

9. naloga – algoritem DFT

Jože Zobec

1 Implementacija DFT

Najprej potrebujemo dva integratorja – prvi bo reševal Schroedingerjevo enačbo za nek potencial $V(r)$, drugi pa bo reševal Poissonovo enačbo.

1.1 Schroedingerjeva enačba.

Schroedingerjeva enačba, ki jo bomo reševali je

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - E \right] u(r) = 0,$$

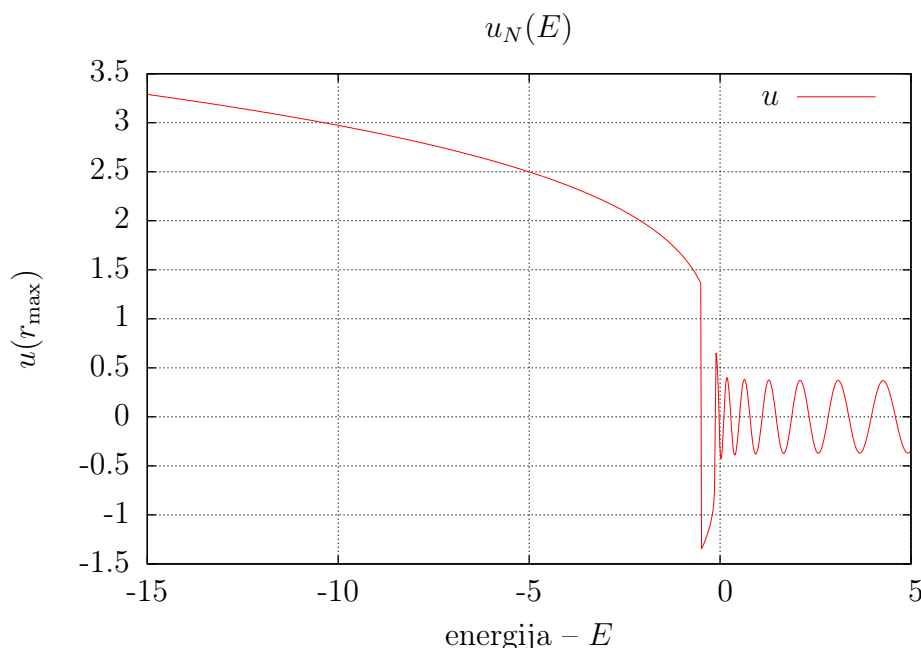
kjer je $u(r) = r\psi(r)$ in $\ell \equiv 0$ (ψ je valovna funkcija, ki je za $\ell = 0$ radialno simetrična, tj. $\psi = \psi(r)$). Če jo napišemo nekoliko drugače, dobimo

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2(E - V(r)) \right] u(r) = 0. \quad (1)$$

Osnovno stanje Schrödingerjeve enačbe bomo iskali s pomočjo metode Numerova. Potrebujemo $u(r=0) = u_1$ in $u(r=h) = u_2$. Ker je $u(r) = \psi/r$ vemo, da je $u_1 = 0$, u_2 pa je arbitraren (oz. določimo ga iz normalizacijskega pogoja). Energijo osnovnega stanja, E , določimo iz robnega pogoja $u(r_{\max}) = u_N = 0$. Ta pogoj je namreč izpolnjen samo, ko je $E \approx E_{\text{točna}}$.

Ne poznamo potenciala v ničli: zaradi tega bomo namesto $u_1 = u(0)$ rekli $u_1 = u(r_{\min}) = 0$ in enako tudi za potencial. Manjši ko bo r_{\min} , bolj natančni bodo naši rezultati.

Ko imamo obliko osnovnega stanja za neko energijo E , jo lahko izračunamo s pomočjo strelske metode tako, da $u(r_{\max}) = 0$. Zelo hitro lahko pademo v področje sipalnih stanj (če uporabljamo strelsko metodo), zato bomo raje delali z bisekcijo, ki pa je bolj računsko zahtevna. Če namreč energijo iščemo v intervalu dolžine p in bi radi preciznost $10^{-\alpha}$ bomo morali napraviti $\log_2(p10^\alpha)$ računskih korakov, kar je za velikostni red več kot če bi bila funkcija dovolj pohlevna, in bi ničlo lahko iskali s sekantno metodo. Slika 1 prikazuje funkcijo, katere ničlo moramo poiskati, to je $u_N(E)$.



Slika 1: Kot vidimo, se funkcija v bližini $E = -0.5$ zelo strmo spreminja, poleg tega, da imamo tam v bližini zelo strm ekstrem, zaradi česar nas lahko zelo hitro vrže iz tira. Takega problema se je zato najbolje lotiti kar z bisekcijo in ne s sekantno metodo.

Metoda Numerova ni bila edina s katero sem se lotil tega problema. Za pokušino sem posegel tudi po RK4 (Runge-Kutta reda 4), kjer sem vmesne vrednosti potenciala aproksimiral z aritmetično sredino (tj. $V_{i+1/2} = (V_i + V_{i+1})/2 + \mathcal{O}(h^2)$) in tudi tako, da sem Laplace-ov operator diskretiziral do reda $\mathcal{O}(h^6)$ in iskal lastne vrednosti. RK4 mi je dajal rezultate, ki so bili primerljivi z metodo numerova, iskanje z diagonalizacijo pa je dajalo slabše rezultate: predvsem zato, ker je najmanjša lastna vrednost bila tipično $\sim -10^4$, in če bi hotel ravno lastno vrednost v okolici -0.5 , bi moral poseči po celi diagonalizaciji matrike, kar pa ni bilo učinkovito, sploh glede na to, da bi za to moral opraviti N^3 operacij.

1.2 Poissonova enačba

Integrator, ki rešuje Poissonovo enačbo bomo naredili tako, da bomo drugi odvod $U''(r_i)$ aproksimirali s končnimi diferencami

$$\left. \frac{d^2}{dr^2} U(r) \right|_{r=r_i} = \frac{U_{i+1} + U_{i-1} - 2U_i}{h^2},$$

vendar je ta izraz natančen le z napako $\mathcal{O}(h^2)$, metoda Numerova od prej, pa ima natančnost $\mathcal{O}(h^6)$. Uporabili bomo raje shemo s primerljivo natančnostjo – simetrično diferenčno shemo reda $\mathcal{O}(h^6)$, ki se glasi

$$h^2 U_i'' \approx \frac{1}{90}(U_{i+3} + U_{i-3}) - \frac{3}{20}(U_{i+2} + U_{i-2}) + \frac{3}{2}(U_{i+1} + U_{i-1}) - \frac{49}{18}U_i \quad (2)$$

V tem prepoznamo množenje vektorja \underline{U} z matriko L , tj.

$$\underline{U}'' \approx L\underline{U}, \quad L = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} -49/18 & 3/2 & -3/20 & 1/90 & 0 & \dots & 0 \\ 3/2 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ -3/20 & \ddots & & & & & \\ 1/90 & \ddots & & & & & \\ 0 & \ddots & & & & & \\ \vdots & & & & & & \\ 0 & & & & & & \end{bmatrix}, \quad (3)$$

tj. pasata matrika, s tremi sub- in tremi super-diagonalami. Da dobimo \underline{U} moramo rešiti sistem

$$L_{ij}U_j = y_i, \quad y_i = -u_i^2/r_i. \quad (4)$$

Za reševanje takega sistema obstajajo učinkoviti algoritmi, ki pa jih ne bi omenjal. Za matriko dimenzije $N \times N$ potrebujejo $\mathcal{O}(N)$ operacij, kar je bolj učinkovito, kot če bi reševali npr.

$$U(r) = \int \frac{dk}{2\pi} \int dr' \frac{1}{k^2} e^{-ik(r-r')} \frac{u^2(r')}{r'},$$

ki ima ob uporabi FFT zahtevnost $\mathcal{O}(N \log N)$.

Kot piše v skripti, moramo na koncu dodati še homogeno rešitev, da upoštevamo robni pogoj, $U(r) \rightarrow U(r) + kr$, kjer je zelo pomembno, da je naše stanje pravilno normirano: $|u| = \sqrt{N/(r_{\max} - r_{\min})}$.

Sedaj imamo vse, da lahko napravimo LDA DFT z eno orbitalo.

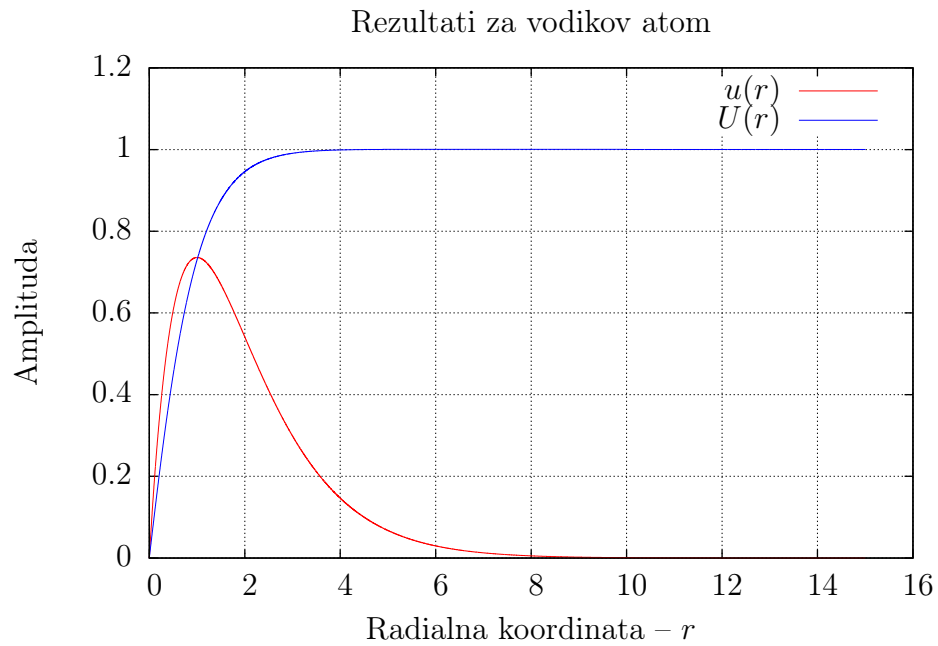
2 Rezultati

Nalogo sem rešil z orodjem **Octave**. Parametri za DFT so $N = 12000$ točk med $r_{\min} = 10^{-20}$ in $r_{\max} = 15$, bisekcija se ustavi pri preciznosti 10^{-10} , DFT pa se ustavi, ko je

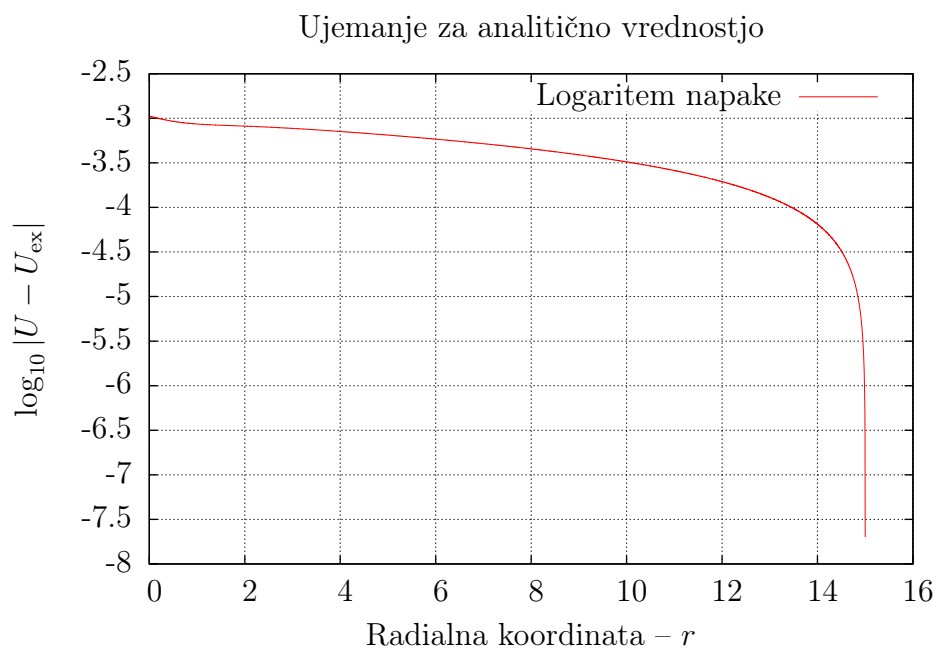
$$\sum_{j=1}^N |u_j^k - u_j^{k-1}|^2 + \sum_{j=1}^N |U_j^k - U_j^{k-1}|^2 < 10^{-8},$$

tj. ko se tako u , kot U bolj ali manj ne spreminjata več.

Iteracijo DFT pričnemo z vodikovim atomom. Točna vrednost za lastno energijo je $-1/2$, jaz dobim -0.499916 , kar je solidno ujemanje. Funkcijo $u(r)$ in $U(r)$ vidimo na sliki 2, napaka $U(r)$ glede na analitično rešitev je prikazana na sliki 3.

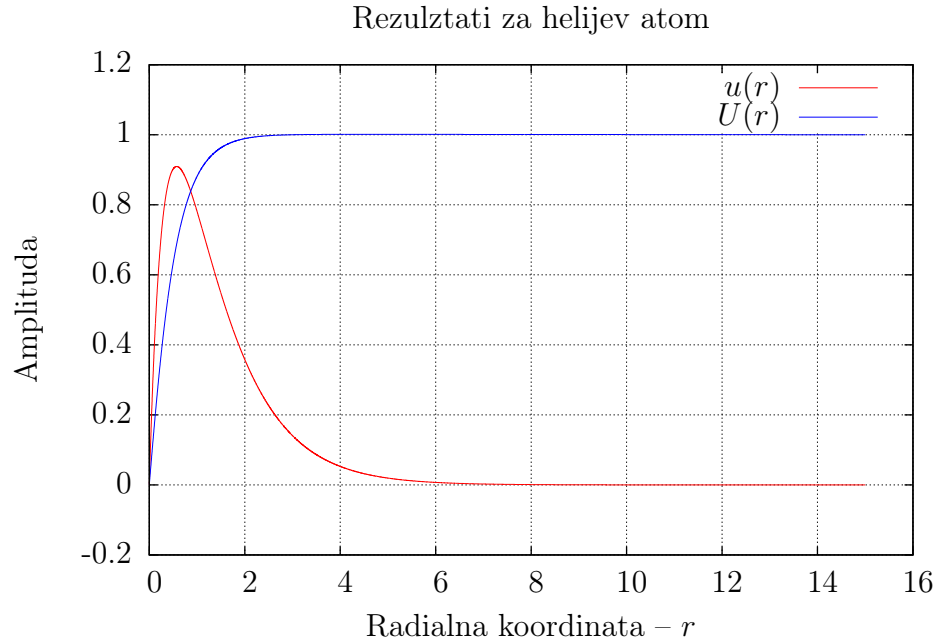


Slika 2: Kot vidimo so robni pogoji lepo zadoščeni.



Slika 3: Natančnost ni tako, da bi se z njo hvalili – nekako med tremi in štirimi decimalnimi mesti. U_{ex} je ekstantna vrednost potenciala v r .

Po iteraciji s postopkom LDA DFT dobimo rešitve za helijev atom: dobil sem $\epsilon = -0.51333$ in energijo osnovnega stanja za helijev atom $E = -2.7177$. Na grafu 4 lahko vidimo našo novo funkcijo $u(r)$ in nov potencial $U(r)$.



Slika 4: Po iteracij smo dobili spremenjeno valovno funkcijo in spremenjen potencial, ki ustreza helijevega atoma. Oblika je na moč podobna, vendar ni ista, saj $u(r)$ in $U(r)$ pričneta bolj strmo kot pri vodik.

3 Zaključek

Kot vidimo, smo z našo implementacijo DFT energijo E dobili na dve decimalni mesti natančno (tj. $E \approx -2.72$), prav tako tudi energijo osnovnega stanja vodikovega atoma. Najbolj natančno smo dobili $U(r)$ (eno decimalno mesto več), najslabše pa je bilo ujemanje pri $\epsilon \approx -0.51$, kar je natančno samo na eno decimalno mesto (prava vrednost je $\epsilon = -0.52$). To bi lahko izboljšal s povečevanjem katere izmed omenjenih preciznosti in tudi z manjšanjem koraka numerova oz. koraka pri matriki L . Vendar pa so rezultati zadosti solidni, kot zahteva naloga.