

Wyznaczanie stanów dwuelektronowych metodą czasu urojonego i Hartree–Focka

Marta Wleklińska

4 kwietnia 2025

1 Wstęp

W poniższym ćwiczeniu opisywany będzie układ dwóch elektronów uwięzionych w kropce kwantowej. Jedną z metod opisu stanu takiego układu jest metoda czasu urojonego. Polega ona na podstawieniu w równaniu Schrödingera zależnym od czasu czasu $t = i\tau$. Otrzymujemy zatem iteracyjną wartość kolejnych wartości $\Psi^{(k+1)}$

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

Procedura znajdowania funkcji falowej oraz odpowiadających jej energii bazuje na tym iteracyjnym wzorze. Pochodna przestrzenna w części kinetycznej operatora Hamiltona $\hat{\mathbf{H}}$ przybliżana jest ilorazem różnicowym. Następnie przeprowadzana jest normalizacja, obliczana energia oraz porównywana do przyjętej wartości krytycznej tolerancji.

Inną z metod, która pozwala na badanie układu jest metoda Hartree–Focka. Kluczową składową otrzymaną w wyprawieniach metody jest operator Focka $\hat{\mathbf{F}}(x_i)$, który w ogólnym przypadku składa się z czynnika hamiltonianu jednoelektronowego oraz różnicy operatorów kulobowskiego (oraz wymiany), które kolejno są dane zależnościami

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

$$\hat{\mathbf{J}}\psi_1 = \left[\sum_{j=1}^{n-1} V_{\text{int}}(x_i - x_j) |\psi_{1j}|^2 \Delta x \right] \psi_{1i}, \quad i = 1, \dots, n-2, \quad (3)$$

przy czym $V_{\text{int}}(\cdot, \cdot)$ jest potencjałem oddziaływania elektron–elektron. Ponownie, liczony będzie operator Focka uzyskując wartość energii i będzie sprawdzana jest wartość wobec wartości tolerancji.

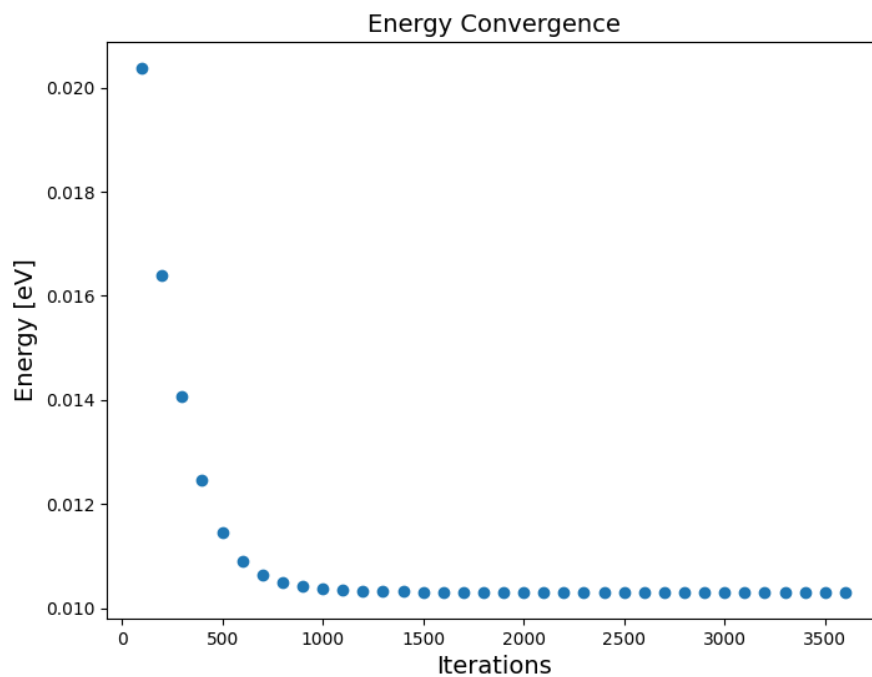
2 Cel ćwiczenia

Ćwiczenie polega na symulacji 2 elektronów uwięzionych w nieskończonej studni potencjału. Metodą czasu urojonego wyznaczona zostanie zależność energii w funkcji liczby iteracji oraz jak elektrony zachowują się (rozkład) w zależności od wielkości kropki. Dodatkowo, posługując się metodą Hartree–Focka wyznaczymy wartości energii w zależności od rozmiaru kropki (30 – 60 nm) oraz porównamy te wyniki z metodą czasu urojonego.

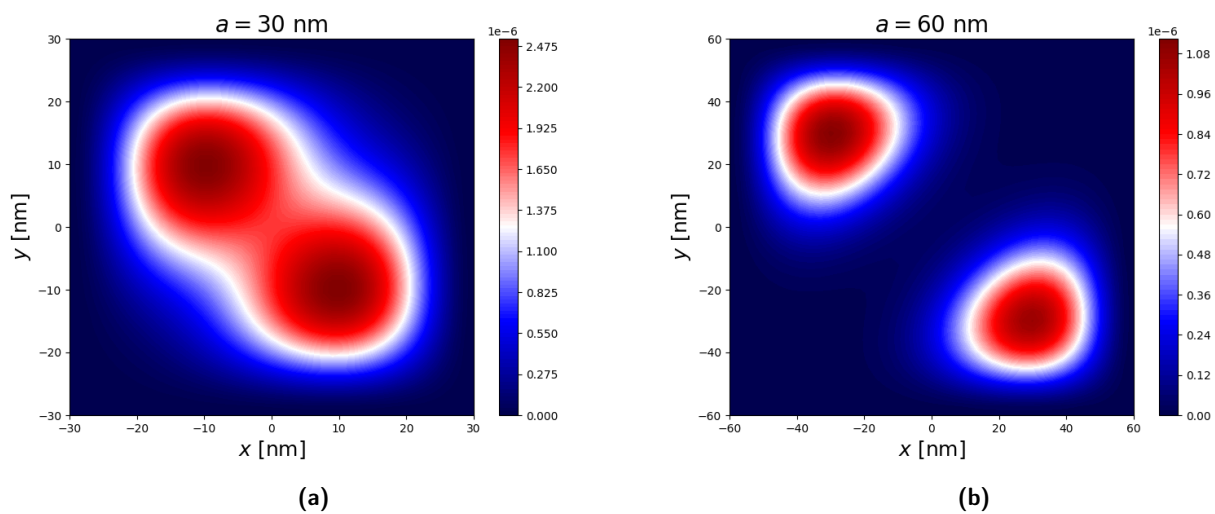
3 Wyniki

Pierwsza część ćwiczenia bazowała na implementacji metody czasu urojonego. Jako sprawdzanie poprawności implementacji oraz zbadanie, jaki krok czasowy jest najbardziej optymalny, wyznaczona została zależność energii od liczby iteracji. Na rysunku 1 została przedstawiona na zależność. Przy mniejszej liczbie iteracji (< 600) wartość energii maleje wykładniczo aż do wartości ~ 600 iteracji, po której wartość energii nie zmienia się znacznie.

Oprócz energii, uzyskaliśmy funkcję falową, za pomocą której możemy uzyskać rozkład gęstości prawdopodobieństwa. Oczywiście w zależności od tego, jaki jest rozmiar kropki, oddziaływania i mapa będzie wyglądać inaczej, zatem przyjęliśmy dwie różne wartości wielkości układu $a = \{30, 60\}$ nm. Na rysunku 2 zostały przedstawione mapy rozkładu prawdopodobieństwa kropek o różnych rozmiarach. Wyraźnie na tych rozkładach widzimy różnice wynikające z wielkości



Rysunek 1: Energia uzyskana metodą czasu urojonego w funkcji kroku iteracji

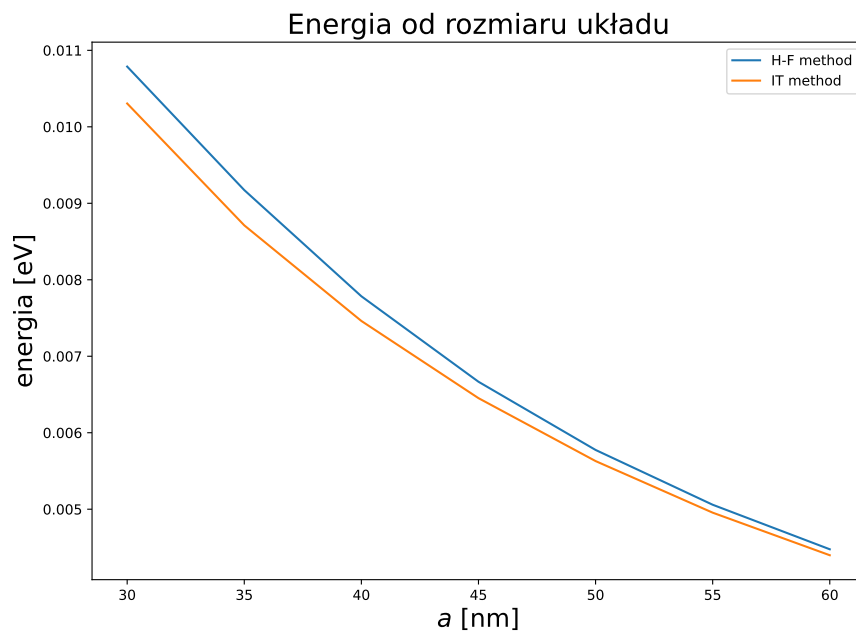


Rysunek 2: Rozkład gęstości prawdopodobieństwa kropek kwantowych przy różnych rozmiarach układu: **(a)** $a = 30 \text{ nm}$; **(b)** $a = 60 \text{ nm}$

poszczególnych układów. Dla rysunku 2a, w którym rozmiar układu jest mniejszy, rozkłady kolejnych elektronów nachodzą na siebie, podczas gdy w przypadku większego układu (rys. 2b), wyraźnie widzimy oddzielenie większych wartości rozkładu gęstości prawdopodobieństwa znalezienia każdego z elektronów.

3.1 Porównanie metody czasu urojonego i Hartree–Focka

Ostatnia część ćwiczenia polegała na znalezieniu zależności energii układu w zależności od rozmiaru układu. Wartości energii były wyznaczane dwoma metodami: metodą czasu urojonego oraz metodą Hartree–Focka. Na rysunku 3 zostało przedstawione porównanie wyników tymi dwoma metodami. Zauważmy, że dla każdej wartości a , energia uzyskana metodą



Rysunek 3: Porównanie metody czasu urojonego i Hartree–Focka przy znajdowaniu zależności energii od rozmiaru układu

Hartree–Focka jest większa od tej uzyskanej metodą czasu urojonego. Przybliżenie jednoelektronowe w metodzie Hartree–Focka nie uwzględnia dynamicznych korelacji między elektronami. Energia korelacji E_{corr} , którą należałoby uwzględnić w ostatecznym wyniku jest różnicą energii dokładnej układu E_0 a tą uzyskaną w metodzie Hartree–Focka $E_{\text{H-F}}$, i.e.

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_{\text{H-F}}. \quad (4)$$

Z drugiej strony, metoda czasu urojonego pozwala na bezpośrednie znalezienie funkcji falowej stanu poprzez iteracyjne tłumienie składników o wyższej energii.

4 Podsumowanie

W ćwiczeniu badano układ dwóch elektronów uwięzionych w nieskończonej studni potencjału, stosując dwie metody: czasów urojonych oraz Hartree–Focka.

Metoda czasu urojonego, przy odpowiedniej liczbie iteracji, umożliwiła uzyskanie stabilnych wyników zarówno energii, jak i funkcji falowej.

Porównanie wyników uzyskanych obiema metodami pozwoliło zaobserwować wpływ energii korelacji — a konkretnie, jej brak w metodzie Hartree–Focka. Skutkowało to systematycznie wyższymi wartościami energii w tej metodzie.

Nie oznacza to jednak, że metoda Hartree–Focka jest gorsza — dla wielu bardziej złożonych układów daje ona bardzo dobre przybliżenia oraz stanowi solidną bazę do dalszych, dokładniejszych metod. W rozpatrywanym przypadku była jednak metodą mniej dokładną ze względu na brak pełnego uwzględnienia korelacji elektronowej.