

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE  
FIZIKAS NODAĻA

**ŠRĒDINGERA VIENĀDOJUMA RISINĀŠANA AR  
ITERATĪVO KONFIGURĀCIJU MIJEDARBĪBAS  
METODI**

BAKALAURA DARBS

Autors: **Nikolajs Kovaļovs**

Stud. apl. nk06001

Darba vadītājs: lektors Dr.Chem. Ģirts Barinovs

RĪGA 2009

## Anotācija

Darbā ir uzrakstīta programma daudzdaļīgu Šrēdingera vienādojuma atrisināšanai ar iteratīvo konfigurāciju mijiedarbības metodi. Šīs programmas darbība testēta ūdeņraža atoma pamatstāvokļa un hēlija atoma pamatstāvokļa atrašanai, izmantojot nerelativistko Šrēdingera vienādojumu. Šim vienādojumam ir milzīga nozīme kvantu fizikā. Risināšanai darba autors pats uzrakstīja visu programmu *Mathematica 5.2* vidē. Programma balstās uz Nakatsuji izstrādāto metodi, kura ļauj iegūt Šrēdingera vienādojuma atrisinājumu ar lielu precizitāti, kaut gan šī vienādojuma vispārīgais analītiskais atrisinājums mūsdienās joprojām nav zināms.

Atslēgvārdi: Šrēdingera vienādojums, iteratīvā programma, ūdeņradis, hēlijs.

## Annotation

The author of these thesis has written a computer code to solve the many-body Schrödinger equation and tested it for the ground state of hydrogen atom and ground state of helium atom. The Schrödinger equation is of fundamental importance in quantum physics. To solve the equation, author of this work has written computer code in *Mathematica 5.2*. The code is based on the method of Nakatsuji, that gives the solution of the Schrödinger equation to a high accuracy, even if the general analytical solution of this equation is still unknown.

## SATURS

Apzīmējumi.....	5
Ievads.....	6
Teorētiskais pamatojums.....	7
1. Aprēķini.....	8
1.1. Ūdeņraža atoms.....	8
1.2. Hēlija atoms.....	10
1.3. Hēlija atoma stāvokļa radiālais varbūtības blīvums.....	13
2. Rezultāti.....	17
Secinājumi.....	21
Izmantotā literatūra.....	22
1. pielikums. Hamiltoniāņi.....	23
2. pielikums. Programmas fragments.....	24

## Apzīmējumi

š.v. – Šrēdingera vienādojums

ICI metode – iteratīvo konfigurāciju mijiedarbības metode

## Ievads

Lai izstrādātu kaut kādu teoriju ( „teorijas sintēze” ), ir jāveic analīze. Dabā mēs redzam, pirmkārt, kaut kādus priekšmetus. Priekšmeti sastāv no vielas. Tādā veidā, dabas analīze reducējas uz vielas analīzi. Analīzes rezultātā, mēs abstrakti dalām vielu atsevišķās daļiņās ( tiešām, tas ir pamats mikrotehnoloģijām un nanotehnoloģijām, kurām ir milzīgs praktiskais pielietojums ). Vienas pamatīpašības mazāko daļiņu līmenī ir kvantu īpašības. Kvantu fizikas pamatvienādojums ir Šrēdingera vienādojums (š.v.) [1,2]. Kopš tā parādīšanās, vairāk, nekā 80 gadu laikā tā pilna vispārīga analītiskā risināšana nav zināma [3]. Tas neļāva, pilnā mērā attīstīt zinātnei ar vispārīgu metodi: salīdzināt teorētisko atrisinājumu ar eksperimentu rezultātiem.

Kopš 2000. gada Hiroši Nakatsuji formulēja š.v. risināšanas metodi analītisko izvirzījumu formā [3], pētīja precīzās viļņu funkcijas ( t.i., š.v. atrisinājuma) struktūru, un piedāvāja ICI ( iteratīvo konfigurāciju mijiedarbības, iterative configuration interaction ) metodi [4]. Tā ir analītiskā metode, kura dod precīzāku atrisinājumu salīdzinājumā ar citām līdzīgām metodēm [5], un paver iespējas jau plaši izmantot priekšrocības, raksturīgas analītiskajām metodēm ( pati izmantojot modernas analītisko aprēķinu programmas: *Mathematica*, *Maxima*, *Maple* u.c. ): precizitāti ( un var neizmantojot Borna-Openheimera tuvinājumu ) un universalitāti:

- 1) Var efektīvi risināt ļoti dažādas un sarežģītas problēmas ( iekļaujot ārējos laukus, un ne tikai Kulona potenciālam, un arī relativistisko efektu aprakstam ).
- 2) Var viegli mainīt ieejas parametrus ( Hamiltoniāni, izvirzījuma funkcijas ).

Šī **darba mērķis** ir uzrakstīt programmu š.v. risināšanai ar ICI metodi. Darba uzdevums ir novērtēt šīs programmas darbību:

- 1) ūdeņraža atoma pamatstāvoklim,
- 2) hēlija atoma pamatstāvoklim.

Programma tiek rakstīta “Mathematica 5.2” vidē.

Teorētiskajā pamatojumā tiek dots konkrēts ICI metodes praktiskais formulējums, kas ir balstīts uz Nakatsuji darbiem [3] un darba vadītāja paskaidrojumiem.

## Teorētiskais pamatojums

ICI metodes pamatā ir:

- 1) CI ( konfigurāciju mijiedarbības, configuration interaction ) metode ( praktiski, tā bija izstrādāta jau 1980-ajos gados un ilgu laiku skaitījās par labāko metodi, bet pat ar moderniem datoriem tā nedod precīzu atrisinājumu [5] ),
- 2) iterāciju princips, kurš ir balstīts uz precīzās viļņu finkcijas struktūras.

Darbā risināmais š.v.  $H\psi = E\psi$  ir īpašvērtību un īpašfunkciju uzdevums: katrai  $E$  vērtībai atbilst  $\psi$  vērtība un otrādi, t.i.,  $E = E(\psi)$ .

CI metode ir variāciju metode:  $\psi$  tiek izvirzīta rindā  $\psi = \sum_{i=1}^M c_i \varphi_i$ , kur

$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_M$  ir zināmas funkcijas ( bāze ), bet  $c_1, c_2, \dots, c_M$  ir nezināmi koeficienti, kuri tiek variēti.  $E = E(\psi) \Rightarrow E = E(c_i)$ . Atoma pamatstāvoklim

$E = E_{\min} \Rightarrow \frac{dE}{dc_i} = 0$ . Kopā ar papildnosacījumu ( normēšanas nosacījumu )

$\int_V \psi^2 dV = 1$  tas dod  $M+1$  vienādojumu attiecībā pret  $E, c_1, c_2, \dots, c_M$ . Pie ierobežota  $M$

tiek iegūts tuvinātais š.v. atrisinājums.

Saskaņā ar darbā izmantoto iterāciju principu, viļņu funkcija iterācijā  $n+1$  saistās ar viļņu funkciju iterācijā  $n$  sekojošā veidā:

- 1)  $\psi_{n+1/2} = [1 + g(H - E_n)]\psi_n$ , kur  $g$  ir funkcija, kura tiek izvēlēta tādā veidā, lai atrisinātu singularitātes problēmu – integrējamo funkciju konverģences problēmu,
- 2)  $\psi_{n+1} = \psi_{n+1}(\psi_{n+1/2})$  tiek iegūta, ar variāciju metodi optimizējot  $c$ -koeficientus pie  $\psi_{n+1/2}$ .

# 1. APRĒĶINI

Atrisinājuma precīzitāte ir atkarīga no tā, kā tiek izvēlēta bāze. Risinot š.v., es pamēģināju pirms katras iterācijas atņemt tās bāzes funkcijas ( izņemot tās, kuras ir bijušas iegūtas iepriekšējās iterācijās ), kurām  $|c| \ll 1$  ( 2. pieeja ). 1.1. tabulā šī koriģētā metode tiek salīdzināta ar nekoriģēto ( 1. pieeju ). Katrai no abām pieejām bija uzrakstīta sava apakšprograma ūdeņraža atomam ar sākuma bāzes funkciju skaitu  $M_0 = 2$ . Papildus bija uzrakstīta ūdeņraža atomam apakšprogramma ar  $M_0 = 4$ ; kā arī apakšprogramma hēlija atomam.

## 1.1. Ūdeņraža atoms

1.1. tabulā tiek salīdzinātas divas pieejas, norādot programmas tīrās rēķināšanas ilgumu un aprēķināto enerģiju. Izvēlētais sākuma bāzes funkciju skaits  $M_0 = 2$ .

*1.1.tabula*

### Dažādu pieeju salīdzinājums

iterācija	pieeja	M	$t \pm \Delta t$ , min	E, hartri
0	2 = 1	2	$0.08 \pm 0.02$	-0.43487
1	2	2	$0.03 \pm 0.01$	-0.43050
	1	4	$0.07 \pm 0.02$	-0.49713
2	2	3	$0.05 \pm 0.01$	-0.48746
3	2	4	$0.07 \pm 0.02$	-0.49776

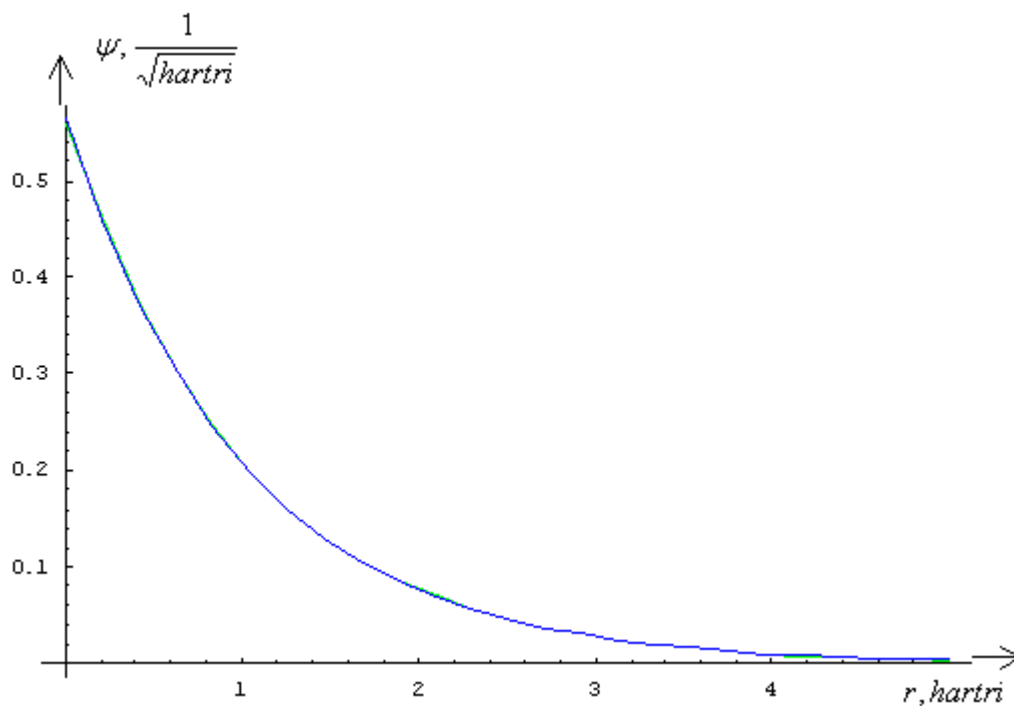
Bija izmantotas bāzes funkcijas formā  $e^{-\alpha r}$ , kur r ir elektrona attālums no kodola.

Programmai ar  $M_0 = 4$  bija izmantotas  $\alpha = 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$ .

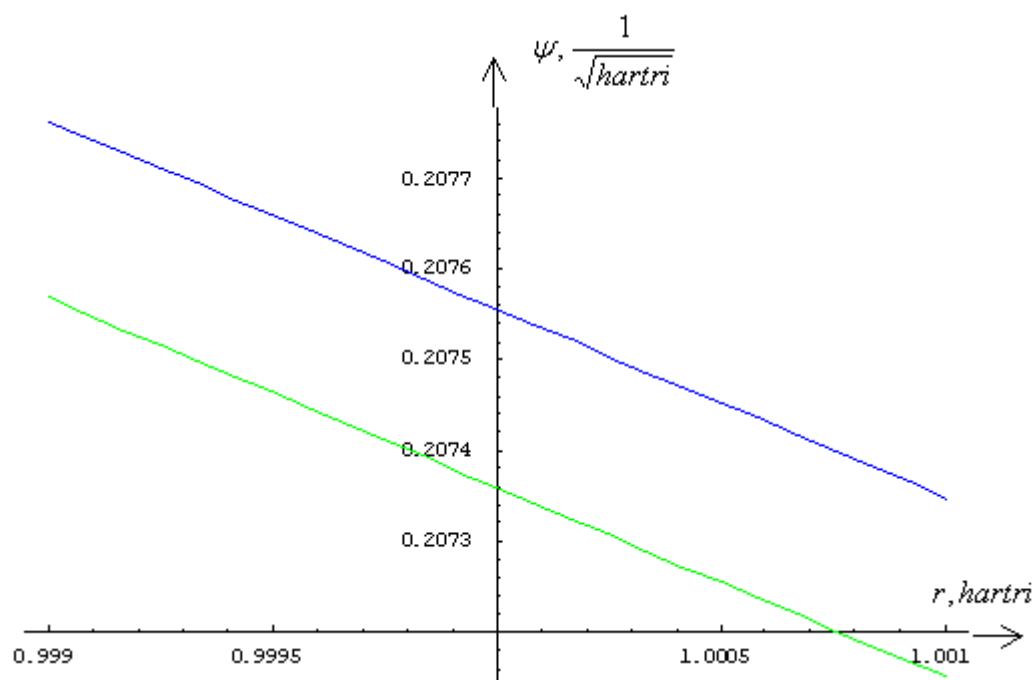
*1.2.tabula*

### Aprēķini pie $M_0 = 4$

iterācija	M	$t \pm \Delta t$ , min	E, hartri
0	4	$0.10 \pm 0.02$	-0.4997755651
1	8	$1.37 \pm 0.03$	-0.4999999908
atbilstošās atrastās viļņu funkcijas ir parādītas 1.1. un 1.2. attēlā ( 0. iterācija – zaļā līkne, 1. iterācija – zilā līkne )			



1.1. att. Atrastais atrisinājums apgabalā līdz 5 Bora rādiusiem no kodola



1.2. att. Atšķirība starp atrisinājumiem 0. un 1. iterācijā

## 1.2. Hēlija atoms

1.3. tabula

### Energijas aprēķins

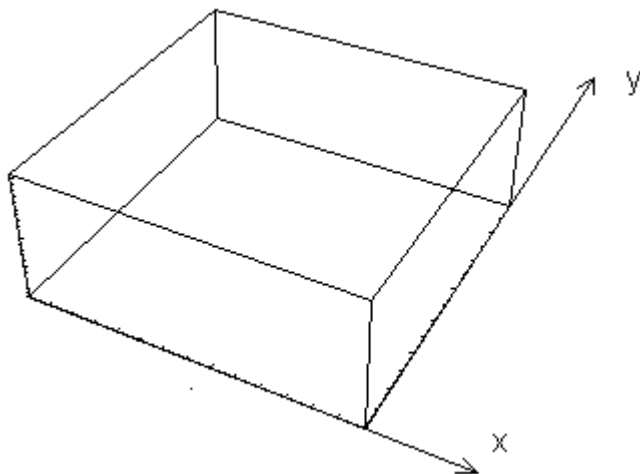
iterācija	M	$t \pm \Delta t$ , min	E, hartri
0	1	$0.12 \pm 0.02$	-2.8473
1	4	$0.52 \pm 0.02$	-2.8926
2	5	$0.72 \pm 0.03$	-2.8945

Bija izmantota koordinātu sistēma ar koordinātām  $s, t, u$ :  $s = r_1 + r_2$ ,  $t = r_1 - r_2$ ,  $u = r_{12}$ , kur  $r_1$  ir viena elektrona attālums no kodola,  $r_2$  ir otra elektrona attālums no kodola,  $r_{12}$  ir attālums starp elektroniem.

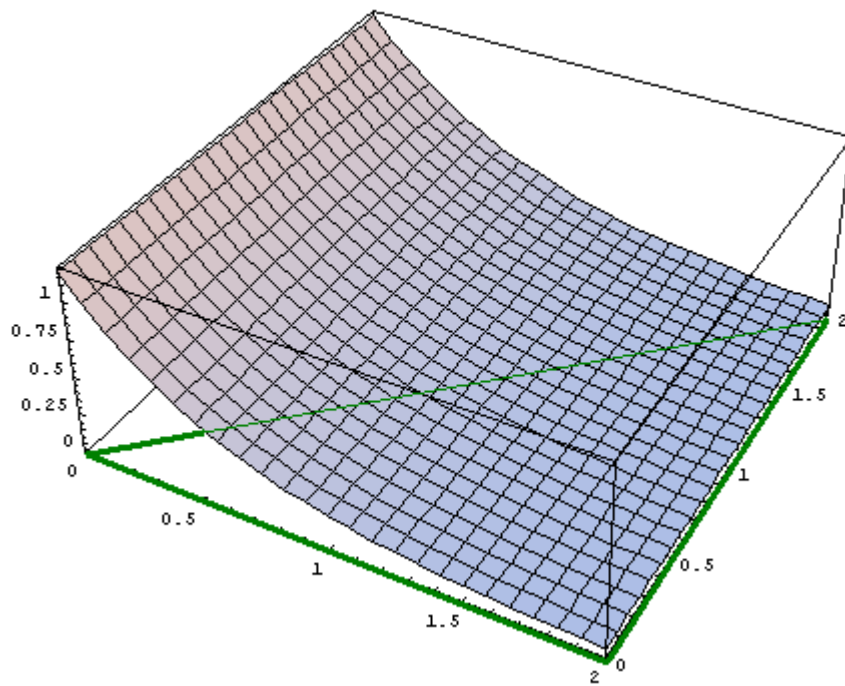
Aprēķināto otrajā iterācijā viļņu funkciju ilustrē 1.4. – 1.7. attēli. Atrisinājums ir attēots formā  $\psi(x, y)$  un atbilst šablonam 1.3. attēlā.

Vienas koordinātas saistības izvēle ( $t = 0$ ,  $u = s$ ,  $s = 0.92$ ) ir pamatota 1.3. apakšnodaļā.

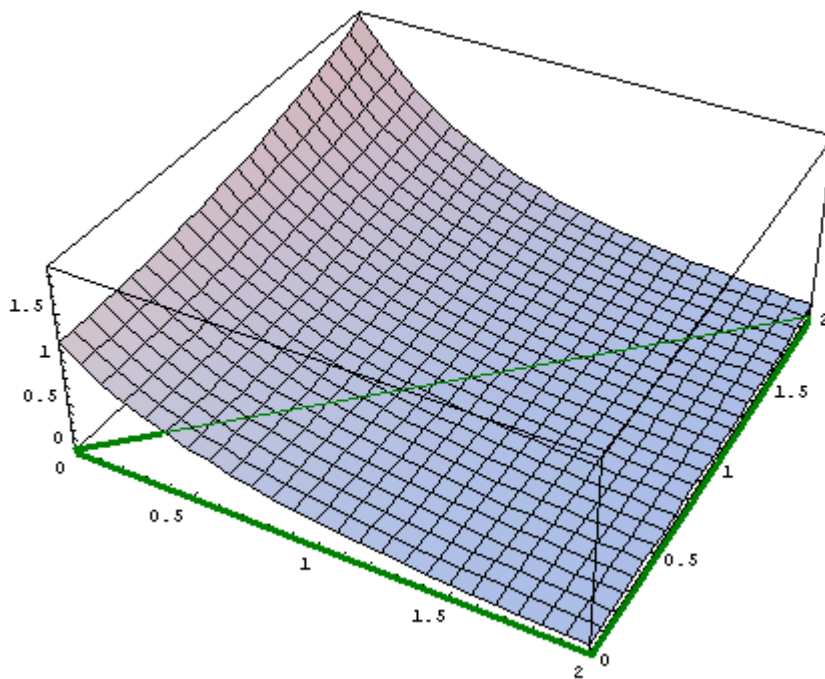
Ievērojot, ka  $t \leq u \leq s$ , ar zaļo krāsu ir parādīts funkcijas definīcijas apgabals.



1.3. att. Asu virzieni

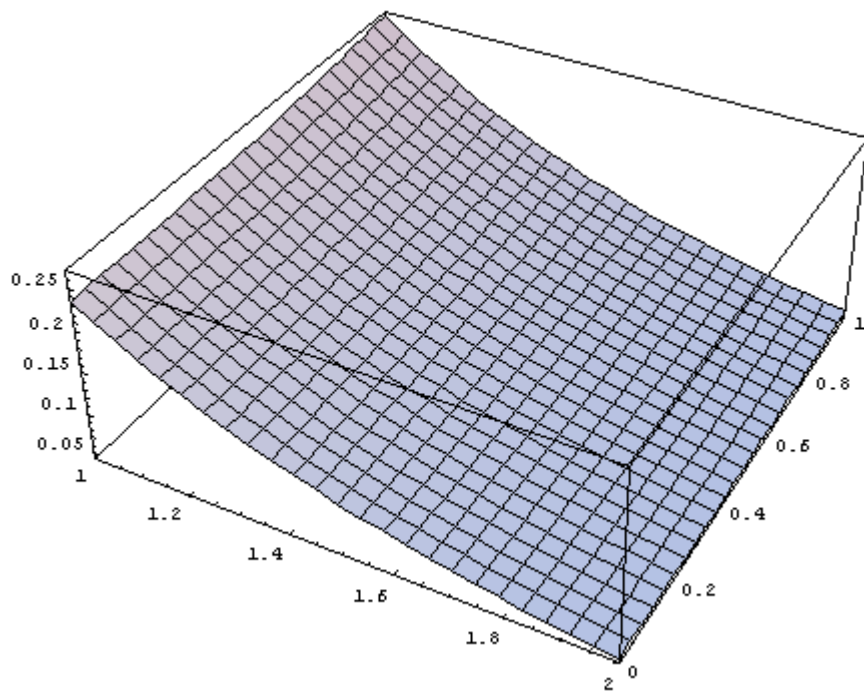


1.4. att.  $\psi ( s , u )$  pie  $t = 0$  hartri,  $s ( \text{hartri} ) \in [ 0 , 2 ]$ ,  $u ( \text{hartri} ) \in [ 0 , 2 ]$

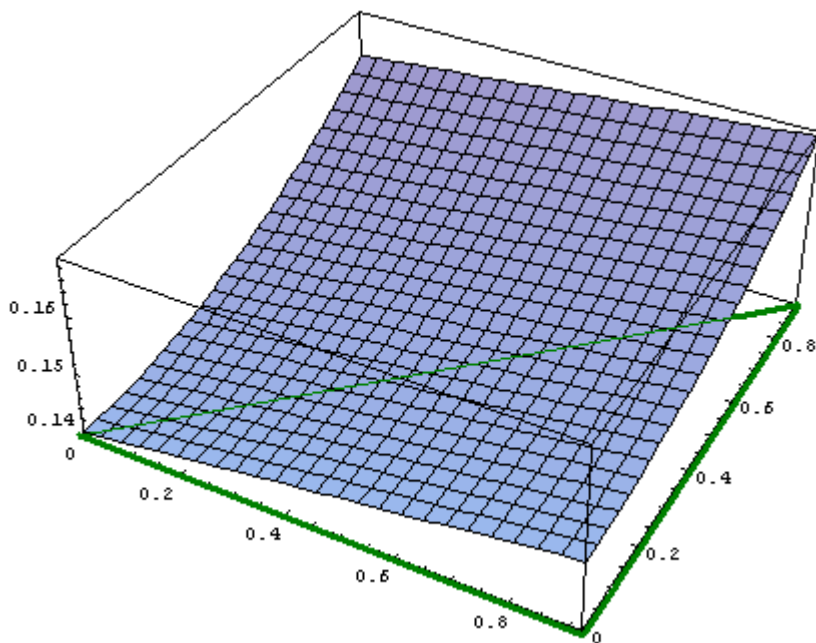


1.5. att.  $\psi ( s , t )$  pie  $u = s$ ,  $s ( \text{hartri} ) \in [ 0 , 2 ]$ ,  $t ( \text{hartri} ) \in [ 0 , 2 ]$

1.6. attēls ir funkcijas definīcijas apgabalā.



1.6. att.  $\psi(s, t)$  pie  $u = s$ ,  $s$  (hartri)  $\in [1, 2]$ ,  $t$  (hartri)  $\in [0, 1]$



1.7. att.  $\psi(u, t)$  pie  $s = 0.92$  hartri,  $u$  (hartri)  $\in [0, 0.92]$ ,  $t$  (hartri)  $\in [0, 0.92]$

### 1.3. Hēlija atoma stāvokļa radiālais varbūtības blīvums

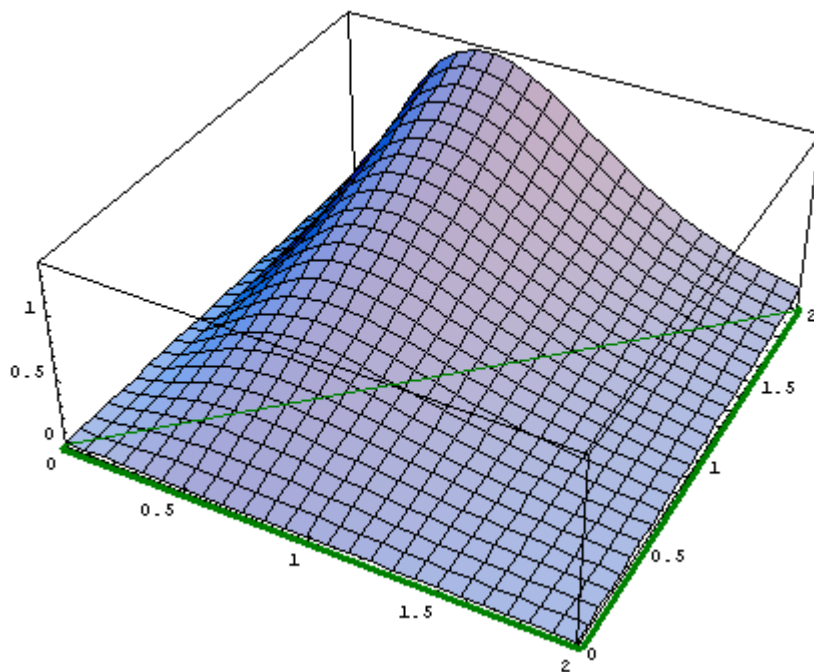
Viļņu funkcija nosaka sistēmas stāvokļa varbūtību  $\omega = \int_V \psi^2 dV$ .

$dV = 8\pi u(s^2 - t^2) ds dt du$  [6]. Ievērojot, ka  $t \leq u \leq s$ , varbūtība

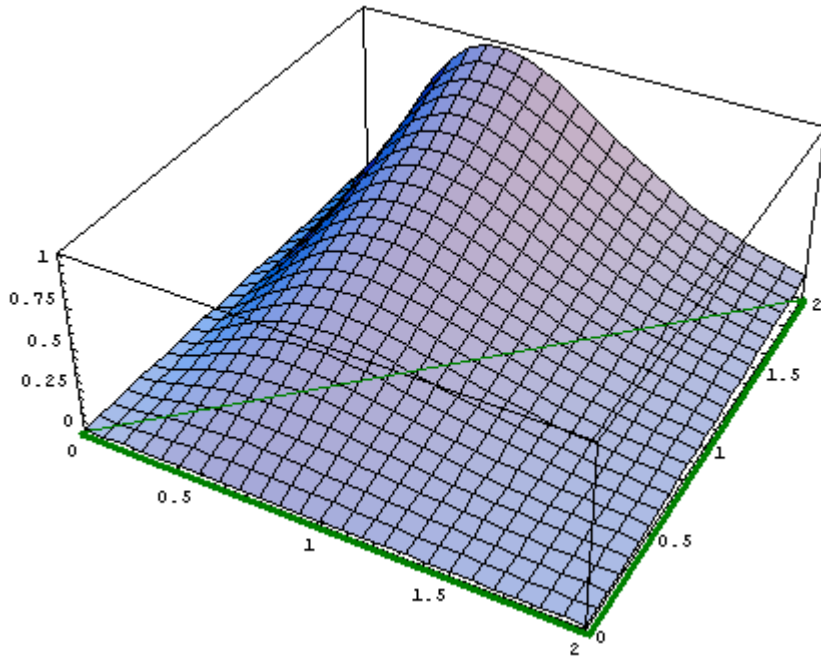
$$\omega = \int_0^{\max[s]} ds \int_0^s du \int_0^u \psi^2 8\pi u(s^2 - t^2) dt, \text{ kur } \psi^2 8\pi u(s^2 - t^2) = P \text{ ir radiālais varbūtības}$$

blīvums. To ilustrē 1.8. – 1.14. attēli, līdzīgi, kā 1.2. apakšnodaļā viļņu funkcijai.

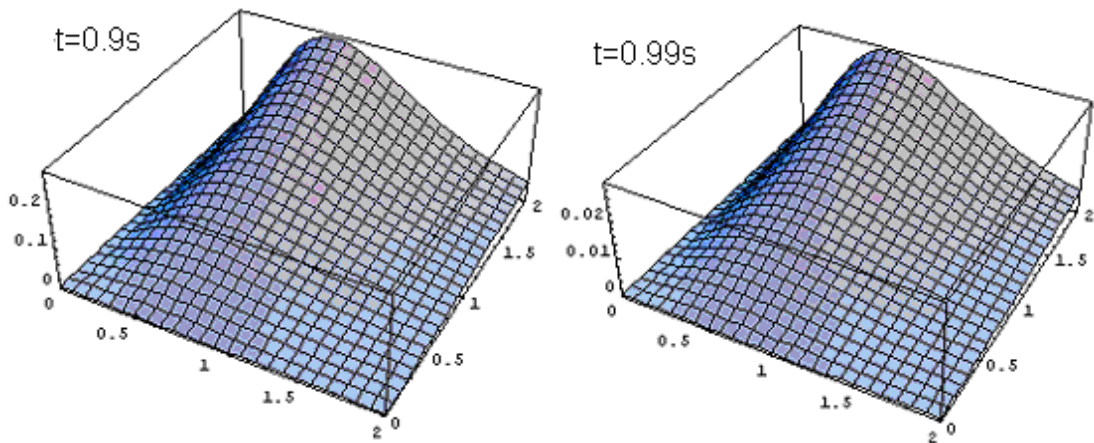
Ievērojot to, ka pretēji lādētajiem elektroniem vajadzētu atgrūsties viens no otra, viņi, ticamāk, atradīsies pretējos virzienos no kodola, t.i.,  $u = s$ . Tas saskan ar 1.8. – 1.11. attēliem, kuri atšķiras ar  $t$ -koordinātas vērtībām.



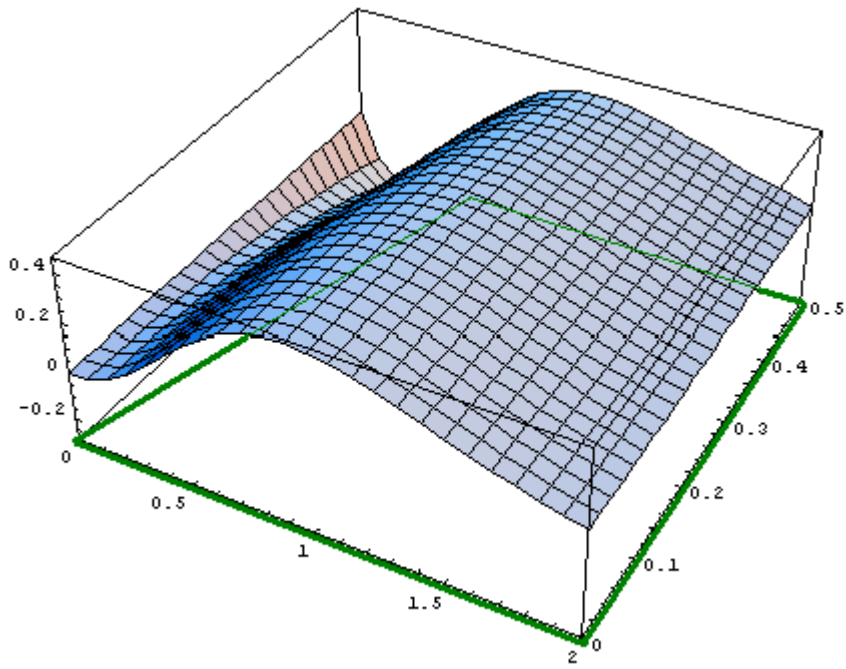
1.8. att.  $P(s, u)$  pie  $t = 0$  hartri,  $s$  ( hartri )  $\in [ 0, 2 ]$ ,  $u$  ( hartri )  $\in [ 0, 2 ]$



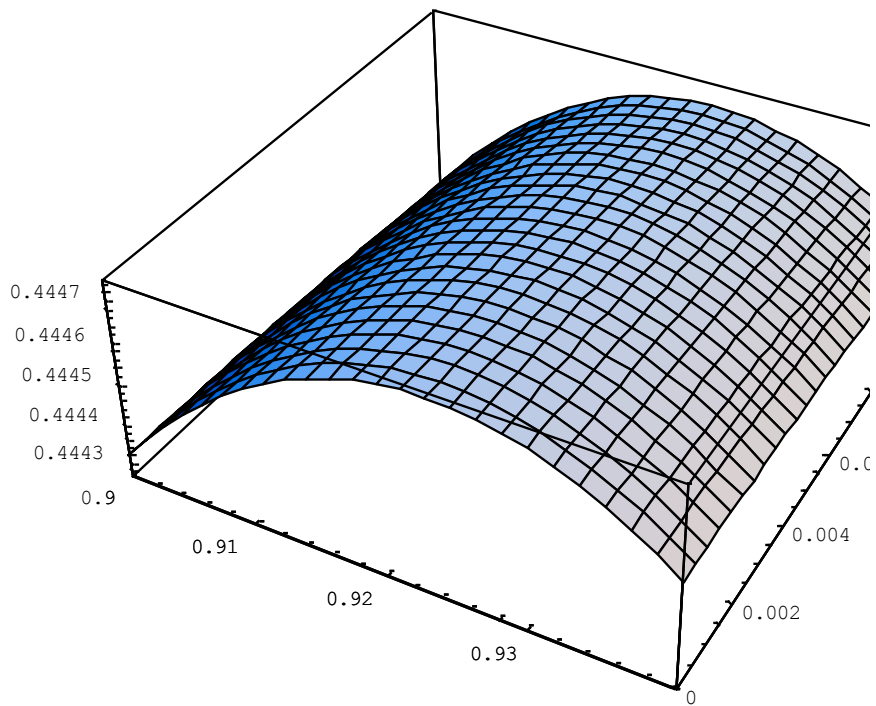
1.9. att.  $P(s, u)$  pie  $t = 0.5s$ ,  $s$  (hartri)  $\in [0, 2]$ ,  $u$  (hartri)  $\in [0, 2]$



1.10. un 1.11 att.  $P(s, u)$  pie  $t = 0.9s$  un  $t = 0.99s$ ,  $s$  (hartri)  $\in [0, 2]$ ,  $u$  (hartri)  $\in [0, 2]$

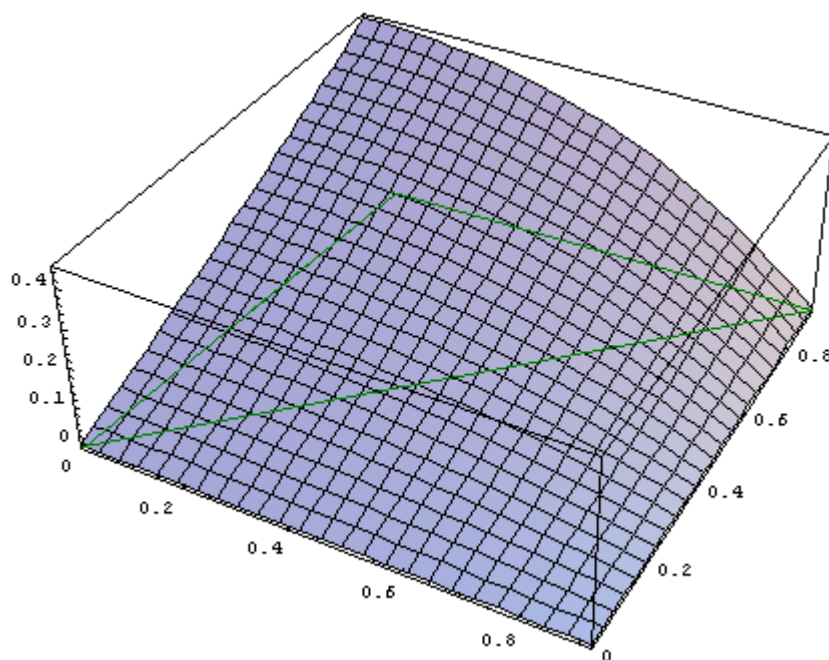


1.12. att.  $P(s, t)$  pie  $u = s$ ,  $s$  (hartri)  $\in [0, 2]$ ,  $t$  (hartri)  $\in [0, 0.5]$



1.13. att.  $P(s, t)$  pie  $u = s$ ,  $s$  (hartri)  $\in [0.90, 0.94]$ ,  $t$  (hartri)  $\in [0, 0.01]$

1.12. – 1.13. attēlos ir redzams, ka  $s(P_{\max}) \approx 0.92$  hartri.



1.14. att.  $P(t, u)$  pie  $s = 0.92$  hartri,  $t$  (hartri)  $\in [0, 0.92]$ ,  $u$  (hartri)  $\in [0, 0.92]$

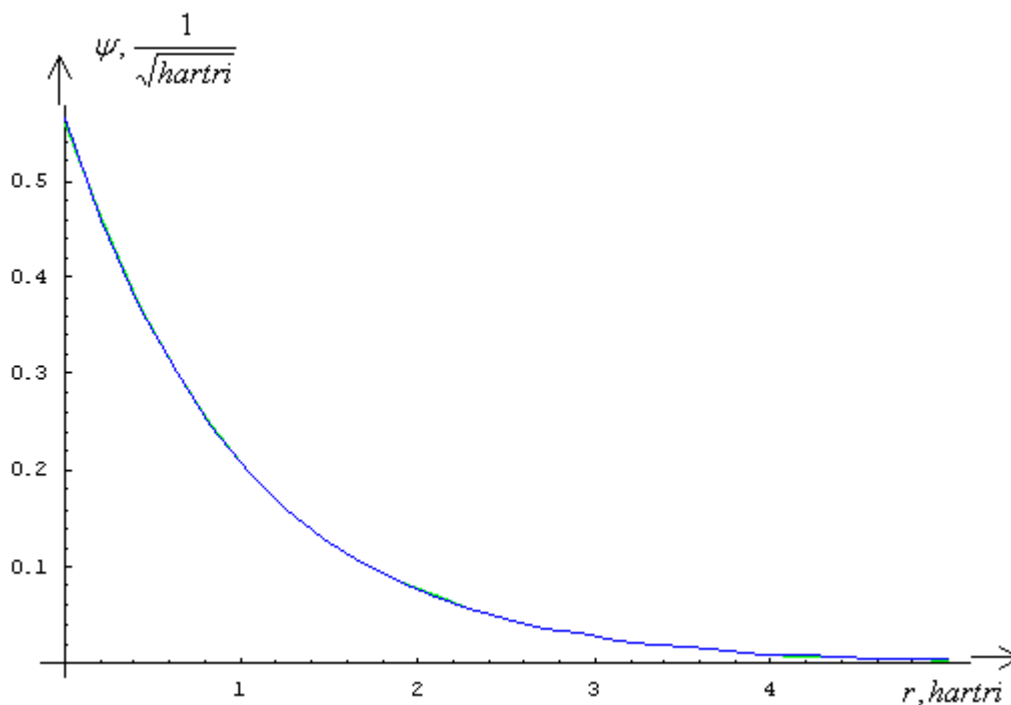
## 2. REZULTĀTI

Ūdeņraža atoma pamatstāvokļa aprēķinātā enerģija sakrīt ar precīzo -0.5 hartri [5] ar precīzitāti līdz 8 zīmīgajiem cipariem ( 1.2. tabula ).

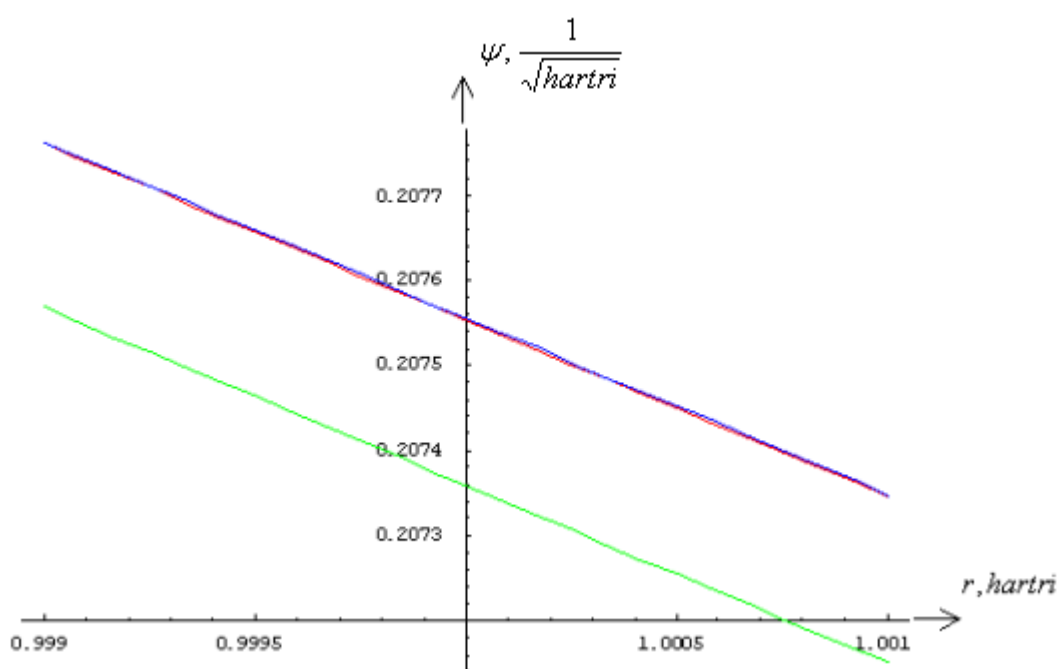
1. nodaļā norādītā otrā pieeja, salīdzinot ar pirmo, ļauj iegūt nedaudz precīzāku enerģijas vērtību, nepalielinot bāzes funkciju skaitu, toties prasa lielāku iterāciju skaitu.

Atrastā viļņu funkcija sakrīt ar precīzo  $\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$  [1] ar precīzitāti vidēji ( ņemot

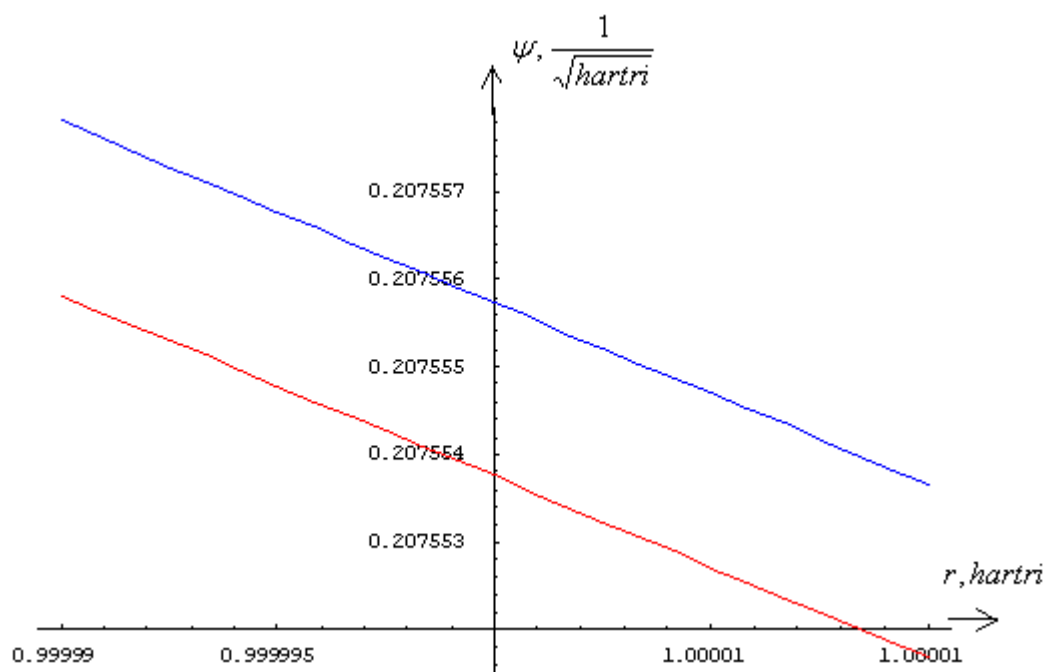
vērā, ka varbūtīgākais elektrona stāvoklis ir ap Bora rādiusu ) aptuveni līdz 6 zīmīgajiem cipariem: 2.1 – 2.3 attēlos ir parādītas viļņu funkcijas kā funkcijas no elektrona attāluma no kodola: zaļā līkne ir  $\psi_0$ , t.i., atrisinājums pēc 0. iterācijas ( precīzitāte ir mazāka ); zilā līkne ir atrisinājums  $\psi_1$ , t.i., pēc 1. iterācijas; sarkanā līkne ir precīzais atrisinājums ( 2.1. attēla mērogā viņš pilnīgi sakrīt ar  $\psi_1$  ).



2.1. att. Atrisinājumu sakrītība apgabalā līdz 5 Bora rādiusiem no kodola



2.2. att. Atrisinājumu salīdzinājums



2.3. att. Atrisinājuma  $\psi_1$  precizitātes novērtējums

Hēlija atoma pamatstāvokļa aprēķinātā enerģija ( 1.3. tabula ) sakrīt ar eksperimentālo [7] līdz 4 zīmīgajiem cipariem un ar Nakatsuji aprēķināto [8] gandrīz līdz 4 zīmīgajiem cipariem ( 2.1. tabula ).

2.1. tabula

**Enerģijas salīdzinājums**

avots	E, hartri
šis darbs	-2.8945
rokasgrāmata	-2.8994
Nakatsuji aprēķini	-2.9037

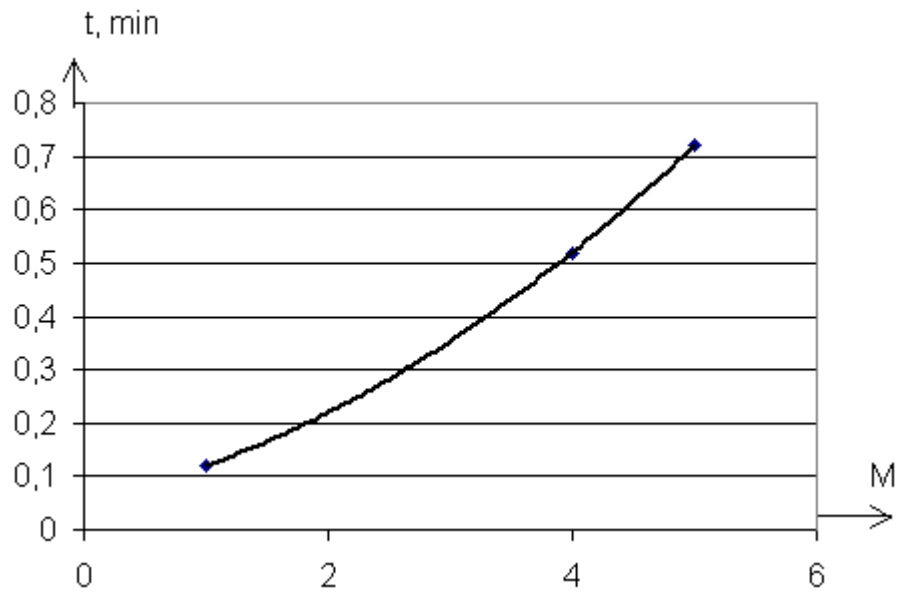
Varbūtīgākais elektronu stāvoklis hēlija atomā ir 0.46 hartri un 0.46 hartri attālumos no kodola pretējos virzienos. Izejot no tā, bija attēlota atrastā viļņu funkcija: viņa palielinās pie:

- 1) mazākām  $s$ , t.i., pie mazākiem elektronu attālumiem no kodola;
- 2) lielākām  $t$ , t.i., pie lielākām atšķirībām starp viena elektrona attālumu no kodola un otra elektrona attālumu no kodola;
- 3) lielākām  $u$ , t.i., pie lielākiem leņķiem starp virzieniem no kodola uz elektroniem.

1.4. attēls: pie  $t = 0$  un  $s$  līdz 2 hartri,  $s$ -koordinātas izmaiņai ir lielāka ietekme uz viļņu funkciju, nekā  $u$ -koordinātas izmaiņai.

1.7. attēls: atkarība  $\psi(u)$  ir lineāra.

Programmai hēlijam, nepieciešamā laika uz katru iterāciju atkarība no bāzes funkciju skaita ir parādīta 2.4. attēlā.



2.4. att.  $t(M)$ : kvadrātiskā aproksimācija

## Secinājumi

š.v. risināšanai ir uzrakstīta programma ( izmantojamo iterāciju skaits: līdz 4 iterācijām ūdeņraža atoma pamatstāvoklim un līdz 3 iterācijām hēlija atoma pamatstāvoklim ), kura dod ūdeņraža atoma pamatstāvoklim atrisinājumu ar precīzitāti līdz 6-8 zīmīgajiem cipariem un hēlija atoma pamatstāvoklim atrisinājumu, kurš atbilst literatūras datiem līdz 4 zīmīgajiem cipariem. Rezultātus var izmantot elektronu struktūras aprēķinos. Izmantojot hēlija atoma pamatstāvokļa atrasto viļņu funkciju, ir novērtēts hēlija atoma varūtīgākais stāvoklis.

Tālāk-risināmie uzdevumi:

- 1) metodes pielietošana citām daļiņu sistēmām,
- 2) rezultātu praktiskais pielietojums,
- 3) precīzitātes nozīmes noskaidrošana.

Precīzitātes uzlabošanai varētu:

- 1) palielināt sākuma izvirkējuma bāzes funkciju skaitu vai iterāciju skaitu,
- 2) pētīt metodes matemātiskos pamatus.

## Izmantotā literatūra

1. **Halliday, D., Resnick, R, Walker, J.** *Fundamentals of physics*. New York [etc.]: John Wiley & Sons, 2001.
2. **Eiduss, J., Zirnītis, U.** *Atomfizika*. Rīga: Zvaigzne, 1978.
3. **Nakatsuji, H.** *Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules without analytical integration based on the free iterative-compliment-interaction wave function*. Physical review letters **99**, 240402 ( 2007 ).
4. **Nakatsuji, H.** *Structure of the exact wave function*. The journal of chemical physics **113**, 2949 ( 2000 ).
5. **Nakatsuji, H.** *General method of solving the Šrodinger equation of atoms and molecules*. Physical review A **72**, 062110 ( 2005 ).
6. **Nakatsuji, H.** *Solving the Šrodinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction ( ICI ) method*. The journal of chemical physics **127**, 224104 ( 2007 ).
7. **Lide, D. R.** *Handbook of Chemistry and Physics*. 77th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.
8. **Nakatsuji, H.** *How accurately does the free complement wave function of a helium atom satisfy the Šrodinger equation*. Physical review letters **101**, 240406 ( 2008 ).

## 1. pielikums. Hamiltoniāņi.

Ūdeņraža atoms.

$$H = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}$$

Hēlija atoms.

$$H = -\frac{1}{\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{4s}{s^2 - t^2} \frac{\partial}{\partial s} - \frac{4t}{s^2 - t^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) - \frac{\partial^2}{\partial u^2} - \frac{2}{u} \frac{\partial}{\partial u} \\ - 2 \frac{s(u^2 - t^2)}{u(s^2 - t^2)} \frac{\partial^2}{\partial s \partial u} - 2 \frac{t(s^2 - u^2)}{u(s^2 - t^2)} \frac{\partial^2}{\partial u \partial t} - \frac{4sZ}{s^2 - t^2} + \frac{1}{u} \\ - \frac{1}{m_N} \frac{s^2 + t^2 - 2u^2}{s^2 - t^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial s^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right)$$

Z ir elementa atomnumurs

$m_N$  ir kodola masa

$\mu$  ir reducētā masa

## 2. pielikums. Programmas fragments.

```

{a1, a2, a3, a4} = {1.4, 1.6, 1.8, 2}
Hop = Function[x, - $\frac{1}{2 * r^2} * D[r^2 * D[x, r], r] - \frac{1}{r} * x]$ 
g = r
psip =  $\frac{e^{-x}}{\sqrt{\pi}}$ 
{fi[1], fi[2], fi[3], fi[4]} = {e^{-a1*x}, e^{-a2*x}, e^{-a3*x}, e^{-a4*x}}
nfi = 4
Do[Do[S[i, j] =  $\int_0^{\infty} fi[i] * fi[j] * r * r \, dr$ , {j, nfi}], {i, nfi}]
Do[Do[H[i, j] =  $\int_0^{\infty} fi[i] * Hop[fi[j]] * r * r \, dr$ , {j, nfi}], {i, nfi}]
Array[H, {nfi, nfi}]
vms = Function[i,  $\sum_{j=1}^{nfi} (H[i, j] - En * S[i, j]) * c[j]$ ]
NSolve[{vms[1] == 0, vms[2] == 0, vms[3] == 0, vms[4] == 0,
 $\int_0^{\infty} \left( \sum_{i=1}^{nfi} c[i] * fi[i] \right)^2 * 4 * \pi * r^2 \, dr == 1$ }, {En, c[1], c[2], c[3], c[4]}]

```

Bakalaura darbs „Šrēdingera vienādojuma risināšana ar iteratīvo konfigurāciju mijiedarbības metodi” izstrādāts LU Matemātikas un fizikas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Nikolajs Kovaļovs

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: lektors Dr.Chem. Ģirts Barinovs

Recenzents: lektors Dr.Phys. Vjačeslavs Kaščejevs

Darbs iesniegts fizikas nodaļā

Metodiķe: Dzintra Holsta

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē

prot. Nr. \_\_\_\_\_, vērtējums

Komisijas sekretārs: docents Valdis Rēvalds