

Stochastic Variational Method

-Used on Small Atoms

14. september 2011

Jens Egebjerg Bækhøj
Årskortnummer: 20082846
Institut for Fysik og Astronomi
Aarhus Universitet, Denmark

Abstract

In this paper the stochastic variational method (SVM), will be used to calculate primerey the groundstate energy of small atoms ($N \leq 4$), but also excited states will be investergated. We will look at different spin-configurations in Helium, and see some of the physical differences between the two.

In the theory part of the paper, the generalised Ritz teorem, system coordinates and the SVM itself, will be introduced and discussed. With a succesfull algorithm for finding the energys, only little work has to be done, to find the binding length of electrons in the atoms. The paper contains groundstate energys, binding lengths and drawings of chosen un-correlated densityfunctions, for the first three atoms in the periodic table. The code responsible for the calculation, is written in Matlab. The ideas and technics needed, for making calculations on small atoms with angular momentum $L = 0$ using spherical gaussians, is given on the next 28 pages.

Indhold

Indhold	ii
1 Indledning	1
2 Teori	3
2.1 Variationsregning	3
2.2 Egenværdi-problemet	5
2.3 Generelt om minimering	6
2.4 Systemets koordinater	7
2.5 Testfunktionerne	9
2.6 Symmetri	9
2.7 Matricelementer beskrevet ved parametre fra testfunktionerne .	11
2.8 Grundtilstanden og de exciterede tilstande	12
2.9 Spinfunktioner og deres indvirken på symmetrien af systemmet	12
3 Om programmet	15
3.1 Valg af parametre	15
3.2 Energi minimering	16
3.3 Udregning af matrix-elementer og løsning af egenværdiproblemet	17
3.4 Udregning af bindingslængder	17
3.5 Grafisk fremstilling af tæthedsfunktioner	18
4 Resultater	19
4.1 Hydrogen	19
4.2 Helium	20
4.3 Litium	23
5 Konklusion og forbedringer	27
Litteratur	29

Kapitel 1

Indledning

Den helt centrale rolle Schrödinger-ligningen og dennes løsninger spiller i ikke-relativistisk kvantemekanik, samt det faktum at ligningen ikke kan løses analytisk, for systemer bestående af mere end to partikler, gør at numeriske løsninger spiller en afgørende rolle i moderne kvantemekanik. Opfindelsen og optimeringen af computeren gennem de sidste 60 år har muliggjort meget komplekse udregninger, der kan opnå præcision, der i mange tilfælde er på højde med, eller endda bedre end moderne eksperimenter.

Der findes mange forskellige måder, hvorpå Schrödinger-ligningen kan løses numerisk. De mest succesfulde af disse er Monte-Carlo metoden og Stokastisk variationsregning (SVM). I denne opgave vil fokus være på SVM. Med denne metode benyttes variations-regning, hvor en basis af passende testfunktioner optimeres, for at give den lavest mulige energi, og dermed den energi, der ligger tættest på den faktiske energi for den "iagttagede" tilstand. Parametrene i testfunktionerne optimeres ved at udvælge dem tilfældigt (inden for et område, der giver fysisk mening). Der findes adskillige andre algoritmer til at finde minimums-værdien for energien, men fælles for disse er faren for at ende i et lokalt-minimum, en fare Stokastisk variations-regning undgår.

I denne opgave vil vi anvende SVM på små atomer. Hovedfokus vil være på at finde grundtilstandsenergiene for de første 4 atomer i det periodiske system. Når egenværdiproblemet er løst, kan også andre størrelser af fysisk interesse, som fx bindingslængde, bestemmes med stor præcision. For Helium vi undersøge både $S = 0$ og $S = 1$ tilstandene, samt den anden exciterede tilstand for $S = 0$. I denne opgave, vil vi kun beskæftige os med tilstande, hvor baneimpulsmomentet er nul ($L=0$).

Da opgaven er skrevet under de krav, der stilles til et bachelorprojekt er målet, at en tredje års fysik-studerende skal kunne forstå de væsentligste pointer i teksten. Derfor kræves kun et elementært kendskab til emner som lineær algebra og atomfysik. Koden til programmet, der udfører de egentlige udregninger, er skrevet i Matlab. Kendskab til kodning i Matlab er en fordel, men ikke et krav for at kunne få fuldt udbytte af projektet.

Opgaven er opdelt i 5 kapitler. Rækkefølgen af disse er valgt således at den grundlæggende teori bag SVM og de systemer, hvorpå modellen anvendes, præsenteres først. Herefter vil fokus lige så stille bevæge sig over mod den praktiske anvendelse, og sidst i opgaven, vil resultaterne af udregningerne blive præsenteret.

teret.

I opgaven beskæftiger vi os med tidsinvariante systemer og Schrödinger-ligningen reduceres derfor til $\hat{H}\psi = E\psi$.

Med mindre andet er anført, vil enhedskonventionen i opgaven være, at atomare enheder anvendes. Dog med den undtagelse, at masser er anført i elektronmasser. Dette valg er i overensstemmelse med Suzuki og Vargas bog [1], der har tjent som en meget vigtig kilde til viden og inspiration.

Kapitel 2

Teori

I dette afsnit vil vi gennemgå teorien, der danner grundlaget for brugen af SVM. Vi vil bl.a. se på tidsuafhængig variationsregning, egenværdiproblemer, minimerings teknikker, de systemer vi vil anvende SVM på og hvordan test-funktioner vælges, samt hvorledes de benyttes til at løse egenværdiproblemer.

2.1 Variationsregning

I nedenstående præsenteres en række sætninger, der er af stor vigtighed for den tidsuafhængige variationsregning. Dette indebærer bl.a. Ritz teorem, samt en mere generaliseret udgave af samme, der senere vil vise sig at indeholde information om eksiterede tilstande i atomet.

Vi ser nu på det tidsuafhængige egenværdiproblem:

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n \quad (2.1)$$

Hvor H er Hamilton-operatoren for det fysiske system og ϕ_n er den n 'te egen-tilstande med egenværdi E_n . Vi vil nu antage at H er kendt, samt at egenværdierne E_n , er ordnet således at egenværdien med det laveste n , har den laveste værdi, altså:

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \quad (2.2)$$

Vi kender altså ikke tilstandene ϕ_1, ϕ_2, \dots eller de tilhørende energier. Den væsentligste opgave i dette projekt er at finde disse værdier og funktioner.

Ritz teorem

Vi lader nu ψ være en vilkårlig, normaliserbar funktion, beskrevet i en vilkårlig basis. ¹ Ritz teorem siger da: ²

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_1 \quad (2.3)$$

¹Vi husker, at vi altid kan skifte til basen udspændt af ϕ_1, ϕ_2, \dots via lineære transformationer, da ϕ_1, ϕ_2, \dots , der er energi-egentilstande, udspænder hele Hilbertrummet

²For bevis se [1] s. 22

Det betyder at vi kan estimere grundtilstandsenergien for et system, ved at vælge en funktion, med en eller flere variable parametre, og minimere den normerede forventningsværdi af H for denne funktion. I denne proces er der altså ingen farer for at finde en grundtilstandsenergi, der er lavere end den faktiske grundtilstandsenergi for systemet. Hvor langt estimatet ligger fra den eksakte grundtilstandsenergi afhænger af, hvilken funktion, der vælges som ψ . Den eksakte grundtilstandsenergi kan opnås, men kun i det tilfælde, hvor $\psi = \phi_1$ [2].

Vi kan udvide vores søgen efter løsninger til (2.1), fra kun at kunne estimere grundtilstanden, til også at kunne finde eksisterende tilstande. Dette kan gøres med det såkaldte Mini-Max teorem.

Mini-Max teoremet

Vi betragter igen (2.1), med $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$. Vi lader nu $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_k$ være de normerede forventningsværdier for H , for tilstande beskrevet i underrummet ν_K :

$$\epsilon_n = \frac{\langle \psi_n, \nu_K | \hat{H} | \psi_n, \nu_K \rangle}{\langle \psi_n, \nu_K | \psi_n, \nu_K \rangle} \quad (2.4)$$

ν_K er et underrum udspændt af de K lineært uafhængige funktioner $\psi(\alpha_1), \psi(\alpha_2), \dots, \psi(\alpha_K)$, hvor $\alpha_i, i = 1, 2, \dots, K$ er sæt af variable parametre.³ Det gælder da, at:⁴

$$E_1 \leq \epsilon_1, E_2 \leq \epsilon_2, \dots, E_K \leq \epsilon_K \quad (2.5)$$

Ligesom for grundtilstanden ovenfor, kan vi nu minimere $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_k$ ved at variere parameterene i de K funktioner, der udgør underrummet, og herved estimere energierne E_1, E_2, \dots, E_K .

Udvider man rummet af testfunktioner fra ν_K , der er udspændt af K lineært uafhængige funktioner, til ν_{K+1} , der er udspændt af de samme K lineært uafhængige funktioner plus een ekstra, kan estimatet af energierne ikke blive dårligere. De kan derimod godt blive bedre. Det gælder for estimerne af energierne E_1, E_2, \dots, E_K i de to underrum ν_K og ν_{K+1} , at:⁵

$$\epsilon'_1 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon'_2 \leq \dots \leq \epsilon_K \leq \epsilon'_{K+1} \quad (2.6)$$

Hvor $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_K$ er de ordnede estimer for energien i rummet ν_K , mens $\epsilon'_1, \epsilon'_2, \dots, \epsilon'_{K+1}$ er de ordnede estimer for energien i rummet ν_{K+1} .

Med andre ord, kan vi altså forvente os et bedre (eller som et minimum ikke et dårligere) estimat af energierne, hvis vi vælger en stor basis af funktioner. Disse funktioner vil vi fra nu af omtale som testfunktioner. Vælges testfunktionerne fornuftigt, vil rummet udspændt af disse gå mod Hilbert-rummet for problemet, når flere testfunktioner tilføjes.

³ α_i er altså ikke nødvendigvis en parameter, men en række parametre

⁴For bevis se [1] s. 25-26

⁵For bevis se [1] s. 27-28

2.2 Egenværdi-problemet

Vi ser nu på egenværdi problemet:

$$H\psi_n = \epsilon_n \psi_n \quad (2.7)$$

Hvor ψ_n er indeholdt i underrummet ν_K , og derfor kan opskrives som en lineær kombination af basisvektorene $\psi(\alpha_1), \psi(\alpha_2), \dots, \psi(\alpha_K)$:

$$\psi_n = \sum_i^K c_{n,i} \psi(\alpha_i) \quad (2.8)$$

(2.8) indsættes nu i (2.7) og projekteres ind på en vilkårlige basistilstand $\psi(\alpha_j)$ for ν_K , hvilket leder os til følgende:

$$\sum_{i=1}^K c_{n,i} \langle \psi(\alpha_j) | H | \psi(\alpha_i) \rangle = \sum_{i=1}^K c_{n,i} \epsilon_n \langle \psi(\alpha_j) | \psi(\alpha_i) \rangle \quad (2.9)$$

Vi definerer nu forventningsværdien af H samt overlappet af de to tilstande $\psi(\alpha_i)$ og $\psi(\alpha_j)$ som:

$$H_{j,i} \equiv \langle \psi(\alpha_j) | H | \psi(\alpha_i) \rangle \quad , \quad B_{j,i} \equiv \langle \psi(\alpha_j) | \psi(\alpha_i) \rangle \quad (2.10)$$

Vi kan nu opskrive (2.7) som det generelle egenværdi-problem:

$$\underline{H} \underline{\mathbf{c}}_n = \epsilon_n \underline{B} \underline{\mathbf{c}}_n \quad (2.11)$$

Hvor $\underline{\mathbf{c}}_n$ er en søjlevektor, der indeholder c_1, c_2, \dots, c_K , mens \underline{H} og \underline{B} er matricer med indgange som defineret i (2.10).⁶

Vi har nu den fordel, at vi kan løse egenværdi problemet (2.7) direkte med vores basisfunktioner for ν_K . Vi husker at disse funktioner netop er de testfunktioner vi selv har valgt. Kan vi nu beholde den egenskab, men omskrive det generelle egenværdiproblem (2.11) til et almindeligt egenværdiproblem, står vi med et meget stærkt værktøj, når vi skal i gang med de egentlige udregninger.

I denne opgave benytter vi Cholesky decomposition⁷ af overlaps-matricen B , således at den kan opskrives som et produkt mellem den nedre trekants matrix L og dennes transponerede:

$$B = LL^T \quad (2.12)$$

Dette kræver at B er positiv definit, men da B er en Gram-matrix,⁸ er dette sikret ud fra matricens definition.

(2.11) kan nu omskrives på følgende måde:

$$H \underline{\mathbf{c}}_n = \epsilon_n LL^T \underline{\mathbf{c}}_n \quad \Leftrightarrow \quad (2.13)$$

$$L^{-1} H \underline{\mathbf{c}}_n = \epsilon_n L^T \underline{\mathbf{c}}_n \quad \Leftrightarrow \quad (2.14)$$

$$L^{-1} H (L^{-1})^T L^T \underline{\mathbf{c}}_n = \epsilon_n L^T \underline{\mathbf{c}}_n \quad \Leftrightarrow \quad (2.15)$$

$$H' \underline{\mathbf{c}}'_n = \epsilon_n \underline{\mathbf{c}}'_n \quad (2.16)$$

⁶I det efterfølgende, vil B og H betegne matricer med mindre andet er specificeret.

⁷Se fx [12]

⁸Se fx [10]

Nu har vi altså et almindeligt egenverdi problem.

En alternativ tilgang til problemet, ville være at benytte Gram-Schmidt ortogonalisering på nye testfunktioner ψ_n , hver gang en sådan tilføjes [4]:

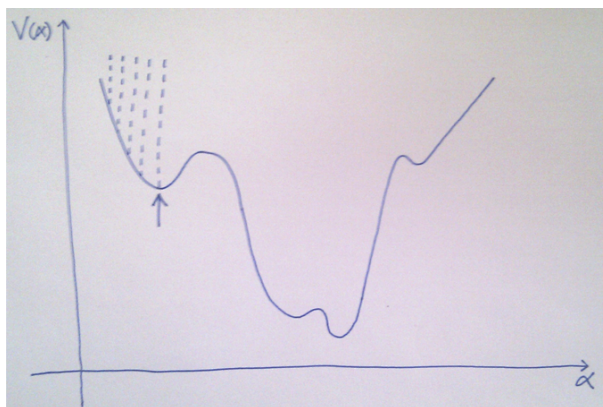
$$\zeta_n = \frac{\psi_n - \sum_{i=1}^n \phi_i \langle \phi_i | \psi_n \rangle}{\sqrt{\langle \psi_n | \psi_n \rangle - \sum_{i=1}^n |\langle \phi_i | \psi_n \rangle|^2}} \quad (2.17)$$

$\{\zeta(\alpha_1), \zeta(\alpha_2), \dots, \zeta(\alpha_n)\}$ er da indbyrdes ortogonale og udspænder det samme rum, som de oprindelige funktioner $\{\psi(\alpha_1), \psi(\alpha_2), \dots, \psi(\alpha_n)\}$.

At $\{\zeta(\alpha_1), \zeta(\alpha_2), \dots, \zeta(\alpha_n)\}$ er indbyrdes ortogonale, medfører at $\langle \zeta(\alpha_i) | \zeta(\alpha_j) \rangle = \delta_{ij}$ og dermed at overlapsmatrixen B blot bliver identiteten. Vi har derfor et almindeligt egenverdi problem.

2.3 Generelt om minimering

Centralt for al variationsregning er at finde de parametre, for en testfunktion, der giver den lavest mulige energi. Der findes mange forskellige algoritmer til at finde disse ⁹, men fælles for dem er, at de kan ende i et lokalt minimum, hvilket i vores tilfælde svarer til en eksciteret tilstand. Grunden til denne farer er, at de alle benytter en fremgangsmåde, hvor man varierer parametrene en smule fra et givent start-punkt. Her tester man om værdien af størrelsen man ønsker at minimere, er faldet. Er det tilfældet, fortsætter man på samme måde, er det ikke tilfældet; stopper man. Det betyder, at møder man et lokalt minimum, vil man ende i dette minimum (Såfremt området med en positiv rummeligt afledt er tilstrækkeligt stort til at dette rammes). Dette er illustreret for en funktion af en parameter ¹⁰ i Figure 2.1.



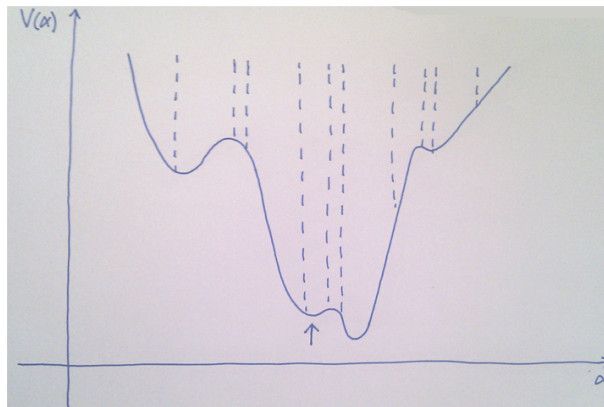
Figur 2.1: På figuren ser vi en værdi, der afhænger af en variabel parameter, som funktion af netop denne parameter. Vi ser at en minimeringsproces fra venstre side ender i et lokalt minimum, hvilket er markeret med en pil.

Vi kan undgå at ende i et lokalt minimum, ved at udvælge parametre tilfældigt ¹¹, i stedet for ved en skridt-vis proces. Dette er illustreret på Figure 2.2.

⁹Fx 'conjugate gradient'-metoden

¹⁰princippet er det samme for flere parametre. Her kan man forestille sig en flerdimensional flade i stedet.

¹¹Inden for et interval, der er fysisk acceptabelt.



Figur 2.2: På figuren ser vi en værdi, der afhænger af en variabel parameter, som funktion af netop denne parameter. Parameterverdier er valgt tilfældigt. Igen ender vi i et lokalt minimum, hvilket er markeret med en pil.

Der skal ikke meget fantasi til, for at forstille sig, at det globale minimum var fundet ved denne fremgangsmåde, såfremt flere parameterverdier var blevet anvendt (Se igen Figure 2.2).

Endelig kan man også kombinere de to teknikker, og bruge skidt-vise processer, men lade flere af disse starte i forskellige, tilfældigt valgte punkter.

Når man laver minimerings processer som ovenstående, må man være opmærksom på, at værdien man ønsker at minimere, nogle steder variere meget, og andre steder lidt. Derfor vil det være en fordel at kunne øge opløsningen i områder, hvor der er stor variation. I praksis kan dette gøres ved at udvælge en række tilfældige punkter, og derefter udvælge yderligere en række punkter omkring de områder, hvor variationen i værdien man ønsker at optimere, er stor. I praksis har dette størst interesse i områder, hvor værdien af den parameter man ønsker at minimere, i forvejen er lille. Fx ville man i Figure 2.2 have valgt at medtage yderligere punkter omkring punktet umiddelbart til venstre for det globale minimum. Dette havde formodentlig ført til, at man havde fundet det rette minimum.

2.4 Systemets koordinater

Vi ønsker i denne opgave at beskrive vores systemer i både enkeltpartikelkoordinater \mathbf{r} og massemidtpunkts-koordinater \mathbf{x} . Massemidtpunkts-koordinater vil blive anvendt under selve udregningerne, for at forenkle disse. I et system bestående af N partikler, hvor massemidtpunktets koordinat beskrives \mathbf{x}_N , vil $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}\}$ udgøre et sæt af uafhængige, relative koordinater. [1]

Under symmetri-analyser er det dog en fordel at kunne vende tilbage til enkeltpartikelkoordinater. ¹² Da de to koordinat-baser, udspænder det samme rum, kan vi skifte mellem dem med følgende lineære transformationer:

¹²Senere opgives en formel, hvor vi kan ordne symmetrien uden at skifte basis. Det er dog stadig godt for forståelsen at se på enkeltpartikel-koordinater ved symmetrianalyse.

$$\mathbf{x}_i = \sum_{j=1}^N U_{ij} \mathbf{r}_j \quad , \quad \mathbf{r}_i = \sum_{j=1}^N (U^{-1})_{ij} \mathbf{x}_j \quad (2.18)$$

Et af flere mulige valg for \mathbf{x} er Jacobi koordinater, hvor U er defineret på følgende måde [9]:

$$U = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{m_1}{m_1+m_2} & \frac{m_2}{m_1+m_2} & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{m_1}{m_1+m_2+\dots+m_N} & \frac{m_2}{m_1+m_2+\dots+m_N} & \dots & \dots & \frac{m_N}{m_1+m_2+\dots+m_N} \end{pmatrix}$$

Vi ønsker nu at finde et udtryk for den kinetiske energi af systemet, hvor massemidtpunkts bevægelsen ikke er medregnet. Dette skyldes, at vi ønsker at beskrive systemets indre struktur, ikke dets overordnede translatoriske bevægelse. Impulsen er, i de to tidligere indførte koordinat-sæt, givet ved:

$$\mathbf{p}_j^{EP} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \quad , \quad \mathbf{p}_j^{MM} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \quad (2.19)$$

Hvor EP står for enkeltpartikel-koordinater, og MM står for massemidtpunkts-koordinater.

Hvilket medfører følgende lineære transformation:

$$\mathbf{p}_i^{EP} = \sum_{j=1}^N U_{ji} \mathbf{p}_j^{MM} \quad , \quad \mathbf{p}_i^{MM} = \sum_{j=1}^N (U^{-1})_{ji} \mathbf{p}_j^{EP} \quad (2.20)$$

Med dette kan vi nu finde udtrykket for den kinetiske energi af systemet, uden bidrag fra massemidtpunktets bevægelse [7]:

$$\sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i^{EP})^2}{2m_i} - T_{CM} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \Lambda_{ij} \mathbf{p}_i^{MM} \cdot \mathbf{p}_j^{MM} \quad (2.21)$$

Hvor Λ_{ij} er givet ved:

$$\Lambda_{ij} = \sum_{k=1}^N U_{ik} U_{jk} \frac{1}{m_k} \quad (i, j = 1, 2, \dots, N-1) \quad (2.22)$$

I forbindelse med udregning af den potentielle energi for systemet, skal vi bruge den indbyrdes afstand mellem to partikler. I massemidtpunkts-koordinater er denne størrelse givet ved:

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = ((U^{-1})_{ik} - (U^{-1})_{jk}) \mathbf{x}_k \equiv (w^{ij})^T \mathbf{x} \quad (2.23)$$

Ligeledes kan den i 'te partikels afstand til massemidtpunktet findes som:

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{x}_N = \sum_{k=1}^{N-1} (U^{-1})_{ik} \mathbf{x}_k \equiv (w^i)^T \mathbf{x} \quad (2.24)$$

2.5 Testfunktionerne

Valget af testfunktioner er alt afgørende for succesen af SVM. For det første, må testfunktionerne udgøre et fuldstændigt sæt, således at en forøgelse i antallet af basisfunktioner, vil få estimatet af egenværdien til at gå mod den eksakte egenværdi.¹³ Faktisk skal basisfunktionerne ikke bare udgøre et komplet sæt, men et over-komplet sæt. Dette skyldes at man ønsker, at flere funktioner skal beskrive det samme område i funktionsrummet. Det betyder nemlig at en testfunktion aldrig bliver uundværlig i et estimat af energien, men kan udskiftes af andre. Dette er en nødvendighed for at man kan vælge parametrene i testfunktionerne tilfældigt.

Herudover skal testfunktionen let kunne tilpasses symmetrien af det system der kigges på, de skal nemt kunne generaliseres til N-legeme problemer og funktionerne skal være fleksible nok til at kunne beskrive funktioner der variere voldsomt.

Til sidst er der nogle praktiske ting man må kræve af testfunktionerne, som fx at matrix-elementerne med testfunktionerne skal kunne udregnes analytisk, samt at de må være så enkle som muligt, mens den samtidig overholder ovenstående. Det viser sig at de bedst egnede funktioner er de korrelerede Gauss-funktioner:

$$\psi_{test} = \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{j>i=1}^N \alpha_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2\right) = \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{A} \mathbf{x}\right) \quad (2.25)$$

Hvor A er en symmetrisk $(N-1) \times (N-1)$ matrix, givet ved:

$$A_{ij} = \sum_{j>i=1}^N \alpha_{ij} (w^{ij})^T w^{ij} \quad (2.26)$$

Se (2.23) for definition af w^{ij} . α_{ij} er de $N(N-1)/2$ parametre vi ønsker at vælge tilfældigt. (2.26) sikre at A er positiv definit, hvilket vi senere vil se er en nødvendighed.

(2.24) kan benyttes til at beskrive systemer, hvor baneimpulsmomentet L er nul. En lettere modificering, vil gøre funktionerne i stand til at beskrive systemer med $L \neq 0$.¹⁴

2.6 Symmetri

Når vi ser på systemer bestående af fermioner og bosoner, må vi sikre os, at vores testfunktioner, og dermed i sidste ende også vores endelige bølgefunktion, altid er antisymmetrisk ved ombytning af to fermioner, og symmetrisk under ombytning af to bosoner.

Spørgsmålet er nu, hvordan vi kan få funktionen $\exp(\frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{A} \mathbf{x})$ til at have den ønskede symmetri. Til dette udnytter vi en meget nyttig egenskab ved netop denne type funktioner,¹⁵ nemlig at enhver transformation $\hat{T} \mathbf{x} = T \mathbf{x}$ virker på

¹³Konvergens mod den eksakte værdi kan dog være meget langsom, hvis ikke parametrene i testfunktionerne vælges med omhu.

¹⁴Se afsnittet 'Konklusion og forbedringer'.

¹⁵Husk at en af kravene til en testfunktion, netop var at den nemt skulle kunne tilpasses symmetrien af problemet.

testfunktionen på følgende måde:

$$\hat{T} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{x}^T A \mathbf{x}\right) = \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{x}^T T^T A T \mathbf{x}\right) \quad (2.27)$$

Med andre ord, er virkningen af operatoren \hat{T} følgende:

$$A \longrightarrow T^T A T \quad (2.28)$$

Vi indfører nu symmetri operatoren \hat{S} :

$$\hat{S} = \sqrt{\frac{1}{N!}} \sum_P \alpha_P \hat{P} \quad (2.29)$$

Hvor \hat{P} er en operator, der bytter om på to eller flere identiske partikler, α_P er 1 for bosoner og $(-1)^P$ for fermioner. Her er p pariteten af \hat{P} , og kan altså antage værdierne 1 eller 0. Summen i (2.29) går således over alle $N!$ mulige ombytninger.

I enkeltpartikel-kordinater er ombytningsoperatoren P 's effekt på systemet særdeles let at forstå:

$$\mathbf{r}_i \longrightarrow \mathbf{r}_{p_i} \quad (2.30)$$

Og en matrix-repræsentation bliver ligeledes meget simpel:

$$\hat{P} \mathbf{r} = \underline{\underline{P}} \mathbf{r} \quad , \quad P_{ij} = \delta_{j,p_i} \quad (2.31)$$

I massemidpunktskordinater, gælder det at:

$$\hat{P} \mathbf{x} = \underline{\underline{P}}^* \mathbf{x} \quad , \quad \underline{\underline{P}}^* = U \underline{\underline{P}} U^{-1} \quad (2.32)$$

Fra [1], findes følgende udtryk for matrix-repræsentationen af ombytningsoperatoren P i relative kordinater:

$$P_{i,j}^* = \sum_{k=1}^N U_{ik}(U^{-1})_{p_k j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, N-1) \quad (2.33)$$

bemærk at massemidpunktet ikke er med, da dette altid er uændret under \hat{P} .
16

Når et matrix-element for en operator udregnes mht. til en tilstand, der har den rette symmetri $\psi_{symmetrisret} = \hat{S}\psi$, vil man umiddelbart forvente $(N-1)!$ ² led. Det viser sig dog, at opbygningen af vores testfunktioner som produkter af Gauss-funktioner (se (2.25)), samt at alle operatører, der indgår i vores matrix-elementer, er symmetriske, sikre følgende egenskab:

$$\langle \hat{S}\psi' | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \psi' | \hat{O} | \hat{S}\psi \rangle \quad (2.34)$$

Hvilket betyder at:

¹⁶Det er klart, at ombytning af identiske partikler, ikke ændre masseforholdene i systemet, og derfor altså heller ikke massemidpunktet.

$$\langle \hat{S}\psi' | \hat{O} | \hat{S}\psi \rangle = \langle \psi' | \hat{O} | \hat{S}^2\psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle \psi' | \hat{O} | \hat{S}\psi \rangle \quad (2.35)$$

Overstående indeholder $(N-1)!$ led, og altså ikke $(N-1)!^2$ [6]. Det skal dog bemærkes, at da potentiale leddet er opbygget som en sum af to-partikel-bidrag, og derfor indeholder $(N-1)! \cdot N \cdot (N-1)/2 = N! \cdot (N-1)/2$ led.

Det må være et krav, at den kinetiske energi er uafhængig af, om tilstanden er symmetriseret eller ej. Dette kan bruges som en test af symmetri-operatorer, der indføres i programmet.

2.7 Matrixelementer beskrevet ved parametre fra testfunktionerne

Det er i kap. 6 og 7 i [1] diskuteret, hvordan man kan finde matrix-elementerne $\langle \psi(A') | \hat{O} | \psi(A) \rangle$, hvor \hat{O} er en given operator. Her vil jeg ikke gå i detalje med problemet, men blot opsummere de vigtigste resultater.

Overlappet mellem to funktioner er givet ved:

$$B = \langle \psi(A') | \psi(A) \rangle = \left(\frac{(2\pi)^{N-1}}{\det(A+A')} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.36)$$

Den kinetiske energi, som defineret i (2.21) er givet ved:

$$T = \langle \psi(A') | \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i^{EP})^2}{2m_i} - T_{CM} | \psi(A) \rangle \quad (2.37)$$

$$= \frac{3}{2} Tr (A(A+A')^{-1} A' \Lambda) B \quad (2.38)$$

Hvor Λ er defineret i (2.22).

For to-partikel-vekselvirkninger, er potentialet for vekselvirkningen givet ved:

$$V = \langle \psi(A') | V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \psi(A) \rangle \quad (2.39)$$

$$= \left(\frac{c_{ij}}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int V(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{1}{2}c_{ij}r^2\right) d\mathbf{r} B \quad (2.40)$$

Hvor

$$c_{ij} = ((w^{ij})^T (A+A')^{-1} w^{ij})^{-1} \quad (2.41)$$

w^{ij} er defineret i (2.23)

Specielt bliver Coulomb potentialet mellem den i 'te og den j 'te partikel ($V(\mathbf{r}) = \frac{q_i q_j}{r}$), som er den eneste vekselvirkning, vi her vil beskæftige os med [6]:

$$V_{Coulomb,ij} = 2q_i q_j \sqrt{\frac{c_{ij}}{2\pi}} \quad (2.42)$$

Det totale potentialet er som altid, blot summen af de enkelte bidrag:

$$V_{Coulomb,total} = \sum_{j>i=1} V_{Coulomb,ij} \quad (2.43)$$

Som det sidste matrix-element, vil vi se på afstanden fra den i 'te partikel til massemidtpunktet:

$$\langle \psi(A') | \mathbf{r}_i - \mathbf{x}_N | \psi(A) \rangle = 2\sqrt{\frac{2}{c_i\pi}} \quad (2.44)$$

Hvor

$$c_i = ((w^i)^T (A + A')^{-1} w^i)^{-1} \quad (2.45)$$

w^i er defineret i (2.24).

I ovenstående ser vi netop en af grundende til, at vi må kræve A positiv definit. Fra (2.42) ser vi, at det må gælde at $c_{ij} \geq 0$. Når A er positiv definit er $v^T A v > 0$, hvor v er en vilkårlig vektor¹⁷. Det gælder at summen af to positivt definite matricer, giver en positivt definit matrice, samt at en positivt definit matrices inverse matrix også er positivt definit [11]. Fra (2.41) og (2.42) ser vi nu at vælges A ikke positivt definit, kan potentialet have en imaginær del, hvilket må afskrives som værende ufysisk.¹⁸

2.8 Grundtilstanden og de eksciterede tilstande

Som tidligere omtalt, vil den laveste egenværdi til (2.6)/(2.10) være vores estimat af grundtilstanden for systemet. De højere værdier vil svarer til eksisterede tilstande i systemet. I denne opgave vil vores hovedinteresse være grundtilstanden, men i særlige tilfælde, vil vi også kigge kort på de første eksciterede tilstande.

Det bedste estimat for grundtilstanden, findes altså ved at minimere den laveste egenenergi ϵ_1 . På samme måde, gælder det, at det bedste estimat for den i 'te eksciterede tilstand, findes ved at minimere ϵ_{i+1} . Det viser sig, at de bedste resultater for den i 'te eksciterede tilstand opnås, når $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ allerede er minimeret, før ϵ_{i+1} minimeres [1].

2.9 Spinfunktioner og deres indvirken på symmetrien af systemet

Vi ser i denne opgave coulomb-vekselvirkningen som den eneste vekselvirkning mellem partiklerne. Da der ikke er nogle led i vores Hamilton-operator, der kobler den rumlige del og spin delen, kan den totale tilstand opskrives som et produkt:

$$\psi = \psi_{rum} \psi_{spin} \quad (2.46)$$

Dette havde ikke været tilfældet, hvis vi fx ønskede at medtage spin-orbitkoblingen ($U_{spin-orbit} \propto \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$), da denne netop kobler spin og rum del.

Umiddelbart er der ingen sammenhæng mellem værdierne af matrix-elementerne

¹⁷Dog ikke nul-vektoren.

¹⁸Et potential, der har en imaginær del, kan benyttes til at fjerne eller tilføje partikler fra systemet. I den sammenhæng, vil det ikke være ufysisk, men i tilfældet med et tidsuafhængigt atomart system, er det ufysisk.

beskrevet i afsnit (2.7) og spinfunktionen, men da vi må kræve at den totale tilstand for elektronerne ¹⁹ er antisymmetrisk under ombytning, bliver den rumlige symmetri ²⁰ påvirket af spinfunktionens symmetri.

Det betyder at betragter vi operatoren $P_{ij \rightarrow hk}$, der bytter om på den i'te og den h'te partikel samt den j'te og den k'te, og vi finder at en spintilstand er egentilstand for $P_{ij \rightarrow hk}$ med egenværdien -1 , så må rumdelen være egentilstand med egenværdi $+1$ og visa verse.

Vi vil i denne opgave konstruere spinfunktionerne frem for at lade dem være endnu en parameter vi kunne optimere i vores program. Dette giver os muligheden for at 'tvinge' programmet til at regne på en bestemt spin-konfiguration, men kræver at vi kender spinfunktionen for tilstanden vi ønsker at undersøge. For mere komplekse systemer, er spintilstandene ikke nødvendigvis egentilstande for ombytningsoperatoren ²¹. Det betyder at spintilstanden ændres, og en ændret spintilstand vil påvirke matrixelementerne diskuteret i afsnit (2.7), da:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \psi_{rum} | \hat{O} | \psi_{rum} \rangle \langle \psi_{spin} | \psi_{spin} \rangle \quad (2.47)$$

Da:

$$\langle \psi_{spin} | \psi_{spin} \rangle = \langle sm_s | sm'_s \rangle = \delta_{m_s, m'_s} \quad (2.48)$$

¹⁹elektronen er en fermion

²⁰Der er vigtig for matrix-elementernes værdier

²¹Faktisk kommer vi allerede til at se dette for Litium-atomets grundtilstand

²²Operatorerne der benyttes i denne opgave er uafhængige af spinfunktionerne.

Kapitel 3

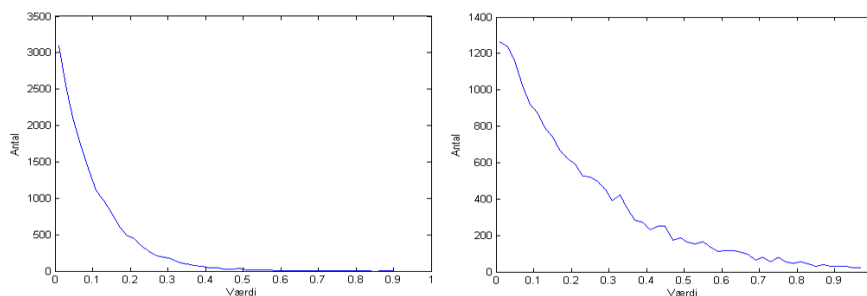
Om programmet

Dette kapitel indeholder generelle kommentarer og bærende ideer bag programmet, der udfører SVM beregningerne.

3.1 Valg af parametre

Vi ønsker at vælge parametrene til vores testfunktioner tilfældigt, men samtidigt inden for et område, der giver fysisk mening. Dette skyldes at kun disse funktioner, vil udspænde et større område af løsningsrummet, og dermed giver et væsentligt bidrag til et bedre estimat for energien. For at vurdere i hvilket område vi skal vælge vores α 'er, ser vi på den ukorreleerede funktion $\psi_\alpha = \exp(-\frac{1}{2}\alpha r^2)$. Forventningsværdien $\langle \psi_\alpha | r | \psi_\alpha \rangle$ er [1]:

$$\langle \psi_\alpha | r | \psi_\alpha \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi\alpha}} \quad (3.1)$$



Figur 3.1: På figuren ser vi to eksponential fordelinger. plottene indeholder 17000 værdier valgt med henholdsvis $\text{exprnd}(0.1)$ (til venstre) og $\text{exprnd}(0.25)$ (til højre). x-aksen er opdelt i intervaller af 0.02

Antager vi fx at bindingslængden i helium er cirka den samme som i hydrogen (altså $r_{He} \simeq 1$), får vi ved at indsætte i (3.1), at α skal være i et område omkring $\frac{4}{\pi}$. Vi vil i denne opgave benytte eksponential-fordelingen til at vælge vore parametre. Matlab har en indbygget funktion ved navn $\text{exprnd}(x)$, der

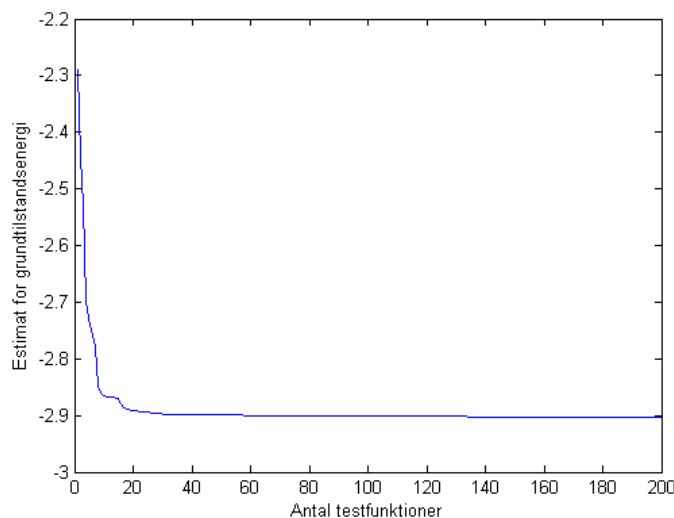
laver en eksponential-fordeling omkring punktet x . I Figure 3.1 ses to eksempler på sådanne fordelinger.

3.2 Energi minimering

I forrige afsnit fremgår det, hvorledes parametrene i de enkelte testfunktioner vælges. Hver gang der tilføjes en testfunktion, vælger fordelingen beskrevet ovenfor, en stor samling af parameter-sæt. Nu løses egenværdiproblemet, og de parametre der giver den laveste energi vælges. Nu vælges et nyt set parametre til samme testfunktion, men denne gang vælges de ud fra løsningen af det første gennemløb ¹. Igen vælges de parametre, der giver den mindste værdi.

Når ovenstående er gennemløbet et passende antal gange, vælges det bedste parametersæt til den videre beregning, og endnu en testfunktion tilføjes. Det hele gentages.

Det kræver mange testfunktioner at få et godt estimat for energien, men hvor mange der kræves, afhænger af systemets kompleksitet. På trods af, at vi her beskæftiger os med relativt simple systemmer, vælger vi at benytte $K=200$ testfunktioner samt 3 gange 100 parameter-sæt. På Figure 3.2 ses hvorledes estimatet af grundtilstands-energien for parahelium konvergere mod den eksakte egenenergi, som en funktion af antallet af testfunktioner.



Figur 3.2: *Estimat for grundtilstandsenergien for parahelium, som en funktion af dimensionen af rummet udspændt af testfunktionerne.*

¹Altså laves en eksponential-fordeling omkring resultatet fra det første gennemløb.

3.3 Udregning af matrix-elementer og løsning af egenværdiproblemet

Løsningen af egenværdiproblemet sker ved at benytte den i Matlab indbyggede funktion $[X, Y] = \text{eig}(Z)$, der giver egenverdier af $N \times N$ matricen Z , samt en matrice indholdende egenvektorerne hørende til egenverdierne. Vi ønsker at anvende denne kommando på $H' = L^{-1}H(L^{-1})^T$ ², hvor L er Cholesky decompositionen af overlapsmatricen B og $H = T + V$ er hamilton-operatoren for problemet.

Vi ved fra teori afsnittet, hvordan man finder de enkelte elementer i B, V og T . L kan opnås ved at anvende Matlab kommandoen $\text{chol}(B, 'lower')$.

Når en ny testfunktion ($N+1$) tilføjes, er det kun nødvendigt at udregne de matrix-elementer, hvor denne funktion indgår. Når denne testfunktion tilføjes, har vi følgende situation:

$$\left(\begin{array}{ccc} \langle \psi_{test,1} | \hat{O} | \psi_{test,1} \rangle & \cdots & \langle \psi_{test,1} | \hat{O} | \psi_{test,N} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_{test,1} | \hat{O} | \psi_{test,N} \rangle & \cdots & \langle \psi_{test,N} | \hat{O} | \psi_{test,N} \rangle \end{array} \right) \xrightarrow{N+1}$$

$$\left(\begin{array}{cccc} \langle \psi_{test,1} | \hat{O} | \psi_{test,1} \rangle & \cdots & \langle \psi_{test,1} | \hat{O} | \psi_{test,N} \rangle & \langle \psi_{test,1} | \hat{O} | \psi_{test,N+1} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \langle \psi_{test,N} | \hat{O} | \psi_{test,1} \rangle & \cdots & \langle \psi_{test,N} | \hat{O} | \psi_{test,N} \rangle & \langle \psi_{test,N} | \hat{O} | \psi_{test,N+1} \rangle \\ \langle \psi_{test,N+1} | \hat{O} | \psi_{test,1} \rangle & \cdots & \cdots & \langle \psi_{test,N+1} | \hat{O} | \psi_{test,N+1} \rangle \end{array} \right)$$

Det betyder at når den $(N+1)$ 'te testfunktion tilføjes, vil N^2 matrixelementer være uændrede, mens der vil være $2(N+1) - 1$ nye. Det betyder at man kan mindske udregningstiden betragteligt ved ikke at udregne alle matrix-elementerne hver gang, men gemme resultaterne fra de forgående gennemløb.

Vores estimat for et systems tilstand er:

$$\psi = \sum_{k=1}^K c_k \hat{S} \psi_{test,k} \quad (3.2)$$

Hvor summen løber over alle testfunktioner. Vi kan finde koefficienterne c'_k ³ for grundtilstanden som indgangene i egenvektoren hørende til den laveste egenverdi. På samme måde kan man selvfølgelig gøre med exciterede tilstande med den pågældende egenvektor. Vi kommer fra c'_k til c_k på følgende måde:

$$c_k = (L^{-1})^T * c'_k \quad (3.3)$$

3.4 Udregning af bindingslængder

Efter at have fundet et godt estimat for grundtilstandsenergien og dermed have løst egenværdiproblemet, har vi et godt estimat for den totale tilstand

²Jævnfør (2.15) og (2.16)

³Se (2.16)

$\psi = \sum_{k=1}^K c_k \hat{S} \psi_{test}$. Dette gør os i stand til at udregne forventningsværdien af afstanden fra en partikel til massemidtpunktet.

Fra (2.38) kan vi nu finde afstanden til massemidtpunktet ved følgende dobbeltsum:

$$r = \sum_{k,j}^K 2c_k c_j \sqrt{\frac{2}{c_i \pi}} \quad (3.4)$$

Hvor c_i er defineret i (2.45), og c_k og c_j er koefficienter som dem i (3.2)

Det skal i forbindelse med udregningen af bindingslængder bemærkes, at variansen for denne størrelse er stor. Derfor skal der anvendes mange testfunktioner for at opnå tilfredsstillende nøjagtighed [6].

3.5 Grafisk fremstilling af tæthedsfunktioner

Den totale tilstand for et system er, som vi har set, givet ved en sum over alle testfunktioner, og da disse afhænger af $3N$ variable^{4 5}, kommer den totale tilstand også til at afhænge af $3N$ variable.

Det vil i flere situationer være lærerigt, at betragte tæthedsfunktionen $\psi * \psi$, men da tilstanden afhænger af $3N$ variable, er det ikke muligt at lave en fuldstændig grafisk fremstilling. Det er derimod muligt, at holde alle undtagen en (eller to) variable konstante, og lave en graf (kontur-plot), der fremstiller tæthedsfunktionen som en funktion af denne (disse) variabel (variable). Det udregnede estimat for et systems tilstand, har formen:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \sum_{k=1}^K c_k \hat{S} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{j>i=1}^N \alpha_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2\right) \quad (3.5)$$

Holder vi alle andre variable end fx. $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = R_{12}$ fast, får vi:

$$\psi(R_{12}) = \sum_{k=1}^K c_k \hat{S} \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha_{12} R_{12}^2 + K\right) \quad (3.6)$$

Hvor K er en konstant. Denne konstant, vil vi i vores udregninger sætte til nul, da effekten af variationen af den ene tilbageværende parameter, da vil fremstå tydeligst. Eksempler på plottede tæthedsfunktioner, kan ses i afsnittet om henholdsvis para- og orthohelium, hvor tæthedsfunktionen er plottet som en funktion af afstanden mellem de to elektroner i atomet.

⁴De enkelte partiklers koordinater

⁵Jævnfør evt. (2.25)

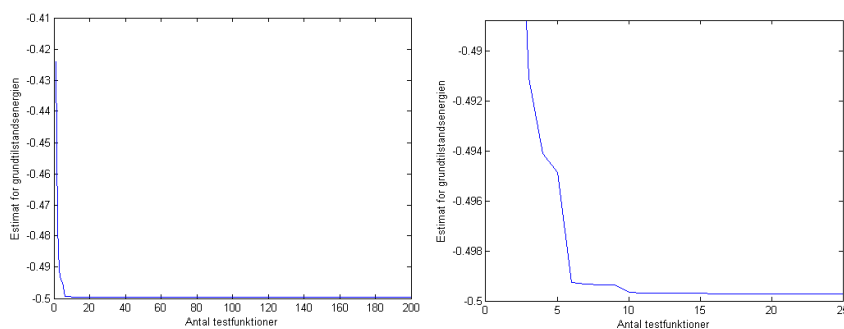
Kapitel 4

Resultater

I dette afsnit præsenteres resultaterne af udregningerne udført af programmet, beskrevet i forgående afsnit. De sammenlignes med tabelværdier, og en kort kommentar knyttes til resultaterne. I denne opgave er tabelværdier for bindingslængder ikke medtaget, da det ikke har været muligt at finde alle de fornødne data.

4.1 Hydrogen

Interessen for at undersøge hydrogen med numeriske metoder er begrænset, da systemet er et to-legeme system, hvilket medfører at Schrödinger-ligningen dermed kan løses analytisk. At problemet kan løses analytisk, betyder dog også at vi kan sammenligne numeriske metoder direkte med analytiske, hvor vi for større systemer må "nøjes" med at sammenligne med eksperimenter samt andre numeriske metoder.



Figur 4.1: På figuren ser vi estimatet for grundtilstandsenergien for hydrogen, som en funktion af antallet af testfunktioner. Til højre er der zoomet ind på de første 25 testfunktioner.

Som det ses i Table 4.1, er overensstemmelsen mellem vores estimat for grundtilstandsenergien og tabelværdien særdeles god. Dette er dog også forventeligt,

	SVM	Tabelværdier
Grundtilstands energi [Hartree]	-0.499727	-0.499732 [1]
$\langle r \rangle [a_0]$	1.000	1.000

Tabel 4.1: Henholdsvis resulterne fra de vedhæftede programmer og tabelværdier for grundtilstanden i hydrogen.

da vi har med et meget simpelt system at gøre. Man kan argumentere for at 200 testfunktioner er mange, for så simpelt et system som hydrogen, da den estimerede energi konvergere meget hurtigt imod den eksakte, hvilket kan ses i Figure 4.1.

4.2 Helium

Helium er det simplest mulige atom, for hvilket energien ikke kan findes analytisk. Det betyder at helium er den første egentlige triumf for numeriske udregninger, og derfor findes der enormt præcise resultater for både energien og en lang række andre karakteristika for heliumatomet ¹. Vi vil i dette afsnit se på to forskellige spin-konfigurationer for helium, samt en eksisteret tilstand for S=0 konfigurationen.

Para-helium (grundtilstand)

I para-helium kobler de to elektroners spin til nul. Spin-tilstanden for to spin- $\frac{1}{2}$ -partikler, der opfylder dette krav er:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2] \quad (4.1)$$

	SVM	Tabelværdier
Grundtilstands energi [Hartree]	-2.903187	-2.903724 [1]
$\langle r_1 \rangle [a_0]$	0.9296	-
$\langle r_2 \rangle [a_0]$	0.9295	-

Tabel 4.2: Henholdsvis resulterne fra de vedhæftede programmer og tabelværdier. Alle fra grundtilstanden.

Da (4.1) er en egentilstand for ombytnings-operatoren $T_{12 \rightarrow 21}$ med egen værdi -1 , må vi kræve at rumdelen er symmetrisk under denne ombytning. Det betyder at symmetri-operatoren defineret i (2.29) bliver:

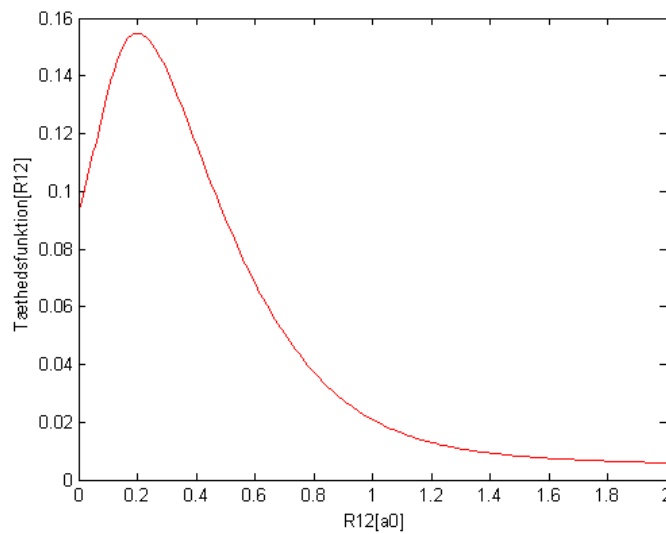
$$\hat{S}_{He, S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 + P_{T_{12 \rightarrow 21}}] \quad (4.2)$$

¹I flere tilfælde opnås en præcision langt bedre end selv de bedste eksperimenter.

Hvor $P_{T_{12} \rightarrow 21}$ står for matrix-repræsentationen af ombytningen $T_{12 \rightarrow 21}$ som defineret i (2.33).

I Table 4.2 ses resultaterne for programmet, når dette anvendes på para-helium. Hvor $\langle r_1 \rangle$ og $\langle r_2 \rangle$ står for afstanden mellem elektron (1 eller 2) og massemidt-punktet. Energien passer med tabelværdien inden for to promille, og bindingslængden er en smule kortere end i hydrogen. Vi forventede en kortere bindingslængde pga. den højere kerneladning, og da de to elektroner har samme middelfasthed til kernen, kan de ikke forventes at 'shilde' ret meget for hinanden.²

Tæthedsfunktionen for paraheliums grundtilstand, for alle andre variable end afstanden mellem de to elektroner holdt fast, kan ses i Figure 4.2³.



Figur 4.2: Tæthedsfunktion for grundtilstanden i parahelium, som funktion af afstanden mellem de to elektroner. Alle andre variable er holdt fast, og deres bidrag sat til nul.

Det ses at tæthedsfunktionen ikke går i nul, når afstanden mellem de to elektroner bliver lille. Det betyder at de to elektroner godt kan befinde sig samme sted i rummet. Dette skyldes at de to elektroner har forskelligt spin⁴, og Paulis udelukkelsesprincip forbyder derfor ikke de to elektroner at være samme sted i rummet.

2. exciterede tilstand

Som et eksempel på en exciteret tilstand⁵, finder vi nu den 2. exciterede tilstand i para-helium. Vi finder den tilstand ved at minimere den 3. laveste egenverdi. Resultatet af denne udregning, fremgår af Table 4.3.

²Med andre ord: Den effektive kerneladning følt af elektronerne stiger ift. i hydrogen.

³Jævnfør evt. afsnittet om 'grafisk fremstilling af tæthedsfunktioner'

⁴Se (4.1). I begge led er spinnene for de to elektroner modsatrettede.

⁵Omtalt i afsnittet 'Grundtilstanden og de exciterede tilstande'.

	SVM	Tabelværdier
Grundtilstands energi [Hartree]	-2.060110	-
$\langle r_1 \rangle [a_0]$	6.5765	-
$\langle r_2 \rangle [a_0]$	6.5751	-

Tabel 4.3: Resulterne fra den 2. exciterede tilstand for parahelium.

Vi ser som ventet at denne tilstand har en lavere bindingsenergi, og dermed længere bindingslængde for de to elektroner.

Orthohelium

I orthohelium kolber de to elektroners spin til $S = 1$. Dette opfyldes af følgende tre spin-tilstande:

$$\uparrow_1\uparrow_2 \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2] \quad , \quad \downarrow_1\downarrow_2 \quad (4.3)$$

De tre tilstande har forskellige M_s værdier, men i vores tilfælde er det ikke vigtigt. Tilstandene (4.3) er egentilstande for ombytnings-operatoren $T_{12 \rightarrow 21}$ med egenværdi 1, og vi må derfor kræve at rumdelen er antisymmetrisk under denne ombytning. Det betyder at symmetri-operatoren bliver:

$$\hat{S}_{He,S=1} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 - P_{T_{12 \rightarrow 21}}] \quad (4.4)$$

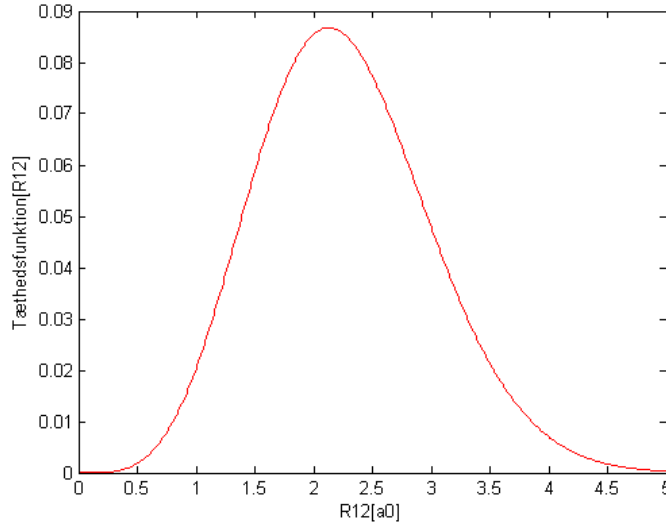
I Table 4.4 ses resultaterne fra programmet til udførsel af SVM-beregninger, når dette anvendes på ortho-helium.

	SVM	Tabelværdier
Grundtilstands energi [Hartree]	-2.174579	-2.1752291 [1]
$\langle r_1 \rangle [a_0]$	2.5556	-
$\langle r_2 \rangle [a_0]$	2.5543	-

Tabel 4.4: Henholdsvis resulterne fra de vedhæftede programmer og tabelværdier. Alle fra grundtilstanden i orthohelium.

Energiens afvigelse fra tabelværdien er i samme størrelsesorden som vi så for parahelium.

I Figure 4.3, ses træthedsfunktionen for orthohelium, plottet på samme måde som tæthedsfunktionen i afsnittet om parahelium. I modsætning til tæthedsfunktionen for parahelium, ser vi at tæthedsfunktionen for orthohelium, går mod nul for små afstande mellem elektronerne. Det følger da også af (4.3), at de to elektroner har ensrettet spin. Udelukkelsesprincip forbyder derfor de to elektroner at være samme sted i rummet.



Figur 4.3: Tætheddsfunktion for grundtilstanden i orthohelium, som funktion af afstanden mellem de to elektroner. Alle andre variable er hold fast, og deres bidrag sat til nul.

4.3 Litium

I litiums grundtilstand, kobler de tre elektroners spin til $S = \frac{1}{2}$. Spin-tilstanden er dog meget mere indviklet end vi har set i helium. Den totale tilstand for litiums grundtilstand er [5]:

$$\begin{aligned} \psi = & \psi_{rum,A} \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3 - \uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3] \\ & + \psi_{rum,B} \frac{1}{\sqrt{6}} [\uparrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3 + \uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3 - 2(\downarrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3)] \end{aligned} \quad (4.5)$$

Hvor $\psi_{rum,A}$ og $\psi_{rum,B}$ skal vælges således at den totale tilstand er antisymmetrisk. Under antagelse af at de to rumdele er lige sandsynlige har vi $\psi_{rum} = \frac{1}{2}(\psi_{rum,A} + \psi_{rum,B})$. Vi ønsker nu at finde matrix-elementerne $\langle \psi | \hat{O} \hat{T}_i | \psi \rangle$, hvor:

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 : 123 & \rightarrow 123(+) \quad , \quad \hat{T}_2 : 123 & \rightarrow 132(-) \quad , \quad \hat{T}_3 : 123 & \rightarrow 213(-) \\ \hat{T}_4 : 123 & \rightarrow 231(+) \quad , \quad \hat{T}_5 : 123 & \rightarrow 312(+) \quad , \quad \hat{T}_6 : 123 & \rightarrow 321(-) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Vi vender nu tilbage til $\langle \psi | \hat{O} \hat{T}_i | \psi \rangle$ ⁶:

$$\langle \psi | \hat{O} \hat{T}_i | \psi \rangle = \langle \psi_{rum} | \hat{O} \hat{T}_{i,rum} | \psi_{rum} \rangle \langle \psi_{spin} | \hat{T}_{i,spin} | \psi_{spin} \rangle \quad (4.7)$$

⁶For operatører \hat{O} , der ikke påvirker spin

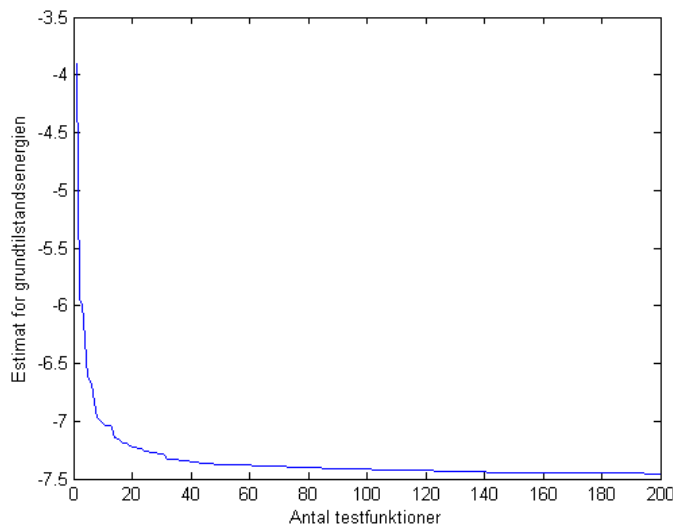
Vi kan nu bestemme elementerne $\langle \psi_{spin} | \hat{T}_i | \psi_{spin} \rangle$ eksplicit med hjælp fra (2.48). Resultaterne er:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{spin,A} | \hat{T}_1 | \psi_{spin,A} \rangle &= 1 & , & & \langle \psi_{spin,A} | \hat{T}_2 | \psi_{spin,A} \rangle &= -1 \\ \langle \psi_{spin,A} | \hat{T}_3 | \psi_{spin,A} \rangle &= \frac{1}{2} & , & & \langle \psi_{spin,A} | \hat{T}_4 | \psi_{spin,A} \rangle &= -\frac{1}{2} \\ \langle \psi_{spin,A} | \hat{T}_5 | \psi_{spin,A} \rangle &= -\frac{1}{2} & , & & \langle \psi_{spin,A} | \hat{T}_6 | \psi_{spin,A} \rangle &= \frac{1}{2} \\ \langle \psi_{spin,B} | \hat{T}_1 | \psi_{spin,B} \rangle &= 1 & , & & \langle \psi_{spin,B} | \hat{T}_2 | \psi_{spin,B} \rangle &= 1 \\ \langle \psi_{spin,B} | \hat{T}_3 | \psi_{spin,B} \rangle &= -\frac{1}{2} & , & & \langle \psi_{spin,B} | \hat{T}_4 | \psi_{spin,B} \rangle &= -\frac{1}{2} \\ \langle \psi_{spin,B} | \hat{T}_5 | \psi_{spin,B} \rangle &= -\frac{1}{2} & , & & \langle \psi_{spin,B} | \hat{T}_6 | \psi_{spin,B} \rangle &= -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Benytter vi nu fortegnene, der fremgår af (4.6), kan vi konstruere en slags kombineret symmetri og spin-elements operator \hat{S}' . Denne har formen:

$$\hat{S}' = \frac{1}{\sqrt{3/2}} \left[1 - \frac{1}{2} P_{T_4} - \frac{1}{2} P_{T_5} \right] \quad (4.8)$$

I programmet bruges denne operator præcis som \hat{S} blev brugt, til udregning af matricementerne for de mindre atomer. Den kan dog ikke bruges på samme måde som \hat{S} , hvis man ønsker at tegne tæthedsfunktioner.



Figur 4.4: På figuren vises estimatet for grundtilstandsenergien for litium som en funktion af antal testfunktioner.

Resultaterne for udregningerne på Litium med ovenstående spin-konfiguration er vist i Table 4.5. Vi ser at forskellen mellem den estimerede energi og tabelværdien er noget større end for de mindre atomer, hvilket er forståeligt da der

er tale om et mere komplekst system. Det medfører også at konvergenen mod den eksakte værdi er langsommere. Se Figure 4.4 ⁷

	SVM	Tabelværdier
Grundtilstands energi [Hartree]	-7.464745	-7.478058 [1]
$\langle r_1 \rangle [a_0]$	0.5737	-
$\langle r_2 \rangle [a_0]$	2.2522	-
$\langle r_3 \rangle [a_0]$	2.2492	-

Tabel 4.5: Henholdsvis resulterne fra de vedhæftede programmer og tabelværdier. Alle fra grundtilstanden af Lithium.

Det skal naturligvis understreges, at der ikke er noget specielt ved elektronen, der her er kaldt nummer et. Med et andet valg af nummerering af elektronerne i (4.4), vil det være en anden elektron, der var tættest på kernen. At een elektron har lav forventningsværdi for afstanden til kernen, mens to har en højere værdi, strider imod den normale opfattelse af Litiums grundtilstand som $(1S)^2 2S$. Det viser sig dog at andre beregninger, hvor symmetrien er indbygget på en anden måde ⁸, giver samme konklusion [7].

⁷Sammenlign evt. med konvagenen for hydrogens grundtilstandsenergi vist i Figure 4.1

⁸En metode, hvor \hat{S} operatoren anvendes, som for hydrogen og helium i dette program

Kapitel 5

Konklusion og forbedringer

Det er i denne opgave eftervist, at man med testfunktioner som defineret i (2.25), kan beskrive systemer af 4 eller færre partikler. Stokastisk variationsregning kan også anvendes på langt mere komplekse systemer, hvad der skal til for dette, vil vi vende tilbage til om lidt.

Bedere præcision og hurtigere konvergens, kunne muligvis opnås ved at vælge flere forskellige typer af testfunktioner. Programmet skulle da designes således, at det til enhver tid udvalgte den type, der gav den bedste energi-minimering, for netop den pågældende situation ¹. Man må i den sammenhæng dog være opmærksom på, at vi udvalgte funktionerne i (2.25), fordi de besad en lang række gode egenskaber.

En mulig kandidat til yderligere en testfunktions-type, kunne være hydrogens egentilstande, eller lettere modificerede udgaver heraf ². Hydrogens egentilstande besidder den fordel, at de med meget få funktioner, vil kunne lave særdeles gode estimater for hydrogen-lignende tilstande. Selv i komplekse systemer, vil store dele af den totale tilstand, ligne tilstandene for hydrogen i meget høj grad. For disse tilstande, ville man med fordel kunne bruge en blanding af korrelerede Gaussfunktioner og korrelerede egentilstande for hydrogen.

I denne opgave har fokus været på små-atomer, men også større atomer og molekyler ³ kan beskrives ved brug af SVM.

Vi har set, at potentialet i vores udregninger for et N -partikel-system kommer til at bestå af $(N-1)! \cdot N \cdot (N-1)/2 = N! \cdot (N-1)/2$ led, hvilket sætter en naturlig stopper for, hvor store systemer man kan regne på, med metoden brugt i denne opgave. For beregning på større systemer, må der anvendes en simplificeret udgave af testfunktionerne, så de mange led undgås [6].

Når man beskriver molekyler, og andre systemer med $L \neq 0$, må man medtage endnu en parameter i testfunktionen:

¹Det kunne fx tænkes, at den første testfunktion, der tilføjes skal være af en type, mens den næste skal være af en anden osv.

²I praksis vil det være nødvendigt, at benytte en korreleret udgave, som for Gaussfunktionerne.

³Hvor L generelt ikke er nul

$$\psi_{test} = \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{x}^T A\mathbf{x} + \mathbf{s}^T \mathbf{x}\right) \quad (5.1)$$

Denne parameter \mathbf{s} , må optimeres på samme måde, som vi har set for A . Ovenstående betyder at beregninger af større systemer og specielt molekyler, kan komme til at kræve meget computerkraft. Det står dog klart, at med en øget interesse for emnet, er der opstået nye metoder til at skærer ned på brugen af computerkraft. Sammen med en forsat udvikling af computeren vil det betyde, at områder af fysikken, der går langt ud over atom- og molekylfysikken, vil kunne nyde godt af resultaterne fra SVM.

Litteratur

Bøger

- [1] Y. Suzuki, K. Varga, Stochastic Variational Approach to Quantum-Mechanical Few- Body Problems, Springer 1998, ISBN 3-540-65152-7.
- [2] D. J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, anden udgave, Pearson Education 2005, ISBN 0-13-191175-9.
- [3] J. J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, redigeret udgave, Addison-Wesley 1994, ISBN 0-201-53929-2.
- [4] S. J. Leon, Linear Algebra with Applications, Pearson Education 2006, 7. udgave, ISBN 0-13-200306-6
- [5] B. H. Bransden, C. J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules, anden udgave, Pearson Education 2003, ISBN 978-0-582-35692-4.

Artikler og projekter

- [6] Correlations in many-body systems with the Stochastic Variational Method, Kandidatprojekt af Hans Henrik Sørensen, Århus universitet 2004, http://users-physics.au.dk/hansh/HHS_MSc_thesis.pdf
- [7] Study of small atoms using the Stochastic Variational Method, Bachelorprojekt af David Christoffer Hansen, Århus universitet 2008, <http://users-physics.au.dk/fedorov/Bachelor/david-svm.pdf>
- [8] K. Varga, Y. Suzuki, Computer Physics Communications 106 (1997) 157-168.
- [9] K. Varga, Y. Suzuki, Physical Review C, Volume 52, Number 6.

Internetkilder

- [10] Engelsk Wikipedia, om gram-matricer:
http://en.wikipedia.org/wiki/Gramian_matrix
- [11] Engelsk Wikipedia, om positivt definite matricer:
http://en.wikipedia.org/wiki/Positive-definite_matrix

- [12] Engelsk Wikipedia, om Cholesky decoposition:
[http : //en.wikipedia.org/wiki/Cholesky_decomposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Cholesky_decomposition)