Modelska analiza II
2011/12

4. naloga – Lastne energije Schrödingerjeve enačbe

Jože Zobec

1 Uvod

V poročilu bom uporabljal isto notacijo, kot je v navodilih. Torej rešujemo radialno Schrödingerjevo enačbo

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\underbrace{-\frac{1}{x}+\frac{\ell(\ell+1)}{2x^2}}_{V_{\mathrm{eff}}(x)}-\frac{e}{2}\right]R(x)=0, \tag{1}$$

kar lahko prepišemo v

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}-2V_{\mathrm{eff}}(x)+e\right]R(x)=0. \tag{2}$$

Takoj ugotovimo, da mora biti $R(0)=0$, kar sledi iz pogoja po normalizabilnosti valovne funkcije $\Psi(x)=R(x)/x$, drugi pa je standard za kvantno mehaniko – verjetnost, da se delec nahaja proč od jedra pada proti nič, torej $\lim_{x\to\infty}R(x)=0$.

Poiskati bomo morali tudi elentrični potencial, $\Phi(x)$ ki nastane okrog jedra. Dobimo ga kot rešitev enačbe

$$-\nabla^2\Phi(\mathbf{r})=|\Psi(\mathbf{r})|^2, \tag{3}$$

katere radialni del lahko v sferičnih koordinatah zapišmo kot

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2}=-R(x)^2/x. \tag{4}$$

Za reševanja torej potrebujemo dva integratorja: enega za (2), drugega pa za (4). Da bi ostali konsistentni, je dobro če sta oba integratorja istega reda, tj. oba $\mathcal{O}(h^k)$.

2 Razmislek

Za prvi integrator bomo izbrali metodo Numerova. Prostor bomo razrezali na rezine z indeksi $i\in I=\{1,\ldots,N\}$, med njimi pa je razdalja h. Začetne energije e ne poznamo, prav tako nam manjka odvod $R'(0)$, s katerim bi za metodo Numerova lahko dobili R_1. Naredili bomo to: ker je $R_0=0$, je R_1 enolično določen z normalizacijo, ki pa je arbitrarna. Sicer bi lahko R_1 izračunali prek razvoja v Taylorjevo vrsto do reda $\mathcal{O}(h^6)$, vendar je to nepotrebno.

Energijo e določimo s strelsko metodo tako, da bomo zadostili drugemu robnemu pogoju, $R(x_{\max}=0)$. Strelsko metodo sem tako kombiniral z bisekcijo, saj se funkcija obnaša precej divje in sekantna metoda hitro zbeži k sipalnim stanjim.

Potencial $\Phi(x)$ lahko izračunamo z integralom, ki je v poročilu, vendar ima ta shema zahtevnost $\mathcal{O}(N^2)$, poleg tega pa so standardni numerični integracijski postopki manj natančni od metode Numerova. Namesto tega sem zato Laplaceov operator aproksimiral z matriko simetričnih končnih diferenc,

$$L_{ij}\ \varphi_j = -y_j, \quad y_i = \frac{R_i^2}{x_i}. \tag{5}$$

Tak sistem lahko rešimo z zahtevnostjo $\mathcal{O}(N)$ (podobno, kot za tridiagonalne matrike), kar je bistevna izboljšava. Pri tem moramo paziti na robni pogoj, zato moramo dobljenemu $\varphi(x)$ prišteti še homogeno rešitev '$kx + n$', kjer k in n določimo iz robnih pogojev $\varphi(0) = 0$ in $\varphi(x_{\max}) = -1$. Pravi potencial dobimo le, če je bila funkcija $R(x)$ pravilno normirana, tj.

$$\int_0^{r_{\max}} \mathrm{d}r\ r^2 |\Psi(r)|^2 = \int_0^{r_{\max}} \mathrm{d}r\ r^2 \frac{|R(r)|^2}{r^2} = \int_0^{x_{\max}} \mathrm{d}x |R(x)|^2 = 1. \tag{6}$$

Pokažimo, naši robni pogoji res zadostijo robnim pogojem integrala iz naloge:

$$\begin{aligned}
\lim_{x\to 0} \varphi(x) &= -\lim_{x\to 0} \left[\int_0^x \mathrm{d}y\ R^2(y) + x \int_x^\infty \mathrm{d}y\ R^2(y)/y \right] \\
&= 0 + 0 \cdot \int_0^\infty \mathrm{d}y\ R^2(y)/y = 0, \\
\lim_{x\to \infty} \varphi(x) &= -\lim_{x\to \infty} \left[\int_0^x \mathrm{d}y\ R^2(y) + x \int_x^\infty \mathrm{d}y\ R^2(y)/y \right] \\
&= -1 + \lim_{x\to\infty} x \int_x^\infty \mathrm{d}y\ R^2(y)/y, \\
&= -1,
\end{aligned}$$

v drugem integralu smo upoštevali, da ima integral Lebesgue-vo mero 0, torej je preživi le konstanta. Vektor R_i moramo torej normirati tako, da bo $|R| = \sqrt{N/x_{\max}}$. To seveda velja le v prvem redu, zaradi česar nam lahko natančnost pade.

Ta postopek se izplača, ker je bisekcija računsko zahtevna, in bi dodatna integracija povzročila še več preglavic, pri tem pa bi izgubili preciznost, ki nam jo da metoda Numerova.

3 Rezultati

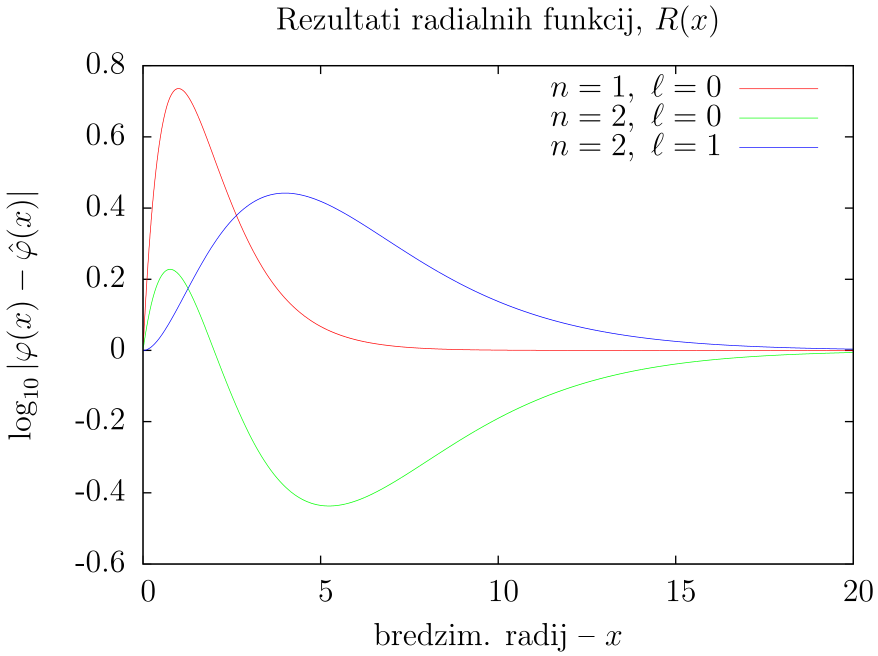
Najprej poglejmo energije.

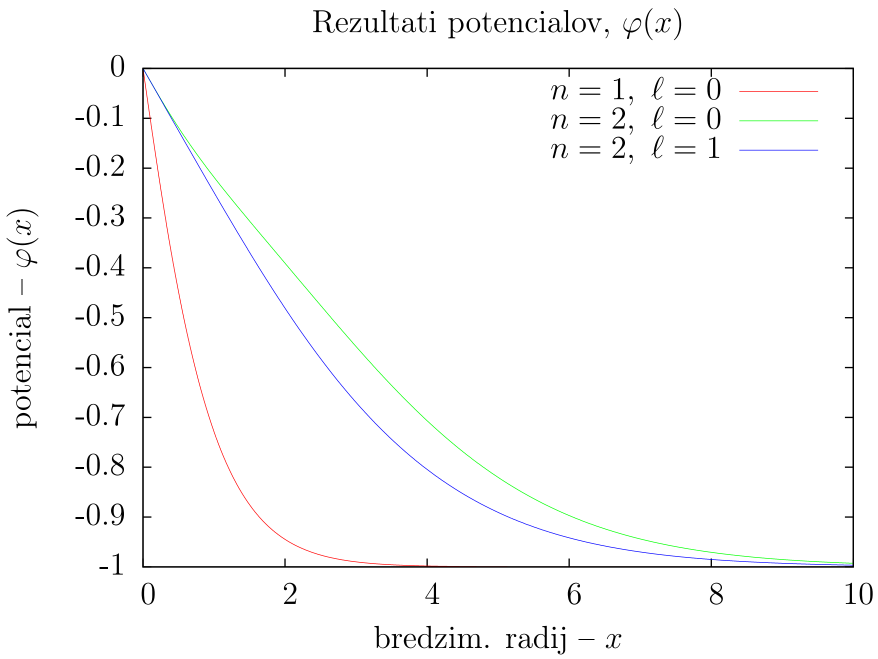
Tabela 1: Vidimo, da je razlika energij med $e_{2,0}$ in $e_{2,1}$ zelo majhna, torej vrtilna količina zelo malo vpliva na energijo.

$n,\ \ell$	$e_{n,\ell}$
1, 0	-0.9948
2, 0	-0.2994
2, 1	-0.2998

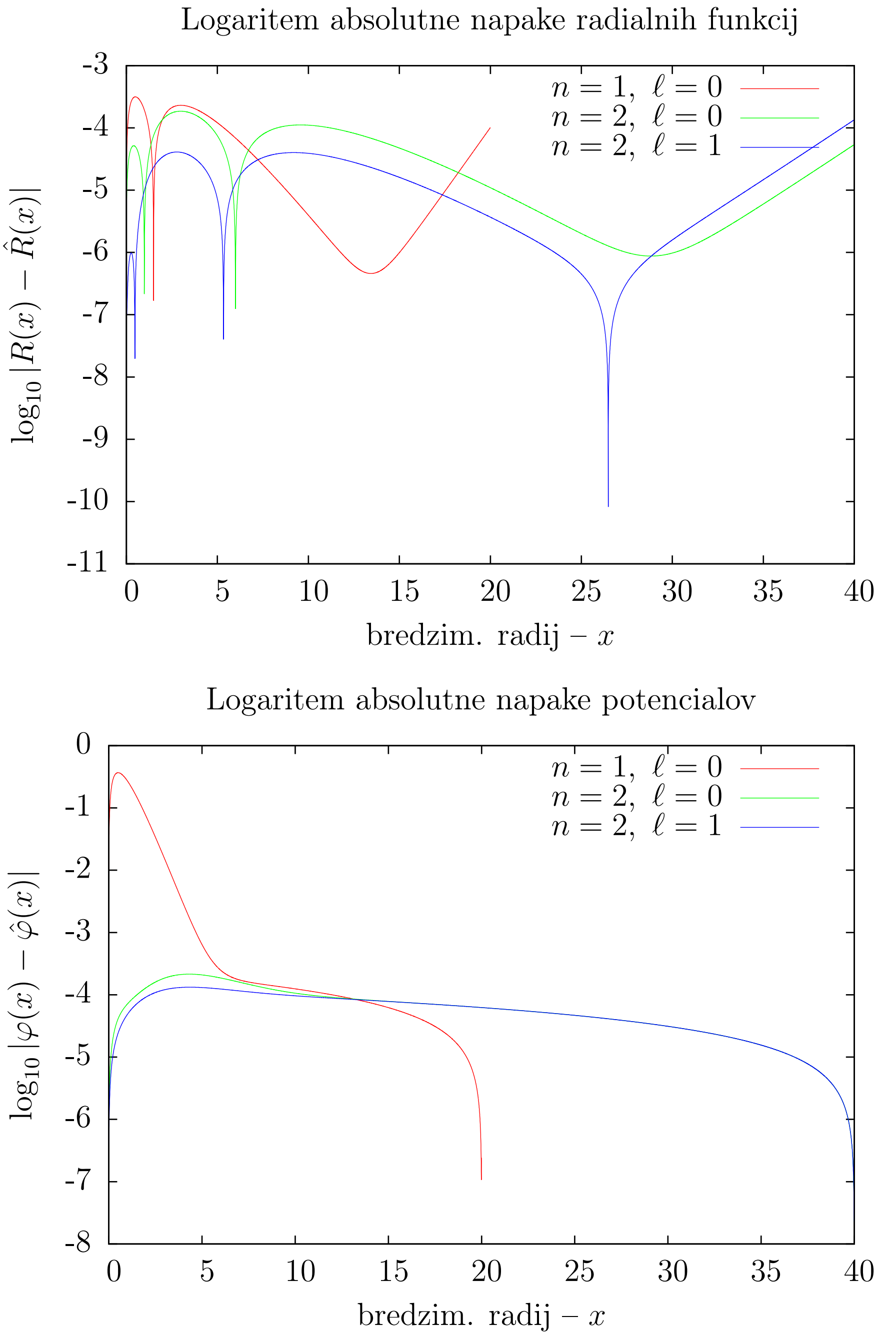
Rezultati so na slikah 1 in 2, $h = 1/200$. Poleg natančnosti $R(x)$ sem preveril tudi $\varphi(x)$, ki ima analitične rešitve

$$\begin{aligned}
\varphi_{n=1,\ell=0}(x) &= (1-x)\mathrm{e}^{-2x} - 1,\\
\varphi_{2,0}(x) &= \frac{\mathrm{e}^{-x}}{8}\big(x^3 + 2x^2 + 6x + 8\big) - 1,\\
\varphi_{2,1}(x) &= \frac{\mathrm{e}^{-x}}{24}\big(x^3 + 6x^2 + 18x + 24\big) - 1.
\end{aligned}$$





Slika 1: Lastne rešitve za vodikov atom. Na grafu vidimo $R(x)$ in $\varphi(x)$. Posebej je zanimiv $\varphi(x)$ za $n = 2$, $\ell = 0$, saj $R(x)$ prečka ničlo, zato je presenetljivo, da se to ne pozna bolj. Kljub temu je izračunan prav, kot priča slika 2. Graf pri $n = 1$ ima $x_{\max} = 20$, grafa pri $n = 2$ pa $x_{\max} = 40$.



Slika 2: Desetiški logaritem napake nam da oceno točnih decimalk. $R(x)$ imajo točna tri decimalna mesta, vendar so večino časa natančna celo na 4. To sploh drži za $\varphi(x)$, razen za primer $n = 1,\ \ell = 0$, ki je izračunan z izjemno nenatančnostjo. Zelena črta se pridruži modri in z njo skupaj nadaljuje do $x = 40$.

4 Ionizacijska energija helija

Naloga je na moč podobna prejšnji, le ta imamo tu še majhno iteracijo in drugačen efektivni potencial,

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Z}{x} - \frac{\varphi(x)}{x},$$

ki pa ga vstavimo v isto enačbo (2). Pričnemo z začetnim približkom $R(x)$, od tam prek (4) dobimo $\varphi(x)$, ki ga vstavimo v (2) in dobimo nov $R(x)$ itd. Iteracija se konča, ko se $R(x)$ in $\varphi(x)$ ne spreminjata več (oz. je sprememba majhna). Takrat energijo izračunamo z integralom

$$E = 2E_0 \int_0^\infty \mathrm{d}x \left[R'(x)^2 - \frac{2Z}{x} R(x)^2 - \Phi(x) R(x)^2 \right], \quad \Phi(x) = \varphi(x)/x,$$

lahko pa kar kot $E = \varepsilon E_0$, kjer je ε Lagrangejev multiplikator iz navodil. Vse to res zelo močno spominja na metodo DFT (density functional theory).

Iteracijo prekinemo, ko

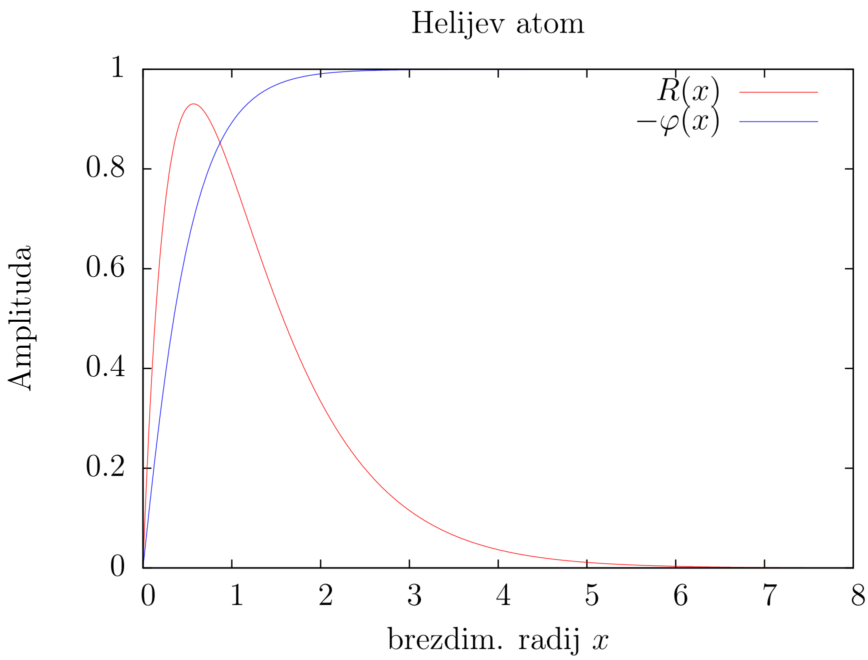
$$\sum_{j=1}^{N} \left| R_i^k - R_i^{k-1} \right|^2 + \sum_{j=1}^{N} \left| \varphi_i^k - \varphi_i^{k-1} \right|^2 < 10^{-8},$$

kjer je k zgornji inteks iteracije.

Ker bomo ta integral računali numerično z natačnostjo $\mathcal{O}(h)$, bomo tudi prvi odvod aproksimirali kar s prvo diferenco:

$$R'(x_i) \approx \frac{R_i - R_{i-1}}{h}, \quad R'(0) = 0.$$

Dobimo $\varepsilon E_0 = -24.947$ in $E = 25.908$. Končna $R(x)$ in $\varphi(x)$ sta na sliki 3, spodaj.



Slika 3: Kombinirana radialna funkcija za helijeva elektrona in njun električni potencial.