

---

## 4. naloga

### Hartree-Fockova metoda

---

MIHA SRDINŠEK

#### I. ATOM

Hartree-Fockov približek je izboljšava Hartree-jevega približka, na podlagi tega, da upoštevamo Paulijevo izključitveno načelo. To pomeni, da rečemo, da je valovna funkcija produkt nekih valovnih funkcij, ki so odvisne le od tega kje se nahaja en delec, pri tem pa upoštevamo, da so kvantni delci nerazločljivi in zato seštejemo po vseh možnih permutacijah. Za dva elektrona taka funkcije recimo izgleda

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2_1} \right\rangle \left| -\frac{1}{2_2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2_2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2_1} \right\rangle \right), \quad (1)$$

uporabimo pa lahko simetričen nastavek

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{R(r)}{r}. \quad (2)$$

Ta elektrona se nahajata v okolici helijevega jedra in zato lahko zapišemo energijo dveh elektronov kot

$$E = 2E_0 \int dx \left[ R'(x)^2 - \frac{2Z}{x} R(x)^2 - \Phi(x) R(x)^2 \right], \quad (3)$$

če vzamemo za  $x = r/a$  in  $e = E/E_0$ . Prvi člen nam predstavlja prispevek kinetične energije, drugi člen coulowski potencial, tretji pa prispevek gibanja elektrona v povprečnem potencialu. Potencial enega elektrona zadošča Poissonovi enačbi in zato velja

$$\nabla^2 \Phi(x) = \frac{R^2}{x^2}, \quad \Phi(x) = \frac{\phi(x)}{x}, \quad \phi''(x) = \frac{R(x)^2}{x}, \quad (4)$$

kar lahko rešimo z enojno integracijo in dobimo

$$\Phi(x) = -\frac{1}{x} \int_0^x R(y)^2 dy - \int_x^\infty \frac{R^2(y)}{y} dy. \quad (5)$$

Z varjacijo 3 pa potem dobimo

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2Z}{x} + \frac{2\phi(x)}{x} + \epsilon \right] R(x) = 0. \quad (6)$$

Zdaj je postopek že bolj jassen. Izvedli ga bomo tako:

1. Iz znanega in normiranega  $R(x)$  izračunamo po enačbi 5 potencial  $\Phi$  v vsaki točki,
2. S pomočjo izračunanega potenciala nato rešimo enačbo (6) in s tem določimo nov  $R(x)$ ,
3. Zdaj normiramo  $R(x)$  in se vrnemo na prvi korak.

Ko s to zanko končamo, kar se zgodi zelo hitro (po reciom petih korakih), takrat po enačbi 3 izračunamo končno energijo. To je vse kar bomo počeli v tej nalogi. Pri tem bomo za začetni  $R(x)$  vzeli nastavek oblike

$$R(x) = 2\sqrt{z - \frac{5}{16}}x(z - \frac{5}{16})e^{-(z - \frac{5}{16})x}. \quad (7)$$

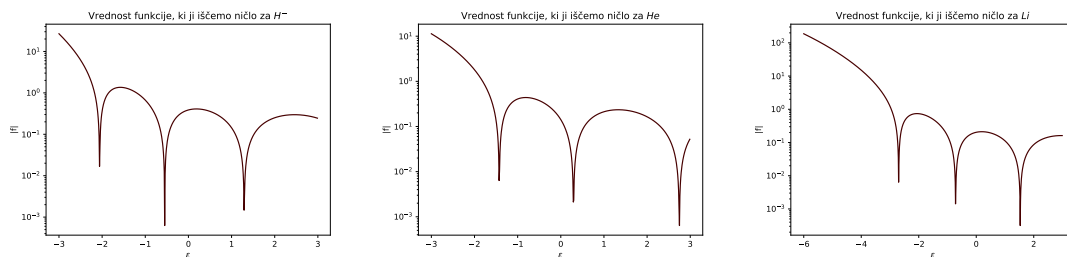
Z metodo sem imel sprva kar nekaj težav, saj sem naredil vrsto napak. Metoda je lahko zelo hitra, če jo zapišemo pravilno. Pravilno jo zapišemo tako, da  $\Phi$  izračunamo v vsaki točki in potem tekom iskanja rešitve zgolj kličemo že zane rezultate. Isto lahko naredimo za  $k^2$ , če delamo z metodo numerova. Najbolje ga je prej izračunati v vsaki točki in potem tekom algoritma zgolj klicati  $k^2$ . A to niso bile vse težave. Najprej sem narobe normiral, saj sem pozabil, da je  $R(x)$  valovna funkcija in je treba normirati kvadrat  $R(x)^2$ , ne pa  $R(x)$ . S tem so se težave že skorajda končale. Pomembno je bilo le še to, da sem v algoritem vnašal normirane  $R(x)$ . Vse ostalo je poteklo zelo gladko in po teh popravkih, je tuki algoritem konvergirala zelo hitro. Ker sem uporabil metodo numerova bom navedel s kakšnimi koeficienti sem aproksimiral začetne točke. V enačbo sem vstavil polinom visoke stopnje in tako izračunal nekaj členov razvoja

$$a_0 = 0, a_1 = 1, a_2 = -(Z + \phi(x)), a_3 = \frac{1}{6}(-\epsilon + 2\phi(x)(\phi(x) + 2Z)), \quad (8)$$

$$a_4 = \frac{1}{18}(2\epsilon(\phi(x) + Z) - \phi(x)^2(\phi(x) - 3Z)), \quad (9)$$

pri čemer sem imel težave z  $\phi(x)$ , zato sem pri prvih treh členih, kjer sem uporabil ta algoritem zapisal  $\phi(x) = \phi(x + dx)$ . Od tu naprej sem normalno uporabljal metodo numerova, za odvode in integrale pa sem uporabljal *python*-ove funkcije. Pri integralih nisem aproksimiral repkov z eksponentni in integriral do nosekončnosti, ampak samo na intervalu.

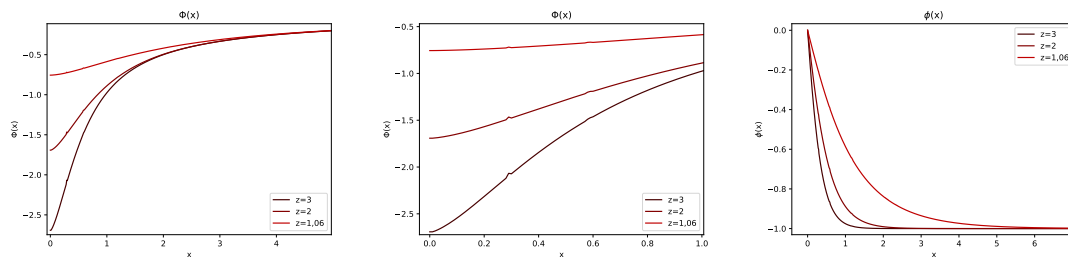
Pa se vrnimo k reševanju te naloge. Najprej si pogledajmo kako izgleda funkcija, ki ji z bisekcijo iščemo ničle. To je funkcija, ki jo dobimo s strelsko metodo, pri čemer streljamo z metodo numerova. Torej iz začetnega  $\epsilon$  napovemo kakšna je vrednost funkcije v neskončnosti. Mi želimo, da je vrednost enaka 0, zato iščemo ničle. Funkcija za različne  $z$  je prikazana na slikah 1.



**Slika 1:** Slike prikazujejo vrednosti funkcije, ki ji pri strelski metodi iščemo ničle. Na levi vidimo ničlo pri  $\epsilon = 2$ , ki ne obstaja, če izvedemo bisekcijo. Šele druga je resnična.

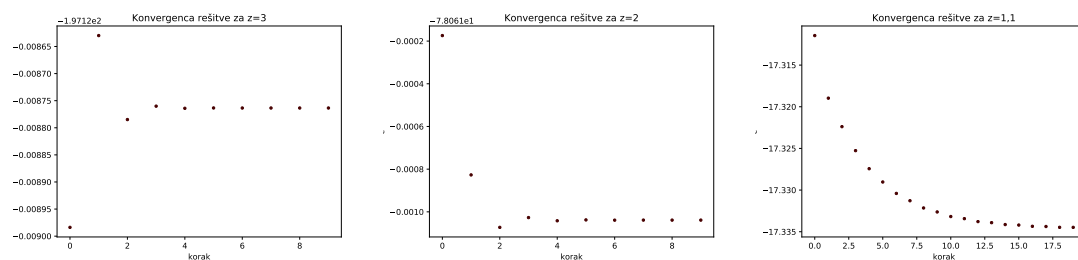
Pri tem vidimo, da imamo več ničel. Različne ničle pomenijo različna vzbujena stanja in mi iščemo zgolj osnovno vezano stanje, ki pa se nahaja pri najnižjem  $\epsilon$ . Ko torej uporabimo naš nastavek za  $R(x)$  in z njim izračunamo potencial, nato na tak nači rešimo enačo 6 in dobimo nov  $R(x)$ . Pogledajmo si kako izgleda ta vmesni potencial na slikah 2. Vidimo, da se  $\Phi(x)$  spreminja

kot pričakovano. Višji kot je  $z$  močnejši je. Podobno vidimo tudi za potencial enega elektrona, da z večjim  $z$  ratuje vse močnejši. Vidimo kako hitro doseže maksimalno vrednost v primerjavi z  $z = 1$ . Opazil sem sicer nenavadno podrobnost, da se pri nizkih  $x$  pojavita dva mahna skoka v potencialu. Verjetno je to neka napaka znotraj moje metode.



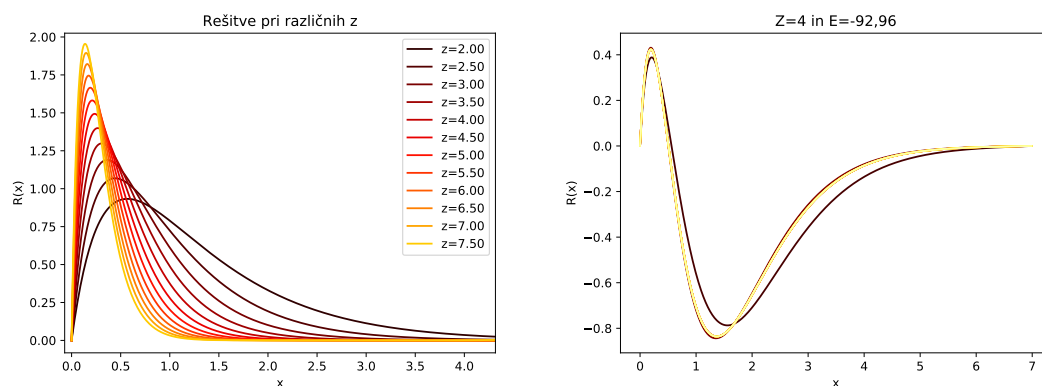
Slika 2: Slike priazujejo vrednosti potenciala za različne  $z$ .

Zanimivo je opazovati, kako metoda konvergira. Opazimo da konvergira izredno hitro. To lahko vidimo na slikah 3. Konvergenca se upočasnjuje šele pri nizkih  $z$ , kar bomo bolje razumeli nekoliko kasneje.



Slika 3: Slike priazujejo konvergirane rešitve pri različnih  $z$ .

Zdaj sli lahko pogledamo, kako izgledajo rešitve in kakšne energije dobimo, pri višjih  $z$ . Pri tem ne bomo preveč realni, in bomo poiskali tudi rešitve za realne vrednosti števil  $z$ . To vidimo na sliki 4 levo, med tem ko na desni sliki vidimo poskus uporabe metode na višjem vzbujenem stanju. Metoda dejansko konvergira in najde neko rešitev, ki verjetno nima smisla, vseeno pa mi je bilo zanimivo, da nekaj najdemo.

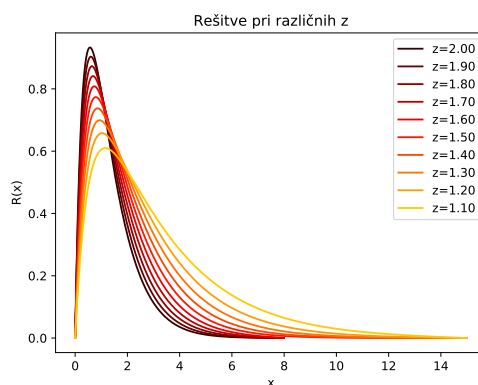


Slika 4: Slika levo priazuje rešitve pri različnih  $z$ . Slika desno pa preizkus metode na višjem vzbujenem stanju pri  $z = 4$ .

Tako si lahko pogledamo tabelico energij, ki smo jih odkrili z zgornjim postopkom

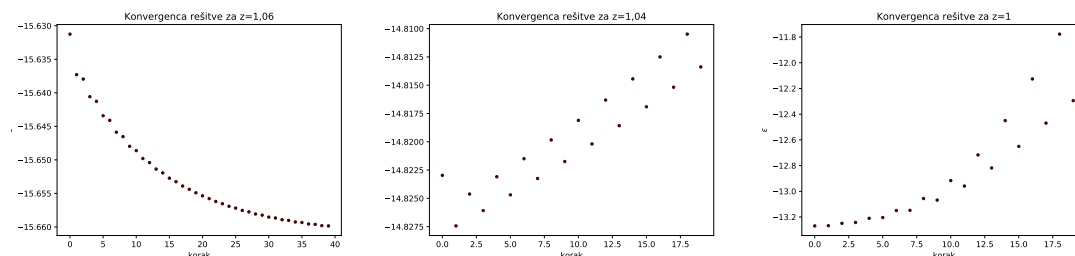
Energija [eV]	Z	Energija [eV]	Z
-78.0620418	2.0	-78.06209	2
-130.830075	2.5	-69.13667	1,9
-197.128764	3.0	-60.75483	1,8
-276.900339	3.5	-52.91686	1,7
-370.078201	4.0	-45.62293	1,6
-476.586870	4.5	-38.87470	1,5
-596.283349	5.0	-32.67093	1,4
-729.251190	5.5	-27.01260	1,3
-875.212253	6.0	-21.89970	1,2
-1034.11472	6.5	-17.32743	1,1
-1205.72999	7.0		
-1361.52692	7.5		

Energije vidimo, da so precej natančno izračunane in za  $z = 2,3$  nam vrednost odstopa le za en  $eV$  od eksperimentalne vrednosti. Nasploh bi lahko kar napovedal, glede na trend, da so prave vrednosti izračunane minus  $1eV$ . Tako kot za velike  $z$  lahko tudi za male  $z$  izrišem valovne funkcije, kar lahko bralec vidi na sliki 5.



Slika 5: Slika prikazuje rešitve pri malih  $z$ .

Kot je lahko bralcu razvidno že iz izbranih  $z$ , ta metoda ne konvergira vedno, in to pri  $z \approx 1$ . Če torej želimo poiskati stanja, kjer vezanih stanj ni več moramo  $z$  zmanjševati, ne pa povečevati. Iz zgornjih tabel je očitno, da do  $Z = 1,1$  metoda gotovo konvergira. Poglejmo si kako točno take divergence izgledajo na slikah 6.



Slika 6: Slike prikazujejo divergenco ali konvergenco metode v bližini  $z = 1$ .

Želel sem si čim bolj točno določiti do katerega  $z$  rešitve obstajajo, zato sem izvedel sledeči algoritem. Izbral sem si interval  $z \in (1, 1.1]$  in na njem izvajal nekakšno bisekcijo. Vsakič

sem interval razbil na polovico in pogledal ali metoda konvergira v tej sredinski točki ali ne. Konvergenco metode sem preverjal tako, da sem izvedel osem korakov algoritma in preveril, če je sprememba energije v zadnjem koraku manjša od spremembe energije v prejšnjem koraku. Če je bila sprememba energije manjša, potem sem zaključil, da algoritem na intervalu nad tem  $z$  konvergira in postopek ponovil na spodnjem intervalu. V obranem primeru sem zaključil, da algoritem pri nizjih  $z$  ne konvergira in nadaljeval postopek na zgornjem intervalu. Na tak način sem izvedel 10 korakov in prišel do zaključka, da moj algoritem konvergira do neke vrednosti  $z$ , ki se nahaja na intervalu

$$z \in (1.04453125, 1.044921875]. \quad (10)$$

Torej lahko zaključimo, da moja metoda konvergira vsaj do

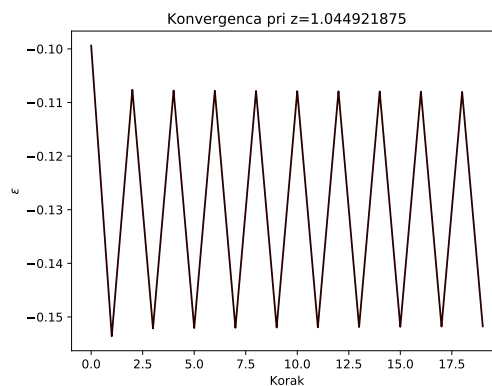
$$Z = 1,04492, \quad (11)$$

kjer za energijo dobimo

$$E = 15eV. \quad (12)$$

Pri tem je način kako sem iskal konvergenco vseeno rahlo vprašljiv, ker je natančnost reševanja odvisna tudi od tega kako dolg interval vzamemo. Rešitev se s približevanjem  $z = 1$  vse bolj razvleče in dolžino strela je treba vseskozi prilagajati. Pri tem sem močno zmanjšal natančnost koraka, da je algoritem hitreje tekel. Jaz pa sem izbral konstantno dolžino intervala. Lahko tudi da je dolžina prevelika. Gre namreč za zelo šibko konvergenco, ki ni ravno konvergenca, ki jo iščemo.

Na sliki 7 vidimo da pri  $z = 1,044921875$  algoritem že tako ali tako močno pleše in konvergenca je tako počasna, da je že tam konvergenca vprašljiva. Algoritem tako pleše tudi pri  $z = 1,05$ .



**Slika 7:** Slika prikazuje kako metoda konvergira pri  $z = 1.05$ .