

Numerické riešenie Hartree-Fockových rovníc pre základný stav atómu He

František Herman

5. júla 2012

Obsah

1	Hélium	3
1.1	Hmotnosť a interakčná energia	3
1.2	Supratekutosť He - experimentálne fakty	4
1.3	He inde ako v Condensed Matter Structures	5
2	Hartree-Fock a Hélium	6
2.1	H-F rovnice pre atóm He	6
2.2	Očakávané riešenie	7
3	Numerické riešenie	8
3.1	Numerický výpočet $z(t)$ a výpočet $f_n(x)$ Eulerovou metódou	8
3.2	Numerický výpočet funkcionálu $E[f]$	10
4	Výsledky a diskusia	11
4.1	Výsledky	11
4.2	Diskusia	12

1 Hélium

Z hodín stredoškolskej chémie si pamätáme, že hélium je prvkom VIII. A skupiny. Ako najľahší inertný plyn s ničím nereaguje a človek tak môže rýchlo nadobudnúť dojem, že na héliu toho veľa zaujímavého nie je. Avšak pri štúdiu fyziky na vysokej škole sa nám He už niekoľkokrát priplietlo do cesty a nie je na škodu si pripomenúť, čo všetko o ňom už vieme. V nasledujúcich riadkoch sa pokúsime vzbudiť záujem o atóm He a tým pádom aj o numerický výpočet uvedený v tretej časti tejto seminárnej práce. Zároveň sa pokúsime jednoduchými argumentami prísť na to, čo vlastne od riešenia očakávame.

1.1 Hmotnosť a interakčná energia

Atóm He pozostáva z dvoch protónov a dvoch neutrónov viazaných v atómovom jadre a dvoch elektrónov¹ v atómovom obale. Vďaka tomu má hélium veľmi nízku atómovú hmotnosť, cca 4 au. Je prirodzené očakávať, že plyn pozostávajúci z takto ľahkých častíc bude ľahko reagovať na zmeny teploty a tlaku. S tým je spojená vysoká teplotná vodivosť, ako aj vysoká rýchlosť zvuku v takomto plyne. Takéto predpoklad si môžeme dovoliť na základe klasickej predstavy atómov He ako ľahkých guľčiek.

Nízka hmotnosť atómov He však hrá dôležitú úlohu aj v inom, tentokrát kvantovom jave. Predstavme si situáciu pri $T = 0K$. Minimum Gibsovoho potenciálu $G = E - TS$ sa realizuje pri minime energie E , kde veríme, že atómy vytvoria pravidelné usporiadanie. Uvažujme ďalej, že jednu zo zložiek celkovej energie tvorí párová interakcia sprostredkovaná Lennard-Jonesovým potenciálom². Ak zahrnieme do úvahy aj efekt nulových kmitov v podobe energie častice viazanej v škatuli s rozmerom³ $2(a - \sigma)$, tak energia na jednu časticu takéhoto kryštálu:

$$\frac{E(a)}{N} = 2\epsilon \left\{ \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right] + \kappa \left(\frac{a}{\sigma} - 1 \right)^{-2} \right\}, \quad (1)$$

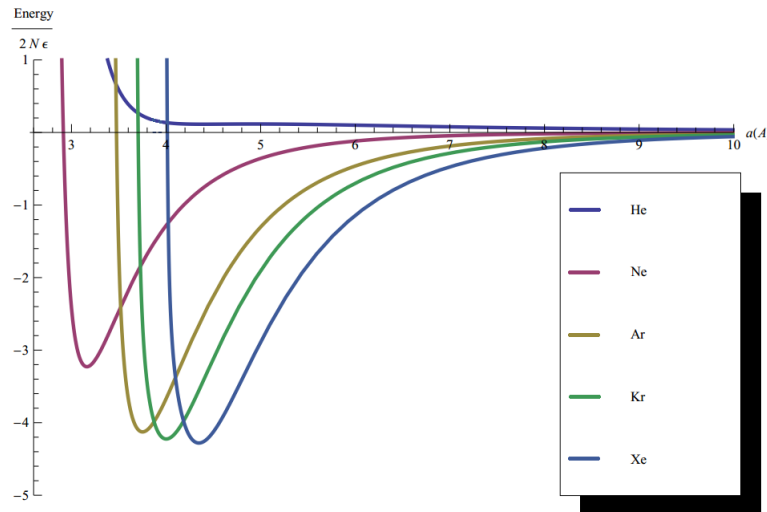
kde A_{12} a A_6 sú bezrozmerné čísla súvisiace s geometriou mriežky. V našom prípade uvažujeme fcc mriežku, pre ktorú $A_{12} = 12.13$ a $A_6 = 14.45$. Dôležitý je aj paramater κ , ktorý je nepriamo úmerný hmotnosti atómu m , aj typickej interakčnej energii medzi atómami He, ϵ . Pre atóm He sú hodnoty týchto čísel tak malé, že $E(a) > 0$ pre $\forall a$, a preto hélium bez ďalšej pomoci pri $T = 0K$ neskryštalizuje do fcc mriežky. Ako vidno na obrázku (1), kde je znázornený priebeh $E(a)$ aj v prípade iných atómov interagujúcich len van der Waalsovou interakciou, teda inertných plynov, tento jav nastáva len v prípade He.⁴

¹Hmotnostne aj tak zanedbateľných.

²Pre viac detailov okolo L-J potenciálu viď [?], zároveň pripomeňme, že typická interakčná energia v prípade atómu He $\epsilon = 0.9$ meV a typický priemer atómu He $\sigma = 2.56\text{\AA}$.

³Takýto odhad dostaneme veľmi jednoducho, ak si v jednom rozmere predstavíme atóm s priemerom σ uväznený medzi dvoma inými, kde vzdialenosť medzi ťažiskami najbližších je a .

⁴V našom jednoduchom príklade pracujeme len s fcc mriežkou, ale ukazuje sa, že hélium bez dodatočného vonkajšieho tlaku naozaj zostáva kvapalnú aj pri $T = 0K$.



Obr. 1: Energie inertných plynov v prípade zarátania vplyvu nulových kmitov.

Malá hodnota ϵ má za následok aj ďalšie javy. Keďže príťažlivé interakcie medzi atómami He sú slabšie, ako interakcie s atómami iného typu, hélium bude viac ťahané práve k atómom iného typu, a teda zmáča akýkoľvek materiál⁵. Zároveň malé príťažlivé sily medzi atómami He spôsobujú nízku teplotu varu He.

1.2 Supratekutosť He - experimentálne fakty

Ako už vieme, hélium zostáva kvapalnú aj pri nízkych teplotách. Ďalšou zvláštnosťou je, že ^4He sa pri nízkych teplotách dostáva do supratekutého stavu. To znamená, že dokáže tiecť s nulovou viskozitou. Experimentálne to vyzerá tak, že pri schladení vzorky He pod bod fázového prechodu, začne supratekutá fáza unikať zo vzorky cez rôzne trhliny. Ak by sme však chceli tú istú vzorku “pomiešať”, zistili by sme, že to nejde bez konania práce. Ak by ale bola celá vzorka supratekutou, čakali by sme, že žiadnu prácu konať netreba. Jednoduchý záver je taký, že vo vzorke máme zastúpené obe fázy. Tá viskózna je zodpovedná za silové pôsobenie na naše “miešadlo”, zatiaľ čo supratekutá fáza nemá viskozitu a tak uniká tadiaľ, kadiaľ viskózna fáza nemôže. Podiel objemu supratekutej a viskóznej fázy rastie so znižujúcou sa teplotou. Supratekutosť pri nízkych teplotách a schopnosť zmáčať povrchy spôsobujú veľmi pozoruhodné javy.⁶

Pri čítaní predchádzajúceho odstavca nás môže zaraziť význam izotopu ^4He v našich úvahách. Izotop ^3He taktiež prechádza do supratekutého stavu, avšak pri rádovo nižších teplotách. Dôvodom sú rôzne štatistické rozdelenia⁷, ktorým jednotlivé izotopy podliehajú. Pri nižších teplotách však dva fermióny ^3He dokážu vytvoriť viazaný bozónový stav a keďže

⁵Presne opačný jav ako kvapka vody na lotosovom liste.

⁶Niekedy je lepšie raz vidieť, ako stokrát počuť, a preto: <http://www.youtube.com/watch?v=2Z6UJbwxBZI>

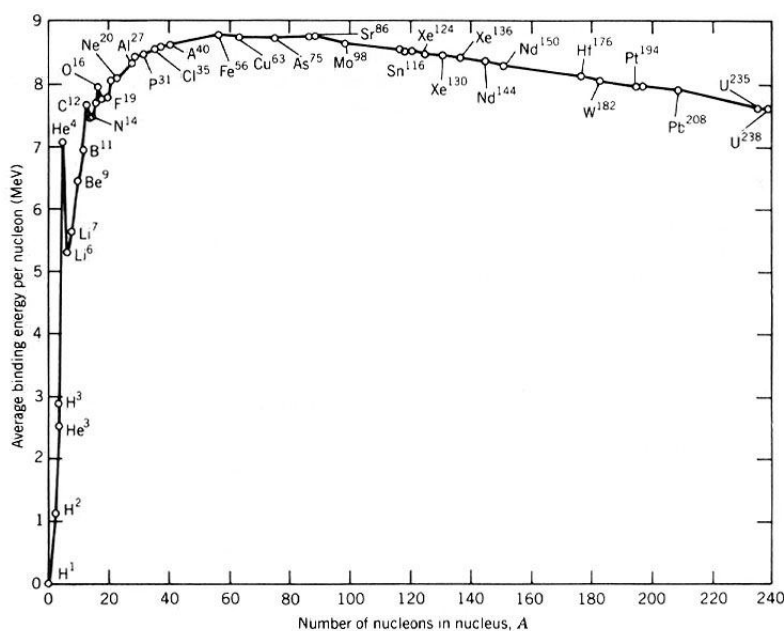
⁷ ^4He je bozón, zatiaľ čo ^3He je fermión.

pre ne už platí Bose-Einsteinovo rozdelenie, dokážu všetky takéto bozóny spadnúť do jedného kvantového stavu a správať sa supratekuto.

1.3 He inde ako v Condensed Matter Structures

Cieľom prvej kapitoly bolo spomenúť aspoň niektoré fakty a súvislosti o atóme He a ukázať, že tento druhý najľahší prvok je v skutočnosti veľmi zaujímavý. Naša pozornosť sa upriamila na atóm He v kontexte tuhých látok⁸. Hélium je však nemenej pozoruhodné aj pre iné oblasti fyziky. Spomeňme aspoň niekoľko.

Pre jadrovú a subjadrovú fyziku je veľmi zaujímavá stabilita jadier ${}^4\text{He}$, ako možno vidieť na obrázku (2).⁹ Tento poznatok je dôležitý napríklad pre vysvetlenie termonukleárných reakcií prebiehajúcich vo hviezdach, čo je zase živná pôda astrofyziky... Ako vidíme, hélium je ďaleko fascinujúcejšie, ako by sa mohlo na prvý pohľad zdať.



Obr. 2: Väzbová energia na jeden nukleón v MeV-och.

⁸Paradoxne hlavne preto, že hélium odmieta byť tuhou látkou.

⁹Teda vysoká hodnota väzbovej energie, ktorej príčinu treba hľadať v obsadení stavov v jadre práve štyrmi fermiónmi.

2 Hartree-Fock a Hélium

2.1 H-F rovnice pre atóm He

Podrobne popísané odvodenie H-F rovníc sa dá nájsť v [2], preto tu nebudeme opakovať celú procedúru. Pripomeňme, že sa jedná o efektívnu Schrödingerovu rovnicu získanú variačnou metódou minimalizácie funkcionálu energie Hartree-Fockovho stavu $E[\psi]$, kde ψ je Slaterov determinant. V našom prípade uvažujeme, že oba elektróny obsadia základný, sféricky symetrický orbitál 1s. Prvý elektrón obsadí stav s priemetom spinu na os z smerom hore a druhý smerom dole. Tento predpoklad vedie k sérii úprav H-F rovníc, veľmi podrobne popísaných v [2]. Výsledkom sú H-F rovnice (2) pre jeden orbitál $\varphi(x)$. Pri numerických výpočtoch sa lepšie pracuje s funkciou $f(x)=x\varphi(x)$, pre ktorú požadujeme splnenie okrajových podmienok: $f(0)=f(\infty)=0$.

$$f''(x) + 2 \left[\frac{2}{x} - \int_x^\infty dt \frac{z(t)}{t^2} + \frac{\epsilon}{E_0} \right] f(x) = 0; \quad z(x) = \frac{\int_0^x dt t^2 f^2(t)}{\int_0^\infty dt t^2 f^2(t)}. \quad (2)$$

Veličiny v rovnici sú bezrozmerné. Hodnota typickej atómovej energie $E_0 = 27.2$ eV. Našou úlohou je nájsť vlastné funkcie $f(x)$ tohto problému a im zodpovedajúce vlastné čísla $\frac{\epsilon}{E_0}$. Tieto rovnice budeme riešiť nasledujúcim spôsobom¹⁰:

1. Na základe toho, čo vieme, si zvolíme¹¹ štartovné $f(x)=f_s(x)$.
2. Vypočítame $z(x)$.
3. Vyriešime rovnicu, nájdeme nové $f_n(x)$ a jemu príslušné $\frac{\epsilon}{E_0}$.
4. Vrátime sa k 1. bodu, ale ako východzie $f(x)$ berieme $f_n(x)$.

Celý algoritmus opakujeme a riešenie nájdeme, až keď input = output.

Celkovú energiu atómu He v základnom stave dostaneme úpravou funkcionálu $E[\psi]$, popísanou v [2], do tvaru:

$$\frac{E}{E_0} = 2 \left[\frac{\epsilon}{E_0} - \frac{\int_0^\infty \frac{dx}{x} f^2(x) \int_0^x dt f^2(t)}{\left(\int_0^\infty dx f^2(x) \right)^2} \right] \quad (3)$$

Našou úlohou je taktiež vypočítať tento funkcionál pre nájsené riešenie selfkonzistentného problému zadaného H-F rovnicami (2).

¹⁰Teraz len načrtne spôsob, podrobný postup je uvedený v tretej časti.

¹¹Je dobré zvoliť ho múdro.

2.2 Očakávané riešenie

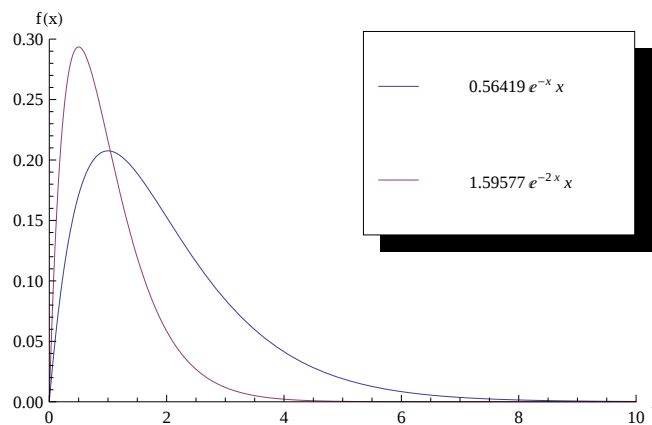
Ešte predtým, ako sa pustíme do samotného riešenia problému, je dobré zamyslieť sa nad tým, čo od neho očakávame. Zároveň si tak môžeme odpovedať na otázku výberu začiatočnej $f_s(x)$.

Oprieme sa o to, čo už riešiť vieme. Systém podobný tomu nášmu tvorí atóm vodíka, ktorého riešenie poznáme. Atóm He má na rozdiel od H o jeden e^- a o jeden p^+ viac. Ak by sme však uvažovali jeden z elektrónov atómu He v dostatočnej vzdialenosti od jadra, dá sa čakať, že druhý e^- čiastočne odtieni kladný náboj jadra. Tomu vzdialenejšiemu elektrónu sa celá situácia potom javí veľmi podobne, ako v prípade atómu vodíka. Je preto prirodzené čakať, že pre dosť veľké x bude $f(x)$ vyzeráť podobne ako $x\varphi_H(x)$. Kde $\varphi_H(x)$ je vlnová funkcia základného stavu atómu H.

V prípade, keď je jeden z elektrónov blízko jadra, efekt tienenia druhým e^- je oproti interakciám s jadrom slabý a pri troche šťastia sa dá zanedbať. Ak tak urobíme, dostaneme opäť situáciu podobnú vodíku, avšak tentokrát s nábojom jadra $2+$. Chemicky táto situácia zodpovedá kationu He^+ . Keď si premyslíme, ako vchádza hodnota náboja jadra do Bohrovho polomeru a_B , a teda aj do vlnovej funkcie základného stavu $\varphi_H(r) \propto e^{-\frac{r}{a_B}}$, je rozumné predpokladať, že v blízkosti jadra $f(x) \propto xe^{-2x}$.

Keď sme si uvedomili, čo čakáme od riešenia v tesnej blízkosti a vo veľkej vzdialenosti od jadra, môžeme to využiť pri voľbe štartovného $f(x)$. Celý náš numerický výpočet urobíme pre funkciu $f_{s2}(x)$ a výsledok porovnáme s uvažovanými funkciami.¹²

$$\tilde{f}_{s1}(x) = xe^{-x}, \quad \tilde{f}_{s2}(x) = xe^{-2x}. \quad (4)$$



Obr. 3: $f_{s1}(x)$ a $f_{s2}(x)$.

¹²Ako vidíme, funkcia $f(x)$ do vzťahov (2) a (3) vchádza bez závislosti na norme. Avšak grafy, ktoré budeme uvádzať vo výsledkoch, sú vykreslené už pre správne normované $f(x) = \tilde{f}(x) / \sqrt{4\pi \int_0^\infty \tilde{f}^2(x) dx}$.

3 Numerické riešenie

V tejto časti konečne pristúpime k nášmu postupu riešenia problému, zadaného rovnicami (2) a (3). Jednotlivé kroky budeme vysvetľovať na kúskoch kódu písaného v prostredí Mathematica. Celý funkčný kód prikkladáme v prílohe.

3.1 Numerický výpočet $z(t)$ a výpočet $f_n(x)$ Eulerovou metódou

Na začiatku definujeme $f_s(x)$. Určíme hodnotu L . Robíme tak s ohľadom na numerické výpočty. Uvažujeme dostatočne veľké L tak, aby sme mohli pracovať s okrajovými podmienkami: $f(0) = f(L) = 0$.

```
L = 12;  
  
f = x*Exp[-2x];  
fb = FunctionInterpolation[f,{x,0,L}];  
normfb = NIntegrate[fb[x]^2,{x,0,L}];
```

Riešenie rovnice (3) budeme hľadať Eulerovou metódou¹³, pre ktorú definujeme veľkosť kroku h . Čím menšie h si zvolíme, tým presnejšie vypočítame priebeh funkcie $f_n(x)$. Je taktiež veľmi výhodné si vopred vypočítať hodnoty integrálneho člena pre každý krok $x_{i+1} = x_i + h$. Samotné numerické počítanie integrálov nechávame Mathematice.

```
ArrG = Array[0, 0];  
h = 1/1000;  
  
For[i = 1, i*h <= L, i++, xi = i*h;  
  
    zet[t_?NumberQ] := NIntegrate[fb[x]^2, {x, 0, t}];  
  
    G = NIntegrate[zet[t]/t^2, {t, xi, L},  
        WorkingPrecision -> 6]/normfb + 1/L;  
  
    ArrG = Append[ArrG, G];  
];
```

Náhodne strelíme dve hodnoty $\frac{\epsilon}{E_0}$ v kóde označené ako $e1$ a $e2$. Numericky nájdeme priebeh $f(x)$ pre tieto hodnoty. Je dôležité aby pre jedno z $\frac{\epsilon}{E_0}$ bolo $f(L) > 0$ a pre druhé $f(L) < 0$. Keďže hľadáme základný stav, musíme vyberať tak, aby sme os x pre $x > 0$ v jednom prípade nepretli ani raz a v druhom prípade práve raz. Typický výsledok vystrelenia je znázornený na obrázku (4):

```
e1 = -0.5;  
e2 = -3;  
  
q = 0;  
Tabl1 = Table[{0, 0}, {q, q}];  
Tabl2 = Table[{0, 0}, {q, q}];
```

¹³Pre detaily pozri [3].

3.1 Numerický výpočet $z(t)$ a výpočet $f_n(x)$ Eulerovou metódou 3u NUMERICKÉ RIEŠENIE

```

For[j = 0, j <= 1, j++,
  If[j == 0, e = e1;, e = e2;];
  For[i = 0, i*h <= L, i++, xi = i*h;

    If[i == 0, fi = 0; dfi = 1; fi1 = h; dfi1 = dfi;,

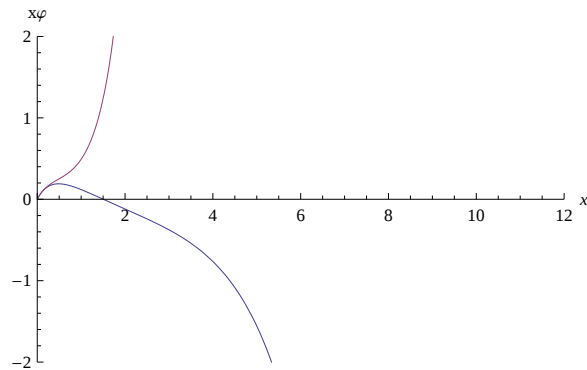
      H = Extract[ArrG, i];
      zat = (2/xi - H + e);

      dfi = dfi1; fi = fi1;
      fi1 = (1-zat*h^2)*fi + dfi*h;
      dfi1 = dfi - 2*zat*fi*h;
    ];

    If[j == 0,
      Tabl1 = Append[Tabl1, {xi, fi}];,
      Tabl2 = Append[Tabl2, {xi, fi}];];
];

fe1 = Interpolation[Tabl1];
fe2 = Interpolation[Tabl2];
Print[
Plot[{fe1[x], fe2[x]}, {x, 0, 30}, PlotRange -> {{0, L}, {-2, 2}},
AxesLabel->{x,x\[CurlyPhi]}]
];

```



Obr. 4: Priebeh funkcie $f(x)$ pre vystrelené hodnoty $\frac{\epsilon}{E_0}$: $e1 = -0.5$ a $e2 = -3$.

Ďalej hľadáme metódou delenia intervalu $(e1, e2)$ také $\frac{\epsilon}{E_0}$, pre ktoré bude splnená podmienka $f(L)=0$. Keď sa to podarí, našli sme vlastnú funkciu $f(x)$ a jej vlastné číslo $\frac{\epsilon}{E_0}$. V ďalšom kroku sa vrátíme a celý algoritmus opakujeme, až kým funkcia, ktorú do algoritmu vkladáme a jej prislúchajúce vlastné číslo, nie sú rovnaké ako funkcia a vlastné číslo, ktoré z algoritmu výjdu ako výsledok.

```
fe = fe1;
While[Abs[fe[L]] >= 10^-6,

  Tabl3 = Table[{0, 0}, {q, q}];

  e = (e1 + e2)/2;

  For[i = 0, i*dx <= L, i++, xi = i*dx;

    If[i == 0, fi = 0; dfi = 1; fi1 = dx; dfi1 = dfi;,

      H = Extract[ArrG, i];
      zat = (2/xi - H + e);
      dfi = dfi1; fi = fi1;
      fi1 = (1-zat*dx^2)*fi + dfi*dx;
      dfi1 = dfi - 2*zat*fi*dx;
    ];

    Tabl3 = Append[Tabl3, {xi, fi}];
  ];

  fe = Interpolation[Tabl3];

  If[fe[L] > 0, e2 = e, e1 = e];
];

Print[e];
normfe = NIntegrate[fe[x]^2, {x, 0, L-2}];
Print[Plot[{fb[x]/Sqrt[4*Pi*normfb], fe[x]/Sqrt[4*Pi*normfe]}, {x, 0, L},
PlotRange->{{0,L},{0,0.3}}, AxesLabel->{x,x\[CurlyPhi]}]]];
```

3.2 Numerický výpočet funkcionálu $E[f]$

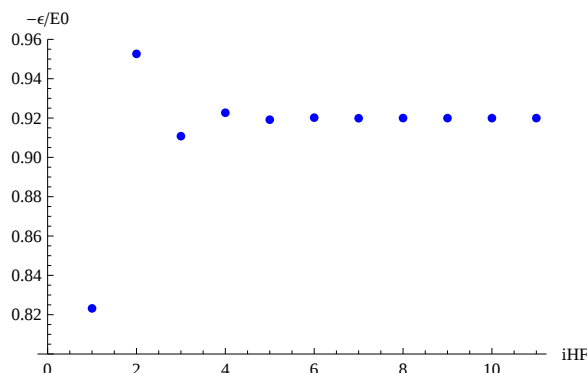
Hartree-Fockov energetický funkcionál pre Slaterov determinant $E[\psi]$ je v našom prípade funkcionál $E[f]$. Numerické počítanie tohoto integrálu opäť prenechávame Mathematice.

```
zet[x_?NumberQ] := NIntegrate[fe[t]^2, {t, 0, x}];
Integ = NIntegrate[fe[x]^2*zet[x]/x, {x, 0, L}, WorkingPrecision->10];
En = 2*(e - Integ/normfe^2)
```

4 Výsledky a diskusia

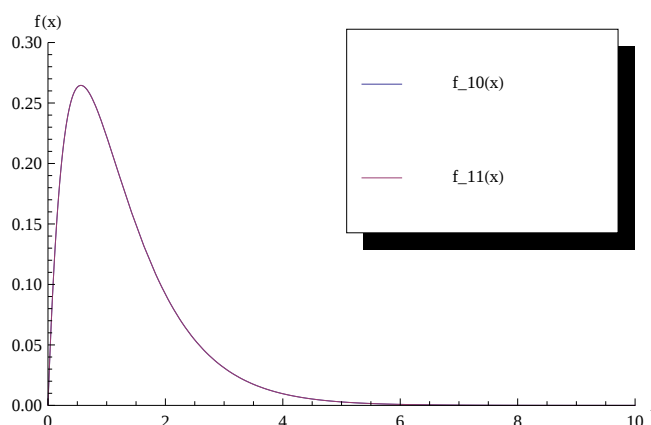
4.1 Výsledky

Pozrime sa na hodnoty vlastných čísel $\frac{\epsilon}{E_0}$ získaných v jednotlivých iteráciách uvedeného algoritmu.



Obr. 5: Hodnoty vlastných čísel $\frac{\epsilon}{E_0}$ v jednotlivých iteráciách.

Ako vidíme, už po pár iteráciách sme sa dostali do takého stavu, pre ktorý sa hodnota vlastného čísla mení na úrovni rádu 10^{-3} . Kvôli presnosti v určení $\frac{\epsilon}{E_0}$ sme numerický výpočet nechali bežať, až kým rozdiel medzi posledným a predposledným získaným vlastným číslom nebol na úrovni 10^{-6} . Ako môžeme nahliadnuť, $f(x)$ v poslednej a predposlednej iterácii sú naozaj rovnaké.

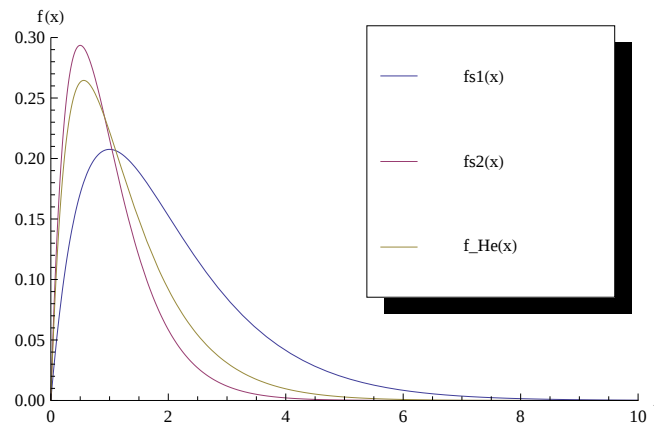


Obr. 6: Funkcia $f(x)$ pre atóm He v základnom stave.

Výsledok funkcionálu (3), vypočítaný vyššie uvedenou metódou, je $E = (-2.86...)E_0$. Táto hodnota dobre zodpovedá experimentálne nameranej hodnote $E = -2.9E_0$. Poznamenajme, že presný numerický výpočet predstavuje hodnotu : $E = -2.861679995612E_0$ [4].

4.2 Diskusia

Pozrime sa na asymptotiku vypočítanej funkcie s $f_{s1}(x)$ a $f_{s2}(x)$.



Obr. 7: Porovnanie $f_{s1}(x)$, $f_{s2}(x)$ a $f_{He}(x)$.

Ako vidíme, pre malé hodnoty x je riešenie naozaj veľmi blízke $f_{s2}(x)$, tak, ako sme očakávali. Vo väčších vzdialenostiach je hodnota $f_{He}(x)$ naozaj väčšia ako hodnota $f_{s2}(x)$, zrejme vďaka tiennému náboju jadra druhým elektrónom. Podotknime však, že je menšia, ako tá v prípade atómu vodíka, teda $f_{s1}(x)$. To znamená, že efekt tienenia nie je zase tak veľký, ako sme si mysleli.

Na záver pár slov k výpočtu energie. Hartree-Fockove rovnice predstavujú variačnú metódu minimalizácie funkcionálu $E[\psi]$. My však vieme, že takýmto spôsobom dostaneme energiu väčšiu, alebo rovnú energii základného stavu.[5] Treba si však uvedomiť, že náš výsledok je zatažený aj chybou, pochádzajúcou z numerických metód, ktoré používame. Tým pádom sa môže stať, že vypočítame energiu nižšiu, ako je energia základného stavu. Našou snahou by malo byť vplyv týchto chýb čo najviac potlačiť.

Literatúra

- [1] R. Hlubina, *Úvod do fyziky materiálov*, skriptá, (február 2011)
- [2] R. Hlubina, *Seminár z elektrických a optických vlastností materiálov*, skriptá, (február 2012)
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Euler_method
- [4] José R. Mohallem, Chemical Physics Letters, 195 (4) pp. 457-458. (1992)
- [5] J. Pišút, L. Gomolčák, V. Černý *Úvod do kvantovej mechaniky*. Variačná metóda, strany 222-227, (Bratislava, 1983)