

University of *Ljubljana*
Faculty of *Mathematics and Physics*



Modelska Analiza 2

4. naloga - Hartree-Fockova metoda

Avtor: Matic Lubej
Asistent: dr. Simon Čopar
Predavatelj: prof. dr. Alojz Kodre

Ljubljana, 18.3.2014

Naloga:

Pri tej nalogi smo uporabili znanje o reševanju Schrödingerjeve enačbe iz prejšnje naloge in ga aplicirali na razširjen problem, t.j. vezavna energija težjih atomov. V prvem delu naloge smo iskali vezavno energijo helija. Reševali smo po posebnem iterativnem postopku, ki se je izkazal za precej uspešnega. V drugem delu naloge smo primer razširili še na litijev ion Li^+ in vodikov ion H^- in nato še za poljubno vrednost masnega števila iona Z . Primerjava rezultatov z eksperimentalnimi meritvami je podana v poročilu.

Del I

Ionizacijska energija He atoma

1 Naloga

Poišči ionizacijsko energijo He atoma v Hartree-Fockovem približku. Problem se rešuje iteracijsko, kjer v vsakem koraku popravimo rešitev in potencial drugega delca. Primerjaj z eksperimentalno vrednostjo $E = -78.88$ eV.

2 Reševanje

Valovno funkcijo dveh elektronov iščemo z nastavkom

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle - |\uparrow_2\rangle|\downarrow_1\rangle], \quad (1)$$

kjer je $\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{R(r)}{r}$. Funkcijo $R(r)$ določimo variacijsko z minimizacijo energije. Z uvedbo $x = r/a$, $e = E/E_0$, $a = 0.0529177$ nm, $E = 13.6058$ eV, $Z = 2$ lahko energijo dveh delcev zapišemo kot

$$E = 2E_0 \int dx \left[R'(x)^2 - \frac{2Z}{x} R(x)^2 - \phi(x) R(x)^2 \right]. \quad (2)$$

Potencial enega elektrona $\phi(x)$ zadošča Poissonovi enačbi

$$\nabla^2 \phi(x) = \frac{R(x)^2}{x^2}, \quad \phi(x) = \frac{\varphi(x)}{x}, \quad \varphi''(x) = \frac{R(x)^2}{x}, \quad (3)$$

ki jo z uporabo Greenove funkcije rešimo z enojno integracijo

$$\phi(x) = -\frac{1}{x} \int_0^x R(y)^2 dy - \int_x^\infty \frac{R(y)^2}{y} dy. \quad (4)$$

Z variacijo (2) dobimo

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2Z}{x} - \frac{2\varphi(x)}{x} - \epsilon \right] R(x) = 0. \quad (5)$$

Reševanja problema se lotimo tako da s pomočjo minimizacije vzamemo nek začetni približek, ta del je še analitičen. Dobimo, da je uporaben začetni približek funkcija

$$R_0(x) = 2\sqrt{Z - \frac{5}{16}} x \left(Z - \frac{5}{16} \right) \exp \left[- \left(Z - \frac{5}{16} \right) x \right], \quad (6)$$

poskusil pa sem tudi kar z navadno funkcijo za vodik. Nalogo sem reševal v matematičnem orodju Matlab, saj sem imel tu že pripravljen večji del kode iz prejšnje naloge, kjer sem z metodo Numerova našel lastno energijo sistema preko stabilnosti funkcije. Za inicializacijo metode sem uporabil razvoj funkcije in nato uporabil sledeče koeficiente:

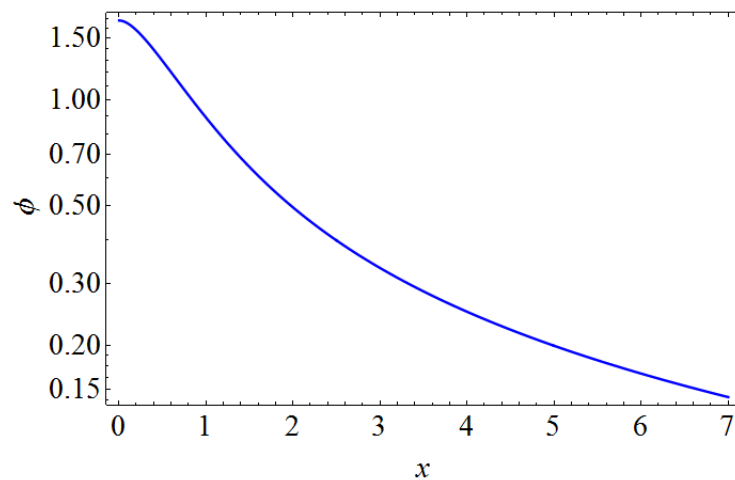
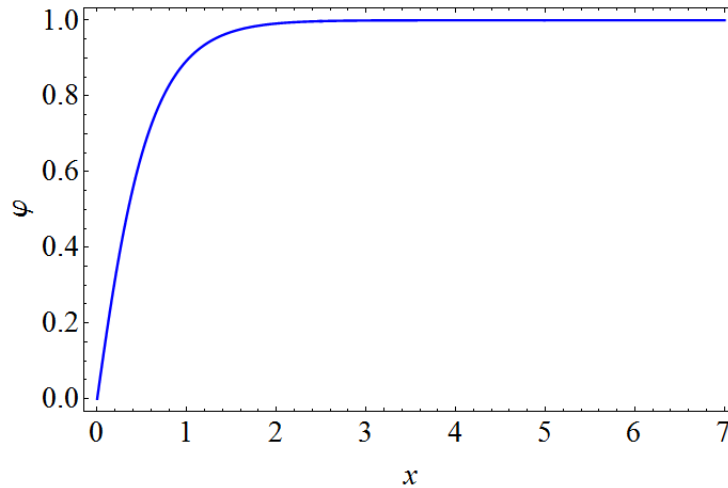
$$a_1 = 0, \quad a_1 = C = 1, \quad a_2 = -(Z + \varphi), \quad a_3 = \frac{1}{6} (-\epsilon + 2\varphi(\varphi + 2Z)), \quad a_4 = \frac{1}{18} (2\epsilon(\varphi + Z) - \varphi^2(\varphi - 3Z)), \\ a_5 = \frac{1}{360} (\epsilon(3\epsilon - 10\varphi^2 - 20Z\varphi) + 2\varphi^3(\varphi + 4Z)). \quad (7)$$

Iteracijske sheme sem se lotil tako, kot je opisano:

1. Začetni približek za $R(x)$ vstavimo v enačbo (4) in tako posredno dobimo $\varphi(x)$.
2. $\varphi(x)$ nato vstavimo v enačbo (5), kjer uporabimo isti postopek kot v prejšnji nalogi. Za neko pravilno lastno vrednost ϵ dobimo funkcijo $R(x)$ pravilne oblike.
3. Nov $R(x)$ renormaliziramo.
4. Ponavljamo postopek z izboljšanimi približki $R(x)$, dokler ne dosežemo željene natančnosti.
5. Na koncu rešitev $R(x)$ vstavimo v enačbo (2) in izračunamo ionizacijsko energijo He atoma.

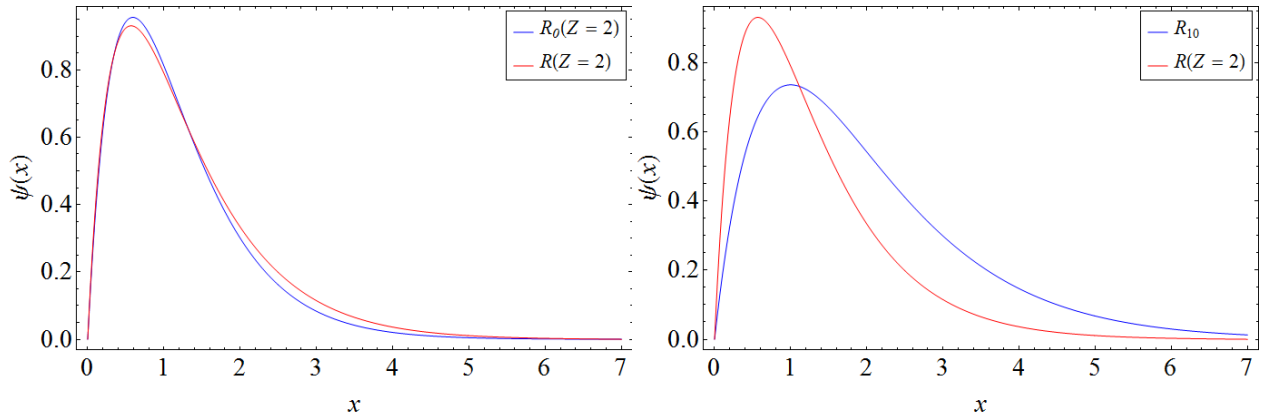
3 Rezultati

Oglejmo si rezultate za helijev atom z dvema elektronoma. V tem primeru je torej $Z = 2$. Funkcijo sem propagiral do $L = 7$ in uporabil korak $h = 0.005$, katerega izbira je argumentirana v prejšnjem poročilu. Za začetek si oglejmo obliko funkcij $\varphi(x)$ in $\Phi(x)$:



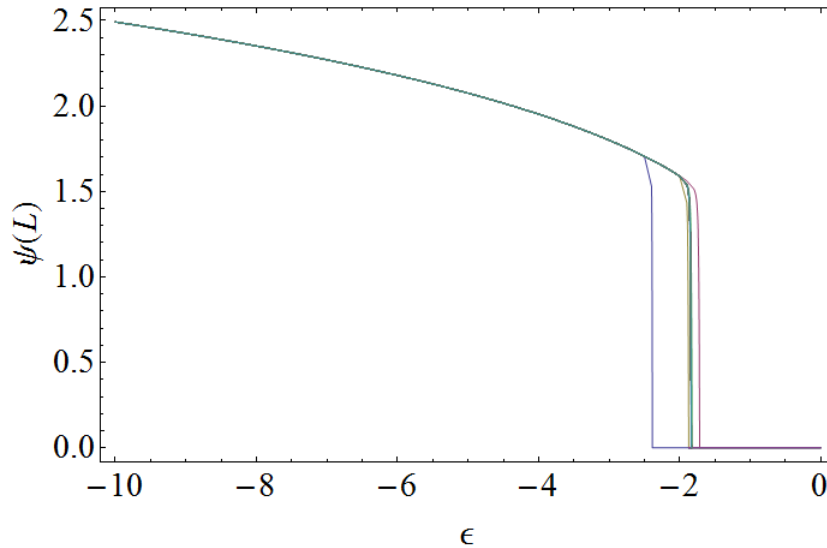
Vidimo, da bi funkcija φ lahko prikazovala zaobjet naboj jedra atoma, saj konvergira k vrednosti 1. Kaj več o teh funkcijah ne moremo reči.

Bolj smiselno si je ogledati obliko prve lastne funkcije helija in njeno primerjavo z začetnim približkom:



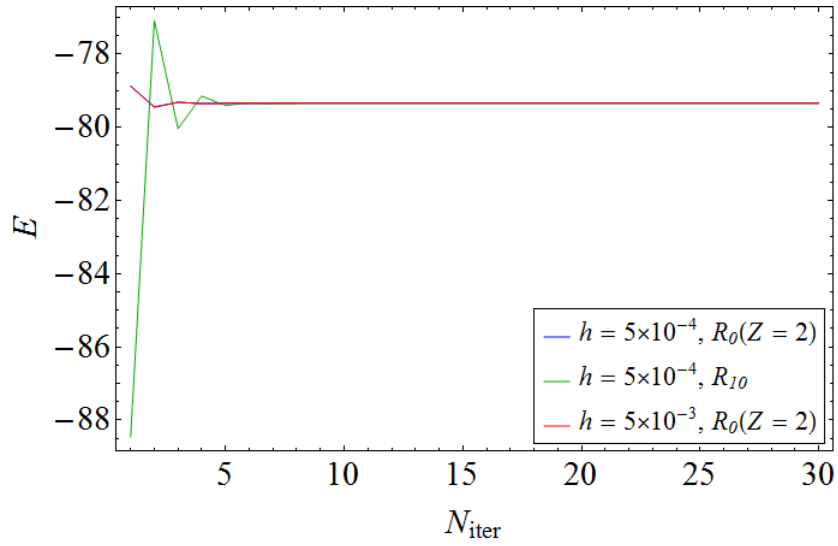
Funkcija na levi se ni kaj dosti spremenila, zato sklepamo, da smo imeli res dober približek, kar je smiselno, saj je funkcija $R_0(x)$ v resnici nekakšen optimiziran razteg prve lastne funkcije vodika za splošno vrednost Z . Desna slika prikazuje razliko še v primeru, ko sem za prvi približek vzel točno prvo lastno funkcijo za vodik. Tokrat se funkcija kar opazno spremeni, saj se skrči in, z zahtevo po normalizaciji, poviša.

Poleg začetnega in končnega stanja si je zanimivo ogledati tudi vmesne korake konvergence energije. Poglejmo si delovanje metode Numerova, kjer vsako iteracijo poičemo bolj optimalno energije z bisekcijo:

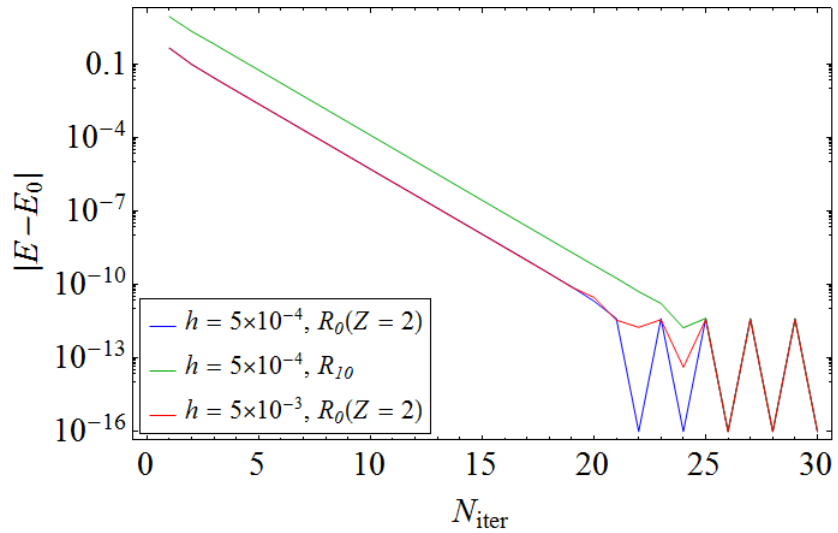


Vidimo, da imamo podobno obnašanje kot v prejšnji nalogi, le da se tu omejimo samo na prvo ničlo. Vidimo, da se s številom iteracij ta ničla spreminja, vendar o konvergenci iz takšnega prikaza težko sklepamo.

Oglejmo si konvergenco v bolj intuitivni obliki in vpliv na njo zaradi različnih začetnih približkov:



Opazimo, da je zaporedje konvergence alternirajoče. Slika prikazuje konvergenco lastne energije za helij, kjer sem primerjal med zgoraj omenjenima različnima začetnima približkoma. V tem primeru sem variiral tudi natančnost koraka med $h = 0.005$ in $h = 0.0005$ pri približku $R_0(x)$, da se prepričam z ugodnostjo izbire daljšega koraka. Spodnja slika prikazuje logaritem absolutne razlike med trenutno in končno vrednostjo energije:



Na tej sliki vidimo, da širina koraka na tem območju ne vpliva znatno na konvergenco energije, se pa pozna na hitrosti konvergence, če vzamemo slabši začetni približek, kar je očitno tudi iz prejšnje slike.

Za vezavno energijo He sem dobil:

He	Račun	Meritev
E [eV]	-79.34	-78.88

Rezultat je kar dober, vendar imamo očitno razliko, katero pripisemo neupoštevani sklopitvi spin-tir.

Del II

Druge vrednosti parametra Z

1 Naloga

Izračunaj še energijo Li^+ in preveri, če je ion H^- v Hartree-Fockovem približku vezan. Oцени pri katerem realnem Z vezanih stanj ni več. Primerjaj s tabelo eksperimentalnih vrednosti:

	eV
H^-	-14.34
Li^+	-198.04

2 Reševanje

Reševanje problema se v tem primeru ni nič kaj prida razlikovalo od reševanja v prvem delu naloge. Praktično sem moral le spremeniti Z in pa ustrezno spremeniti območje integracije za Li^+ in He^- . Drugače je bilo v primeru, ko sem zvezno spreminjal parameter Z saj nisem več mogel vsakič ustrezno spremeniti območja propagacije funkcije. Po kratkem razmisleku sem opazil, da so vse funkcije videti enake, razlika je le v raztegu v x in y smeri, tako da ustreza normalizaciji. Temu primerno sem izračunal

$$\langle x \rangle = \int_0^\infty x R_0(x, Z)^2 dx = \frac{3}{2(z - \frac{5}{16})}. \quad (8)$$

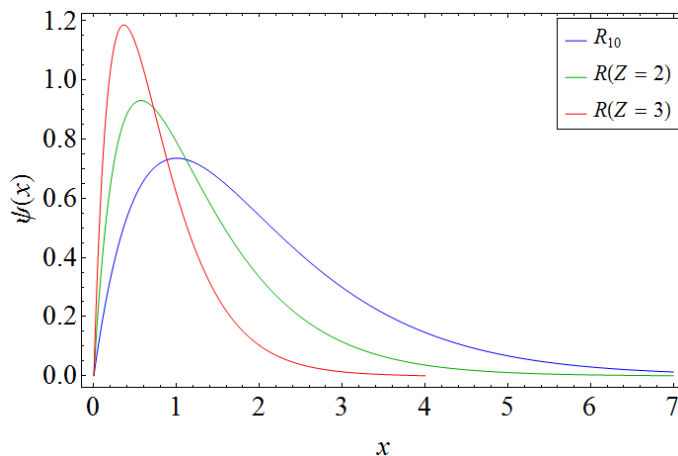
Moral sem le še ustrezno skalirati $\langle x \rangle$, tako da sem pointegriral po celotni funkciji, zato sem določil $L = x_{max} = \frac{15}{2}\langle x \rangle$, kjer sem faktor $\frac{15}{2}$ izbral subjektivno. Da je težišče res na enakem mestu glede na funkcijo, sem se prepričal tako, sem preveril, če je površina $R_0(x, Z)^2$ do $\langle x \rangle|_Z$ neodvisna od Z . Velja, da:

$$\int_0^{\langle x \rangle|_Z} R_0(x, Z)^2 dx = 1 - \frac{17}{2e^3} \neq f(Z), \quad (9)$$

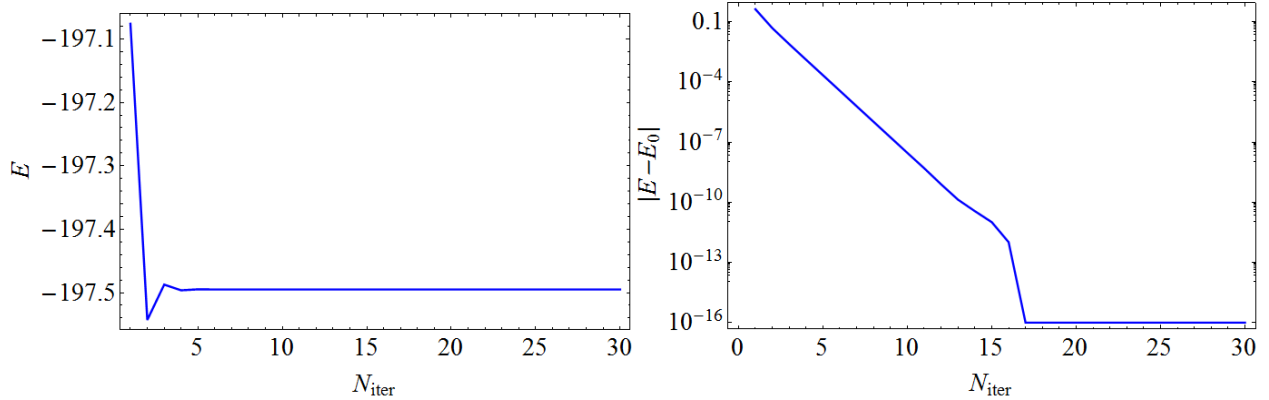
torej so si začetne funkcije res matematično podobne.

3 Rezultati

Začnimo z litijem, ki si ga ogledamo na podoben način kot v prejšnji nalogi. Seveda sem v vseh primerih reševal z začetnim približkom, definiranim v (6), vendar si vseeno pogledjmo primerjavo lastnih funkcij litija, helija in vodika:



Zopet opazimo, da se je lastna funkcija za višjo vrednost parametra Z skrčila na x osi in povišala na y osi, tako da še vedno ustreza normalizaciji. Oglejmo si konvergenco energije:

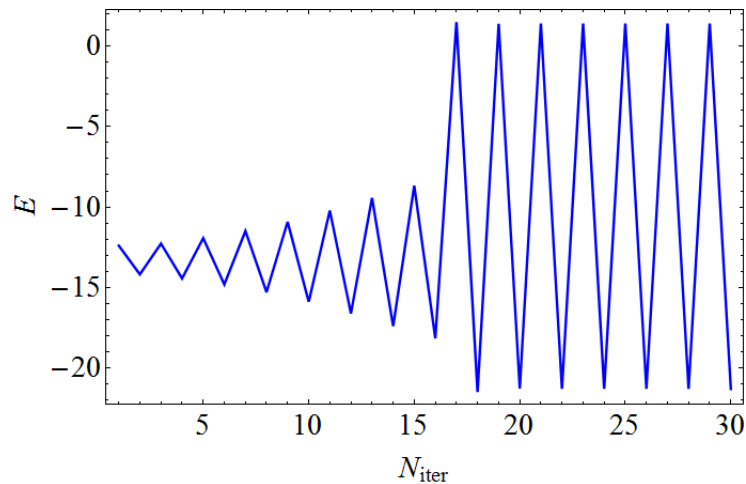


Tudi tu je videti, da energija uspešno skonvergira. Moram le opomniti, da je metoda preseгла natančnost programa, tako da sem razlike natančno enakih vrednosti zamenjal z razliko 10×10^{-16} . Za vezavno energijo He sem dobil:

Li^+	Račun	Meritev
E [eV]	-197.49	-198.04

Tudi tu imamo dobro ujemanje z rezultatom in razliko, katero spet pripišemo neupoštevani sklopitvi spin-tir.

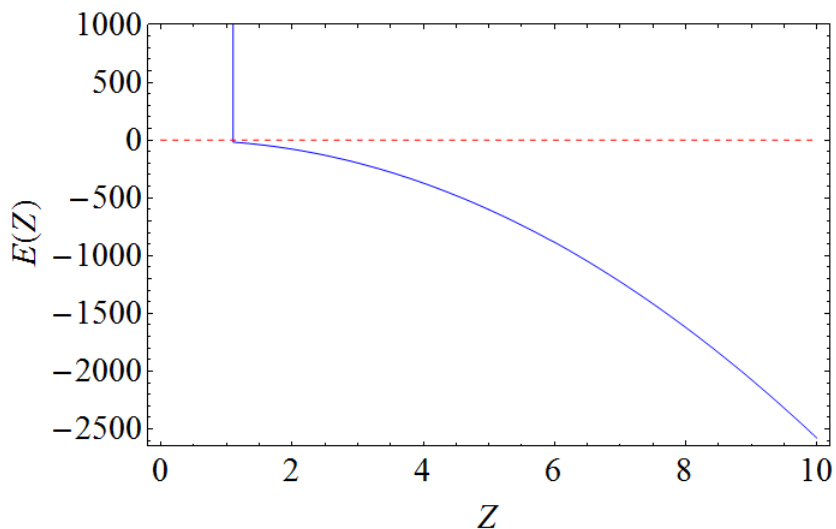
Za konec si oglejmo še energijo stanja H^- , torej vodika, ki mu je dodan elektron. Oglejmo si konvergenco energije:



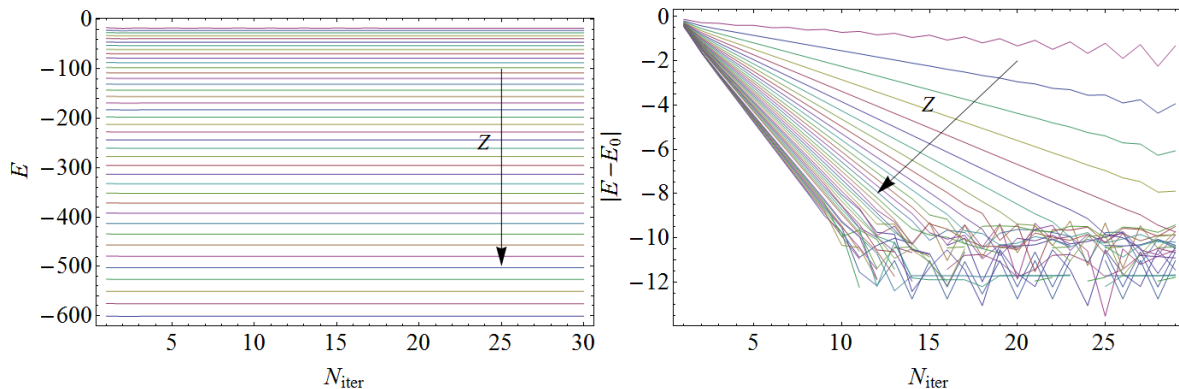
Vidimo, da ta v tem primeru ne konvergira, ampak skače okoli neke vrednosti, ki pa bi lahko bila prava. Čeprav je takšno stanje eksperimentalno opaženo, ga v Hartree-Fockovem približku nismo uspeli reproducirati, saj je očitno tu sklopitev spin-tir ključna za vezavo.

4 Zvezno spreminjanje parametra Z

Seveda lahko odvisnost od Z opazujemo tudi za realne vrednosti, omejitev na diskretne vrednosti ima le fizikalni smisel. V ta namen sem spisal program, ki za vsako vrednost Z na nekem intervalu določi vezavno energijo. Na tak način sem lahko natančno določil, kje točno konvergenca preneha delovati. Najprej si oglejmo odvisnost vezavne energije od vrednosti Z :

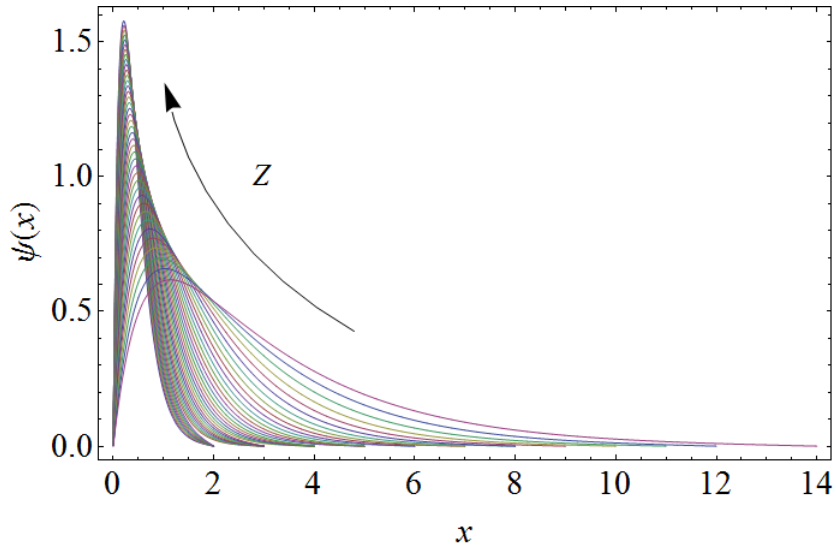


Opazimo lepo, zvezno krivuljo, ki pa se v okolici $Z = 1$ zlomi nekje znotraj območja $Z \in [1, 1.1]$ ter skoči proti neskončnosti. Preden skočimo v okolico $Z = 1$ si najprej oglejmo konvergenca energij in pa lastne funkcije za izbor teh vrednosti Z :



Bolj kot odvisnost posamezne linije nas zanima skupno obnašanje in medsebojne. Na levi sliki vidimo, da so z višjim Z energije vedno manjše, razlike med njimi pa so vedno večje. Stanja so torej vedno bolj vezana in tudi relativna vezanost se veča z večjim Z . Desna slika prikazuje hitrost konvergenca lastnih energij za posamezen Z . Vidimo, da se z manjšanjem Z hitrost konvergenca manjša, torej v splošnem potrebujemo vedno več iteracij, da dosežemo isto natančnost.

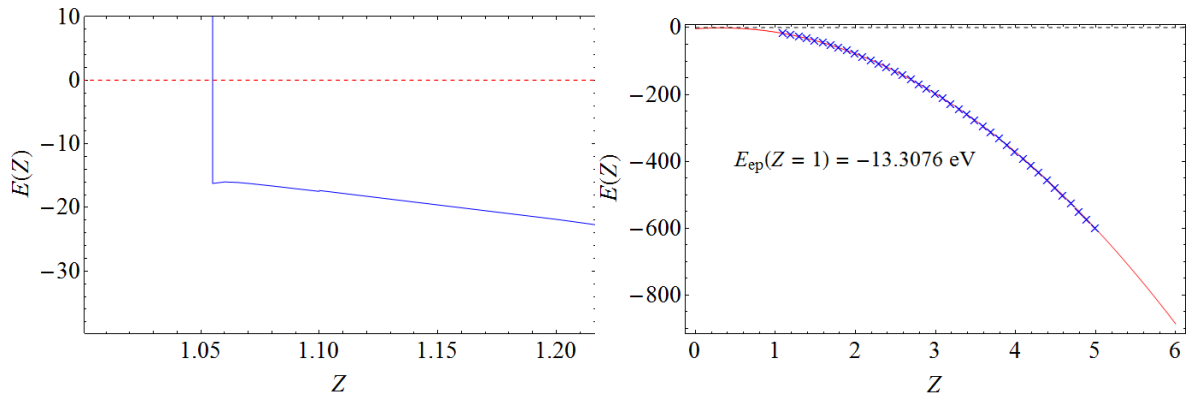
Oglejmo si še oblike lastnih funkcij za več različnih Z :



Vidimo, da se oblike funkcij lepo pomikajo proti y osi, kjer se njihovo območje v x osi krajša, v y pa raste.

5 Ocena energije H^-

Opazili smo, da energija med $Z = 1$ in $Z = 1.1$ z našo metodo ne konvergira več. Oglejmo si to območje podrobneje:



Iz zgornjega grafa levo lahko ocenimo, da metoda preneha konvergirati pri

$$Z_{min} = 1.055 \pm 0.005. \quad (10)$$

Čeprav pa ne moremo oceniti vezavne energije tega iona neposredno z metodo, lahko vseeno za določitev te energije uporabimo ostale vrednosti, pridobljene s to metodo, recimo z ekstrapolacijo. Nadaljujemo lahko krivuljo vse do $Z = 1$, kot prikazuje slika desno zgoraj. Odberemo vrednost:

H^-	Račun	Meritev
E [eV]	-13.31	-14.34

Vidimo, da smo dobili precej dober rezultat, glede na dano situacijo.