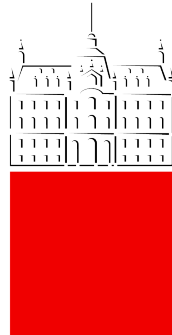


Univerza v Ljubljani  
Fakulteta za *matematiko in fiziko*



**Modelska analiza 2**  
4. naloga - Hartree-Fockova metoda

Študent: Pšeničnik Tomaž

31. marec 2019

## Helijev atom

Energija enega prostega elektrona v Coulombskem potencialu jedra z nabojem  $Z$  se glasi

$$E = \int_0^\infty \psi \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \psi 4\pi r^2 dr, ,$$

kjer je v oglatem oklepaju hamiltonian  $H$ . Uporabimo nastavek za valovno funkcijo  $\psi(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{R(r)}{r}$

$$E = \int_0^\infty \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{R''}{r} \cdot \frac{R}{r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right] 4\pi r^2 dr,$$

uporabimo per partes za kinetični del hamiltoniana in dobimo

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} R \cdot R' \Big|_0^\infty + \int_0^\infty \left( \frac{-\hbar^2}{2m} R'^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{R^2}{r} \right) dr.$$

Ker mora za valovno funkcijo veljati

$$R(0) = R(\infty) = 0,$$

Dobimo za končno energijo enega elektrona

$$E = \int_0^\infty \left( \frac{-\hbar^2}{2m} R'^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{R^2}{r} \right) dr. \quad (1)$$

Če bi imeli dva neodvisna elektrona, bi bila njuna energija enaka  $2E$ , ker pa upoštevamo še njun medsebojni odboj  $\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|r_1-r_2|}$  in je v hamiltonianu pozitiven, bo energija dveh elektronov večja od  $2E$ . Sistem, kjer upoštevamo odboj, pa lahko zapišemo drugače. Rečemo, da je naboj jedra senčen. Senčenje zapakiramo v korelacijsko funkcijo  $\Phi$ . Z uvedbo spremenljivk  $x = r/r_b$ ,  $e = E/E_0$  v enačbi (1), upoštevanje dveh elektronov in upoštevanje korelacijske funkcije, dobimo zvezo za energijo dveh elektronov v spremenljivki  $x$ :

$$E = 2E_0 \int dx \left[ R'(x)^2 - \frac{2Z}{x} R(x)^2 - \Phi(x) R^2 \right] dx. \quad (2)$$

Zapišimo enačbo (2) malenkost drugače

$$E = \int \mathcal{L}(x) dx,$$

kjer je  $\mathcal{L}$  neke vrste gostota energije po  $x$ . Enačbo variiramo po valovni funkciji  $R(x)$ .

$$\delta E = \int dx \left[ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R} \delta R + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R'} \delta R' \right],$$

upoštevamo zvezo

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R'} \delta R \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R'} \right) \delta R + \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R'} \right) \frac{\partial}{\partial x} \delta R$$

in  $\delta R' = \frac{d}{dx} \delta R$  in dobimo enačbo za variacijo energije po valovni funkciji  $R$ :

$$\delta E = \int_0^\infty dx \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\mathcal{L}}{\partial R'} \right) \delta R + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R'} \delta R \right) \right], \quad (3)$$

pri čemer zadnji člen izgine, saj moramo imeti na robovih fiksirano funkcijo in velja  $\delta R(0) = \delta R(\infty) = 0$ . To niso nič drugega kot Euler-Lagrangeve enačbe.

V enačbi 2 nastopa potencial enega elektrona  $\phi(x)$ , ki zadošča Poissonovi enačbi

$$\nabla^2 \phi(x) = \frac{R^2}{x^2}, \quad \phi = \varphi(x)/x, \quad \varphi''(x) = \frac{R^2}{x},$$

ki jo rešimo z enojno integracijo:

$$\phi(x) = -\frac{1}{x} \int_0^x R^2(y) dy - \int_x^\infty \frac{R^2(y)}{y} dy. \quad (4)$$

Z dodano omejitvijo  $\int_0^\infty |R^2| dx = 1$  variiramo malenkost spremenjeno enačbo 2

$$E = E_0 \int dx \left[ R'(x)^2 - \frac{2Z}{x} R(x)^2 - \Phi(x) R^2 \right] dx - 2\mathcal{E} E_0 \left( \int R^2 dx - 1 \right) \quad (5)$$

in dobimo

$$\left[ -\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2Z}{x} - \frac{2\varphi(x)}{x} - \mathcal{E} \right] R(x) = 0. \quad (6)$$

Reševanja problema se lotimo tako, da vzamemo začetni približek za  $R(x)$ . Poznamo pogoje, da mora biti  $R(0) = R(\infty) = 0$ . Tako za začetni približek vzamemo

$$\alpha x e^{-\lambda x}.$$

Funkcija mora biti normirana  $\int_0^\infty R^2 dx = 1$ . obimo, da velja  $\alpha = 2\lambda^{3/2}$ . Iz tega sledi, da je naš začetni približek enak

$$2(Z^*)^{3/2} x e^{-Z^* x}, \quad (7)$$

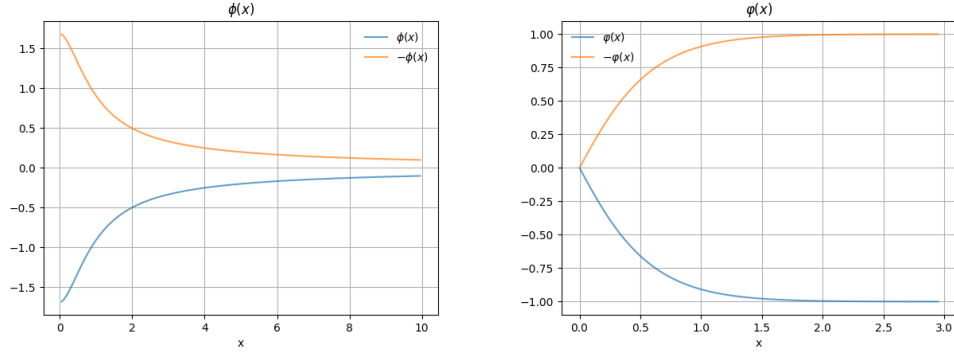
kjer smo zamenjali le  $\lambda \rightarrow Z^*$ . Iz minimizacije energije (2) po  $Z^*$ , nam da za vrednost  $Z^* = Z - \frac{5}{16}$ . Tako imamo prvi približek

$$R_0(x) = 2 \left( Z - \frac{5}{16} \right)^{3/2} e^{-(Z-5/16)x}, \quad (8)$$

ki ga vstavimo v enačbo (4) in dobimo  $\phi(x)$  in posredno  $\varphi(x)$ :

$$\begin{aligned} \phi(x) &= e^{-2Z^*x} (1 - e^{2Z^*x} + Z^*x) / x, \\ \varphi(x) &= \phi(x) \cdot x = e^{-2Z^*x} (1 - e^{2Z^*x} + Z^*x). \end{aligned}$$

Funkciji sta narisani na sliki 1.



Slika 1: Funkciji  $\phi(x)$  in  $\varphi(x)$ .

Kot pričakovano sta funkciji  $\phi(x)$  in  $\varphi(x)$  negativni, kar v enačbi za energijo (2) pomeni, da bomo imeli višjo energijo  $E$  (še vedno pričakujemo  $E < 0$  za vezano stanje).

Z metodo *Numerova* poiščemo lastno energijo  $\mathcal{E}$ . Za Inicializacijo metode uporabimo enak nastavek kot pri prejšnji nalogi  $R(x) = a_1x + a_2x^2 + \dots$  in dobimo koeficiente

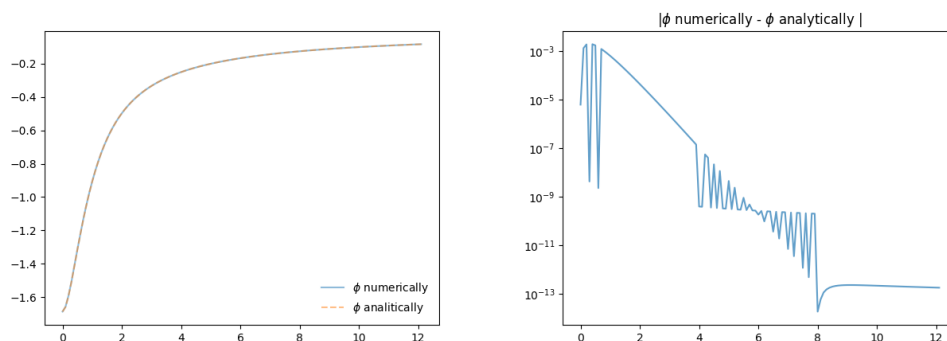
$$\begin{aligned} a_1 &= 1, & a_2 &= -Z + \varphi, & a_3 &= \frac{1}{6} (-\mathcal{E} + 2\varphi(\varphi + 2Z)) \\ a_4 &= \frac{1}{18} (2\mathcal{E}(\varphi + Z) - \varphi^2(\varphi - 3Z)) \end{aligned}$$

Praktično bomo uporabili le prvi tri koeficiente, četrtega in višje pa bomo zanemarili. Želimo dobiti le zadosti dober približek prvih dveh točk. Reševanja se lotimo po postopku:

- Začetni približek  $R(x)$  vstavimo v enačbo (4) in dobimo  $\phi(x)$  in  $\varphi(x)$ .

- $\varphi(x)$  vstavimo v enačbo (6) in s postopkom *Numerova* dobimo nov približek za  $R(x)$ .
- $R(x)$  renormaliziramo.
- Ponavljamo postopek z izboljšanimi približki za  $R(x)$ , dokler ne dosežemo željene natančnosti
- Na koncu rešitev  $R(x)$  vstavimo v enačbo (2) in dobimo energijo.

Najprej si pogledjmo, kakšen je smislen korak za uporabo *Numerova*, integracije in na splošno v vseh numeričnih postopkih, ki jih bomo uporabili pri nalogi. V prejšnji nalogi smo uporabili korak  $h = 0.0001$ , sumimo pa, da bo za naše potrebe dovolj dober tudi korak  $h = 0.001$ . Za začetek pogledjmo, kako kakšna je napaka in kako se ujema analitična funkcija  $\phi$  z numerično izračunano. Rezultat je prikazan na sliki 2

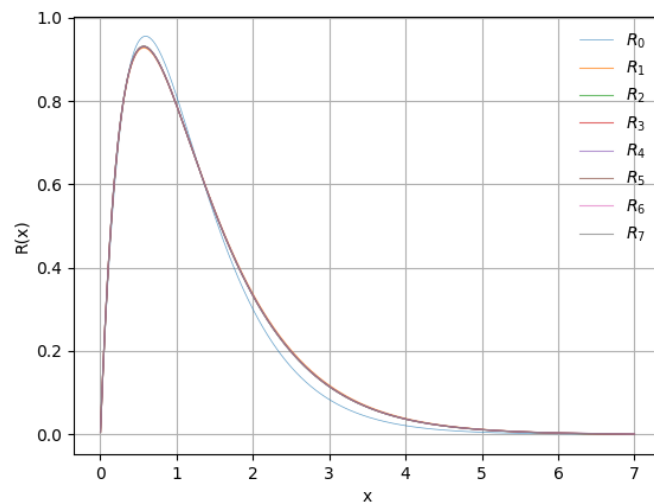


Slika 2: Funkcija  $\phi(x)$  in napaka med analitično in numerično izračunano funkcijo.

Z uporabljenim korakom  $h = 0.001$  smo precej zadovoljni in ga bomo skozi nalogo uporabljali. Omenimo še, da bomo za integracijo uporabili *Simpsonovo* metodo, za izračun odvodov pa povprečni odvod v željeni točki

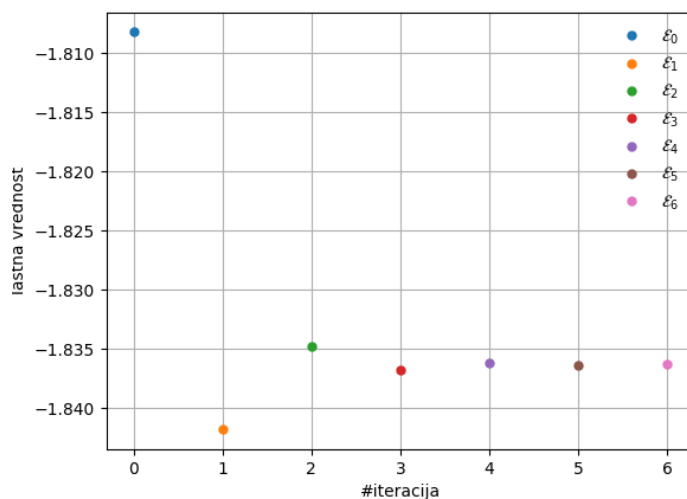
$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}))}{2h}.$$

Sedaj si lahko pogledamo, kako se spreminjajo funkcije  $R(x)$  z vsako iteracijo. Rezultat prikazuje slika 3. Vidimo, da dobimo že po prvi iteraciji zelo dober približek končne funkcije  $R(x)$ . Iteracijo smo končali, ko sta se lastni vrednosti funkcij  $R_i$  in  $R_{i+1}$  ujemale na 4 decimalna mesta. Kljub dokaj strogi natančnosti, smo potrebovali le 7 iterativnih korakov. Metoda zelo hitro konvergira za dober začetni približek.



Slika 3: Spreminjanje  $R(x)$  funkcije z vsako iteracijo.  $R_0$  je začetni približek.

Pogledali smo si še, kakšne so lastne vrednosti funkcije  $R_i$  vse do  $i = 6$ . Lastne vrednosti smo določili s postopkom *Numerova* s pomočjo bisekcije na  $10^{-5}$  natančno. Slika 4 prikazuje spreminjanje lastnih vrednosti z vsako iteracijo.



Slika 4: Lastne vrednosti za funkcije  $R_i$ .

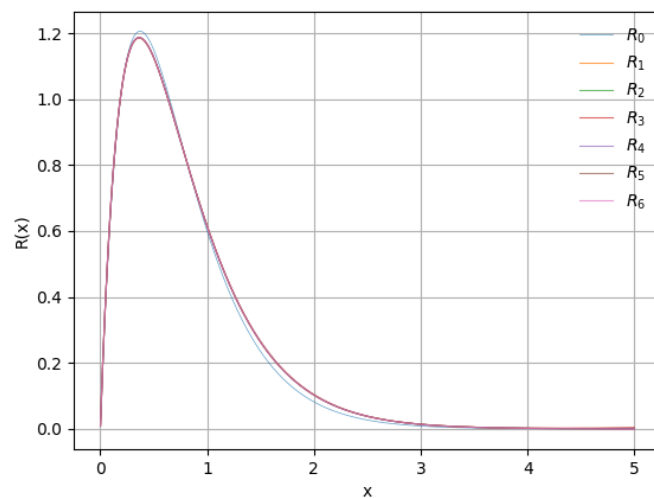
Preostane nam le še poračunati energijo. Dobljeno energijo prikazuje tabela 1.

He	Račun	Meritev
$E$ [eV]	-78.49	-78.88

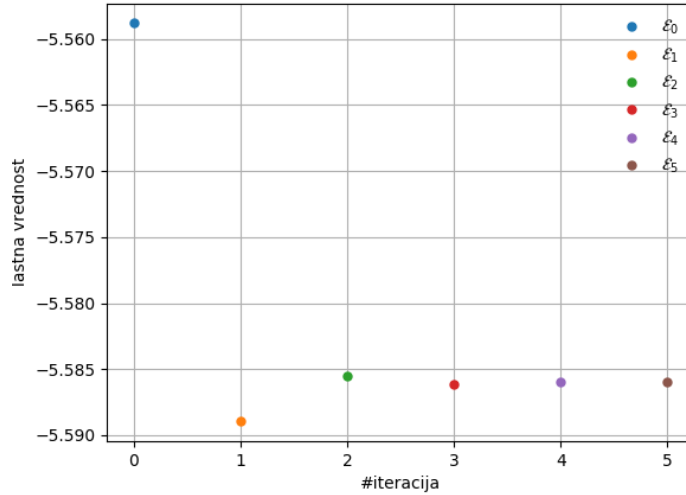
Tabela 1: Izračunana energija

## Litijev anion ( $\text{Li}^+$ )

Za izračun litijevega aniona uporabimo isto kodo, kot smo računali že za helijev atom. Sprememba je le ta, da za začetni približek vzamemo že znano funkcijo z  $Z = 3$ . Podobno smo analizirali konvergenco, kot pri helijevem atomu. Rezultate prikazujeta sliki 5 in 6, izračunana energija pa je podana v tabeli 2.



Slika 5: Spreminjanje  $R(x)$  funkcije z vsako iteracijo.  $R_0$  je začetni približek.



Slika 6: Lastne vrednosti za funkcije  $R_i$ .

$\text{Li}^+$	Račun	Meritev
$E$ [eV]	-199.25	-198.04

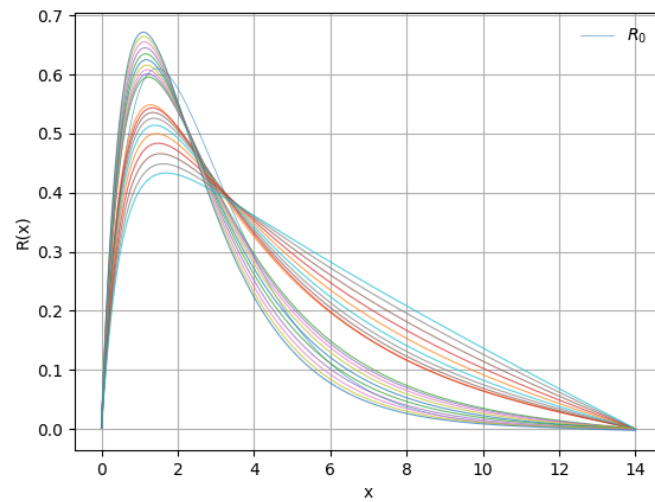
Tabela 2: Izračunana energija za litij

Opazimo, da za litijev anion metoda še hitreje konvergira, kot v prejšnjem primeru za helijev atom.

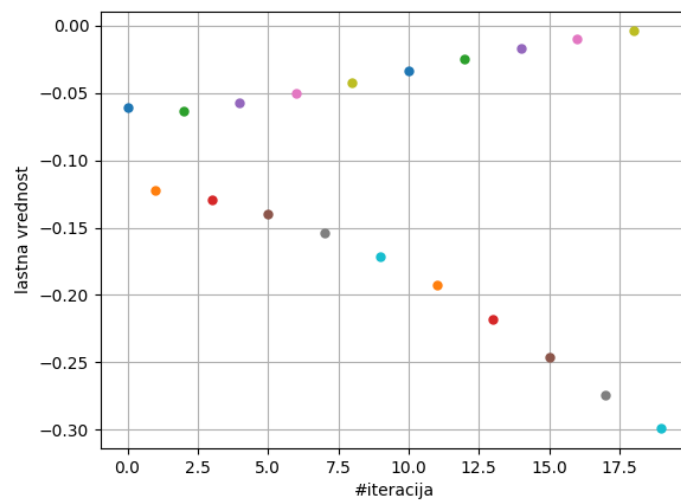
## Vodikov ion ( $\text{H}^-$ )

Poskusimo isto metodo še na vodik  $\text{H}^-$ . Metoda za  $Z = 1$  ni uspešna, saj stvari pričnejo divergirati. To je razvidno iz slik 7, 8 in 9. Lastne vrednosti vsake posamezne  $R_i$ , prikazane na sliki 8, divergirajo v dve skrajnosti. Tako dobimo dvoje rešitev funkcij  $R_i$ . Te rešitve so prikazane na sliki 7. Kot pričakovano tudi te rešitve divergirajo v dve skrajnosti, kot lastne vrednosti. Dobimo vedno bolj vezana stanja in vedno manj vezana stanja in na koncu nevezano stanje za  $E > 0$ . Spreminjanje energije je razvidno s slike 9. Zaključimo Metoda ni stabilna za  $Z = 1$

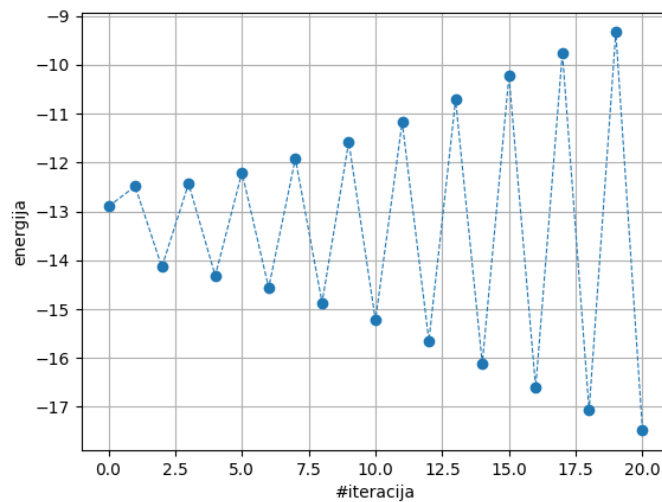




Slika 7: Spreminjanje  $R(x)$  funkcije z vsako iteracijo za  $Z = 1$ .  $R_0$  je začetni približek.

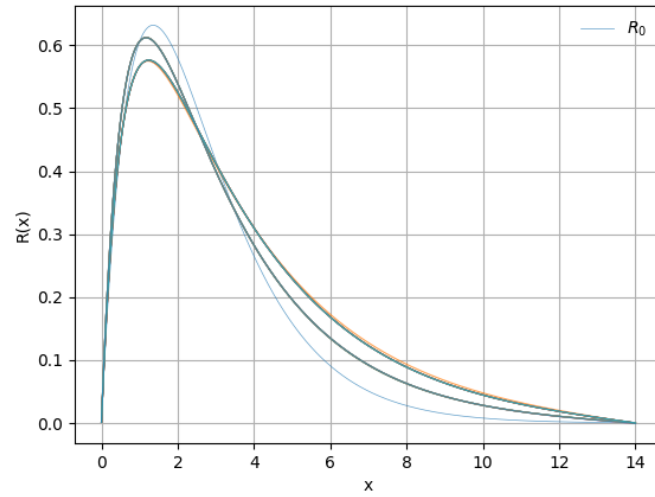


Slika 8: Lastne vrednosti za funkcije  $R_i$  za  $Z = 1$ .

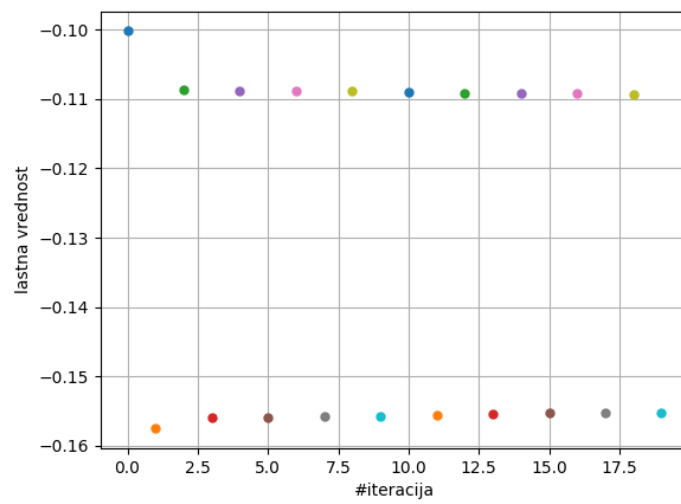


Slika 9: Izračunane energije za  $R_i$  za  $Z = 1$ .

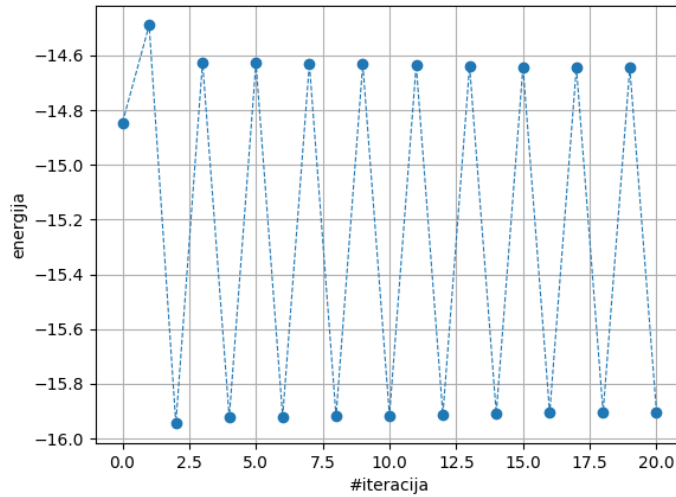
Želimo ugotoviti, za kateri  $Z$  je metoda stabilna. Tukaj bomo malenkost poguljufali z informacijo iz predavanj, da je metoda še stabilna okoli  $Z = 1.06$ . Izkaže se, da je naš napisan algoritem stabilen še za  $Z = 1.05$ , za  $Z = 1.04$  pa ne več. Pri  $Z = 1.05$  je konvergenca že zelo počasna in s slik 10,11 in 12 praktično neopazna. Na videz dobimo dve rešitvi, ki pa zelo počasi konvergirata k eni skupni.



Slika 10: Spreminjanje  $R(x)$  funkcije z vsako iteracijo za  $Z = 1.05$ .  $R_0$  je začetni približek.



Slika 11: Lastne vrednosti za funkcije  $R_i$  za  $Z = 1.05$ .



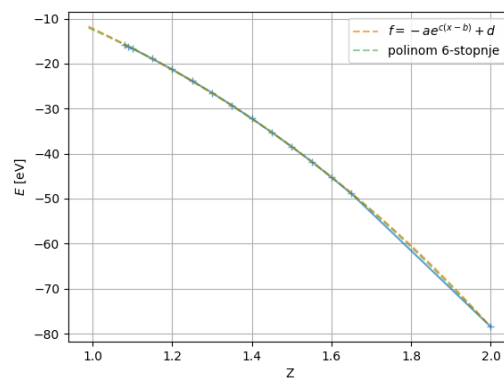
Slika 12: Izračunane energije za  $R_i$  za  $Z = 1.05$ .

Za konec še poskusimo oceniti energijo za vodikov ion ( $H^-$ ). Poračunali smo, kakšne energije dobimo za  $Z$  od 2 do 1.08, na te podatke fitali polinom 6-stopnje in eksponentno funkcijo in izračunali vrednost naših fitanih funkcij za  $Z = 1$ . Fit prikazuje slika 13. Dobimo za

polinom:  $E = -12.4194$  eV

funkcija:  $E = -12.1569$  eV

kar pa se še vedno razlikuje dosti od prave vrednosti.



Slika 13: Fit k energiji