

Hartree-Fockova metoda

4. domača naloga pri predmetu Modelska analiza II

Domen Vaupotič

1 Hartree-Fockova metoda

Obravnavamo stacionarno Schrödingerjevo enačbo za večelektronske atome in ione, torej N elektronov v Coulombskem potencialu, ki čutijo medsebojni odboj (korelacije), z upoštevanjem Born-Oppenheimerjevega približka mirujočega jedra:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$
$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{pot}} + H_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}.$$

Reševanje takega problema je težavno, saj zahteva veliko spomina. Vsak elektron zaseda $3N$ koordinat. Za numerično simulacijo na intervalu z n točkami potrebujemo torej spomin velikosti n^{3N} , kar je lahko že pri majhnih problemih ogromno (100 točk in 4 elektroni: 10^{24}). Težavni člen v Hamiltonianu je interakcijski: brez njega se problem trivialno prevede na N -kraten vodikov atom.

Reševanja se lotimo s *Hartree-Fockovo metodo*, ki jo sestavljajo naslednje premise:

1. Valovno funkcijo večelektronskega sistema sestavimo s *Slaterjevo determinanto*, ki upošteva antisimetričnost zaradi fermionske narave elektronov. Zaradi poenostavitve bomo obravnavali le dvoelektronske species, zato je Slaterjeva determinanta enaka

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1)\chi_1(1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2)\chi_1(2) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1)\chi_2(1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2)\chi_2(2) \end{vmatrix},$$

pri čemer so φ_i bazne enoelektronske funkcije, χ_i pa pripadajoči spinski deli. Za bazne funkcije bomo uporabili vodikove orbitale $1s$, spinski del in normalizacijsko konstanto pa bomo ignorirali.

2. Zapišemo enodelčni energiji za oba elektrona, če ju obravnavamo kot prosta delca. Energiji sta seveda enaki:

$$E_2 = E_1 = \langle \varphi_1 | H_{\text{kin}} + H_{\text{pot}} | \varphi_1 \rangle = \int \varphi_1(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \varphi_1(\mathbf{r}) 4\pi r^2 d\mathbf{r}.$$

Pri tem velja izpostaviti količino Z , ki podaja naboj jedra. Z nastavkom $\varphi_1(\mathbf{r}) = R(r)/\sqrt{4\pi r^2}$ in upoštevanjem analitičnih lastnosti radialnega dela valovne funkcije ($R(0) = R(\infty) = R'(\infty) = 0$) pridemo izraz:

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty (R')^2 dr - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{R^2}{r} dr.$$

3. Uvedemo brezdimenzijsko spremenljivko $x = r/r_B$ in konstanti $r_B = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (me^2) = 5,291 \times 10^{-11} \text{ m}$ ter $E_0 = me^4 / (32(\pi\epsilon_0 \hbar)^2) = 13,6058 \text{ eV}$. Celotno energijo zapišemo kot vsoto kinetičnega in potencialnega prispevka (izpeljana pri prejšnjem koraku) ter interakcijskega prispevka, ki je posledica *efektivnega* (Hartreejevega) *potenciala* $\Phi(x)$ zaradi jedra in drugega elektrona:

$$E = 2E_0 \int_0^\infty \left[(R'(x))^2 - \frac{2Z}{x} R^2(x) - \Phi(x) R^2(x) \right] dx. \quad (1)$$

4. Potencial drugega elektrona izračunamo iz *Poissonove enačbe*, pri čemer upoštevamo, da je elektronska gostota sorazmerna s kvadratom valovne funkcije ($\rho \propto \varphi^2$):

$$\nabla^2 \Phi(x) = 4\pi\rho = 4\pi\varphi^2 = \frac{R^2(x)}{x^2},$$

katere rešitev dobimo z integracijo Greenove funkcije:

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

5. V izraz za energijo dodamo še Lagrangev multiplikator ($-\epsilon E_0 \int R^2 dx$) in z *variacijsko metodo* poiščemo rešitev:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta R} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\delta E}{\delta R'} \right) &\stackrel{!}{=} 0, \\ \left[-\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2Z}{x} - 2\Phi(x) - \epsilon \right] R(x) &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

6. Računanje sedaj izvajamo *iterativno*:

- (i) Izberemo dober začetni približek za $R(x)$, npr.:

$$R(x) = 2\sqrt{Z^*} x Z^* e^{-Z^* x}; \quad Z^* = Z - \frac{5}{16}.$$

- (ii) Iz Poissonove enačbe izračunamo potencial $\Phi(x)$ (en. 2).
 (iii) S tem potencialom rešimo Schrödingerjevo enačbo (en. 3) in pridobimo nov $R(x)$ ter novo energijo ϵ .
 (iv) Ponavljamo koraka (ii) in (iii) do konvergence, da dobimo *samouklajeno rešitev*.

2 Reševanje

Za reševanje Schrödingerjeve enačbe sem uporabil metodo Numerova iz prejšnjih nalog z velikostjo koraka h . Območje integracije sem izbral tako, da sem poiskal povprečni $\langle x \rangle$ v začetnem približku $R(x)$:

$$\text{Assuming} \left[Z > 0, \int_0^\infty x \left(2 \sqrt{Z} x Z \text{Exp}[-Z x] \right)^2 dx /. Z \rightarrow Z - \frac{5}{16} \right]$$

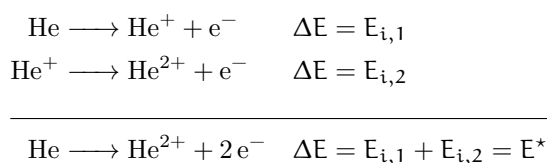
$$\frac{3}{2 \left(-\frac{5}{16} + Z \right)}$$

in nato empirično določil območje integracije kot $[0, \frac{15}{2} \langle x \rangle]$. Celotno energijo sem izračunal z integracijo s Simpsonovo metodo po enačbi 1.

Pri reševanju z metodo Numerova je pomembno, da začetni približek za ϵ pri iskanju ničle postavimo dovolj negativen, sicer lahko najde neustrezno oscilirajočo rešitev ($R'(\infty) \neq 0$).

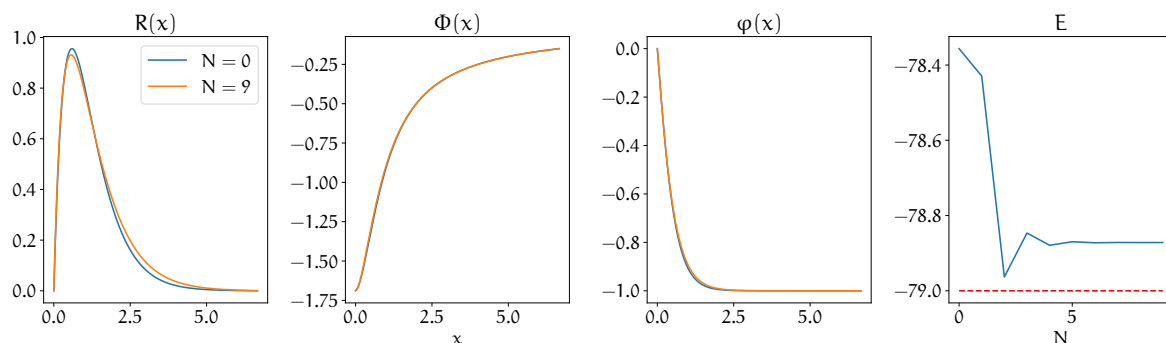
3 Helijev atom

Prvi species, ki ga obravnavamo, je helijev atom, He, $Z = 2$. Zapišimo kemijske reakcije, s katerimi si razjasnimo pomen *ionizacijske energije*:



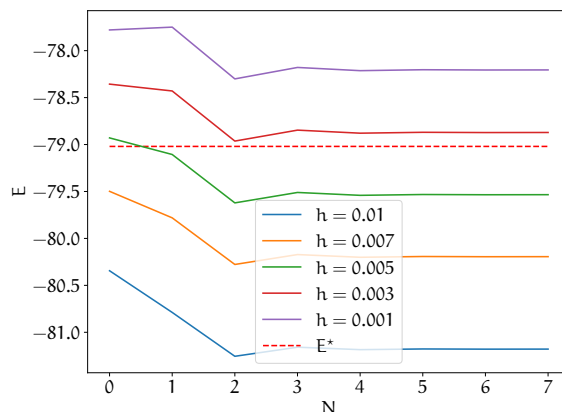
V zgornjih reakcijah imenujemo $E_{i,1}$ prva ionizacijska energija in $E_{i,2}$ druga ionizacijska energija. Ker je po dogovoru energija disociiranega jedra in elektronov enaka 0, proglasimo energijo E^* za vezavno energijo atoma. Ta je enaka vsoti ionizacijskih energij. Za atom helija znaša vezavna energija $E^* = -79,02 \text{ eV}$. Zaradi skladnosti s fizikalnim pristopom bodo vse izpisane energije negativne, čeprav so ionizacijske energije pozitivne (atomu moramo dovesti energijo, da elektron ločimo od jedra). Kjer ni zapisano, je enota energije elektronvolt (eV).

Na sliki 1 so prikazani rezultati Hartree-Fockove metode za helijev atom. Opazimo, da se valovna funkcija ne razlikuje bistveno od začetnega približka. Energija sicer hitro konvergira, a odstopa od eksperimentalne na prvem decimalnem mestu.



Slika 1: Rezultati za helijev atom, izračunani z devetimi iteracijami in korakom $h = 3 \times 10^{-3}$. Prikazane so radialna valovna funkcija, $R(x)$, Hartreejev potencial, $\Phi(x)$, in $\phi(x)$ za začetni približek in končni rezultat. Graf desno prikazuje spreminjanje energije med iteracijami ter eksperimentalno vrednost (črtna rdeča črta).

Na sliki 2 je prikazan vpliv velikosti integracijskega koraka na končni rezultat. Opazimo, da z manjšim korakom resda dobivamo točnejšo rešitev, vendar pri premajhnem koraku ponovno izgubimo točnost.



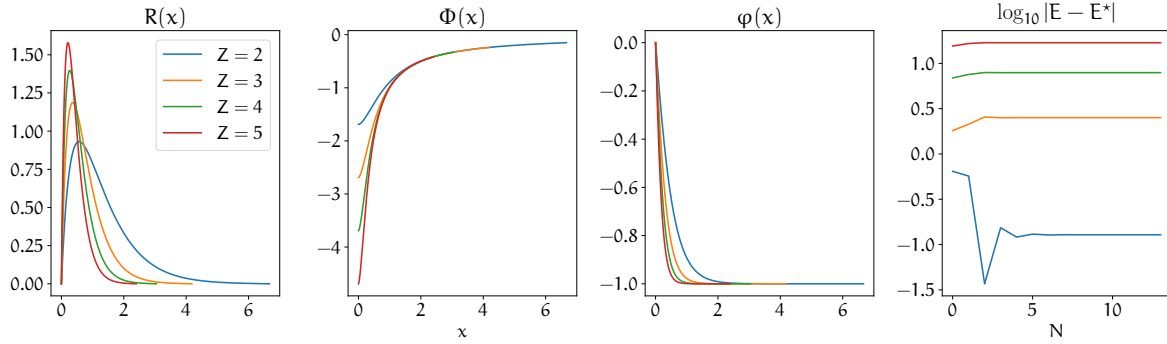
Slika 2: Vpliv velikosti koraka pri metodi Numerova, h , na energijo.

4 Drugi dvoelektronski species

Obravnavajmo sedaj še druge dvoelektronske ione, kot so hidridni ion H^- ($Z = 1$), litijev ion Li^+ ($Z = 3$), berilijev ion Be^{2+} ($Z = 4$), borov ion B^{3+} ($Z = 5$).

Na sliki 3 so prizatani rezultati za katione. Opazimo, da se z naraščanjem naboja jedra valovna funkcija pomika zgoščuje pri jedru, kar je povsem pričakovano. Na grafu napake vidimo, da so rezultati pri večjih Z znatno manj točni.

V tabeli 1 sem zbral svoje rezultate vezavnih energij, izračunane s Hartree-Fockovo metodo (E_{HF}), ter jih primerjal z eksperimentalnimi vrednostmi (E^*) in izračunal napako. Napaka narašča z večjim Z , prav tako je znatna pri hidridnem ionu, kar bom pojasnil v nadaljevanju.



Slika 3: Rezultati za Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} . Na desnem grafu je prikazana točnost rešitve.

Točne vrednosti sem pridobil iz podatkovne zbirke *Wolfram Knowledgebase*. Za hidridni ion sem vzel vsoto prve ionizacijske energije in prve elektronske afinitete, za ostale pa vsoto zadnjih dveh ionizacijskih energij.

```

In[72]:= {{ElementData[1],
  Total@UnitConvert[{ElementData[1, "IonizationEnergies"],
    ElementData[1, "ElectronAffinity"]}, "MolarElectronvolts"]}} // TableForm

Table[
  {ElementData[n],
    Total@UnitConvert[Take[ElementData[n, "IonizationEnergies"], -2], "MolarElectronvolts"]},
  {n, 2, 5}] // TableForm

Out[72]//TableForm=
hydrogen      14.352 eV

Out[73]//TableForm=
helium        79.005 eV
lithium       198.093 eV
beryllium     371.614 eV
boron         599.599 eV

```

Tabela 1: Numerični rezultati in eksperimentalno določene vrednosti vezavnih energij.

species	Z	E_{HF} [eV]	E^* [eV]	napaka [%]
H^-	1	-13,48	-14,35	6,1
He	2	-78,87	-79,01	0,2
Li^+	3	-200,6	-198,09	-1,3
B^{2+}	4	-379,5	-371,61	-2,1
Be^{3+}	5	-616,5	-599,60	-2,8

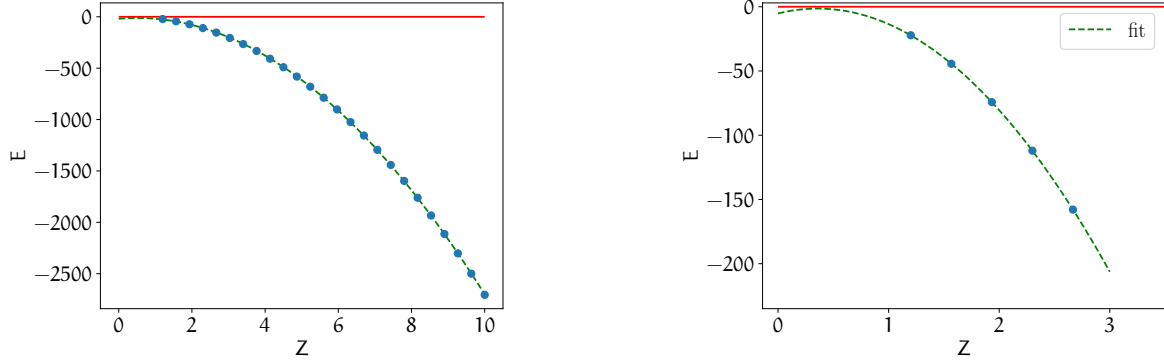
Preden se posvetimo obravnavi hidridnega iona, si oglejmo, kakšne rezultate dobimo, če dopustimo neceli naboj jedra. Vezavna energija je prikazana na sliki 4, in sicer na območju $Z \in [1.2, 10]$. Opazimo, da je odvisnost kvadratična, prilegajoča parabola pa je:

$$E = \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma$$

$$\alpha = -33,8 \quad \beta = 49,3 \quad \gamma = -44,4.$$

Za boljšo oceno pri manjših Z sem izračunal še parabolo na manjšem intervalu (prikazano na sliki 4, desno):

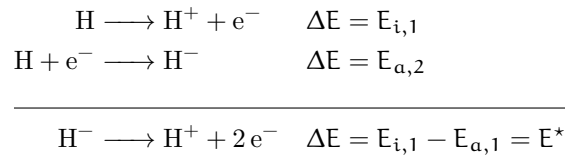
$$\alpha = -29,4 \quad \beta = 21,0 \quad \gamma = -5,18.$$



Slika 4: Vezavna energija za večji razpon naboja jedra, Z (levo), in približano na manjši interval s prilegajočo parabolo. Uporabljeni korak integracije $h = 8 \times 10^{-3}$.

4.1 Hidridni ion

Lotimo se sedaj hidridnega iona, H^- ($Z = 1$). Omenimo, da tokrat iščemo vezavno energijo kot razliko prve ionizacijske energije in *prve elektronske afinitete*, $E_{a,1}$:

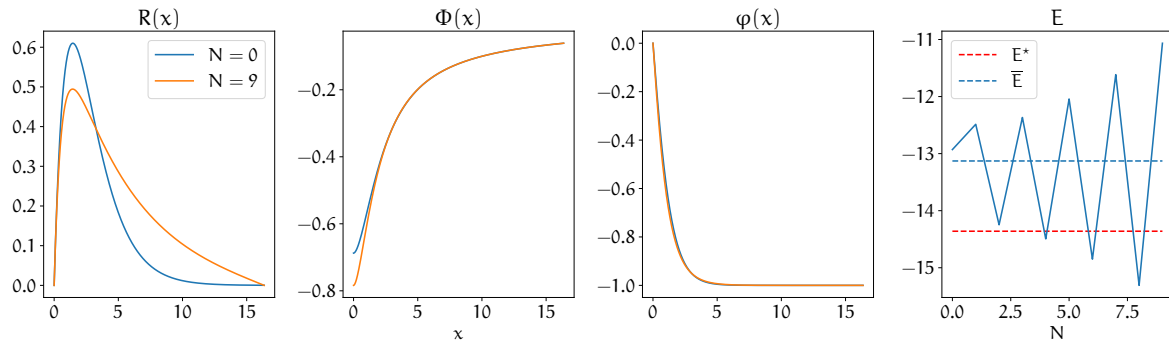


Na grafu 5 so prikazani rezultati. Opazimo, da metoda pri tem species odpove, saj energija ne konvergira, temveč zmeraj bolj skače okoli neke povprečne vrednosti $\bar{E}$. Prav tako se izmenjujeta dve obliki valovne funkcije, kar je bolj vidno na sliki 6. Ocenimo torej vezavno energijo hidridnega iona s povprečno vrednostjo: $E \approx \bar{E} = -13,48 \text{ eV}$. Energijo bi lahko ocenili tudi s prilegajočo parabolo; pri tem dobimo vezavno energijo hidridnega iona $E \approx -13,58 \text{ eV}$. Z obema metodama torej dobimo približno enak rezultat, ki pa še zmeraj znatno odstopa (nekaj %) od eksperimentalne vrednosti.

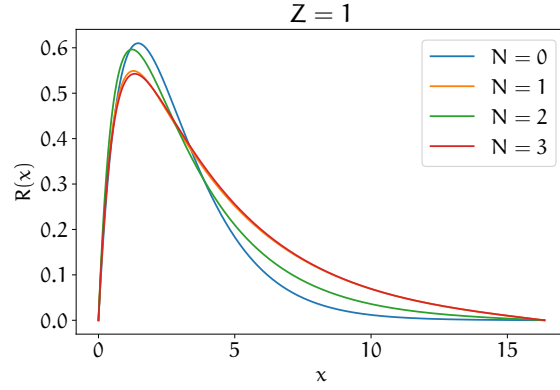
Če bi s Hartree-Fockovo metodo želeli pridelati vezano stanje hidridnega iona, bi morali uporabiti drugačne bazne funkcije oziroma drugačen nastavek za večdelčno valovno funkcijo. Primer takšnega nastavka (Chandrasekhar):

$$\Psi(r_1, r_2) \propto e^{-ar_1 - br_2} + e^{-br_1 - ar_2},$$

pri čemer parametra a in b nista enaka in sprva zlomita permutacijsko simetrijo, ki se nato nazaj vzpostavi z drugim členom.



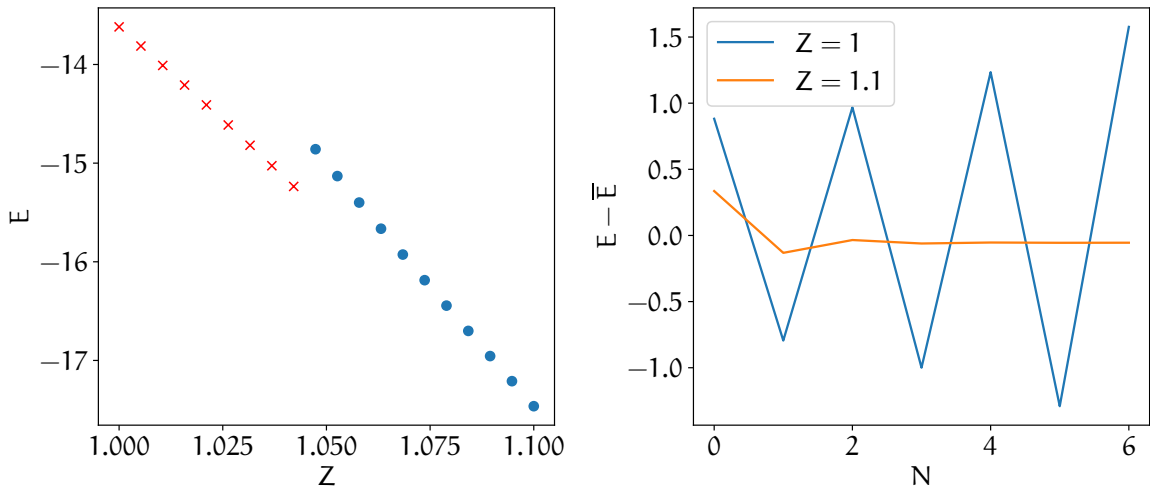
Slika 5: Rezultati za H^- . Na grafu energije sta prikazana eksperimentalna vrednost, E^* , in povprečje zadnjih šestih iteracij, $\bar{E}$.



Slika 6: $R(x)$ pri $Z = 1$ za prvih nekaj iteracij. Opazimo izmenjevanje dveh tipov rešitve.

4.2 Območje konvergence

Očitno je torej, da Hartree-Fockova metoda z uporabljenimi baznimi funkcijami neha delovati nekje na območju med $Z = 1$ in $Z = 2$, kar je prikazano na sliki 7. Metoda deluje, če se zaporedne razlike energije med iteracijami zmanjšujejo, in ne deluje, če se zaporedne razlike povečujejo. Oba primera sta prikazana na sliki 7, desno. Ocenjujem, da metoda preneha delovati pri $Z = 1,045(5)$.



Slika 7: Območje Z , kjer metoda preneha delovati. Rdeči križci prikazujejo rešitve, kjer metoda ne konvergira. Desni graf prikazuje primer rešitve, ki konvergira ($Z = 1,1$), in rešitve, ki ne konvergira ($Z = 1$).

4.3 Območje vezanih stanj

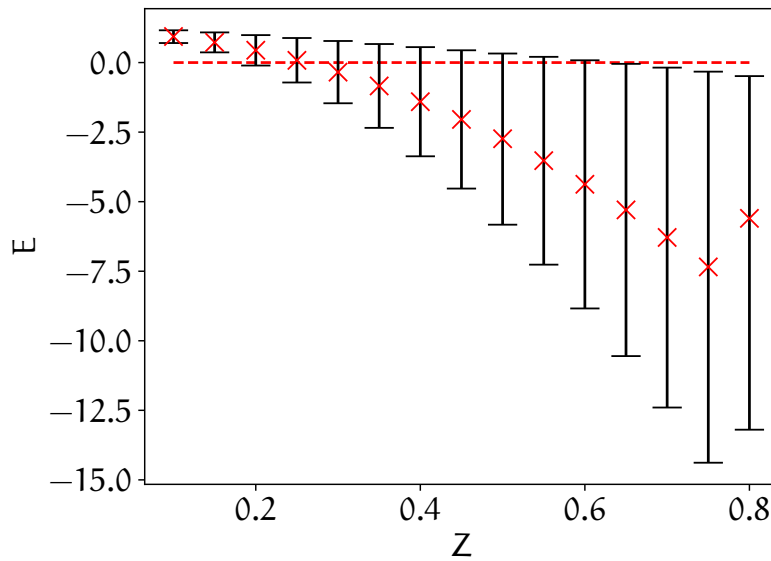
Za konec si oglejmo še, pri katerem Z ne dobimo več vezanega stanja. Ker metoda neha konvergirati že v negativnem območju, bomo lahko razpon vezanih stanj zgolj ocenili. Kjer metoda ne konvergira, sem torej za vezavno energijo E uporabil izračunano povprečno vrednost zadnjih 6 iteracij, $\bar{E}$.

Pri $Z < \frac{5}{16} = 0,3125$ bo Z^* negativen, zato sem začetno valovno funkcijo spremenil tako, da sem vzel absolutno vrednost $R(x) = 2\sqrt{|Z^*|} x |Z^*| e^{-|Z^*|x}$.

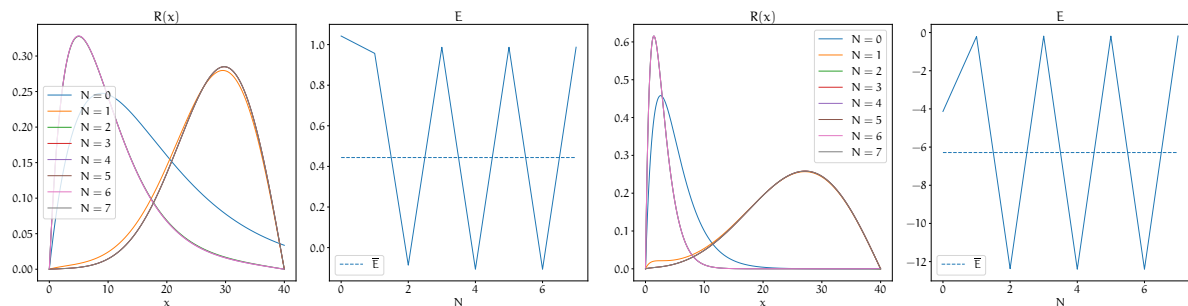
Na sliki 8 je prikazano območje, kjer energija spremeni predznak. Čeprav pričakujemo monotono obnašanje rešitev, so točke zaradi nestabilnega obnašanja metode in načina računanja energije s povprečenjem razmetane. Ocenjujem, da je minimalni Z , potreben za vezano stanje, enak $Z_{\min} = 0,447(3)$. Računanje je v tem območju dolgotrajno, saj je zaradi majhnega Z zahtevani interval reševanja $([0, x_{\max}])$

zelo velik, zato sem interval fiksiral. Povprečna vrednost, $\bar{E}$, spremeni predznak pri približno $Z \approx 0,25$, medtem ko maksimalna vrednost oscilacij energije postane pozitivna že pri $Z \approx 0,65$.

Na sliki 9 sta prikazani rešitvi za $Z = 0,2$ in $Z = 0,7$, ki sta obe v območju nekonvergence metode.



Slika 8: Območje Z , kjer vezavna energija spremeni predznak. Rdeči križci označujejo povprečno vrednost, z intervalom pa sta označeni najmanjša in največja vrednost energije v zadnjih 6 iteracijah. Uporabljena sta $x_{\max} = 40$ in $h = 1 \times 10^{-2}$.



Slika 9: Prvih 7 iteracij za $Z = 0,2$ (levo), kjer vezano stanje najverjetneje več ne obstaja, ter za $Z = 0,7$ (desno), kjer bi vezano stanje že moralo obstajati. Uporabljena sta $x_{\max} = 50$ in $h = 1 \times 10^{-2}$.