezione konstruujemy korzystając z równań (8) i (9) (→ `sum`). Dla porządku możemy wektory współczynników $\mathbf{c}_1$ i $\mathbf{c}_2$, będące odpowiednimi kolumnami macierzy `vec`, przechować w wektorach `coeff1` i `coeff2` (→ `col`). i-ty wykładnik dostajemy jako `wykl[i]`, a i-ta składowa wektora $\mathbf{c}_1$ to `coeff1[i][1]` (jedynka w drugim nawiasie kwadratowym potrzebna jest ze względu na składnię programu wxMaxima i sposób przechowywania przez nią wektorów).
   Dla funkcji zależnej tylko od odległości elektron-jądro a niezależacej od kątów (jak wszystkie rozpatrywane w zadaniu funkcje), $f(\mathbf{r}) = f(r)$, radialna gęstość prawdopodobieństwa jest zdefiniowana jako

   $$P_f(r) = 4\pi r^2 f(r)^2. \tag{29}$$

3. Podać wartość energii E_i w kolejnych iteracjach i procedury SCF. Naszkicować wykres (w skali logarytmicznej na osi energii) wielkości $\Delta E_i = |E_i - E_\infty|$ — różnicy energii otrzymanej w danej iteracji i energii uzbieżnionej otrzymanej z obliczeń programem DALTON. Przedyskutować wyniki.

4. Rozpatrzmy energie orbitalne i postać funkcyjną orbitali.

   (a) Jak zmieniły się (jak bardzo i w którą stronę) energie orbitalne w porównaniu z wartościami uzyskanymi z diagonalizacji macierzy $\mathbf{h}$?

   (b) Które prymitywne funkcje gausowskie dominują [mają najwyższe, co do modułu, wartości współczynników w rozwinięciach (8)] w orbitalu φ_1, a które w orbitalu φ_2?

   (c) Porównać, podobnie jak w punkcie 2b, radialne gęstości prawdopodobieństwa związane z uzbieżnionymi orbitalami z dokładnymi radialnymi gęstościami prawdopodobieństwa dla jonu wodoropodobnego Be^{3+}. Czy uwzględnienie przybliżonego oddziaływania elektronu z pozostałymi elektronami w układzie bardzo zmieniło kształt radialnych gęstości prawdopodobieństwa?

(d) Oszacować (dwie cyfry znaczące), jaki powinien być ładunek $Z = Z_1$ funkcji $\varphi_{1s}(Z, \mathbf{r})$ z równania (28) aby radialna gęstość prawdopodobieństwa związana z tą funkcją miała maksimum w tym samym miejscu co radialna gęstość prawdopodobieństwa związana z $\varphi_1(\mathbf{r})$. Podobnie znaleźć ładunek $Z = Z_2$ taki, aby globalne maksima radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla $\varphi_{2s}(Z, \mathbf{r})$ i $\varphi_2(\mathbf{r})$ znajdowały się w tym samym miejscu.
Czy radialne gęstości prawdopodobieństwa dla $\varphi_{1s}(Z_1, \mathbf{r})$ i φ_1, oraz $\varphi_{2s}(Z_2, \mathbf{r})$ i φ_2 mają podobny przebieg także dla innych odległości?
Jak Z_1 i Z_2 porównują się z wartością $Z = 4$. Zinterpretować wyniki.

Przyspieszony kurs programu wxMaxima

`Enter` — wykonanie instrukcji
`Shift+Enter` — przejście do następnej lini w jednej komórce
`;` — zakończenie instrukcji/oddzielenie kolejnych instrukcji, wypisuje wynik
`$` — zakończenie instrukcji/oddzielenie kolejnych instrukcji, NIE wypisuje wyniku

tworzenie listy, której elementy generowane są ze wzoru
`makelist(`*wzór zależny od zmiennej*`,`*zmienna całkowita*`,`*początek przedziału*`,`*koniec przedziału*`)`
`makelist(i^2,i,1,3)` — wynik `[1,4,9]`

odniesienie się do istniejącego elementu listy: `lista[3]`
tworzenie listy pustej/czyszczenie listy: `lista:[]`
dodawanie elementu (w ogólności innej listy) na końcu listy: `append(lista,[-2.56])`
działania matematyczne na liście wykonywane są element po elemencie: `log(lista)`

tworzenie macierzy, której elementy generowane są ze wzoru
`genmatrix(`*wyrażenie lambda*`,`*ilość wierszy*`,`*ilość kolumn*`)`
gdzie *wyrażenie lambda* to
`lambda([`*zmienna1 (nr wiersza)*`,`*zmienna2 (nr kolumny)*`],`*wzór zależny od zmiennej1 i zmiennej2*`)`
`genmatrix( lambda([i,j],i^2+j) ,2,2)` — wynik $\begin{bmatrix} 2 & 3 \\ 5 & 6 \end{bmatrix}$

dodawanie macierzy, operator `+`: `A+B`
mnożenie macierzy przez liczbę, operator `*`: `2*A`
mnożenie macierzy (odpowiednie wymiary muszą być zgodne), operator `.`: `A.B`
obliczanie macierzy odwrotnej: `invert(A)`
transponowanie macierzy: `transpose(A)`
obliczanie śladu macierzy: `mat_trace(A)`
pojedynczy wiersz macierzy: `row(A,2)`
pojedyncza kolumna macierzy: `col(A,1)`
rozkład Choleskiego symetrycznej macierzy kwadratowej w wysokiej precyzji zmiennoprzecinkowej
`cholesky(A,bigfloatfield)` — wynik to dolnotrójkątna macierz $\mathbf{L}$, taka że $\mathbf{L}\mathbf{L}^T = \mathbf{A}$
rozwiązanie problemu własnego dla symetrycznej macierzy kwadratowej metodą Jacobiego w wysokiej precyzji zmiennoprzecinkowej
`eigens_by_jacobi(A,bigfloatfield)` — wynikiem jest lista dwuelementowa
element 1 — lista wartości własnych
element 2 — macierz, której kolumnami są wektory własne

obliczanie sumy, której składniki generowane są ze wzoru
`sum(`*wzór zależny od zmiennej*`,`*zmienna całkowita*`,`*początek przedziału*`,`*koniec przedziału*`)`
`sum(x^i,i,1,3)` — wynik `x+x^2+x^3`