

Wyznaczanie stanów dwuelektronowych metodą czasu urojonego i Hartree-Focka

A. Mreńca-Kolasińska

17 marca 2023; ostatnia aktualizacja 26 marca 2024

1 Wstęp

Tematem zadania jest obliczenie stanów opisujących dwa elektrony uwięzione w quasi-jednowymiarowej kropce kwantowej. Problem rozwiązany metodą czasu urojonego, uwzględniając oddziaływanie w sposób dokładny, a także metodą Hartree-Focka (HF), w której oddziaływanie jest przybliżone przez uśrednione pole od pozostałych elektronów.

Rozważamy podłużną (np. zdefiniowaną w drucie kwantowym) kropkę kwantową o potencjale uwięzienia nieskończonej studni kwantowej w kierunku x , natomiast w kierunku poprzecznym *niejawnie* zakładamy, takie uwięzienie, że potencjał oddziaływania elektron-elektron ma postać

$$V_{int}(x_1 - x_2) = \frac{\kappa}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + l^2}}, \quad (1)$$

gdzie $\kappa = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$, ϵ_r jest stałą dielektryczną, materiału, l to grubość drutu w kierunku poprzecznym, a x_1, x_2 to współrzędne pierwszego i drugiego elektronu. Wzór (1) jest jednym z przybliżeń na potencjał kulombowski w podłużnej kropce np. w drucie kwantowym¹.

Rozwiążemy równanie Schrödingera

$$\hat{H}\Psi(x_1, x_2) = E\Psi(\vec{r})$$

dla hamiltonianu (wyrażonego w jednostkach atomowych)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) + V_{int}(x_1 - x_2). \quad (2)$$

W hamiltonianie (2) nie występuje jawnie potencjał, ponieważ kierunku x przyjmujemy potencjał nieskończonej studni kwantowej, co uwzględnimy w warunkach brzegowych. m^* to masa efektywna elektronu. Ponadto, w jednostkach atomowych $\kappa = \frac{1}{\epsilon_r}$.

1.1 Metoda czasu urojonego

Układ jest jednowymiarowy, możliwe jest zatem rozwiązanie problemu oddziałujących dwóch cząstek bez przybliżeń. Dwa elektrony opisuje dwuwymiarowa funkcja falowa $\Psi(x_1, x_2)$, którą obliczymy metodą czasu urojonego. Polega ona na iteracyjnym wyliczaniu funkcji falowej operatora \hat{H} . W równaniu Schrödingera zależnym od czasu $\hat{H}\Psi = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi$ podstawiamy zmienną $t = -i\tau$ i przybliżamy pochodną ilorazem różnicowym $\partial/\partial\tau \approx (\Psi^{(k+1)} - \Psi^{(k)})/\Delta\tau$. Otrzymujemy wzór iteracyjny

$$\Psi^{(k+1)} = \left(1 - \Delta\tau\hat{H}\right)\Psi^{(k)}, \quad (3)$$

gdzie k numeruje kolejne iteracje. W tym schemacie iteracyjnym norma nie jest zachowana, dlatego w każdym kroku normujemy funkcję falową.

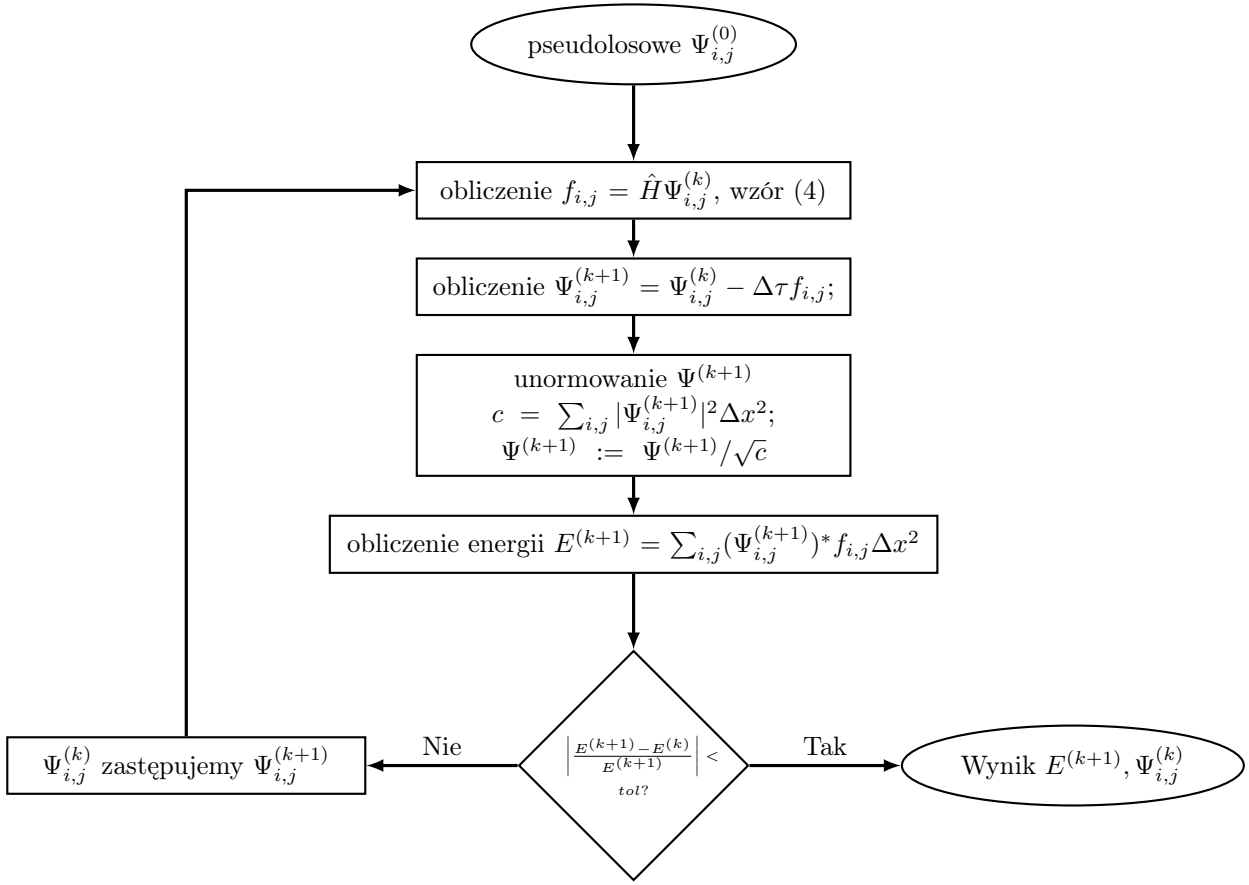
Problem rozwiązany na dyskretnej siatce o $n \times n$ węzłach o współrzędnych $x_{1,i} = -a + i \cdot \Delta x$, $x_{2,j} = -a + j \cdot \Delta x$, $i, j = 0, \dots, n-1$, $\Delta x = 2a/(n-1)$. Wartości funkcji falowej na poszczególnych węzłach $\Psi(x_{1,i}, x_{2,j}) = \Psi_{i,j}$. Pochodną przestrzenną w hamiltonianie rozpiszemy w postaci ilorazu różnicowego. Otrzymujemy

$$\hat{H}\Psi_{i,j} \approx -\frac{1}{2m^*} \frac{\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j} + \Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1} - 4\Psi_{i,j}}{\Delta x^2} + V_{int}(x_{1,i} - x_{2,j})\Psi_{i,j}, \quad i, j = 1, \dots, n-2. \quad (4)$$

¹Więcej można dowiedzieć się np. z pracy: S. Bednarek, B. Szafran, T. Chwiej, J. Adamowski *Effective interaction for charge carriers confined in quasi-one-dimensional nanostructures*, Phys. Rev. B 68, 045328 (2003).

Narzucamy warunki brzegowe $\Psi_{0,j} = \Psi_{n-1,j} = \Psi_{i,0} = \Psi_{i,n-1} = 0$. Wartości na brzegach nie zmieniamy przez cały proces iteracyjny.

Algorytm obliczeń przedstawia Rys. 1



Rysunek 1: Proces iteracyjny dla metody czasu urojonego.

1.2 Metoda Hartree-Focka

Z założenia w metodzie HF funkcja falowa opisująca n_e elektronów ma postać wyznacznika zbudowanego z n_e spinorbitali, stąd otrzymujemy układ n_e równań Hartree-Focka. Ponieważ zajmujemy się problemem dwóch elektronów, równania te nieco się uproszczą.

Przyjmujemy tu konwencję, że indeksy i, j numerują współrzędne, a indeksy p, q – orbitale. Po wyprowadzeniach opisanych w wykładzie, otrzymujemy układ $n/2$ równań Hartree-Focka

$$\hat{F}(x_i)\psi_p(x_i) = \varepsilon_p\psi_p(x_i), \quad (5)$$

gdzie występuje operator Focka

$$\hat{F}(x_i) = \hat{h}(x_i) + \sum_{q=1}^{n_e/2} \left[2\hat{J}_q(x_i) - \hat{K}_q(x_i) \right]. \quad (6)$$

Operator kulombowski $\hat{J}_q(x_i)$ i operator wymiany $\hat{K}_q(x_i)$ zdefiniowane są

$$\begin{aligned} \hat{J}_q(x_i)\psi_p(x_i) &= \left[\int dx_j \psi_q^*(x_j) V_{int}(x_i - x_j) \psi_q(x_j) \right] \psi_p(x_i), \\ \hat{K}_q(x_i)\psi_p(x_i) &= \left[\int dx_j \psi_q^*(x_j) V_{int}(x_i - x_j) \psi_p(x_j) \right] \psi_q(x_i), \end{aligned}$$

a $\hat{h}(x_i) = -\frac{1}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$ jest hamiltonianem jednoelektronowym. W naszym wypadku $n_e = 2$, a więc w przypadku układu zamkniętopowłokowego potrzebny jest tylko 1 orbital ψ_1 . Suma w (6) ma tylko 1 element oraz $q = 1$,

zatem $\hat{J}_1\psi_1 \equiv \hat{K}_1\psi_1$. Otrzymujemy

$$\hat{F}(x_i)\psi_1(x_i) = \hat{h}(x_i)\psi_1(x_i) + \hat{J}_1(x_i)\psi_1(x_i). \quad (7)$$

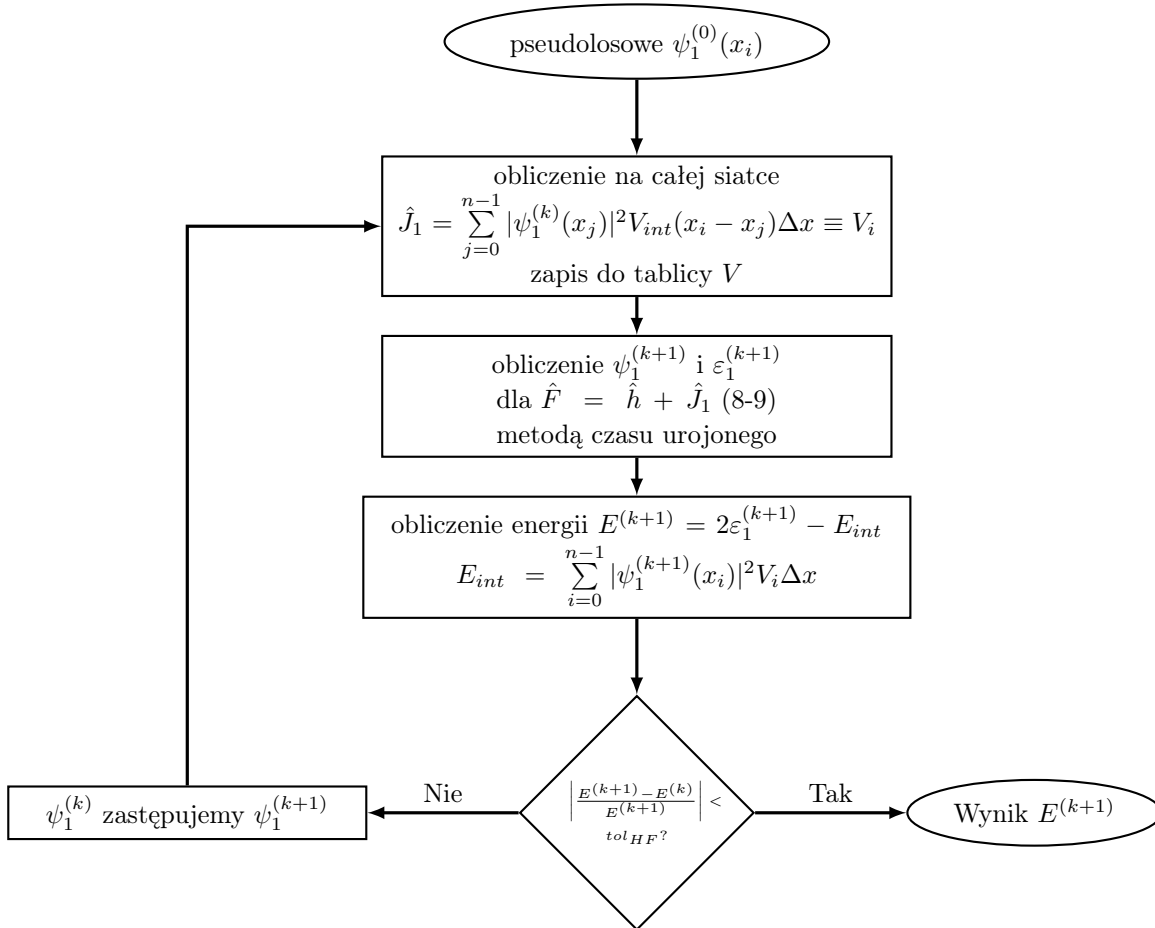
W zapisie dyskretnym na siatce o n węzłach $x_i = -a + i\Delta x$, $\psi_1(x_i) = \psi_{1i}$ oraz

$$\hat{h}\psi_{1i} = -\frac{1}{2m^*} \frac{\psi_{1i+1} + \psi_{1i-1} - 2\psi_{1i}}{\Delta x^2}, \quad i = 1, \dots, n-2. \quad (8)$$

$$\hat{J}_1\psi_{1i} = \left[\sum_{j=0}^{n-1} V_{int}(x_i - x_j) |\psi_{1j}|^2 \Delta x \right] \psi_{1i}, \quad i = 1, \dots, n-2. \quad (9)$$

W powyższych równaniach założono, że $\psi_{1,j=0} = \psi_{1,j=n-1} = 0$, dlatego indeksy i, j pomijają brzegi.

Problem rozwiązywany jest w sposób samouzgodniony, jak przedstawiono na Rys. 2 Przy rozwiązywaniu



Rysunek 2: Proces iteracyjny dla metody Hartree-Focka dla dwóch elektronów.

równania Focka (5) zastosujemy ponownie metodę czasu urojonego, analogicznie do schematu na Rys. 1, lecz z tą różnicą, że za $\hat{H}\Psi_{ij}^{(k)}$ podstawiamy $\hat{F}(x_i)\psi_1(x_i)$ według wzorów (7 - 9), a **funkcja falowa jest jednowymiarowa**.

1.3 Zadania do wykonania

Obliczymy energie 2 elektronów uwięzionych w 1-wymiarowej nieskończonej studni potencjału. Przyjmujemy $n = 41$, $l = 10$ nm oraz parametry materiałowe dla GaAs: $m^* = 0.067$, $\varepsilon_r = 12.5$. Na początek proszę przyjąć $a = 30$ nm.

1. Do metody czasu urojonego stworzymy siatkę $n \times n$ równoodległych węzłów o położeniach w przedziale $x_1, x_2 \in [-a, a]$. Odległości między węzłami $\Delta x = \frac{2a}{n-1}$. Proszę rozwiązać problem według schematu na Rys. 1. Generując początkowe pseudolosowe wartości funkcji $\Psi_{i,j}^{(0)}$ proszę przyjąć rozkład jednorodny wartości w zakresie $(-1, 1)$, np. jeśli generator zwraca liczby $a_k \in (0, 1)$, to $\Psi_{i,j}^{(0)} = 2(a_k - 0.5)$. Narzucamy

warunki brzegowe $\Psi_{0,j} = \Psi_{n-1,j} = \Psi_{i,0} = \Psi_{i,n-1} = 0$ oraz $f_{0,j} = f_{n-1,j} = f_{i,0} = f_{i,n-1} = 0$. Tych wartości nie zmieniamy przez cały proces iteracyjny. Proszę przyjąć $\Delta\tau = m^* \Delta x^2 \cdot 0.4$ (lub dobrać tak, by obliczenia były stabilne) oraz parametr iteracji $tol = 10^{-9}$. Proszę wykonać wykres energii $E^{(k+1)}$ w funkcji liczby iteracji (zapis do pliku co 100 iteracji).

2. Następnie sprawdzimy, jak energia zależy od rozmiaru kropki. Proszę wykonać obliczenia dla a w zakresie $[30, 60]$ nm co 5 nm. Wykres energii w funkcji a wykonamy razem z wynikami metody Hartree-Focka w kolejnym zadaniu.
3. Sprawdzimy, jak elektrony zachowują się w zależności od wielkości kropki. Proszę utworzyć mapę kwadratu modułu funkcji falowej $|\Psi(x_1, x_2)|^2$, dla dwóch wielkości kropek $a = 30$ nm i $a = 60$ nm.
4. Przechodzimy do metody Hartree-Focka. Orbital ψ_1 jest opisany na jednowymiarowej siatce $n = 41$ węzłów. Proszę zaimplementować metodę według schematu 2 i opisu w punkcie 1.2. Warunki brzegowe dla orbitala $\psi_{1,i=0} = \psi_{1,i=n-1} = 0$ przez cały czas trwania iteracji. Przyjmujemy tu $\Delta\tau = m^* \Delta x^2 \cdot 0.4$ (lub dobrać tak, by obliczenia były stabilne), a także tolerancje dla iteracji w metodzie czasu urojonego: $tol = 10^{-9}$ i w metodzie HF $tol_{HF} = 10^{-9}$. Proszę wykonać obliczenia dla a w zakresie $[30, 60]$ nm co 5 nm i wyniki przedstawić na jednym wykresie z energiami uzyskanymi w zadaniu 2. Wyjaśnij, dlaczego energia uzyskana metodą pola średniego (Hartree-Focka) jest wyższa niż uzyskana w zadaniu 2.