

Hartree-Fockova metoda

Andrej Kolar-Požun, 28172042

22. marec 2018

1 Atom helija

Našo valovno funkcijo dveh elektronov zapišemo s Slaterjevo determinanto, kjer za enodelčne funkcije uporabimo

$$\varphi_{1s} = \frac{1}{4\pi} \frac{R(r)}{r}$$

z nekaj matematike in substitucijo $x = r/a$ dobimo:

$$E = 2E_0 \int dx \left(R'(x)^2 - \frac{2Z}{x} R(x)^2 - \Phi(x) R(x)^2 \right)$$

Φ je potencial katerega lahko dobimo po integraciji Poissonove enačbe:

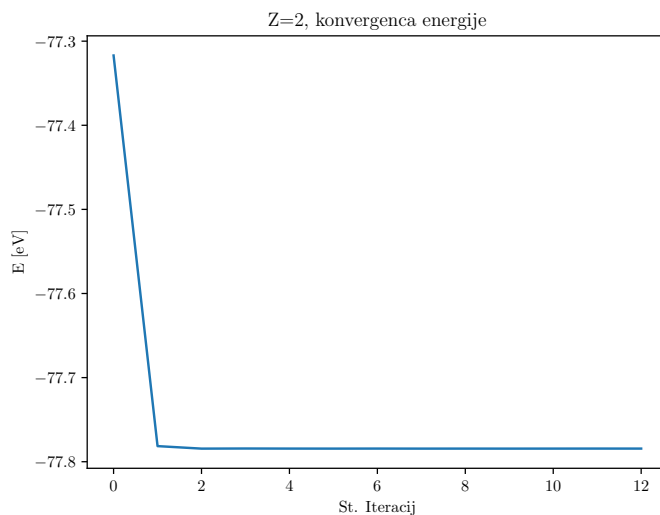
$$\Phi(x) = -\frac{1}{x} \int_0^x R^2(y) dy - \int_x^\infty \frac{R^2(y)}{y} dy$$

Z variacijo energije dobimo enačbo

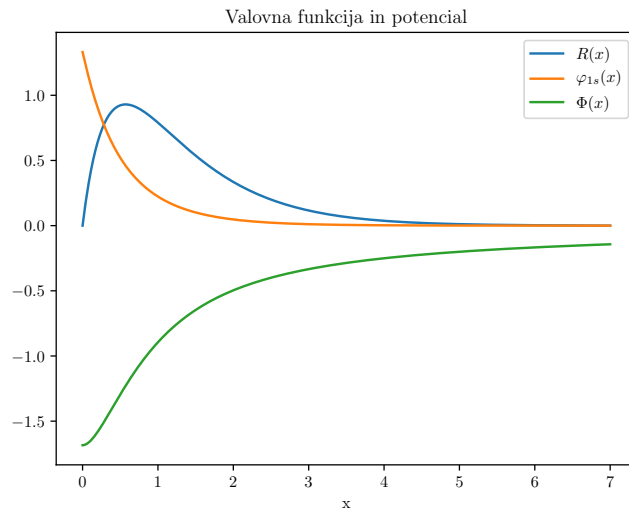
$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2Z}{x} + 2\Phi + \epsilon \right) R(x) = 0$$

Problem zdaj rešujemo iterativno: Izberemo si začetni približek za R in ga vstavimo v enačbo za potencial Φ , iz tega lahko z variacijo energije dobimo nov približek za R . Postopek ponavljamo do konvergence. Diferencialno enačbo bom reševal z metodo numerova, kjer bom spet z bisekcijo iskal kdaj točno pademo na nič, integriral pa bom z simpsonovo metodo. Dober začetni približek je (nekako motiviran iz rešitve enodelčne Schr. enačbe)

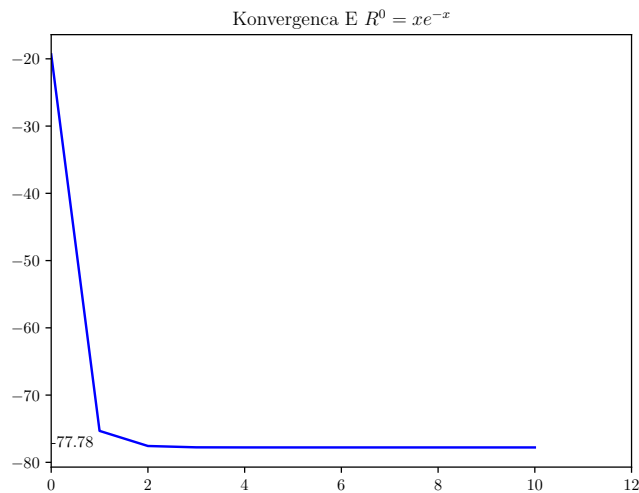
$$R^0(x) = 2\sqrt{Z - 5/16} x (Z - 5/16) \exp(-(Z - 5/16)x)$$



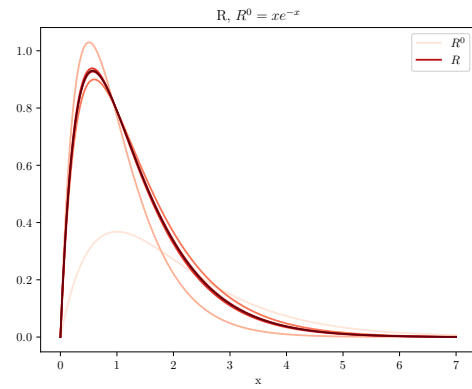
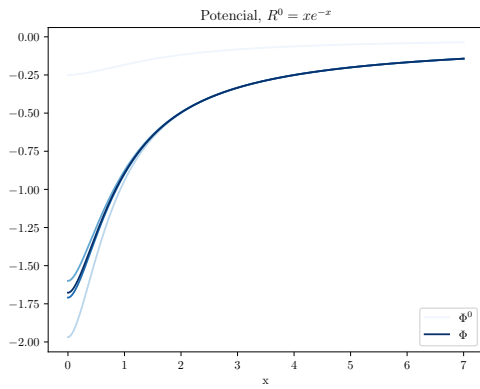
Očitno je začetni približek zelo dober, saj skoraj po prvi iteraciji praktično energija že skonvergira in je zelo blizu eksperimentalni vrednosti -78.88.



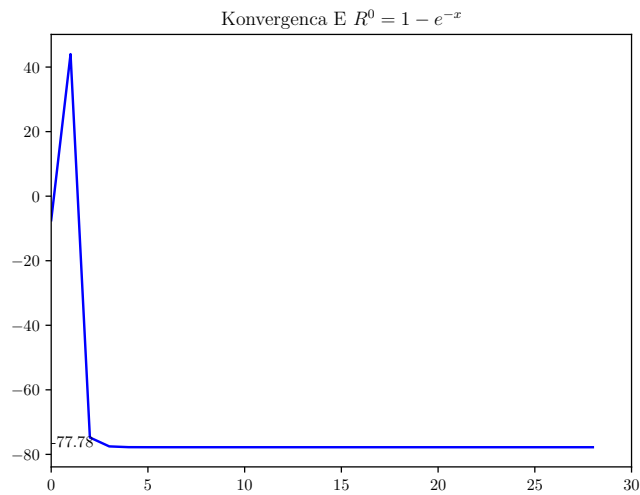
Tako izgledata zgoraj definirani valovni funkciji enega elektrona, ter potencial, katerega čuti. Področje integracije do $x=7$ sem delno uganil, saj pa lahko tudi predvidevamo, da bo valovna funkcija padla na 0 nekje na razdalji reda velikosti Bohrovega radija.



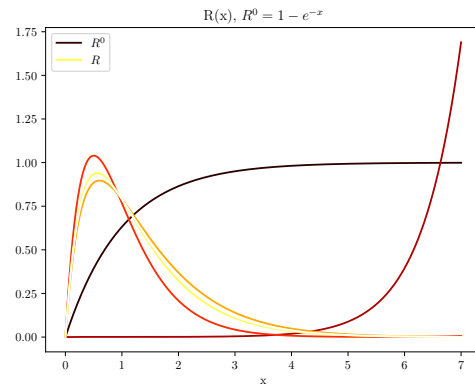
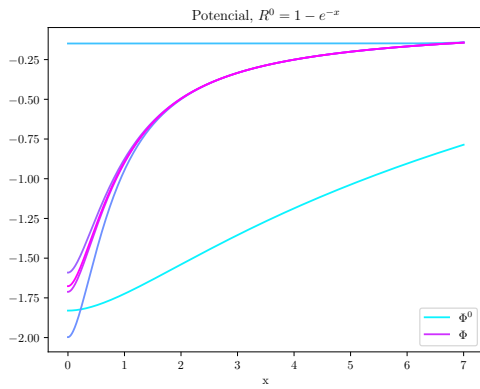
Tukaj sem izbral malce bolj naiven začetni približek (viden v naslovu). Energija spet hitro skonvergira na dokaj natančno vrednost, a vidi se, da je začetni približek zelo falil energijo.



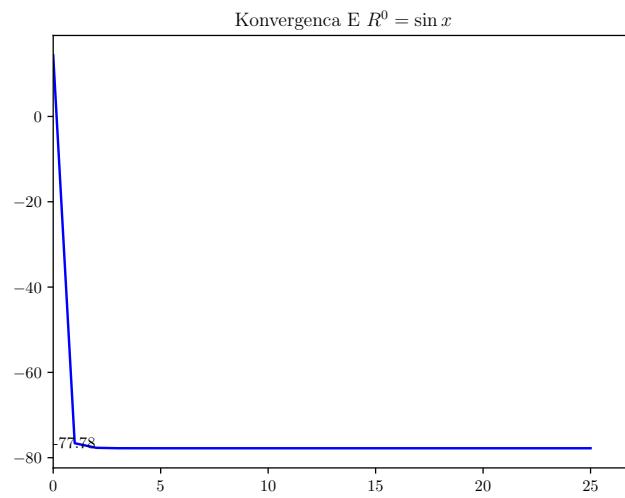
Še prikaz konvergence funkcij potenciala in R tekom iteracije. Prvi približek je malce slabo viden, pri potencialu je bolj pri vrhu, pri funkciji pa majhen hribček na dnu slike.



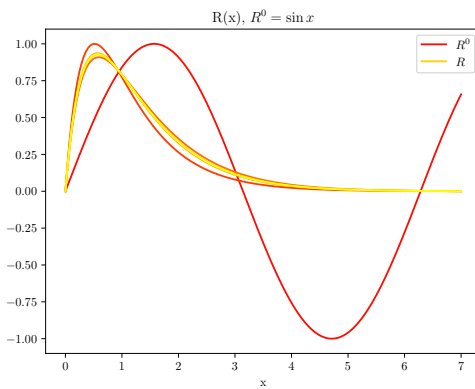
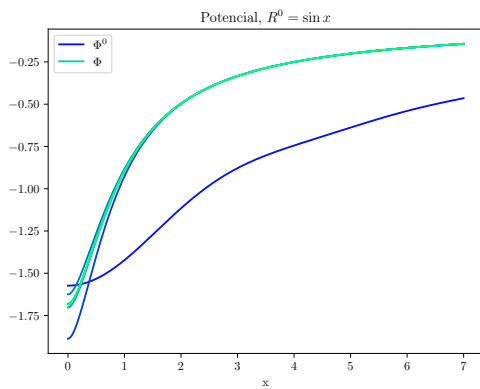
Še malce drugačen primer. Tokrat se pri iskanju primerne energije v prvem koraku iteracije še malo oddaljimo od pravega rezultata.

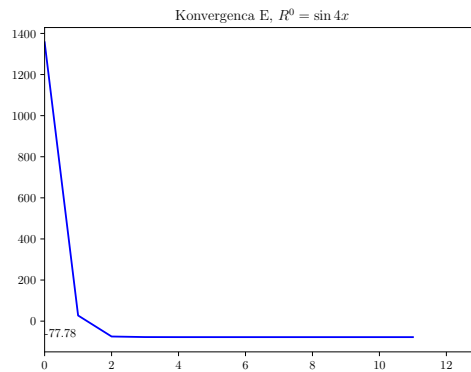
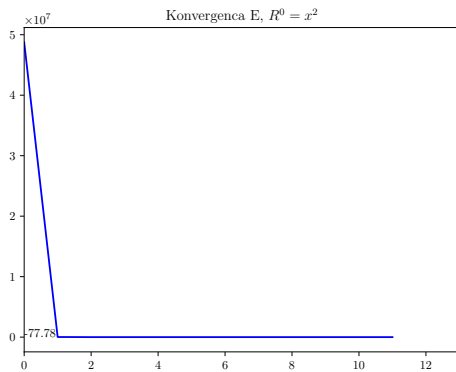


Lepo skonvergira čeprav je začetni približek zelo faljen.

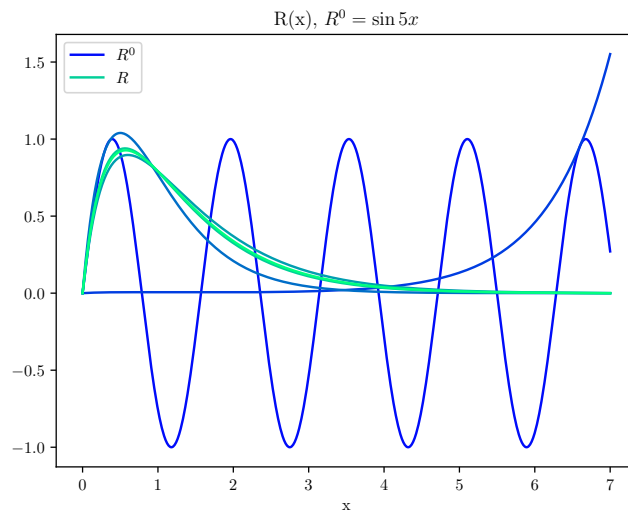


Z sinusnim začetnim približkom vseeno konvergiramo presenetljivo hitro.





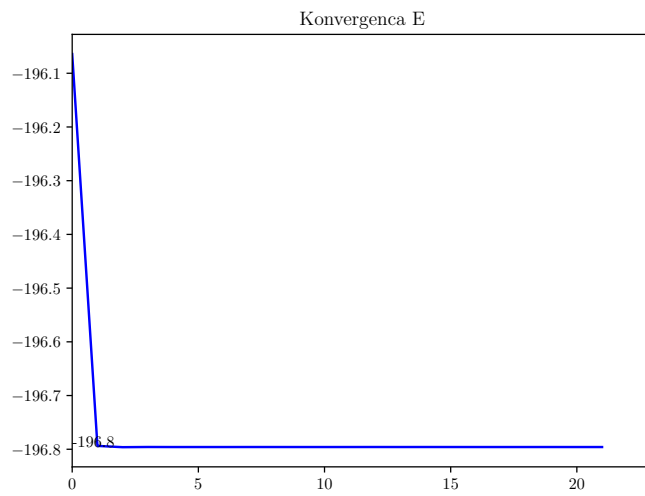
Še dva primera. Zgoraj neomejen začetni približek ter močnejše oscilajoča funkcija. Vseeno hitro skonvergiramo do rešitve. Če vzamemo zelo hitro naraščujočo funkcijo (npr eksponentno) pa ne konvergira.



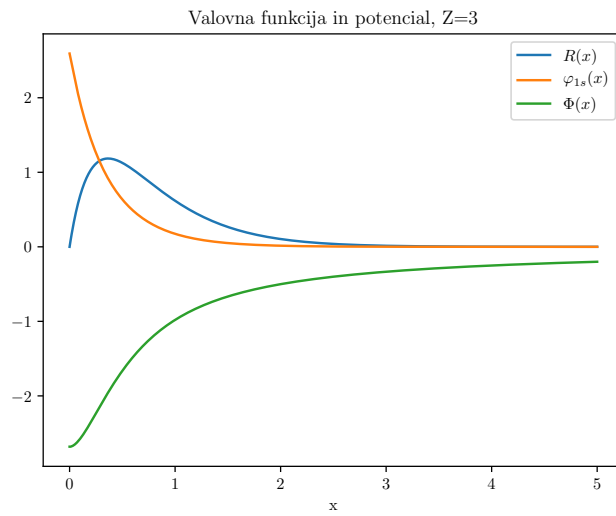
Prikaz konvergence valovne funkcije z oscilajočim začetnim približkom. Tistega z kvadratičnim ne bom prikazoval, ker so razlike med začetnim približkom in dejansko funkcijo tako veliko, da se nič ne vidi.

2 Ostali atomi

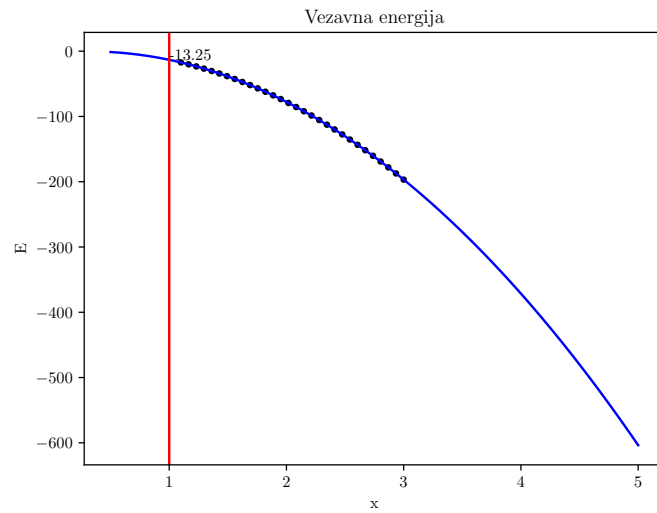
Začnimo z atomom Li^+ . Uporabil bom isto metodo, le da bom namesto $Z=2$ vstavil $Z=3$. Rezulati:



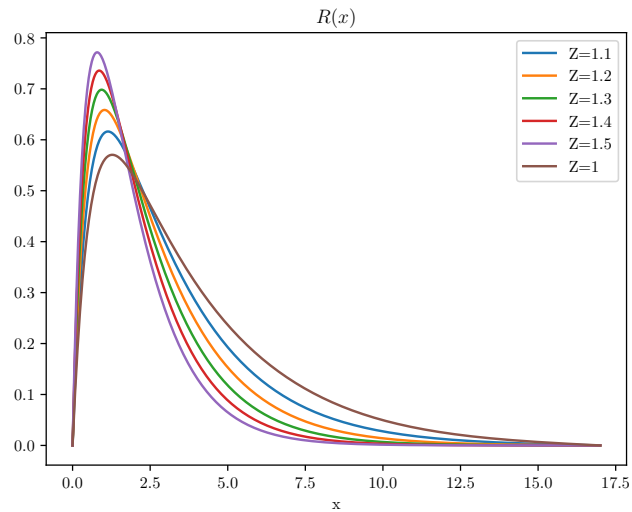
Pridemo blizu eksperimentalni vrednosti -198.04.



Še oblika potenciala ter valovne funkcije. Podobno kot pri Helijevem atomu je tudi tukaj metoda zelo odporna na slabe začetne približke.



Metoda pod $Z=1.1$ ni več konvergirala. Za $Z=1$ sem torej moral ekstrapolirati iz znanih energij za večje Z . Na sliki so z črnimi pikami nakazane izračunane energije, modra pa je polinomski fit reda 4. Za $Z=1$ dobim energijo -13.23 kar je kar blizu eksperimentalni -14.34



Podobno sem se lotil za iskanej valovne funkcije R pri $Z=1$. Najprej sem kot prikazano na grafu narisal funkcije za nekaj drugih, bližnjih Z -jev, kjer je metoda še konvergirala. Iz teh sem potem po točkah fital polinom in dobil R pri $Z=1$.