

Problem elektronske strukture: metode povprečnega polja in gostotnih funkcionalov

Miha Čančula

4. avgust 2013

1 Algoritem

Metoda DFT je sestavljena iz hkratnega reševanje dveh enačb. Prva je stacionarna Schrödingerjeva enačba, ki podaja valovno funkcijo delca v določene potencialu. Druga enačba je Poissonova, ki ob dani gostoti naboja poda električni potencial. Če so obravnavani delci nabiti, kot na primer elektroni, sta enačbi sklopljeni.

Enačbi rešujemo iterativno, tako od ob vsakem koraku najprej najdemo valovno funkcijo, ki ustreza trenutnemu približku za potencial. Iz valovne funkcije z reševanjem Poissonove enačbe izračunamo električni potencial.

Potencial jedra je sferično simetrična, zato so takšna tudi osnovna elektronska stanja. Valovna funkcija $\psi(\vec{r})$ in električni potencial $V(\vec{r})$ sta tako le funkciji oddaljenosti od jedra r . Za lažje računanje uporabimo še substituciji

$$\psi(r) = u(r)/r \tag{1}$$

$$V(r) = NU(r)/r \tag{2}$$

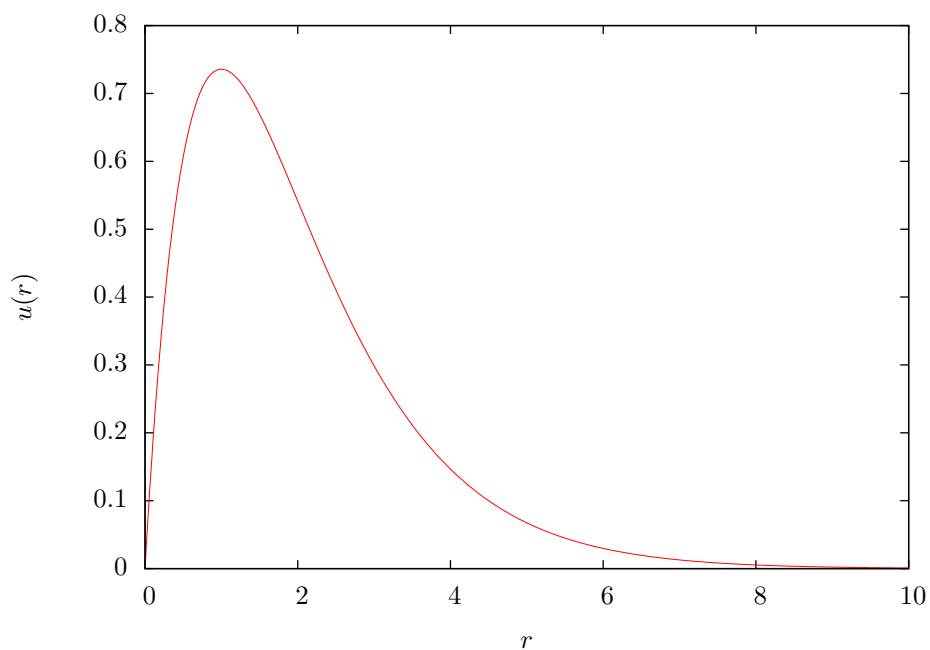
kjer je N naboj jedra in je enak številu elektronov. S takšno substitucijo poenostavimo enačbe in se znebimo divergence potenciala v izhodišču.

2 Vodikov atom

Vodikov atom lahko služi za preverjanje posameznega reševanja vsake izmed obeh enačbe. Edini elektron v vodikovem atomu namreč ne interagira sam s sabo, ampak se giblje le v potencialu jedra, ki je znan in konstanten.

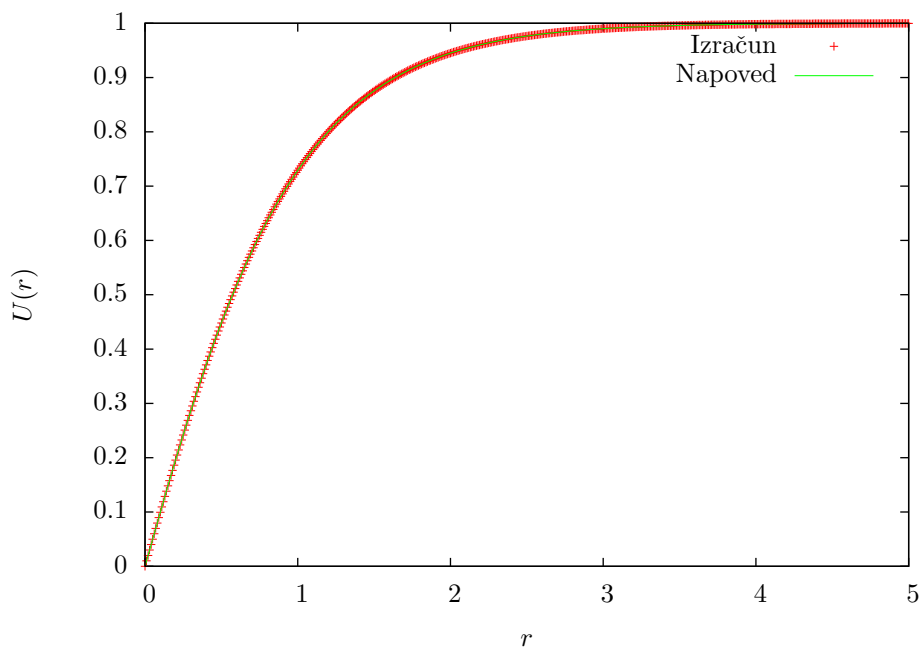
Za reševanje Schrödingerjeve enačbe sem izbral strelsko metodo z bisekcijo, za numerično integracijo pa metodo Numerova. Ta kombinacija se je izkazala za primerno v prvi nalogi pri tem predmetu. Metoda poskuša različne vrednosti za energijo elektronskega stanja, dokler ne zadosti robnemu pogoju, da je elektron vezan, torej da gre $u(r)$ za velike r proti 0.

Za rešitev problema vodikovega atoma moramo metodo pognati le enkrat, saj se potencial ne spreminja. Na ta način lahko preverimo pravilnost reševanja Schrödingerjeve enačbe.



Slika 1: Osnovno stanje elektrona v vodikovem atomu

Ko imamo podano osnovno stanje elektrona v vodikovem atomu lahko izračunamo tudi električni potencial elektrona. Takšen potencial bi čutil testni naboj, če bi ga približali atomu. Ker je valovna funkcija in s tem gostota naboja sferično simetrična, je takšen tudi potencial, zato lahko opazujemo le odvisnost $V(r)$.



Slika 2: Električni potencial elektrona v vodikovem atomu

Tako valovna funkcija kot potencial elektrona v vodikovem atomu se odlično ujemata s teoretično napovedjo. Metoda izračuna tudi pravilno vrednost za energijo osnovnega stanja, ki je enaka $-1/2$.

3 Helijev atom

V helijevem atomu sta dva elektrona, ki interagirata med seboj. Za poenostavitev lahko predpostavimo, da sta krajevna dela valovne funkcije enaka za oba elektrona. Schrödingerjevo enačbo moramo tako reševati le enkrat na vsakem koraku.

Vsak elektron čuti električni potencial jedra in potencial drugega elektrona. S privzetkom povprečnega polja, da sta valovni funkciji in s tem gostoti naboja obeh elektronov enaki, sta enaka tudi potenciala obeh elektronov. Zato lahko tudi Poissonovo enačbo rešujemo le enkrat na vsakem koraku.

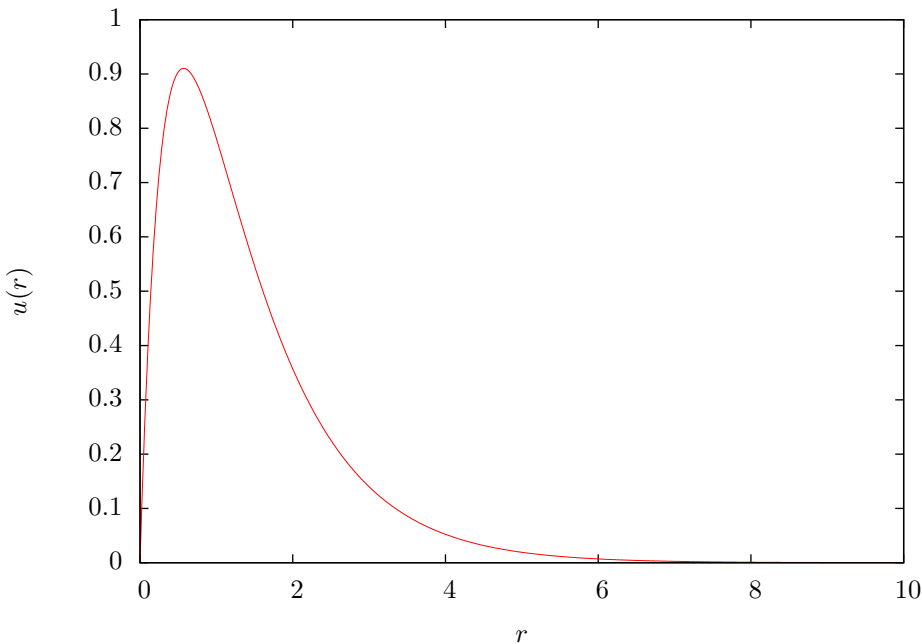
Metoda povprečnega polja zanemari korelacije med elektronoma. Pri izračunu potenciala, ki ga čuti vsak izmed elektronov, zato dodamo dodaten člen, ki opiše te korelacije po Kohn-Shamovem modelu. Celoten potencial sedaj sestavljajo trije prispevki:

1. Potencial jedra, $V_j = -\frac{2}{r}$
2. Potencial drugega elektron, $V_{HF} = \frac{2U(r)}{r}$
3. Izmenjalno-korelacijski potencial, ki opiše kvante korelacije med elektronoma, $V_{xc} = -\left(\frac{3u^2(r)}{2\pi^2r^2}\right)^{1/3}$.

Prvi prispevek je konstanten, drugi prispevek izračunamo z reševanjem Poissonove enačbe in poznavanjem valovne funkcije $u(r)$, tretjega pa neposredno iz valovne funkcije. Vsaka iteracija metode tako vsebuje tri dele:

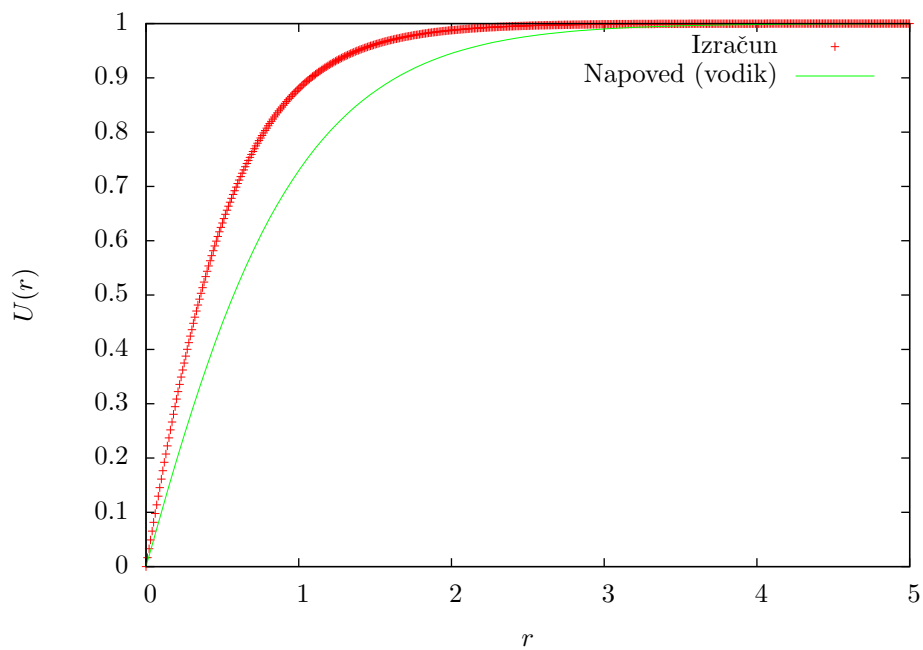
1. Reševanje Poissonove enačbe, dobimo potencialu V_{HF} .
2. Potentialu prištejemo prispevek jedra in korelacij.
3. Reševanje Schrödingerjeve enačbe, dobimo nov približek za valovno funkcijo elektronov.

Iteracijo nadaljujemo, dokler se energija lastnega stanja ne neha spreminjati. Končno stanje je prikazano na spodnjih slikah.



Slika 3: Osnovno stanje elektrona v helijevem atomu

Osnovno stanje elektrona v helijevem atomu je bolj lokalizirano okrog jedra kot v vodikovem atomu. To je konsistentno s podatki[1]. Iz podane valovne funkcije lahko izračunamo energijo osnovnega stanja, ki pa ni kar dvakratnik energije posameznega elektrona. V izbranih brezdimenzijskih enotah je izračunana energija posameznega elektrona enaka $\varepsilon = -0,516809$, skupna energija pa $E = -2,72289$.



Slika 4: Električni potencial elektrona v helijevem atomu

Podobno opazimo tudi pri električnem potencilu, ki se zasiti pri manjši oddaljenosti od jedra kot pri vodiku.

Literatura

- [1] Atomic radius – Wikipedia
http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radius#Calculated_atomic_radii