

# Wyznaczanie stanów dwuelektronowych metodą czasu urojonego i Hartree-Focka

A. Mreńca-Kolasińska

17 marca 2023; ostatnia aktualizacja 2 kwietnia 2025

## 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  $\kappa = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$ ,  $\epsilon_r$  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 kwantowym<sup>1</sup>.

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.

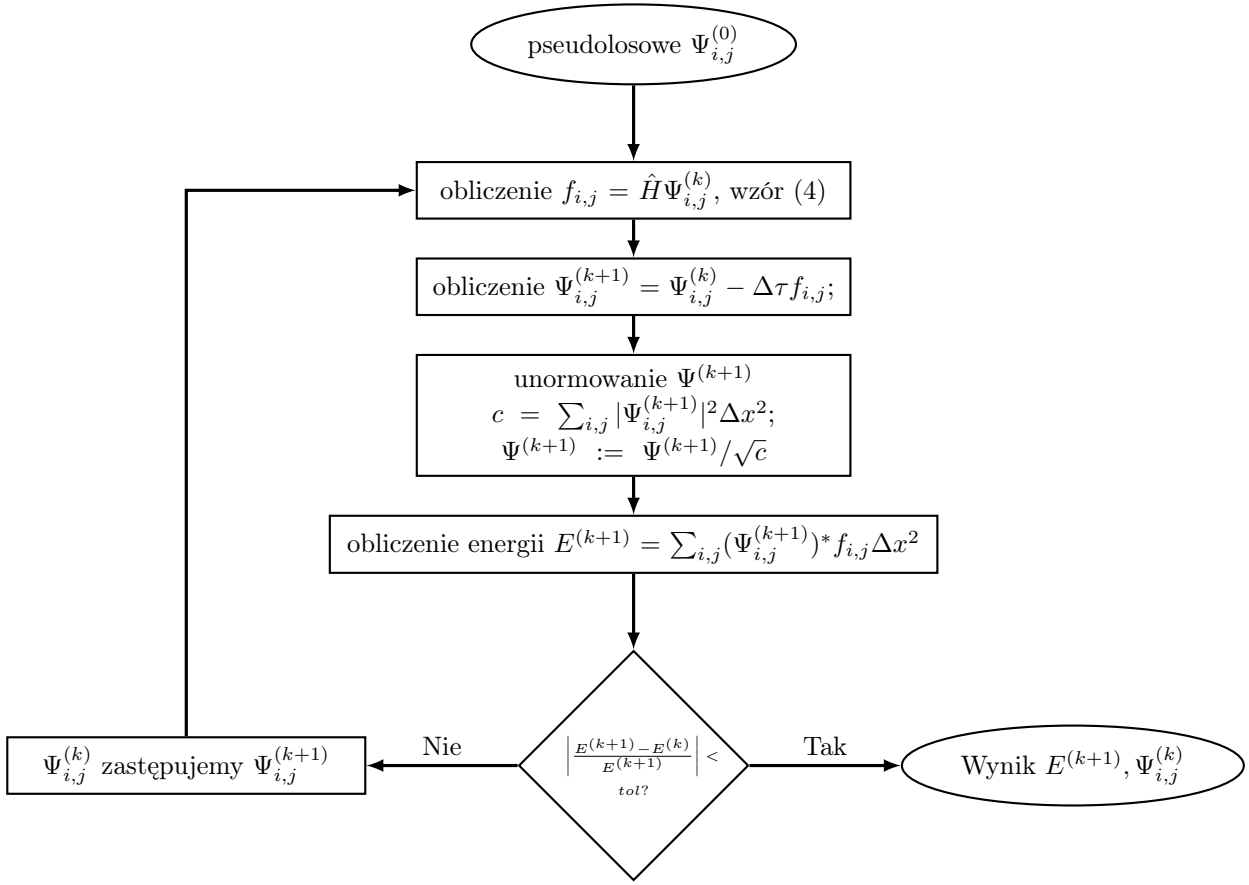
Problem rozwiązany na dyskretnej siatce o  $n \times n$  węzłach o współrzędnych  $x_{1,i} = -a + i \cdot \Delta x$ ,  $x_{2,j} = -a + j \cdot \Delta x$ ,  $i, j = 0, \dots, n-1$ ,  $\Delta x = 2a/(n-1)$ . Wartości funkcji falowej na poszczególnych węzłach  $\Psi(x_{1,i}, x_{2,j}) = \Psi_{i,j}$ . Pochodną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

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

<sup>1</sup>Więcej 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 fałowa 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  $n_e/2$  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  $\psi_1$ . Suma w (6) ma tylko 1 element oraz  $q = 1$ ,

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

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

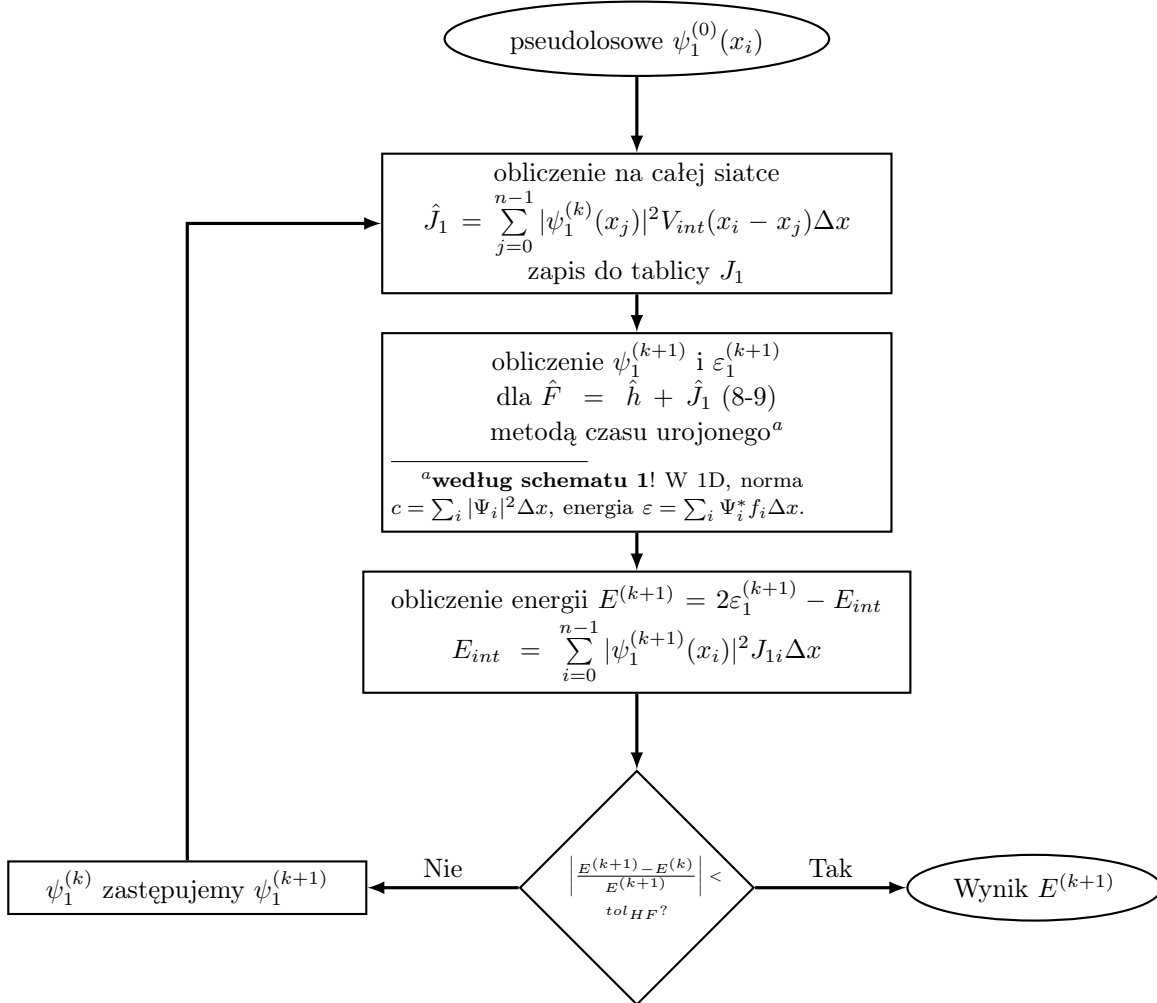
W zapisie dyskretnym na siatce o  $n$  węzłach  $x_i = -a + i\Delta x$ ,  $\psi_1(x_i) = \psi_{1i}$  oraz

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

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

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 np.  $\Delta\tau = m^* \Delta x^2 \cdot 0.4$  (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. Sprawdźmy, 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  $\psi_1$  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.