
6. Problem elektronske strukture: metode povprečnega polja in DFT

MIHA SRDINŠEK

Pri tej nalogi sem poskusili oceniti kolikšna je energija vezanih elektronov v Heliju. Načeloma je šlo torej za reševanje sistema s hamiltonko

$$H = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_{j' < j} \frac{1}{|\vec{r}_{j'} - \vec{r}_j|}, \quad (1)$$

kjer indeks j teče čez vse elektrone in indeks i čez protone v jedru. V splošnem je torej to precej kompleksen sistem, ki je odvisen celo od oblike jedra. Med tem ko se še elektroni odbijajo med seboj. V splošnem moramo upoštevati še Poulijevo izključitveno načelo, katerega prispevek naj bi lahko ocenili s pomočjo monte carlo simulacij kot

$$V = -\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)^{-1/3} \left(1 + 0.0545 \left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)^{1/3} \log\left(1 + 11.4 \left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)^{-1/3}\right)\right), \quad (2)$$

kjer gostoto ρ zapišemo kot funkcijo \vec{r} , kot

$$\rho(\vec{r}) = \sum_s \sum_{j=1}^{N/2} |\phi_{j,s}(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

Pri mojem računu sem se zadovoljil s precej poenostavljenim izrazom, ki ga bom predstavil v tretjem poglavju.

V prvem poglavju sem se naučil reševati Schrödingerjevo enačbo, kar sem storil s pomočjo metode Numerova. V drugem poglavju sem se naučil reševati Poissonovo enačbo za potencial, ki ga ustvarja elektron okoli jedra. Tu sem uporabil kar način, ki sem ga spoznal pri predmetu Modelska analiza 2. Preveril sem če je zanesljiv in prepričal me je. V tretjem poglavju pa sem potem zagnal algoritem in se malo poigral s paramteri. Algoritem, ki sem ga uporabil je sledeč:

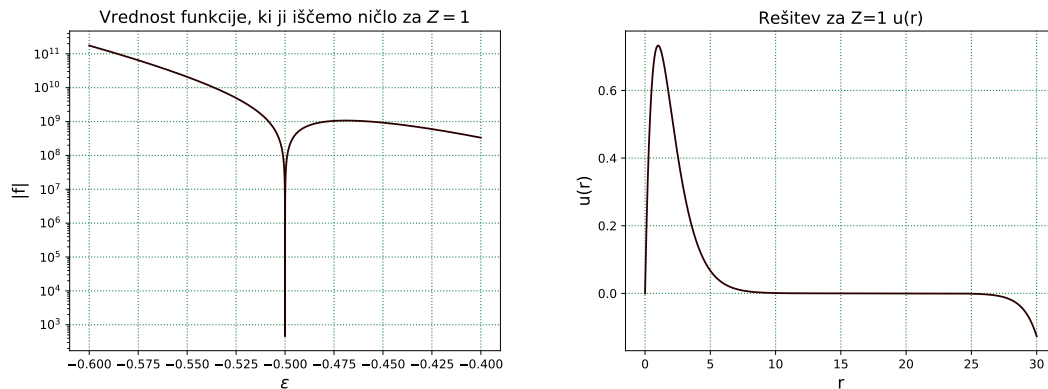
Najprej uganem začetni $u(r)$ in ga normiram. Nato:

- izračunam potencial $U(r)$ iz tega $u(r)$.
- S pomočjo strelske metode iščem rešitev Schrödingerjeve enačbe, v katero vstavim celotni potencial $V(r)$, ki ga predstavim v tretjem poglavju. Rešitev sem iskal z bisekcijo, ki sem ji meje postavil na roke, tako da sem si najprej izrisal funkcijo in videl približno kje zamenja predznak. Tako sem dobil novi $u(r)$.

- Nato sem novi $u(r)$ odrezal, tam kjer je začel divergirati in ga potem normiral.
- Izračunal sem energijo in si jo shranil, nato pa ponovil postopek.

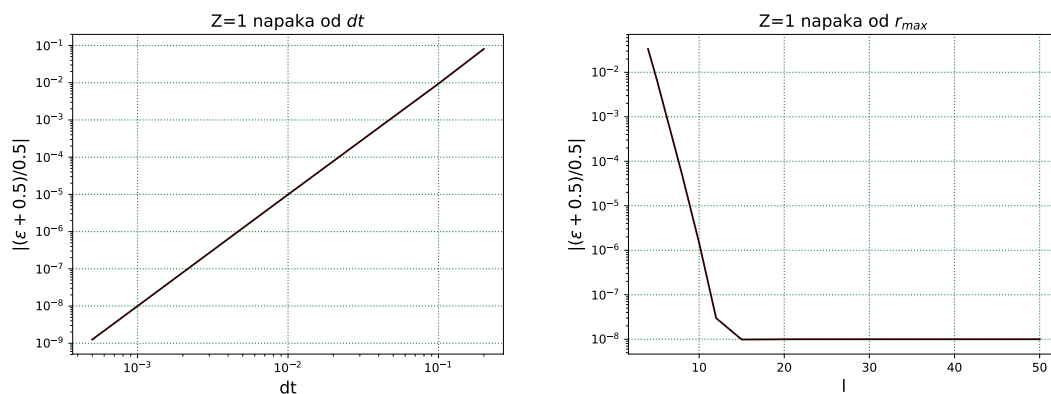
I. PRVI KORAK

Kot nam je to priporočil že profesor na vajah, sem najprej preveril če znam s strelsko metodo rešiti navadno schrödingerjevo enačbo za vodikov atom. Enačbo sem reševal z bisekcijo in za začetno ugibanje vzel kar nastavek, ki smo ga spoznali pri modelski analizi 2. Rezultat, ki sem ga dobil je bil zelo točen. Funkcijo katere ničlo sem iskal sem prikazal na sliki 1, dobil sem -0.5 do devete decimalke natančno. Zraven sem izrisal še kako izgleda dobljena $u(r)$.



Slika 1: Slika levo prikazuje funkcijo, ki jo producira šteljanje". Ničlo take funkcije sem iskal z bisekcijo. Slika desno pa prikazuje rešitev $u(r)$.

Da bi potipal učinkovitost metode, sem si pogledal kako dolžina strela in natančnost strela (dt) vplivata na rezultat 1. Ker rezultat poznam (-0.5), sem to z lahkoto storil. Opazil sem, da je pri dolžini strela predvsem pomembno, da vzamemo dovolj veliko dolžino, a se po tem ko dosežemo zadostno dolžino, rezultat ne izboljšuje. Za razliko, je velikost koraka pri integraciji dt zelo pomembna za natančnost in jo omejimo samo zaradi časovne zahtevnosti. Metoda je zelo hitra še do $dt = 0.00001$.



Slika 2: Sliki prikazujeta kako je napaka odvisna od dt in od folžine strela r_{max} . Zanimivo je, da dolžina strela ni tako pomembna, med tem ko v log log skali za dt dobimo linearno odvisnost.

II. DRUGI KORAK

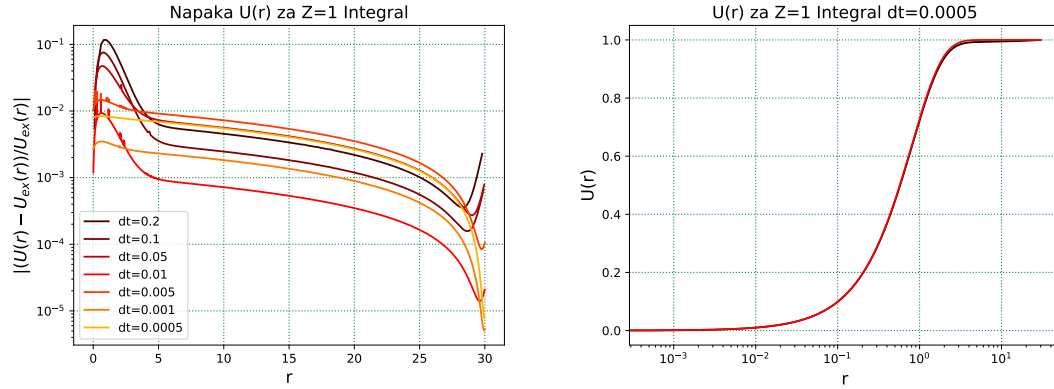
Za drugi korak, sem najprej poskusil z metodo, ki smo jo spoznali pri Modelski analizi 2. Pri tej metodi rešiš Poissonovo enačbo enostavno kot

$$\frac{U(r)}{r} = -\frac{1}{r} \int_0^r u(y)^2 dy - \int_r^{r_{mqx}} \frac{u(y)^2}{y} dy, \quad (4)$$

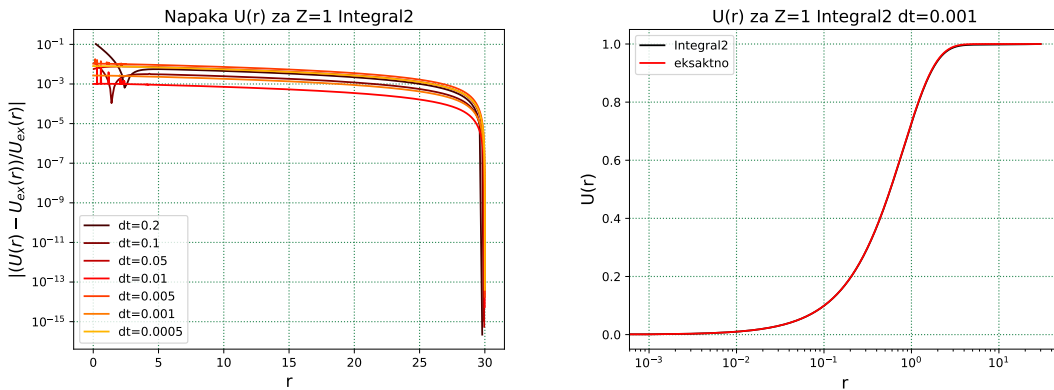
kar nam da precej dober rezultat, a vseeno veliko odstopanje. Poglejmo recimo če s tako metodo, dobimo dobro rešitev za $U(r)$, pri $Z = 1$, saj to rešitev poznamo eksaktno. Rešitev se obnaša kot funkcija

$$U(r) = -(r+1)e^{-2r} + 1, \quad (5)$$

česar v našem primeru ne vidimo, saj napaka izgleda kot na sliki 3. Ne vem kako natančno praviloma taka rešitev izgleda, amapk meni se to ne zdi dovolj natančno. Pregledal sem kodo in hitro ugotovil, da sem pri integriranju slabo postavil meje, ko sem to spremenil, sem dobil sliki 4.

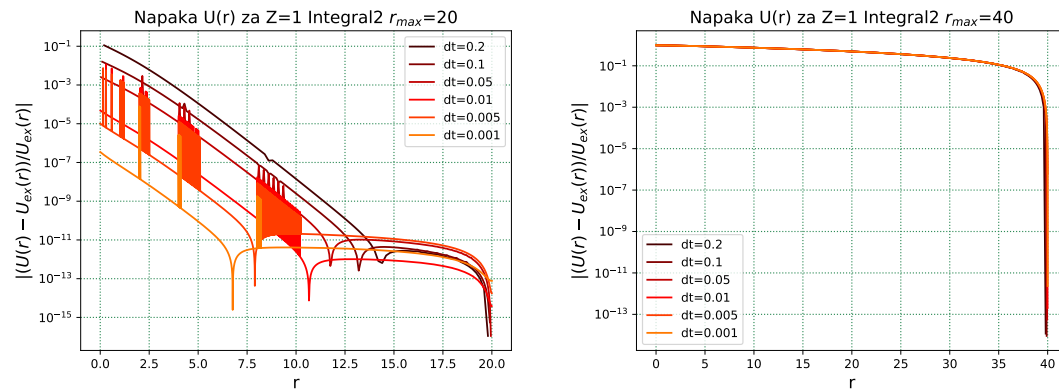


Slika 3: Slika desno prikazuje $U(r)$, ki ga dobimo z integracijo in takega, ki ga napove teorija. Slika levo prikazuje relativno razliko med integriranim $U(r)$ in teretičnim $U(r)$. Tako napako prikazuje za različne natančnosti pri integraciji (dt).



Slika 4: Slika desno prikazuje $U(r)$, ki ga dobimo z integracijo in takega, ki ga napove teorija. Slika levo prikazuje relativno razliko med integriranim $U(r)$ in teretičnim $U(r)$. Tako napako prikazuje za različne natančnosti pri integraciji (dt). $r_{max} = 30$.

Ampak tudi s 4 nisem najbolj zadovoljen, zato sem se še malo igral in hitro ugotovil, da je ta količina dosti bolj kot od dt odvisna od r_{max} . Mislim tudi da vem zakaj. Ob pogledu na sliko 1 desno vidimo kako rešitev $u(r)$ izgleda. Pri velikem r divergira, kar se mora zagotovo poznati tudi na integralu. Vrednost $u(r)$ je sicer normirana, amapak sklepal bi, da to ne pomaga toliko, saj nas zanima predvsem razmrje med prvim in drugim delom, kar pa taka vijugica popači. Nekakšen dokaz tega sta sliko 5, kjer se mislim da res lepo vidi dokaz tega razmisleka. Pri $r_{max} = 40$ je namreč strelska metoda že tako slaba, da sploh ne najde nobene rešitve, ki bi bila podobna pravi (energijo zadane, $u(r)$ pa popolnoma zgreši, saj pri velikem r divergira in med normiranjem uniči preostanek). Pri $r_{max} = 30$ imamo vedno repek, pri $r_{max} = 20$ pa repka sploh ni in zato dobimo tako izjemno natančnost v primerjavi z ostalima r_{max} . En dodaten dokaz tega, da je ta razlaga pravilna, je tudi intuitivna odvisnost od dt , med tem ko je bila pri prevelikih r_{max} odvisnost precej nenavadna. Uporabil sem tudi nastavek, ki ga je predlagal profesor na predavanjih, da zapišem $U(r) \rightarrow U(r) + kr$, kjer vzamem $k = (1 - U(r_{max}))/r_{max}$, ampak je to na rezultat vplivalo zelo neznatno.



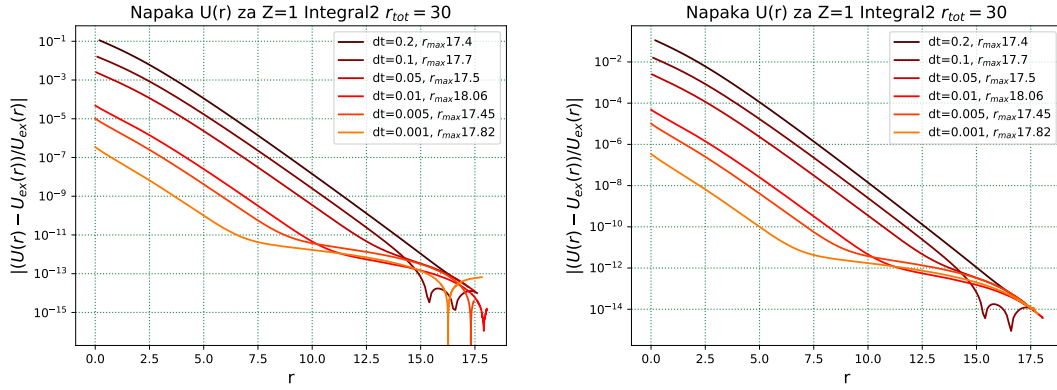
Slika 5: Sliki prikazujeta relativno razliko med integriranim $U(r)$ in teretičnim $U(r)$. Tako napako prikazuje za različne natančnosti pri integraciji (dt). Leva slika je pri $r_{max} = 20$ in desna pri $r_{max} = 40$.

S tem mislim, da lahko zaključimo, da moj reševalec Poissonove enačbe deluje precej dobro, potrebno pa je oko fizika, ki nastavi območje za bisekcijo in dolžino strela. Slednje bi se verjetno dalo rešiti, ampak zagotovo ni enostavno. Lahko bi vsakič pri rezultatu preveril odvod $u(r)$. Prvič ko bo od velikega r proti malemu r ratal negativen, bi si zabeležil r_{max} , $u(r)$ tam odrezal in šele potem normiral in potem pa s tem računal dalje. S tem se znebimo divergence na koncu in tudi rešitev potem vedno obstajajo, saj nikoli ne normiramo skupaj z divergirajočim delom.

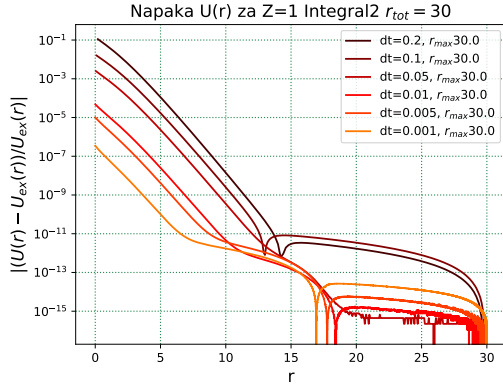
Na podalgi teh razmislekov sem medodo dejansko izboljšal in odrezal rešitev za $u(r)$ tam kjer je začela divergirati. S tem korakom, ja zdaj postalo nepomembno kakšno dolžino r_{max} izberem, saj vsakič dobim praktično enako odvisnost od dt , kot vidimo na slikah 6. Na desni sliki, pa sem upošteval še nasvet glede linearne aproksimacije. Viidmo, da res nič kaj dosti ne izboljša rezultata. Poleg tega sem spremenil integrator tako, da več ni nenavadnih skokov, kot pri 5, do katerih je prišlo zaradi čisto numerične napake ($\text{int}(x/dt)$).

Na koncu sem metodo vendarle moral še dodatno prikrojiti. V Hartree-Fockovem problemu namreč ne moram kar odrezati $u(r)$ in potem delati s krajšim. Kaj če se valovna funkcija razširi? Zato sem sicer superioren postopek, priredil za naše potrebe. $u(r)$ sem sicer odrezal n a prevoju, vendar preostanka nisem vrgel stran, temveč sem nadaljeval zadnjo vrednost in na novo normiral. Nato sem upošteval še prosenov robni pogoj. To vidimo na sliki 7.

Od tu dalje je še veliko zanimivega dela. Ena stvar bi recimo bila, da rešujem diferencialno enačbo z recimo strelsko metodo, amapk ne vem če bi s tem res kaj dosti dosegel. Zaenkrat bom ostal pri tem, če pa bom kasneje želel izboljšati rezultat, se lahko vrnem in morda izboljšam integrator za $U(r)$.



Slika 6: Sliki prikazujeta relativno razliko med integriranim $U(r)$ in teretičnim $U(r)$. Tako napako prikazuje za različne natančnosti pri integraciji (dt). Levo sem uporabil navadno metodo, ampak le na delu, ki se približuje v neskončnosti 0, denso pa sem dodal še linearno aproksimacijo, kar polepša natančnost pri velikem r . Poleg tega sem spremenil integrator, tako da več ne prihaja do teh skokov.



Slika 7: Tu pa sem samo vzel $u(r)$ in ga na prevoju nadaljeval z njegovo zadnjo vrednostjo. Potem pa sem s Prosenovim linearnim robnim pogojem dokaončal tako, da se na koncu zadane v nič. S takim sem potem računal potencial $U(r)$.

III. TRETJI KORAK

Pri tretjem koraku, moramo biti zelo previdni, saj imamo veliko členov in hitro spregledamo kakšen minus, potenco, ali predfaktor. To seveda govorim iz izkušenj, saj sem rabil kar nekaj časa, da sem predfaktorje v pravilno delujoči kodi pravilno prepisal. A začnimo od začetka.

To je ključni korak, kjer sem pravzaprav zagnal naš algoritem. Z velikimi kanoni smo namreč želeli izračunati rešitev za valovno funkcijo elektronskega oblaka dveh elektronov Helijevega atoma. Za to smo morali spremeniti potencial, tako da je upošteval prispevek protonov

$$V_p = -\frac{Z}{r}. \quad (6)$$

Prispevek elektronov enega na drugega sem upošteval tako, da sem poračunal Poissonovo enačbo z zgornjim postopkom in s tem dobil potencial, ki ga ustvarjata elektrona. S tem potencialom potem lahko zapišemo še prispevek k energiji od dveh elektronskih oblakov, če

predpostavimo, da ju lahko samo seštejemo, kot

$$V_{el} = \frac{2U(r)}{r}. \quad (7)$$

Potencial od elektronov na elektronu je seveda odbojen. Naslednji prispevek je bolj zapleten in je povezan s Paulijevim izključitvenim načelom

$$V_{Pauli} = -\left(\frac{3}{2\pi^2}\right)^{1/3} \left(\frac{u(r)}{r}\right)^{2/3}, \quad (8)$$

pri čemer nas lahko zmede, da zdaj v tem členu nastopa tudi $u(r)$. Če si namreč zamislimo našo enačbo

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2\epsilon - 2\left(-\frac{z}{r} + \frac{2U(r)}{r} - \left(\frac{3}{2\pi^2}\right)^{1/3} \left(\frac{u(r)}{r}\right)^{2/3} \right) \right] u(r) = 0, \quad (9)$$

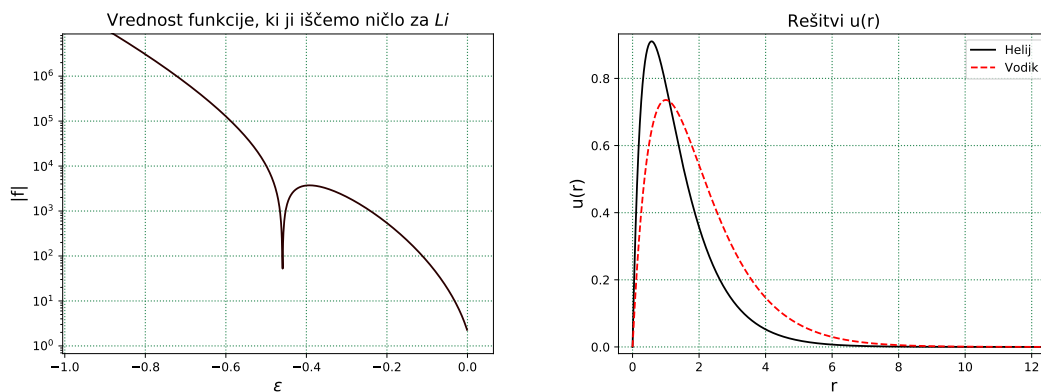
vidimo da to ni več ista enačba, saj imamo tudi prispevek $u(r)^{8/3}$. Jaz sem se tega lotil enostavno tako, da sem še vedno reševal isto enačbo, in za $u(r)$, ki nastopa v Paulijevem potencialu, uporabil prejšnjo rešitev.

Ena od glavnih preprek je bila, da smo na predavanjih zapisali V_{Pauli} brez potence obarvane rdeče. Ko sem to spremenil, je algoritem začel vračati pravilno rešitev. Algoritem je skonstruiral zelo hitro, v petih korakih, a sem ga vseeno pustil dlje (50 koarakov) in dobil rezultat

$$\epsilon = -0.5169696787 \quad \text{in} \quad E = -2.723647921. \quad (10)$$

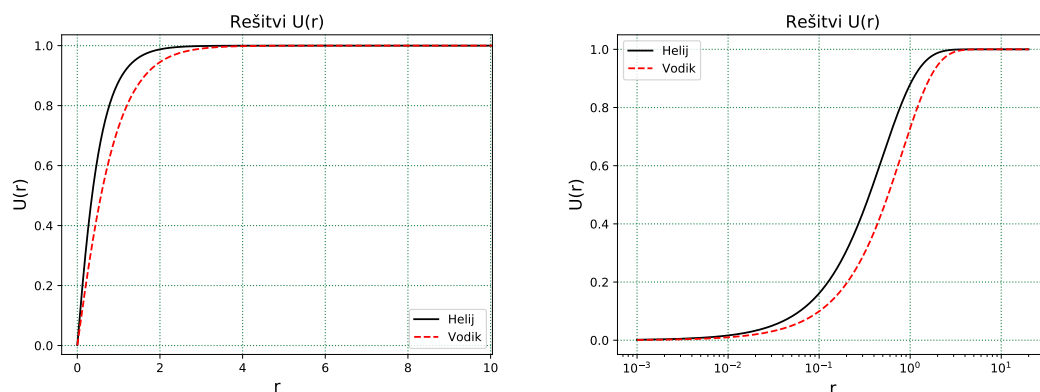
Pri čemer E predstavlja energijo vezanih elektronov izračunano kot

$$E = 2\epsilon - 2 \int_0^{r_{max}} \frac{U(r)u(r)^2}{r} dr + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi^2}\right)^{1/3} \int_0^{r_{max}} \frac{u(r)^{8/3}}{r^{2/3}} dr \quad (11)$$

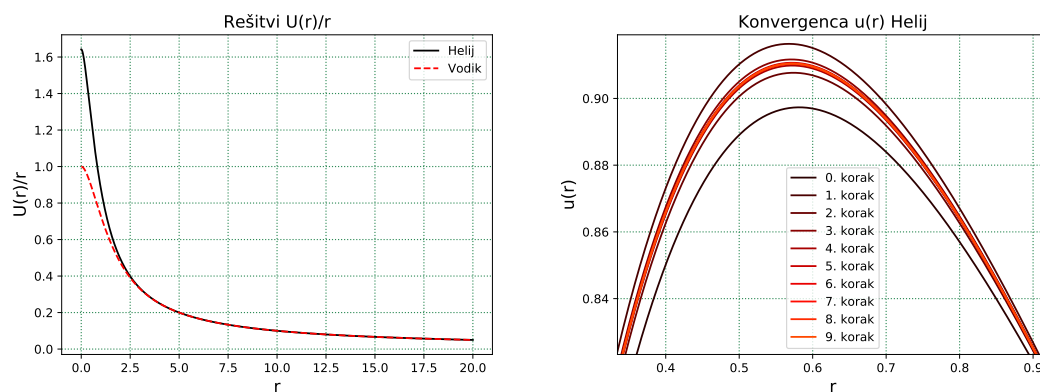


Slika 8: Na levi sliki vidimo strelsko funkcijo za Helijev atom, desno pa primerjavo rešitev za Helijev in Vodikov atom.

Na tak način dobimo rezultate prikazane na slikah 8 desno, slikah 9 in 10 levo.

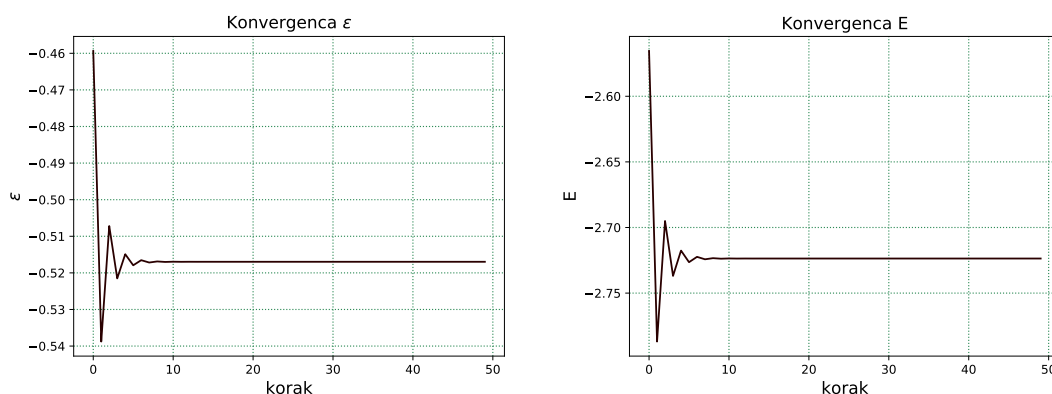


Slika 9: Na slikah sta prikazana električna potenciala elektronov $U(r)$ za Helijev in za Vodikov atom.



Slika 10: Na sliki levo sta prikazana $U(r)/r$ za Helijev in Vodikov atom. Na desni pa vidimo, kako se tekom algoritma spreminja $u(r)$. Zelo hitro konvergira.

Zanimivo si je pogledati tudi, kako izgleda konvergenca metode. To si lahko pogledamo tako, da pogledamo kako se spreminja valovna funkcija v odvisnosti od koraka algoritma. Enako lahko storimo tudi za energiji ϵ in E , kar vse vidimo na slikah 11 in na sliki 10 desno.



Slika 11: Na slikah sem prikazal kako sta tekom algoritma konvergirali vrednosti ϵ in E . Zopet opazimo zelo hitro konvergenco.

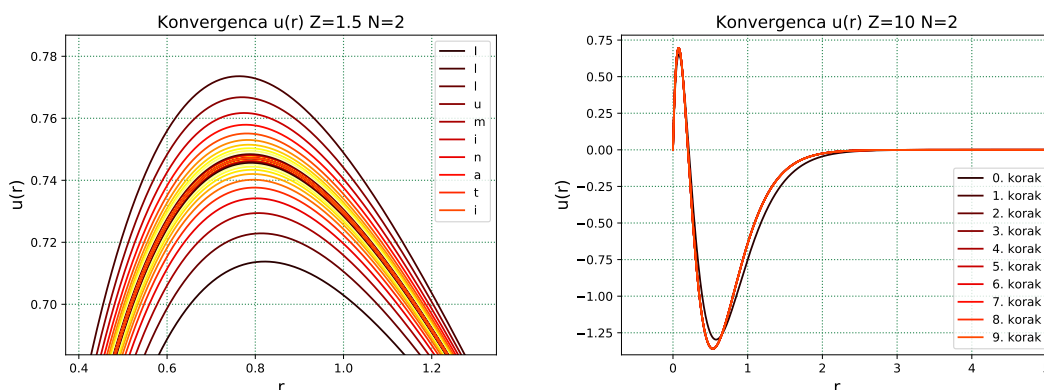
IV. OSTALI Z

Algoritme lahko poskusimo uporabiti tudi za preostale Z. Pri čemer moramo paziti, da ne gremo preblizu $Z = 1$, saj v okolici metoda več ne konvergira. Na tak način dobimo energije:

Z	E	ϵ
1.5	-1.33	-0.093
1.8	-2.106864292	-0.316824142
3	-7.008686	-2.12133
4	-13.2943840	-4.727591
5	-21.5803220	-8.33440971
10	-23.7747797457*	-10.4504574086*
10	-93.012342538	-41.37117617127387

(energija označena z zvezdico je prvo vzbujeno in ne osnovno stanje)

Ker sta primera zanimiva, sem za $Z = 10$ in $Z = 1.5$ konvergenco $u(r)$ prikazal na slikah 12. Vidimo da dobimo počasno konvergenco pri malih Z. Za $Z = 10$ pa sem očitno zgrešil osnovni nivo in izračunal rešitev za prvo vzbujeno stanje. Nato sem poračunal še osnovno stanje, ki je bilo precej oddaljeno, pri $\epsilon \approx 40$.



Slika 12: Na slikah sem prikazal zanimiva primera. Provi je $N = 2$, $Z = 1.5$, kjer vidimo, da pri takem Z metoda že bolj počasi konvergira. Na drugem grafu pa vidimo zanimivo rešitev pri velikem $Z = 10$, ki ni osnovno, temveč prvo vzbujeno stanje.

Na tej točki, vem da bi lahko raziskal še marsikaj, ampak se mi zdi da bi bilo to nepotrebno, glede na to da sem ta algoritem že kar poglobljeno preiskal pri predmetu modelska analiza 2. Tam sicer nismo upoštevali popravka zaradi Paulijevega izključitvenega načela, ampak verjetno nebi odkril kaj res novega. Zato prilagam nalogi iz tistega predmeta in upam, da mi ni potrebno ponavljati vseh tistih rezultatov. Datoteki se imenujeta miha srdinšek 203 in miha srdinšek 204.