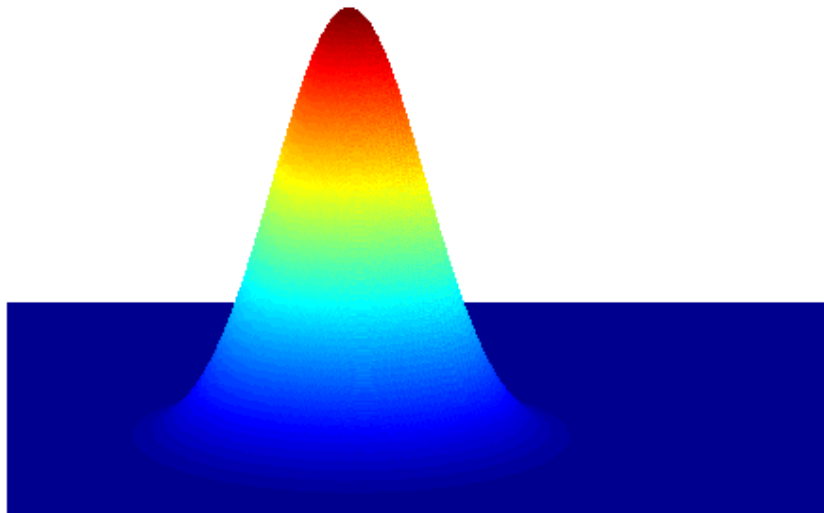


# QUANTUM STATES WITH HIGH ANGULAR MOMENTUM IN CORRELATED GAUSSIAN BASIS

(KVANTEMKANISKE TILSTANDE MED HØJT IMPULSMOMENT I  
BASIS AF SKIFTEDE GAUSS-FUNKTIONER)



BACHELORPROJEKT I FYSIK  
VICKI TRIER TAASTI — 20094591

VEJLEDER: DMITRI FEDOROV

DATO: 10. JULI 2012

INSTITUT FOR FYSIK OG ASTRONOMI  
AARHUS UNIVERSITET

## Abstract

In this report it is investigated if it is possible to describe quantum states with angular momentum greater than zero without using any kind of spherical harmonics. A way of describing the 1p-states of hydrogen in terms of shifted Gaussians is sought, because it will make calculations easier than with functions involving spherical harmonics.

The matrix elements involving the Coulomb-potential are not analytical when using shifted Gaussians, so first the Coulomb-potential is expanded in spherical Gaussians in order to avoid numerical integration. With this expansion all matrix elements are analytical. It is shown that a Hamilton operator using this expansion is capable of describing the ground state of hydrogen well.

Afterwards two different methods of choosing the parameters in the shifted Gaussians are used in the search for a good description of the 1p-states of hydrogen. It is found that in a basis consisting of 30 shifted Gaussians both methods can reproduce the energy of one of the 1p-states of hydrogen with an agreement better than 0.2 %.

The fourfold degeneracy of the second energy level is approximated to good precision, meaning that there emerge four distinct eigenvalues with nearly the same values, but with different expectation values of the  $L^2$ -operator as in the real case of hydrogen. The energies of the three states corresponding to the remaining  $n = 2$ -states are well approximated too, and likewise the expectation values of the angular momentum and the root-mean-square radius of all four states are described well.

Lastly the Zeeman Effect is investigated with the aim of finding the expectation values of the  $L_z$ -operator to distinguish between the three states corresponding to the 1p-states. It is seen that the test functions behave like the exact hydrogen wave functions in a weak magnetic field – the energy levels split up.

It is concluded that shifted Gaussians without projection on spherical harmonics are able to describe 1p-states of the hydrogen atom.

# Indhold

<b>Indhold</b>	<b>1</b>
<b>1 Indledning</b>	<b>2</b>
<b>2 Valg af basisfunktioner</b>	<b>3</b>
2.1 Impulsmomenter . . . . .	3
2.2 Linearitet . . . . .	7
<b>3 Det generaliserede egen værdi problem</b>	<b>8</b>
<b>4 Rækkeudvikling af Coulomb-potentialet</b>	<b>9</b>
4.1 Variationsprincippet . . . . .	15
<b>5 Metoden</b>	<b>16</b>
<b>6 Resultater</b>	<b>19</b>
6.1 Påvirkning af tilstandene i et ydre magnetisk felt . . . . .	23
<b>7 Konklusion</b>	<b>26</b>
<b>8 Forbedringer og videreudvikling</b>	<b>27</b>
<b>A Bilag 1 - Udtryk for matrixelementerne</b>	<b>29</b>
<b>B Bilag 2 - Forventningsværdier for brintatomet</b>	<b>31</b>
<b>Litteratur</b>	<b>32</b>

## 1 Indledning

I denne opgave søges der efter en metode til at beskrive tilstande i brintatomet med impulsmomenter større end 0. Metoden skal helst bygge på udregninger, der er så simple som muligt og ikke kræver speciel stor computerkraft, da dette vil gøre metoden anvendelig.

Man har tidligere fundet [1], at korrelerede gauss-funktioner til meget god approksimation kan beskrive de første par atomers grundtilstande, hvilke har impulsmomenter på 0 – der forkuseres på 1p-tilstandene. Men man ønsker også at kunne beskrive tilstande med højere værdi af impulsmomentet. En måde at gøre dette på er at projicere disse korrelerede gauss-funktioner ind på funktioner, der har en bestemt værdi af impulsmomentet, dvs. en form for sfæriske harmoniske funktioner [2], da disse er egenfunktioner for  $L^2$ - og  $L_z$ -operatoren. Herved kan man beskrive et system med et bestemt impulsmoment med en meget lille basis, da basisfunktionerne alle har det rigtige impulsmoment. Dette medfører imidlertid nogle meget indviklede udtryk for matrixopskrivningen af forskellige operatører [2], så fordelene ved den lille basis forsvinder, når der skal udføres konkrete beregninger med basisfunktionerne.

Derfor vil der i denne rapport undersøges en anden måde at beskrive tilstande med bestemte værdier af impulsmomentet, der alene bruger skiftede gauss-funktioner som basisfunktioner. Disse er ikke rotationssymmetriske som de sfæriske gauss-funktioner, og de vil derfor indeholde kombinationer af alle mulige impulsmomenter, hvorved de ikke umiddelbart kan beskrive en tilstand med en bestemt værdi af impulsmomentet. Men det, der ønskes vist i denne opgave, er, at man i en basis bestående af disse skiftede gauss-funktioner kan finde lineære kombinationer, der kan beskrive en tilstand med et givent impulsmoment, uden at man er nødt til at projicere ind på funktioner, der allerede har en indbygget værdi af impulsmomentet.

Skiftede gauss-funktioner har den fordel, at de er lette at regne på, da man kan benytte sig af nogle af de gode egenskaber ved eksponentialfunktioner. Derved bliver de fleste matrixelementer analytiske, og der kan bruges stokastisk variation til at forbedre funktionerne for at opnå et sæt basisfunktioner, hvorfra man kan finde en funktion, der beskriver en given tilstand til god approksimation.

Dog er skiftede gauss-funktioner ikke nær så enkle at regne på som de sfæriske gauss-funktioner, og der opstår et problem i forbindelse med Coulomb-potentialet, der afhænger af  $\frac{1}{r}$ . For en af de gode egenskaber ved skiftede gauss-funktioner er, at de splitter op i de 3 kartesiske koordinater, men de er til gengæld ikke separable i sfæriske koordinater, og derfor vil  $\frac{1}{r}$ -potentialet besværliggøre udregningen af matrixelementer – faktisk er integralerne for dette potential ikke analytiske. Derfor vil den første del af opgaven gå ud på at vise, at Coulomb-potentialet kan rækkeudvikles i ikke-skiftede gauss-funktioner, og at man med denne rækkeudvikling kan opnå gode resultater. Igennem hele opgaven vil der regnes på brintatomet, da brintatomet kan beskrives analytisk. Derfor findes der tabelværdier for de fleste typiske forventningsværdier, der kunne ønskes udregnet

som test af overensstemmelsen mellem prøvebølgefunktioner og de rigtige brintbølgefunktioner. Det ikke-relativistiske brintatom er samtidigt valgt, fordi det gør opskrivningen af Hamiltonoperatoren simpel. Dog er dette systems energiniveauer udartede, så der vil slutteligt undersøges, hvilken effekt et ydre magnetisk felt vil have på prøvebølgefunktionerne, da dette skulle løfte udartningen delvist.

Der vil bruges atomare enheder igennem hele rapporten. De valgte atomare enheder er baseret på følgende konventioner:  $\hbar = 1$ ,  $a_0 = 1$  og  $m_e = 1$ , hvorved enheden for energi bliver  $1 \text{ a.u.} = -2E_0 = 27.2 \text{ eV} = 1 \text{ Hartree}$ , og energien af de enkelte niveauer i brintatomet, der er udartede i  $l$ - og  $m$ -kvantetallet, bliver  $E_n = -\frac{1}{2n}$ . Enheden for det magnetiske felt bliver  $1 \text{ a.u.} = 2.35 \cdot 10^5 \text{ T}$  [3].

## 2 Valg af basisfunktioner

En god måde at finde frem til en funktion, der kan beskrive et system i en bestemt tilstand, er vha. stokastisk variation. Denne metode bygger på, at man har et sæt af basisfunktioner, hvori der er en eller flere frie parametre, der vælges tilfældigt (derfor navnet stokastisk). Der optimeres på basen for at finde frem til det sæt af basisfunktioner, som udspænder et rum, hvori der er indeholdt en funktion, der kan beskrive den ønskede tilstand af system godt. Det er derfor vigtigt at udvælge en type af basisfunktioner, som muliggør en sådan god beskrivelse, men samtidigt skal basisfunktionerne også være lette at regne på. I stokastisk variation anvendes ofte gauss-funktioner [4] som basisfunktioner, da differentiation og integration af disse er simpel, og derfor er de fleste operators matricielementer lette at udregne.

### 2.1 Impulsmomenter

Dette afsnit bygger på artiklen *Few-Body problem in terms of correlated Gaussians* af B. Silvestre-Brac og V. Mathieu [2].

En metode til at beskrive tilstande med bestemte impulsmomenter vha. stokastisk variation er at projicere gauss-funktioner ind på en form for sfæriske harmoniske funktioner, såsom solid harmonic funktioner. Derved kan man fx få følgende funktionsudtryk:

$$f_{LMK}(u, A; \mathbf{x}) = e^{-\tilde{\mathbf{x}} \cdot A \mathbf{x}} |\tilde{\mathbf{x}}|^2 K y_{LM}(\tilde{\mathbf{x}}) \quad (1)$$

hvor  $y_{LM}(\mathbf{v}) = v^L Y_{LM}(\hat{\mathbf{v}})$  er en solid harmonic funktion, og  $\tilde{\mathbf{x}}$  er en såkaldt supervektor, der beskriver positionen af flere partikler samtidigt (disse skal anvendes, når man ønsker en beskrivelse af et system bestående af flere partikler).  $L$  er det totale bane angulære moment af den betragtede tilstand,  $M$  er det totale azimutale kvantetal, og  $K$  er potensen af solid harmonic funktionen.

Funktionerne kan opskrives vha. skiftede korrelerede gauss-funktioner, der har følgende form:

$$g(\mathbf{s}, A; \mathbf{x}) = e^{-\tilde{\mathbf{x}} \cdot A \mathbf{x} + \tilde{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{x}} \quad (2)$$

Herved kan matrixelementerne for en given operator udregnes vha. matrixelementerne mellem g-funktionerne, de såkaldte generatorfunktioner.

Det samlede udtryk for matrixelementerne for operatoren vil stadig afhænge af  $L$ ,  $M$  og  $K$ , og disse udtryk varierer derfor alt efter hvad værdien af disse tre størrelser er. Dette medfører, at der skal udføres forskellige beregninger, når der ændres på værdierne for  $L$ ,  $M$  og  $K$ .

Det er muligt at opskrive udtryk bl.a. for matrixelementerne for centralpotentialer. Problematikken med disse udtryk er, at de er meget indviklede og gør brug af komplicerede ikke-elementære funktioner. Udtrykkene er ikke sluttede, da de inkluderer integraler. Disse integraler er end ikke analytiske. Desuden indeholder udtrykkene også en del summationer, der ikke mindsker kompleksiteten.

Så selvom det er muligt at opskrive matrixelementerne for fx centralpotentialer, er det ikke muligt direkte at udregne dem. Man bliver nødt til at integrere de ikke-analytiske integraler numerisk. Da udtrykkene for matrixelementerne indeholder ikke-elementære funktioner, vil disse funktioner skulle programmeres ind i en computer. Pga. udtrykkenes kompleksitet kan der let ske indkodningsfejl under denne programmering, og sådanne indkodningsfejl er typisk vanskelige at genfinde, når de først er opstået, hvilket ikke letter udregningerne.

Derfor undersøges i denne rapport en anden metode til at beskrive systemer med en given værdi af det samlede impulsmoment, ved blot at bruge skiftede gauss-funktioner uden projicering på nogen form for sfæriske harmoniske funktioner.

Skiftede gauss-funktioner har ikke en bestemt forventningsværdi af impulsmomentoperatorer, så som  $L^2$ - og  $L_z$ -operatorerne, men vil derimod indeholde alle mulige forskellige forventningsværdier for disse operatorer. Forskellen mellem skiftede gauss-funktioner og sfæriske gauss-funktioner i denne henseende er, at sfæriske gauss-funktioner alle vil have en forventningsværdi for impulsmomentoperatorerne,  $L^2$  og  $L_z$ , på 0, hvorved de ikke kan være med til at beskrive tilstande med en højere værdi af impulsmomentet.

Da denne opgave udelukkende beskæftiger sig med brintatomet, der kan ses som et et-partikelsystem i massemidtpunktkoordinater, hvor et to-legeme-system effektivt kan reduceres til et et-legeme-system [5], er det nok at arbejde med én relativ koordinat  $\mathbf{r}$  mellem kernen og elektronen, hvorved de skiftede gauss-funktioner kan opskrives således:

$$\varphi_i = e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{s}_i)^2/b_i^2} = e^{-(s_{x_i}^2+s_{y_i}^2+s_{z_i}^2)/b_i^2} \cdot e^{-(x^2+y^2+z^2)/b_i^2} \cdot e^{2(x \cdot s_{x_i} + y \cdot s_{y_i} + z \cdot s_{z_i})/b_i^2} \quad (3)$$

Læg her mærke til at disse ikke er identiske med de såkaldte generatorfunktioner (2), der er skiftede korrelerede gauss-funktioner, i mere end den forstand at deres argumenter ikke er såkaldte supervektorer, der beskriver positionsvektorer for flere partikler samtidigt, idet der her

kun kigges på et et-legeme-system. En yderligere forskel er, at ovenstående funktioner også har et ekstra led (det første led på højre siden af formel (3)), men dette er blot et konstantled, der derfor ikke indgår i de forskellige matricielementer.

Metoden med kun at anvende skiftede gauss-funktioner og ikke først at projicere på nogen form for sfæriske harmoniske funktioner vil lette udregningerne betydeligt. Opskrevet i en basis af disse funktioner vil matricielementerne for en given operator have samme form, og uanset hvilken tilstand man ønsker at beskrive. Man skal blot finde frem til det rigtige sæt af parametre  $(s, b)$  til at beskrive den givne tilstand.

Det denne opgave ønsker at opnå, er derfor at kunne konkludere, at det er muligt til god approksimation at beskrive brintatomet i en specifik tilstand med et givent impulsmoment i en basis bestående udelukkende af skiftede gauss-funktioner. Der vil dog typisk skulle benyttes flere basisfunktioner af denne type for at beskrive tilstanden, end hvis basisfunktionerne i forvejen er egenfunktioner for impulsmomentoperatorerne, således som funktionerne givet i formel (1) er.

Generelt skal man have en uendelig basis for at kunne beskrive et givent system helt korrekt, så dette vil der aldrig være mulighed for vha. stokastisk variation. Man ønsker i stedet at afpasse basens størrelse, så der er nok basisfunktioner til at beskrive det givne system til en vis præcision, men således at en computer ikke skal bruge for lang tid om at lave udregningerne. Jo mere indviklet et system, der ønskes beskrevet, jo flere basisfunktioner vil der typisk skulle bruges.

Fordelen ved at bruge funktioner med en indbygget værdi af impulsmomentet er, at man kan opnå gode resultater med en forholdsvis lille basisstørrelsen, da det givne systems impulsmoment er beskrevet korrekt fra start af. En lille basisstørrelse er en klar fordel, da det vil formindske regnetiden betydeligt, da matrixrepræsentationerne for operatorerne, der kigges på, er  $N \times N$ -matricer, hvis  $N$  er antallet af basisfunktioner, og derfor kræver det  $N^2$  udregninger at udregne hver matrix, og diagonalisering eller andre matrixoperationer bliver også mere tidskrævende, jo større basen er.

Selv ved brug af funktioner med indbygget  $L$ -afhængighed kan man dog ikke blot bruge en enkelt funktion til at beskrive systemet korrekt, medmindre selvfølgelig denne funktion netop er den rigtige bølgefunktion for systemet. Der gælder desuden, at det generelt heller ikke er nok blot at bruge basisfunktioner, der alle har samme værdi af det totale bane angulære moment, dvs. funktioner med den samme værdi af  $L$ , for oftest kender man kun det samlede totale impulsmoment, dvs.  $J = L + S$ , hvor  $S$  er systemets totale spin angulære moment. Det totale bane angulære moment,  $L$ , er ikke bevaret, men det er derimod  $J$ , der er en bevaret størrelse [6].  $J$  er dermed målbar, mens det ikke kan lade sig gøre at finde værdien af det totale bane angulære moment direkte. Det er derfor ikke muligt, fra start at vælge de helt rigtige funktioner til at beskrive systemet.

Impulsmomenter er vektor-størrelser, og de adderer derfor efter vektoradditionsregler, hvorved

det ikke umiddelbart er muligt at udregne værdien af  $L$ , blot man kender  $J$  og spinnets af partiklerne i systemet. Et eksempel til nemt at illustrere dette er ved at betragte et system bestående af tre partikler, der hver har spin  $\frac{1}{2}$ . Da kan det samlede spin angulære moment addere til  $S = \frac{1}{2}$  eller  $S = \frac{3}{2}$ , og hvis man ønsker at beskrive en tilstand for dette system, hvor det samlede totale impulsmoment er fx  $J = \frac{5}{2}$  ( $J$  er nødvendigvis halvtallig, da det totale spin er halvtallig, og  $L$  kun kan være et heltal), vil man kunne have flere forskellige værdier for det totale bane angulære moment:

Totalt spin angulært moment, S	Totalt bane angulært moment, L
$\frac{1}{2}$	2
$\frac{1}{2}$	3
$\frac{3}{2}$	1
$\frac{3}{2}$	2
$\frac{3}{2}$	3
$\frac{3}{2}$	4

**Tabel 1:** Mulige værdier af de totale angulære momenter.

Dermed er der 6 forskellige tilstande, der svarer til  $J = \frac{5}{2}$ , hvilket var forventet, da der generelt er  $(2J + 1)$  forskellige tilstande for en given værdi af  $J$ . Dog vil 4 af disse tilstande to og to have samme værdi for  $L$ , hvorved der bliver 4 forskellige  $L$ -værdier at tage højde for, og derfor vil man mindst skulle bruge fire slags funktioner af den type, der er angivet i formel (1). Helt generelt vil der gælde, at værdien for det totale bane angulære moment skal opfylde følgende:

$$|J - S| \leq L \leq J + S$$

Problemet i denne sammenhæng er netop, at funktionerne i formel (1) er forskellige alt efter hvilke værdier af  $K$ ,  $L$  eller  $M$ , der er tale om, og for en given operator vil matrixelementernes udformning som nævnt tidligere afhænge af disse tre størrelses værdier. Der vil desuden være forskellige værdier for  $K$  og  $M$  hørende til hver  $L$ -værdi, og derved skal der alligevel bruges en del funktioner til at beskrive systemet korrekt, for samtidigt skal der også bruges flere af hver slags funktion med forskellige sæt af parameter-værdierne, der indgår i de korrelerede gauss-funktioner - de såkaldte generatorfunktioner - i formel (2).

Så snart systemet bliver større, vil der komme flere forskellige værdier af spin at addere, og da bliver det hurtigt uoverskueligt at holde styr på, hvor mange forskellige værdier for  $L$ , der er mulige i systemet med en bestemt værdi af  $J$ . Derved bliver det meget besværligt at udvælge de funktioner, der beskriver systemet godt. Så det der vindes ved at basisstørrelsen kan gøres mindre, da impulsmomentet allerede er godt beskrevet (hvilket det ikke fra start af er i en



basis af fx skiftede gauss-funktioner, der ikke har denne rigtige indbyggede forventningsværdi af impulsmoment operatorerne) mistes igen, da det kræver, at man ved, hvad  $L$  reelt er.

Alt dette taget i betragtning vil det være en fordel at være i stand til at beskrive et system udelukkende ved hjælp af skiftede gauss-funktioner.

## 2.2 Linearitet

En anden umiddelbar fordel ved netop at vælge en basis bestående af skiftede gauss-funktioner er, at eksponentialfunktioner ikke er lineært uafhængige. Dette har dog den ulempe, at en sådan basis ikke kan være en ortogonalbasis, hvorved de normale kommutatorregler ikke gælder.

Men samtidigt betyder det også, at de enkelte basisfunktioner ikke er unikke, hvilket er en klar fordel, da man dermed kan komme frem til en god basis at beskrive det ønskede system i på flere måder. De enkelte skiftede gauss-funktioner, kan dannes ud fra lineære kombinationer af andre skiftede gauss-funktioner, og man vil derfor ikke kunne finde en entydig basis, der kan betegnes som den bedste til at beskrive det ønskede system, men man vil kunne finde frem til flere forskellige baser, der beskriver systemet lige godt.

Selvfølgelig vil baserne ikke være lige gode i alle optimeringer, selvom der optimeres på basisfunktionerne lige mange gange. Baserne har dog i princippet alle samme mulighed for at kunne blive så gode som det er muligt i det antal skridt, optimeringen foregår over. Det betyder, at selvom der ikke opnås den samme basis, hver gang programmet køres, da udvælgelsen af parametrene,  $(\mathbf{s}, b)$ , er tilfældig, er der alligevel håb for, at man kan opnå gode resultater hver gang.

Fordelen er da, at man kan lave en parallel sampling. Dvs. at optimeringen kan køres på flere computere samtidigt i et givent antal skridt, og herefter kan man vælge den bedste basis, der er fremkommet fra de forskellige samlinger, og bruge denne som start-basis på alle computerne, og så køres endnu en parallel sampling, der kun kan gøre basen bedre.

Ideen med parallelsampling er, at man kan forkorte tiden, det tager at finde frem til en basis, der beskriver et givent system med den ønskede præcision, da flere kombinationer af basisfunktioner kan afprøves samtidigt, parallelt.

Man kan dog ikke vide sig sikker på, om man har opnået den bedste basis muligt, da der ikke kan opstilles kriterier for, hvor stor præcisionen kan blive. Blot fordi man i en sampling ikke får ændret basen, fordi der i den givne optimering ikke er valgt nogle parametre, der forbedrer resultatet, er dette ikke ensbetydende med, at man har nået målet for præcision.

Ikke desto mindre vil en optimering uden yderligere forbedring af basisfunktionerne tyde på, at præcisionen ikke kan øges ret meget mere. Så for at kunne konkludere, at typen af basisfunktioner er velvalgt, skal en sådan konvergens helst ske tæt på den reelle værdi for den observable af systemet, man betragter, (denne observable vil oftest være energien af systemet).

### 3 Det generaliserede egenværdi problem

I denne opgave ønskes der at finde egenværdier for Hamilton-operatoren for brintatomet, når denne lineære transformation opskrives vha. sin matrixrepræsentation i basen bestående af skiftede gauss-funktioner. Disse egenværdier skulle da helst med stor præcision ligne energierne for brintatomet.

Generelt gælder der:

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (4)$$

Hvor  $\psi_i$  er bølgefunktionen, der beskriver den  $i$ 'te tilstand i brintatomet, og  $E_i$  er energien af den  $i$ 'te tilstand. Der gælder, at hvis  $E_i$  er en udartet energi for brintatomet kan  $\psi_i$  være en superposition af egentilstande for H-operatoren med den givne energi, da H-operatoren er lineær. Og der gælder netop, at brintatomets energier, er udartet i  $l$ - og  $m$ - kvantetallene, der svarer til egenværdierne for hhv.  $L^2$  og for  $L_z$ -operatoren. Dette betyder, at  $\psi_i$  ikke nødvendigvis er bølgefunktionen for en helt specifik tilstand i brintatomet.

For at finde frem til en funktion, der kan beskrive en given tilstand i brintatomet, løses egenværdiproblemet:

$$\hat{H}\varphi_k = \epsilon_k\varphi_k \quad (5)$$

Her er  $\varphi_k$  indeholdt i underrummet udspændt af de valgte basisfunktioner. Derfor kan det udnyttes, at en sådan funktion kan opskrives som en lineær kombination af basisfunktionerne ( $\varphi_i$ 'erne):

$$\varphi_k = \sum_{i=1}^N c_{k,i}\varphi_i \quad (6)$$

Hvor  $c_{k,i}$  er den  $i$ 'te ekspansionskoefficient for  $\varphi_k$ , mens  $N$  er antallet af basisfunktioner. Så egenværdiproblemet kan opskrives som:

$$\sum_{i=0}^N c_{k,i}\hat{H}\varphi_i = \epsilon_k \sum_{i=0}^N c_{k,i}\varphi_i \quad (7)$$

Hvis denne ligning projiceres ned på en bestemt basisfunktion,  $\varphi_j$ , fås:

$$\sum_{i=0}^N c_{k,i}\langle\varphi_j | \hat{H} | \varphi_i\rangle = \epsilon_k \sum_{i=0}^N c_{k,i}\langle\varphi_j | \varphi_i\rangle \quad (8)$$

Her bruges Diracs bra-ket notation til at angive de indre produkter, og udtrykkene i de kantede parenteser, er netop matrix-elementerne for henholdsvis  $\mathcal{H}$ -matricen opskrevet i denne basis (udtrykket i den kantede parentes på venstre side) og for overlaps matricen,  $\mathcal{N}$ , (udtrykket i den kantede parentes på højre side) (se evt. bilag 1).

Da de skiftede gauss-funktioner ikke er ortogonale, vil overlapsmatricen være forskellige fra identitetsmatricen, og derfor er denne sidste ligning ækvivalent med det generaliserede egenværdi problem:

$$\mathcal{H}\mathbf{c}_k = \epsilon_k \mathcal{N}\mathbf{c}_k \quad (9)$$

$\mathcal{H}$  og  $\mathcal{N}$  er  $N \times N$  matricer.

Matrix-ligningen løses via Matlab vha. Cholesky dekomposition. Cholesky dekomposition kræver, at  $\mathcal{N}$  er en positiv definit matrix, eller som minimum er positiv semidefinit [7]. Men da en overlapsmatrix er en Gram-matrix [8], er  $\mathcal{N}$  sikret at være positiv semidefinit, hvorved denne fremgangsmåde er sikret at virke. Dvs. at Matlab kan udregne de generaliserede egenværdier,  $\epsilon_k$ , og de tilhørende generaliserede egenvektorer,  $\mathbf{c}_k$ , der angiver koefficienterne for superpositionstilstandene  $\varphi_k$ . Disse superpositionstilstande er egenfunktioner for  $\mathcal{H}$ , så hvis basisfunktionerne er valgt fornuftigt, burde de minde om bølgefunktionerne for brintatomet, mens de generaliserede egenværdier,  $\epsilon_k$ , helst skulle ligge tæt på energiniveauerne i brintatomet.

## 4 Rækkeudvikling af Coulomb-potentialet

Årsagen til at vælge skiftede gauss-funktioner som basis-funktioner er netop, at dette vil lette udregningerne af integralerne, der indgår i de enkelte matrixelementer. Forsimplingen består i, at de skiftede gauss-funktioner splitter op i en  $x$ -,  $y$ - og en  $z$ -afhængig del, så integralerne over de tre rumlige koordinater splitter op i 3 en-dimensionelle integraler, der kan løses hver for sig. Men der opstår et problem under udregningen af integralerne i forbindelse med potentialet i brintatomet. I denne opgave tages der ikke højde for fin- og hyperfinstruktur af brintatomet, hvorved potentialet blot er Coulomb-potentialet mellem elektronen og protonen. Dette potential er kun afhængigt af afstanden mellem protonen og elektronen, og der gælder en  $\frac{1}{r}$ -afhængighed. Det faktum, at det er en central kraft, der virker mellem elektronen og protonen, er det, der gør det muligt at finde brint-bølgefunktionerne analytisk, da Schrödinger ligningen splitter op i en sfærisk og en radial del, der hver for sig har analytiske løsninger. Men i denne opgave, hvor der arbejdes med funktioner, der er opskrevet i kartesiske koordinater, er denne central kraft ikke længere en fordel. For i kartesiske koordinater gælder der, at Coulomb-potentialet har denne udformning:

$$V_C \propto \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Dette forårsager, at integralet over  $(x, y, z)$  ikke længere splitter op i en  $x$ ,  $y$  og  $z$  del, der kan løses uafhængigt. Der gælder faktisk, at integralet svarende til  $\langle \varphi_j | V_C | \varphi_i \rangle$  slet ikke kan løses analytisk længere.

En løsning ville være at skifte over i sfæriske koordinater og løse dette integral for de skiftede gauss-funktioner opskrevet i sfæriske koordinater. Problemet er blot, at de skiftede gauss-

funktioner ikke kan opskrives som et produkt af en radialfunktion og en vinkelafhængigfunktion, hvorved integralerne stadig ikke splitter op, og de vil heller ikke være analytiske i sfæriske koordinater.

En anden løsning på dette problem er, at løse integralerne for potentialet numerisk, og sammensætte det med værdierne fra de analytiske integraler for den kinetiske energi.

Første problem med denne metode er, at integralerne går over hele rummet, dvs. at der skal integreres fra  $-\infty$  til  $\infty$  i alle tre koordinat retninger, hvilket generelt ikke kan lade sig gøre numerisk med Matlab, da man vil skulle integrere over udefinerede værdier af basisfunktionerne. Dette kan man dog omgå ved at huske på, at basisfunktioner hurtigt går mod 0 (jo mindre  $b_i$  er, jo hurtigere mod 0), og derfor indskrænke integrationen til et begrænset interval. Herved vil man dog generelt få lidt for små værdier for integralerne, da integranden er ikke-negative funktioner, så et hvert bidrag vil være positivt.

Næste problem er, at sådanne numeriske integrationer er meget regnetunge på trods af en indskrænkning af integrationsområdet. Jo større præcision, der er ønsket, og jo højere exciteret tilstand af brintatomet, der skal beskrives, jo større basis er nødvendig. Og da antallet af matrixelementer går som kvadratet på antallet af basisfunktioner, vil dette hurtigt blive en ekstremt tidskrævende affære. Herved vil det umuliggøres at forbedre på tilstandene, hvilket kræver, at de enkelte matricer regnes mange gange – hver gang der vælges et nyt sæt parametre. Så pga. af tidsforbruget er denne fremgangsmåde ikke valgt.

I stedet vises det, at en rækkeudvikling af potentialet i sfæriske gauss-funktioner kan bruges som erstatning for det rigtige potentiale. Dette gøres ved at undersøge, hvor godt brintatomets grundtilstand kan beskrives i en basis af skiftede gauss-funktioner, hvor matrixelementerne for H-operatoren udregnes ved brug af en sådan rækkeudvikling.

Rækkeudviklingen vil antage formen:

$$\frac{a_0}{r} = \sum_{k=1}^K c_k e^{-r^2/b_k^2} \quad (10)$$

Læg her mærke til, at der er tale om et nyt sæt af parametre  $(c_k, b_k)$ , dvs. at det ikke er de samme  $c$ -værdier, som dem der indgår i (8), og ikke de samme  $b$ -værdier, som dem der indgår i (3), men de har samme funktion som hhv. koefficienter og rækkevidde-parametre.

$a_0$  er Bohrradius, og årsagen til at lave en rækkeudvikling af den enhedsløse størrelse  $\frac{a_0}{r}$  i stedet for blot at lave en rækkeudvikling af  $\frac{1}{r}$  er, at selve rækkeudviklingen på højre side er enhedsløs, så denne rækkeudvikling sikrer, at der ikke mistes en enhed. Dette medfører dog samtidigt, at potentialet må omskrives på følgende måde:

$$V_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{a_0}{r}$$

Dette har imidlertid ikke den store betydning, da der anvendes atomare enheder igennem hele rapporten, således at  $a_0 = 1$ , samt  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ .

Fordelen ved en sådan rækkeudvikling er, at matrixelementerne for Coulomb-potentialet bliver analytiske. Funktionerne, der indgår i rækkeudviklingen, kan splittes op i de tre kartesiske koordinater, og pga. de gunstige regneregler for eksponentialfunktioner kan der samles på leddene fra rækkeudviklingen af potentialet og fra selve basisfunktionerne, således at de approksimative integraler over potentialet bliver af formen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2(\frac{1}{b_i^2} + \frac{1}{b_j^2} + \frac{1}{b_k^2})} \cdot e^{2x(\frac{s_{x_i}}{b_i^2} + \frac{s_{x_j}}{b_j^2})} dx \quad (11)$$

Dette skal ganges med lignende integraler over  $y$  og  $z$ . Disse integraler er af samme form som de resterende integraler, bortset fra det ekstra konstantled, der indgår i den første eksponentialfunktion, hvilket ikke ændrer på, om integralet kan løses eller ej, og derfor giver approksimationen af Hamilton-operatoren analytiske matrixelementer i denne basis. Denne approksimation af H-operatoren vil fremover blot kaldes H, og den kan opskrives som:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \sum_{k=1}^K c_k e^{-r^2/b_k^2} \quad (12)$$

For at vise at denne rækkeudvikling kan bruges, vil jeg teste, hvor godt grundtilstanden i brintatomet kan beskrives vha. af ovenstående Hamilton-operator. Der varieres på de indgående parametre i rækkeudviklingen, for at finde frem til, hvilke parameter værdier, der skal bruges, for at optimere rækkeudviklingen.

$b$ -værdierne i rækkeudviklingen vælges mellem en nedre og en øvre grænse,  $b_{min}$  og  $b_{max}$ , som begge er positive tal ( $b_{min}$  kan ikke være 0, for hvis en af  $b$ -værdierne er 0, vil eksponentialfunktionen blot give 0 for alle værdier af  $r$ , og da er dette led overflødigt. Det vil slet ikke give mening at have negative  $b$ -værdier, da dette ikke vil give gauss-funktioner, men voksende eksponentialfunktioner, som højst sandsynligt ikke vil kunne beskrive det aftagende potential  $\frac{1}{r}$  specielt godt).

For at finde størrelserne af disse to grænser, tjekkes konvergens af grundtilstandsenergien. Dvs. at der søges efter  $b_{min}$  og  $b_{max}$  værdier, for hvilke den laveste generaliserede egen værdi for Hamilton-operatoren, der gør brug af rækkeudviklingen, kommer så tæt på grundtilstandsenergien i brint (-0.5 a.u.) som muligt.

Der udvælges dermed en værdi for fx  $b_{min}$ , og der optimeres på rækkeudviklingen, hvor  $b$ -værdierne vælges vilkårligt ml. den afprøvede  $b_{min}$  værdi og en fastholdte  $b_{max}$  værdi, og efter et antal refinement loops bruges de fundne værdier til at opskrive en Hamilton-operator, hvis matrix elementer udregnes i basen af skiftede gauss-funktioner. Der varieres også på de indgående parametre i basisfunktionerne, for at minimere den laveste generaliserede egen værdi. Herefter udvælges en ny værdi af  $b_{min}$  og processen gentages.

Proceduren bruges også til at finde en værdi for  $b_{max}$  og for  $K$ , som er antallet af sfæriske

gauss-funktioner, der bruges i rækkeudviklingen. Der undersøges i øvrigt hvilken metode, der er mest effektiv at udvælge  $b$ -værdierne ud fra. Den ene metode, der undersøges, er den der også bruges under variationen af  $b_{min}$  og  $b_{max}$ , nemlig at vælge  $b$ -værdierne vilkårligt, så de under optimeringen kan antage de bedste værdier, og den anden metode er at undlade optimering, men blot at fordele  $b$ -værdier jævnt mellem  $b_{min}$  og  $b_{max}$ .

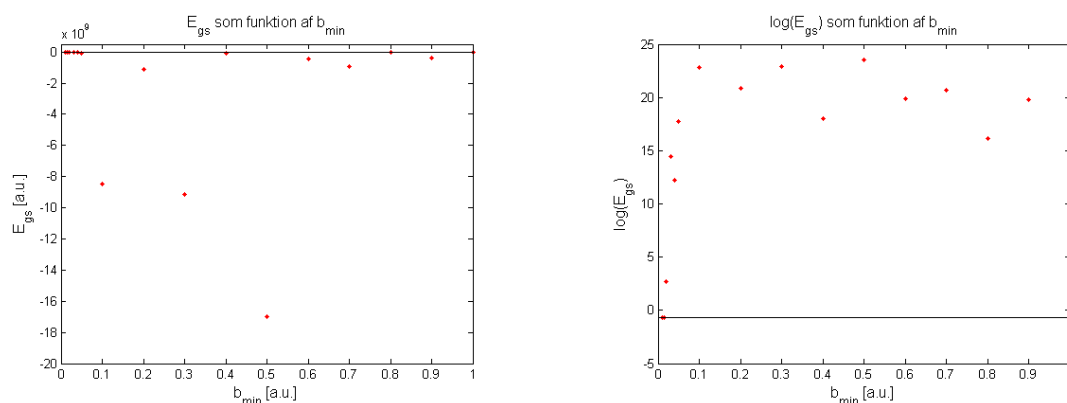
Den sidste parameter  $c_k$  findes vha. mindste kvadraters metode. For at løse dette anvendes QR-faktorisering. For hver ny  $b$ -værdi, der vælges under optimeringen af rækkeudviklingen, findes den  $c$ -værdi, der passer bedst til den enkelte  $b$ -værdi, dvs. de  $c$ -værdier, der minimerer afstanden mellem rækkeudviklingen og selve potentialet i hvert punkt.

Selve optimeringen af rækkeudviklingen foregår ved at udskifte  $b$ -værdierne en af gangen og undersøge om det nye sæt af  $b$ -værdier minimerer på den kvadratiske forskel mellem rækkeudviklingsfunktionen og selve potentialet, dvs. forskellen mellem venstre og højre side i formel (10) (formel (10) indeholder et lighedstegn, men så længe  $K$  vælges endelig vil der ikke kunne gøres håb om at kunne opnå 100 % overensstemmelse). Der vælges altså parametre, der gør følgende størrelse mindst mulig (tættest på 0):

$$F = \sum_{i=1}^{n_r} \left( \frac{a_0}{r_i} - \sum_{k=1}^K c_k e^{-r_i^2/b_k^2} \right)^2 \quad (13)$$

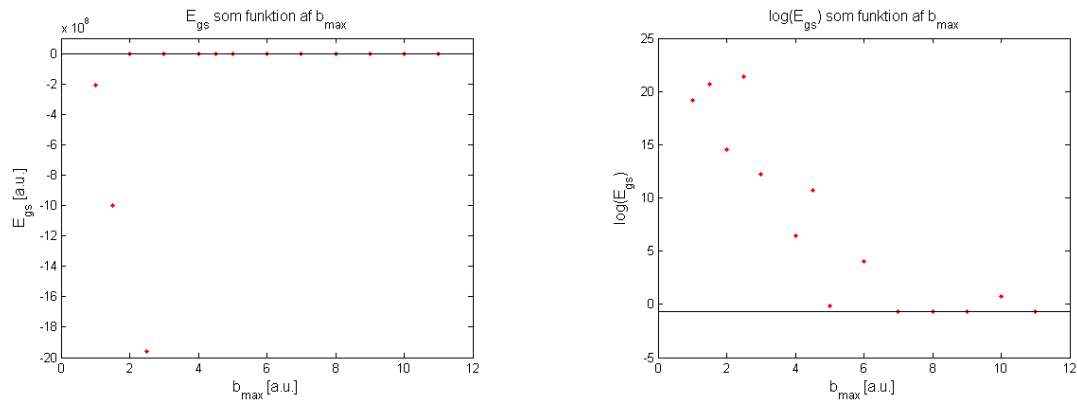
Her er  $n_r$  antallet af værdier denne størrelse tjekkes for, som i denne rapport er 5000, og  $r_i$  er  $r$ -værdier jævnt fordelt mellem 0.01 og 10. Dvs. overensstemmelsen tjekkes i 5000 punkter jævnt fordelt ml. 0.01 og 10.

I følgende figurer vises sammenhængen ml. den laveste forventningsværdi af Hamilton-operatoren, (12), og de forskellige parametres størrelse:



**Figur 1:** Konvergens af den laveste forventningsværdi af  $H$ , (12), som funktion af den nedre grænse for  $b$ -værdierne,  $b_{min}$ . Her er  $b_{max} = 10$  og  $K = 15$ . Den sorte linje svarer til grundtilstandsenergien i brintatomet.

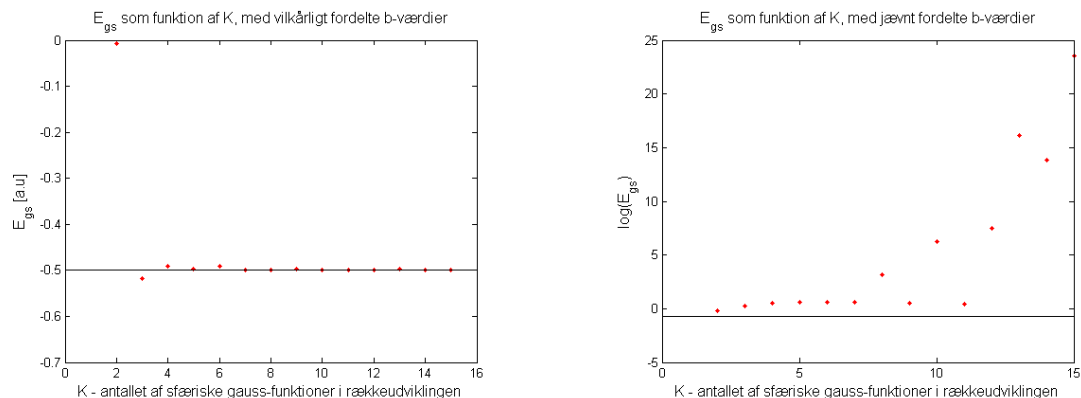
Mens venstre billede i figur 1 viser, at de generaliserede egenværdierne er langt mindre end den reelle grundtilstandsenergi i brint for store værdier af  $b_{min}$ , giver højre billede med den logartimiske skala et mere tydeligt billede af konvergenzen, da skalaen på anden akse er mindre. Det ses, at  $b_{min}$  skal have en værdi på omkring 0.02-0.01 for at sikre en god overensstemmelse. Derfor vælges  $b_{min} = 0.01$ .



**Figur 2:** Konvergenzen som funktion af den øvre grænse for  $b$ -værdierne,  $b_{max}$ . Her er  $b_{min} = 0.01$  og  $K = 15$ .

Her ses konvergenzen allerede omkring  $b_{max} = 7$ . Når  $b_{max}$  er lav, kan potentialet godt beskrives fint i et område tæt ved 0, mens overensstemmelsen for større  $r$ -værdier er dårligere, men da brintatoms grundtilstandsbølgefunktion har en kort rækkevidde, er det nok med et potential, der er korrekt for små  $r$ -værdier.

Dog bliver det essentielt, at potentialet er godt approksimeret ved større  $r$ -værdier, når der ønskes en beskrivelse af højere exciterede tilstande af brintatomet, hvis radiale bølgefunktioner har længere rækkevidder, og det ses, at grundtilstandsenergien stadig er godt beskrevet, når  $b_{max}$  bliver større. Dog er der for værdien  $b_{max} = 10$  en større uoverensstemmelse, men det skyldes (formentligt) blot usikkerheden i udregningen af energien, da man aldrig kan være sikker på at finde den bedste værdi. Med et andet sæt af basisfunktioner vil forventningsværdien for  $b_{max} = 10$  sikkert også være god.



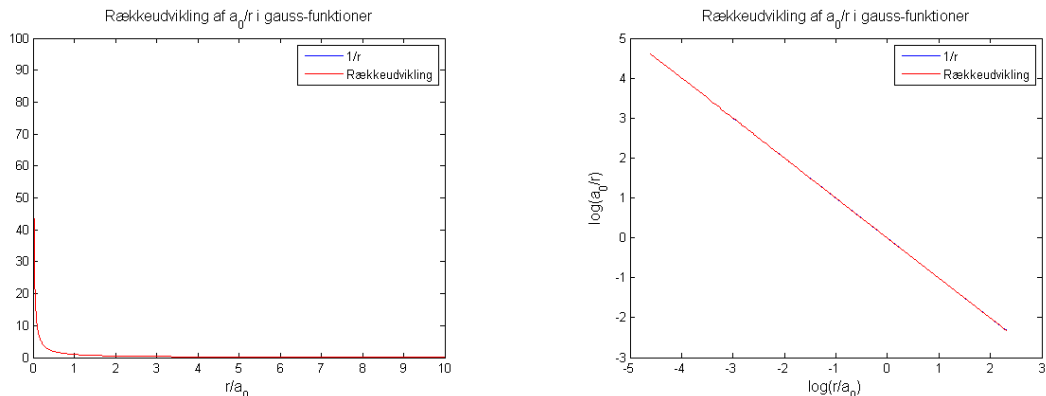
**Figur 3:** Konvergens som funktion af antallet af led i rækkeudviklingen,  $K$ , når  $b$ -værdierne er hhv. valgt vilkårligt og optimeret til at give det bedste potential, og når de er valgt fra en jævn fordeling. I begge tilfælde er  $b_{min} = 0.01$  og  $b_{max} = 10$ .

I højre del af figur 3 ses det, at hvis man ikke lader  $b$ -værdierne lægge sig optimalt, men tvinger dem til at ligge jævnt mellem  $b_{min}$  og  $b_{max}$  vil forventningsværdien ikke konvergere mod grundtilstandsenergien. Tværtimod vil den komme længere og længere væk fra den reelle værdi. Hvis man ikke tager logaritmen vil man kunne se, at forventningsværdien faktisk bliver mindre og mindre (se afsnit om variationsprincippet). Vælges  $b$ -værdierne derimod vilkårligt, så de får lov at lægge sig bedst muligt, ses en hurtig konvergens (se venstre del af figur 3). Allerede ved brug af ca. 7 led i rækkeudviklingen vil den laveste forventningsværdi, være meget tæt på grundtilstandsenergien for brint.

Dette er med til at vise, at det er retfærdiggjort at lave denne rækkeudvikling, for selvom der ikke bruges den rigtige H-operator til at beskrive brintatomet, kan man opnå resultater for grundtilstandsenergien, der afviger mindre end 0.5 % fra den korrekte værdi.

Ved valg af følgende parameterverdier:  $b_{min} = 0.01$ ,  $b_{max} = 10$ ,  $K = 15$ , og en vilkårlig fordeling af  $b$ -værdierne kan der opnås en værdi af  $F = 0.07226$ , hvilket betyder, at der er en middelfvigelse på ca.  $10^{-5}$  på hver af de 5000 punkter. Rækkeudviklingen tager da følgende form:





**Figur 4:** Rækkeudviklingen vs. Coulomb-potentialet.

I figuren er rækkeudviklingen afbilledet foran det reelle potential, og det ses at der næsten ingen uoverensstemmelse er mellem rækkeudviklingen og den rigtige funktion, hvorved man næsten ikke kan se den blå streg svarende til Coulomb-potentialet. Dette viser, at det er muligt at rækkeudvikle Coulomb-potentialet i sfæriske gauss-funktioner, og de ovenstående figurer (1-3) har vist, at en sådan rækkeudvikling kan bruges til at beskrive brintatomet med.

## 4.1 Variationsprincippet

Ifølge variationsprincippet vil man aldrig kunne opnå en egenværdi for en Hamilton-operator opskrevet i en given basis, der er lavere end grundtilstanden i det system, hvorfra Hamilton-operatoren oprindeligt stammer [9].

Her anvendes Hamilton-operatoren for det ikke-relativistiske brintatom, og derfor vil disse udregninger i princippet aldrig kunne give egenverdier, der er lavere end grundtilstanden for brint, der er  $-13.6$  eV, eller opskrevet i atomare enheder  $-\frac{1}{2}$  a.u. Der gælder, at den laveste egenværdi for Hamilton-operatoren netop vil være  $-\frac{1}{2}$  a.u., hvis den tilhørende egenfunktion er den rigtige bølgefunktion for brintatomet i grundtilstanden. Der gælder desuden, at hvis der ikke er brugt præcis den rigtige bølgefunktion som prøvebølgefunktion, vil forventningsværdien af H-operatoren afspejle præcisionen. Dvs. at jo mere den valgte prøvebølgefunktion minder om den rigtige bølgefunktion, jo tættere på den nedre grænse, udgjort af den rigtige energi, vil forventningsværdien komme.

Men da der her reelt ikke anvendes den korrekte Hamilton-operator for brintatomet, men en Hamilton-operator, der kun approksimerer Coulomb-potentialet, vil variationsprincippet ikke kunne bruges i denne opgave. Der vil derfor ikke kunne gives en nedre grænse for forventningsværdierne af den brugte Hamilton-operator, (12), hvorved der godt vil kunne opnås egenverdier, der er mindre end  $-\frac{1}{2}$  a.u., hvilket netop skete i udregningerne afbilledet i figur 1-3. Det ses dog af disse figurer, at jo bedre rækkeudviklingen er valgt, jo tættere kommer vi på en situation, hvor va-

riationsprincippet kan *antages* at holde. Men helt principielt gælder der, at variationsprincippet ikke holder, da der ikke bruges den rigtige Hamilton operator.

## 5 Metoden

I optimeringen af basisfunktionerne vælges et sæt parametre, som med de valgte basisfunktioner (3) er  $(\mathbf{s}, b)$ . Disse parametre vælges tilfældigt, og der anvendes i denne opgave den stokastiske variationsmetode, der kaldes refinement [4]. Denne metode går ud på at lade basisstørrelsen være uændret under optimeringen, men til gengæld at udskifte parametresættene mange gange, for at finde frem til det sæt af parametre, der giver den bedste basis til at beskrive den givne tilstand. I hver udskiftning tjekkes der, om den generaliserede egen værdi for  $\mathcal{H}$  svarende til den ønskede tilstand er blevet lavere, for ifølge variationsprincippet, vil en lavere forventningsværdi medføre en bedre overensstemmelse med den ønskede tilstand, da man ikke kan opnå for små forventningsværdier. Hvis ikke forventningsværdien er blevet lavere smides de nyvalgte parametre væk igen, og de tidligere parametre genbruges. Parametersættene udskiftes et af gangen efter tur, så man kan få udvalgt præcis de værdier, der optimerer hver parameter.

Dog gælder der, som nævnt i det forrige afsnit, at variationsprincippet ikke holder i denne opgave, da der ikke er brugt den rigtige Hamilton-operator. Derfor er det vigtigt at få udvalgt parametrene på den rigtige måde. Derfor er valget af de forskellige parametre heller ikke helt vilkårlig, men metoden, hvorved de tilfældige tal udvælges, er omhyggeligt fundet frem til.

For det første er det vigtigt, at valget af parametrene giver fysisk mening, da de har en fysisk betydning. Fx er  $b$ -værdierne et mål for rækkevidden af funktionerne, da disse har en sammenhæng med FWHM-værdien for funktionen. Derfor må disse vælges som positive reelle tal.

Der er desuden valgt, at der kun vil arbejdes med reelle værdier for  $\mathbf{s}$ -parameteren. Komplekse værdier for disse komplicerer udregningen af matricielementerne unødigt meget, da det gør udtrykkende ekstra lange (og som nævnt tidligere øger kompleksiteten af udtrykkene risikoen for at lave fejl i indkodningen).

Komplekse  $\mathbf{s}$ -værdier kan reducere antallet af basisfunktioner, der er nødvendige for at give en vis præcision, da et komplekst tal indeholder to frie parametre – realdelen og imaginærdelen. En reduktion af basisstørrelsen vil forkorte tiden for udregning af matricerne. Men da der ikke kræves så mange basisfunktioner for at kunne beskrive de første par tilstande af brintatomet, vil der ikke være behov for denne reduktion.

Parametrene vælges fra eksponentielfordelinger med bestemte middelværdier. Da kan det styres, i hvilket interval parametrene oftest vælges, fordi sandsynligheden for at vælge en parameter værdi, der er meget forskellig fra middelværdien for eksponentielfordelingen, er lille, men dog ikke forsvindende.

Reelt burde det ingen betydning have, hvilken middelværdi der angives, da alle positive reelle tal

er repræsenteret i en eksponentielfordeling, men i praksis har valget af middelværdien betydning. Der laves kun et endeligt antal refinement loops, hvorved ikke alle værdier bliver afprøvet. Det er derfor vigtigt at vælge eksponentielfordelinger, der har en stor sandsynlighed for at give tal i det ønskede interval. Det hindrer ikke, at værdierne vælges langt fra den valgte middelværdi, hvorved man ikke på forhånd behøver at vide præcist, hvor parametrene skal ligge, men blot skal danne sig et overblik over, i hvilket område de ligger bedst.

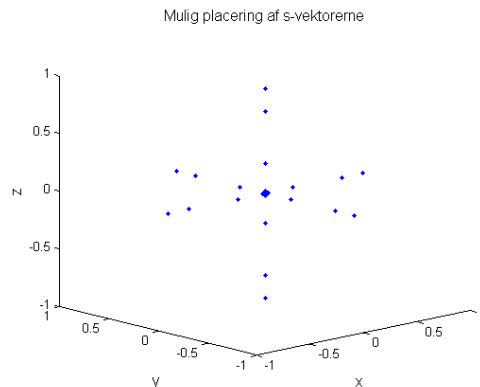
Det viser sig at være smart at lade længden af  $\mathbf{s}$ -vektorerne blive valgt fra en fordeling med middelværdi på ca. 0.6 a.u. Middelværdien for fordelingen, hvorfra  $b$ -værdierne vælges, skal være en del større, end den for valget af længden af  $\mathbf{s}$ -vektoren. Denne middelværdi skal være ca. 5 a.u.

Valget af middelværdierne er selvfølgelig påvirket af, hvilken tilstand man ønsker at beskrive. Parametrene skal lægges i intervaller, der afhænger af rækkevidden for radialdelen af brintbølgefunktionen for den ønskede tilstand, således at parametrene ligger i de områder, hvor densiteten af bølgefunktionen er størst. Så længe der er tale om de første par tilstande i brintatomet, er længdeskalaen for bølgefunktionerne nogle få gange Bohr radiussen,  $a_0$ , som jo netop i det valgte enhedssystem svarer til 1 a.u.

I praksis kan man dog ikke vælge  $b$ -værdierne direkte fra en eksponentielfordeling, da en hver eksponentielfordeling, uanset middelværdien, vil kunne give nogle meget små værdier. Vælges en meget lille  $b$ -værdi vil der til arbejdspræcision opstå samme problem, som hvis  $b$ -værdien er lig 0. Herved vil basisfunktionen have en udefineret værdi, da funktionen i så fald vil være et produkt af  $e^{-\infty} = 0$  og  $e^{\infty} = \infty$  (hhv. de første to led i (3) og det sidste led), hvilket ikke er defineret. Der vil dermed forekomme matrixelementer for H-operatoren, der er udefinerede, hvorved de generaliserede egenværdierne for denne operator ikke kan udregnes. Der skal derfor lægges et lille tal til værdien fra eksponentielfordelingen for at sikre, at  $b$ -værdierne ikke bliver for små. Det har vist sig, at man for at være helt sikker på, at der ikke forekommer udefinerede matrixelementer, må addere ca. 0.5 a.u.

Det er nødvendigt at vælge parametrene på den rigtige måde, ikke blot for at konvergensens opnås hurtigere, men også for at undgå at forventningsværdierne af de forskellige operatorer bliver helt forkerte. Man risikerer nemlig, at forventningsværdierne bliver komplekse, eller  $\pm\infty$ , hvis parametrene vælges på en forkert måde. Man får fx ofte, at forventningsværdierne for Hamiltonoperatoren bliver alt for små eller komplekse, hvis parametrene er for korrelerede.

For at finde den bedste metode at vælge parametrene på, blev en model testet, hvor 30  $\mathbf{s}$ -vektorer blev fordelt på 5 kugler med forskellig radius, med 6  $\mathbf{s}$ -vektorer på hver kugleskal, hvor de 6 vektorer blev placeret langs koordinataksene:



**Figur 5:** Placering af  $s$ -parametre i forkastet metode.

Her blev flere af forventningsværdierne for de forskellige operatorer komplekse, så denne metode fungerer ikke optimalt.

Derfor blev metoden ændret lidt, så hver af kuglerne blev drejet omkring en vilkårlig enhedsvektor igennem en vilkårlig vinkel. På denne måde er  $s$ -vektorerne stadig korrelerede 6 og 6, men ikke alle 30 længere. Dog viste det sig, at hvis de 6 sammenhørende  $s$ -vektorer alle havde den samme værdi for  $b$ -parameteren blev de mindste forventningsværdier af Hamilton-operatoren alt for små, af og til  $-\infty$ .

Derefter blev der testet en metode, hvor  $s$ -værdierne stadig blev placeret på 5 roterede koncentriske kugleskaller, men samtlige 30  $b$ -værdier blev valgt uafhængigt, og denne lille ændring resulterede i, at forventningsværdierne for Hamiltonoperatoren nu alle var større end  $-0.5$  a.u., som de burde.

Ideen med at fordele  $s$ -værdierne på en kugle skyldes, at impulsmomentoperatorerne er generatorer for rotation, så det er et forsøg på at opnå tilstande, der kan beskrive impulsmomentet af en given tilstand med en god præcision. Det blev i de indledende beregninger også fundet, at placeringen af  $s$ -værdierne på en kugleskal kunne give en god beskrivelse af de generaliserede egenverdier for fx  $L_z$ .

En metode, hvor  $s$ -værdierne placering ikke styres, vil være simpelthen at vælge  $s_x$ -,  $s_y$ - og  $s_z$ -værdierne helt uafhængigt af hinanden, og blot vælge  $3N$  tilfældige tal for disse tre parametre, samt vælge  $N$  tilfældige værdier for  $b$ -parametrene. Dette giver maksimal frihed for parametrene til at fordele sig optimalt, men det forlænger optimeringsprocessen en smule, da der er  $N$  parametersæt at optimere på enkeltvis i hver refinement loop, i stedet for at kunne nøjes med at optimere på  $N/6$  parametersæt samlet.

## 6 Resultater

Ved at anvende den rigtige metode og det rigtige valg af parametre, kan brintatomets første tilstande beskrives af skiftede gauss-funktioner med en præcision på omkring et par procent blot ved brug af 30 basisfunktioner.

Udover at forventningsværdien for den approksimative Hamilton-operator, (12), er i god overensstemmelse med energien af den specifikke brinttilstand, kan der også opnås forventningsværdier for  $L^2$  og  $r^2$  operatoren, som er i god overensstemmelse med det rigtige impulsmoment og root-mean-square radius af brinttilstanden, hvilket giver yderligere indikationer af, at denne basis kan være med til at beskrive brintatomet.

Samtlige forventningsværdier af observable, man kunne finde på at udregne for et system, skal være i overensstemmelse med de rigtige værdier for systemet, før man kan tillade sig at konkludere, at systemet er korrekt beskrevet. Desuden skal bølgefunktionen for systemet også være i overensstemmelse med den fundne prøvebølgefunktion. Dog kender man generelt ikke på forhånd bølgefunktionen for det system, man undersøger, hvilket netop er årsagen til, at man laver stokastisk variation, nemlig for at finde frem til en funktion, der kunne tænkes at minde om den rigtige bølgefunktion.

I dette tilfælde er bølgefunktionerne kendte, da brintatomets bølgefunktioner kan udregnes analytisk. Problemet her er blot, at der ikke kan laves en grafisk sammenligning mellem brintbølgefunktionerne og prøvebølgefunktionerne (de generaliserede egenfunktioner for Hamilton-operatoren i den optimerede basis) da dette ville kræve et 4D plot, for funktionerne afhænger af alle tre rumlige dimensioner, og de kan ikke umiddelbart splittes op i en radial- og en vinkelafhængig del, sådan som brintbølgefunktioner kan.

Her kigges kun på det ikke-relativistiske brintatom uden spin, så energiniveauerne i brintatomet har hver en udartning på  $n^2$ . Dette ses også til god approksimation på de første forventningsværdier for Hamilton-operatoren, hvor der fremkommer 4 værdier, der alle ligger tæt ved energien i brinttilstanden med  $n = 2$ , som er  $-0.125$  a.u.

Udartningen for  $n = 3$  tilstandene er mindre tydelig i denne basis, hvilket skyldes, at der ikke er brugt basisfunktioner nok til at kunne beskrive højt exciterede tilstande. Disse forventningsværdier ligger også en del højere end den reelle energi på ca.  $-0.055$  a.u.

For at optimere tilstande af højere excitation end grundtilstanden er det reelt nødvendigt først at optimere alle de lavere tilstande enkeltvis, og udvide basen for hver ny tilstand, der skal optimeres, så der kun optimeres på de tilføjede basisfunktioner. (Tilføjjelsen af flere basisfunktioner kan ikke gøre forventningsværdierne for H-operatoren dårligere, hvorved de lavere exciterede tilstande, der allerede er optimerede ikke forværres i denne proces [4]). Derfor vil en optimering af

$n = 3$  tilstandene være for tidskrævende, og er derfor udeladt i denne rapport.

I optimeringen forbedres der dog kun på en enkelt tilstand svarende til en 1p-tilstand uden først at optimere på grundtilstanden. Derved kan man risikere, at værdierne for de andre tilstande bliver dårligere end før optimeringen, men den tilstand, der optimeres, vil ikke kunne blive dårligere. Så hvis man kun ønsker en god beskrivelse af én tilstand i et system, er dette en effektiv metode.

Begge brugbare metoder til valg af parameterværdierne, beskrevet i forrige afsnit, er brugt til at optimere de generaliserede egenværdier for Hamilton-operatoren. Det viste sig, at hvis der blev kørt i lige mange optimeringsloop, var metoden med at placere  $\mathbf{s}$ -værdierne rundt på 5 koncentriske kugler mest præcis. Nedenstående tabel giver resultaterne fra to kørsler, der begge er kørt med 20.000 optimeringsloop:

Forv.værdi	Teoretisk værdi	Metode 1	Afv. (%)	Metode 2	Afv. (%)
$E$	-0.125	-0.12482665	0.14	-0.12479789	0.16
$L^2$	2	2.0000384	-0.0019	2.0145259	-0.73
$r^2$	30	29.37544	2.08	31.51394	-5.05
Tid (s)		$1.446 \cdot 10^3$		$1.222 \cdot 10^4$	

**Tabel 2:** *Optimeret 1p-tilstand.*

Metode 1 er metoden med at placere  $\mathbf{s}$ -værdierne på 5 koncentriske kugler, med 6 punkter placeret langs koordinataksene for hver kugleskal og kugleskallerne roteret i forhold til hinanden. Metode 2 er metoden, hvor alle  $\mathbf{s}$ -værdierne vælges uafhængigt af hinanden uden nogen form for styring af placeringen. Forventningsværdien af energien er kun givet for den optimerede 1p tilstand. De resterende 1p-energier er givet i nedenstående tabel. Tiden er målt med en indbygget funktion i Matlab, der optager udregningstiden for scriptet. Tiden svarer alene til den tid, optimeringen af energien og udregningen af forventningsværdierne for  $L^2$  og  $r^2$  har taget.

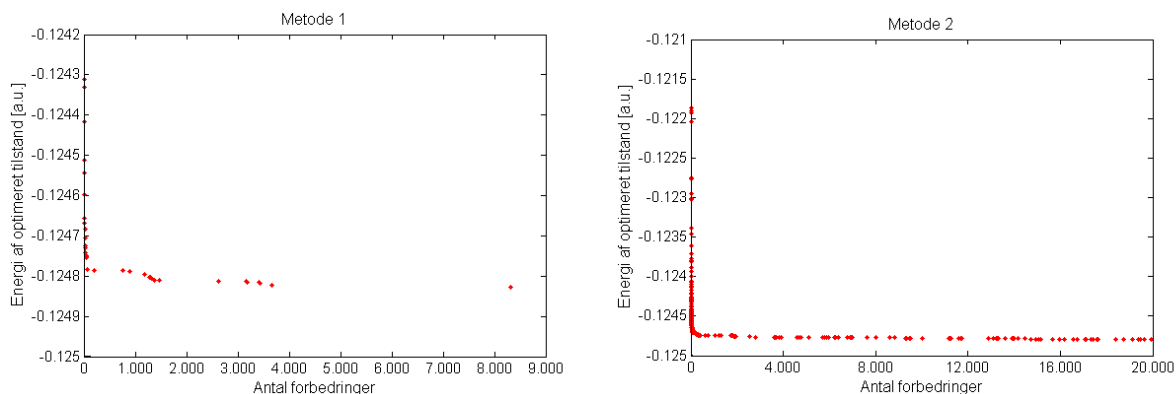
Tilstand	Forventningsværdi	Teoretisk værdi	Metode 1	Metode 2
1s	$E$	-0.5	-0.4940	-0.4888
	$L^2$	0	$2.508 \cdot 10^{-4}$	0.04450
	$r^2$	3	3.070	4.090
2s	$E$	-0.125	-0.1239	-0.1211
	$L^2$	0	0.1668	0.2270
	$r^2$	42	40.31	46.53
1p	$E$	-0.125	-0.1248, -0.1235, -0.1212	-0.1248, -0.1248, -0.1232
	$L^2$	2	2.000, 1.841, 1.993	1.914, 2.015, 2.015
	$r^2$	30	29.38, 31.48, 29.45	29.22, 31.51, 29.09

**Tabel 3:** Resultater fra stokastisk variation.

Værdierne fra den optimerede tilstand er gentaget i denne tabel for fuldstændighedens skyld, den optimerede tilstand er hhv. den første og den anden tilstand blandt 1p-tilstandene. Her er ikke medtaget værdier for højere exciterede tilstande, da disse resultater ikke er nær så gode.

Resultaterne fra metode 1 er en smule bedre end de tilsvarende resultater fra metode 2 for de fleste værdier, og så ses det af tabel 2, at det tager næsten 10 gange længere tid at lave udregningerne vha. metode 2. Som nævnt var det forventet, at optimeringen i metode 2 ville tage længere tid, eftersom der i hver optimeringsloop skal ændres 30 værdier enkeltvis, hvor der i metode 1 udskiftes en hel blok med 6 parametersæt af gangen, så der kun skal ske 5 udskiftninger i hvert loop. Det var dog ikke umiddelbart klart fra starten, selvom det dog var formodet, at metode 1 skulle give bedre resultater. Men dette viser blot at ideen med at fordele  $s$ -værdierne rundt på kugleskaller er favorabel.

Af følgende figurer ses det også at konvergensten af energien er hurtigere i metode 1:



**Figur 6:** Konvergensten af energien i den optimerede 1p tilstand.

I metode 1 starter energien for det første lavere, men hvad vigtigere er, at der hurtigere nås det punkt, hvor energien ikke optimeres yderligere. Allerede inden der er foretaget 4000 optimeringsloops har energien nået en værdi, der kun optimeres en enkelt gang mere. Det er selvfølgelig rent tilfældigt, hvornår optimeringen sker, men at den sker så hurtigt, skyldes, at der let findes frem til de bedste parameterværdier. Dog medfører denne hurtige konvergens også, at der ikke kan gøres forhåbninger om, at energien kommer ret meget tættere på den reelle værdi ved flere optimeringer.

I metode 2 bliver energien ved at komme tættere på den reelle værdi i alle 20.000 optimeringsloops, hvilket kunne tyde på, at den ville kunne komme endnu tættere på, hvis optimeringen var fortsat. Dette er ikke en garanti for, at der kan opnås bedre resultater end i metode 1, og under alle omstændigheder er metode 1, den hurtigste, hvilket er essentielt, hvis man ønsker at beskrive mere komplicerede systemer, hvor basen skal være større, hvilket kræver længere udregningstid.

Fra tabel 3 ses det desuden, at der i begge metoder forekommer en approksimativ udartning på 4 af energiniveauerne svarende til brintatomets  $n = 2$  tilstand, som der burde være. Udartningen er ikke fuldstændig ligesom den er i brintatomet, men der fremkommer fire forskellige værdier. Dette skyldes både, at det ikke er de helt rigtige funktioner, der findes frem til, og at potentialet ikke er præcist. Desuden indeholder basen ikke tilstrækkeligt mange basisfunktioner til at præcisionen kan blive rigtig god. Men da der i denne opgave kun ønskes undersøgt, hvorvidt det overhovedet er muligt, at beskrive tilstande med et impulsmoment forskelligt fra nul, vil der ikke blive øget på basisstørrelsen, da dette vil forlænge udregningerne unødigt.

Fra tabel 3 ses også, at overensstemmelsen ml. forventningsværdierne og de teoretiske værdier for begge metoder er god med relative afvigelser på et par procent (dog er der nogle lidt større afvigelser på forventningsværdien af  $r^2$ ). Alt dette betyder, at det er muligt, at beskrive brintatomet vha. denne type basisfunktioner, der ikke er projektioner på sfæriske harmoniske funktioner.

Forventningsværdierne af  $L_z$ -operatoren udregnes ligeledes. Men disse viser sig alle at være 0 til arbejdspræcision (få af forventningsværdier er imaginære tal af størrelsesorden  $10^{-16}$ ). For brintatomet vil denne forventningsværdi være det azimutale kvantetal  $m$ , der antager værdier fra  $-l$  til  $l$ . Dette kunne tolkes, som om en basis bestående af skiftede gauss-funktioner alligevel ikke kan beskrive brintatomet korrekt, men det skyldes snarere, at superpositionsfunktionerne er blandinger af tilstande med forskellige forventningsværdier af  $L_z$ -operatoren. For som nævnt tidligere indeholder de skiftede gauss-funktioner (og alle funktioner generelt, der ikke har en eksplisit afhængighed af impulsmomentet, dvs. funktioner, der ikke er projicerede ind på sfæriske harmoniske) alle mulige impulsmomenter. De funktioner, der beskriver 1p-tilstandene for brintatomet vil generelt også være blandingsstilstande af de tre forskellige reelle 1p-tilstande, der har hhv.  $m = -1$ ,  $m = 0$  og  $m = +1$ , da disse tilstande har samme energi. For da brintbølge-



funktionerne er egenfunktioner for  $L_z$ -operatoren, vil lineære kombinationer af disse også være egenfunktioner for  $L_z$ , og derved kan der netop opnås tre lineære kombinationer af de tre rigtige 1p-funktioner, der alle har en forventningsværdi af  $L_z$  på 0.

For at teste hypotesen om, at prøvøbølgefunktionerne er blandingstilstande indeholdende forskellige forventningsværdier af  $L_z$ -operatoren, lægges der et B-felt over H-operatoren. Dette gøres ved ændre på H-operatoren, således at der indgår en lineær påvirkning fra et B-felt.

## 6.1 Påvirkning af tilstandene i et ydre magnetisk felt

Et ydre magnetisk felt ødelægger en evt. rotationel symmetri i et system, fordi det udvælger en foretrukken retning i rummet. Den rigtige Hamilton-operator for brintatomet er netop rotationssymmetrisk, da hverken den kinetiske energi operator eller potentialet er vinkelafhængige. Dette er netop årsagen til at brintfunktioner kan opsplittes i en radialdel og en vinkelafhængigdel (og løses analytisk), samt årsagen til, at denne Hamilton operator kommuterer med  $L^2$ - og  $L_z$ -operatoren. Dette ændres, når brintatomet udsættes for et magnetisk felt.

Når et brintatom udsættes for et ydre statisk magnetisk felt, vil dets energiniveauer blive påvirket, da det magnetiske felt vil vekselvirke med brintatomets bane angulære moment  $\mathbf{L}$  [5].

Når B-feltet rettes således, at det peger i samme retning som den valgte  $z$ -akse for brintatomet, vil denne vekselvirkning kun afhænge af  $z$ -komponenten af  $\mathbf{L}$ . Der vil til god approksimation komme et ekstra bidrag til brintatomets energi, der er proportionalt med forventningsværdien af  $L_z$ -operatoren for brintatomet i den givne tilstand, så længe B-feltet er småt. (Når B-feltet bliver stort, er der også et led, der afhænger af kvadratet på B-feltets styrke, som begynder at få betydning, men så længe B-feltet er lille, vil dette kvadratiske led være meget småt. I de fleste tilfælde vil man ikke kunne opnå specielt store B-felter, så i denne rapport vil alene den lineære opførsel betragtes, da det er den, der oftest observeres). Dette medfører, at energiniveauerne i brint, som normalt er udartede i  $m$ -kvantetallet, vil opleve en delvis opsplitning.

Da brintatomets Hamilton-operator og  $L_z$ -operatoren kommuterer, vil brintbølgefunktionerne også være egenfunktioner for  $L_z$ -operatoren, og deres egenværdier er  $m$ , dvs. at brintbølgefunktionernes forventningsværdier for  $L_z$ -operatoren er lineære i  $m$ -kvantetallet. Derfor vil det ekstra energibidrag pga. magnetfeltets påvirkning være proportionalt med B-feltets størrelse, samt afhænge af hvilken tilstand, brintatomet befinder sig i.

I grundtilstanden, der ikke er udartet, vil der selvfølgelig ikke ske en opsplitning - der vil faktisk slet ingen påvirkning være af energien, da egenværdien for  $L_z$  i denne tilstand er 0. Dette vil gælde for alle s-tilstande i brintatomet, da disse intet bane angulært moment har, hvorved  $L_z$  nødvendigvis må være 0. Dog kan tilstande med højere angulært moment også godt have  $L_z = 0$ , og derfor vil disse tilstandes energi heller ikke påvirkes af det ydre magnetiske felt. Udartningen løftes dermed ikke fuldstændig. Så snart brintatomet befinder sig i en tilstand, hvori  $L_z$  er

forskellig fra 0, vil tilstandens energi ændres, og tilbage vil være en  $n$ -gange udartning mod den tidligere udartning på  $n^2$ .

Egenværdien for  $L_z$  kan både være positiv og negativ alt efter hvilken vej systemet roterer omkring  $z$ -aksen, og derfor kan energien både vokse og aftage. Dette kan udnyttes til at finde en given tilstands  $L_z$ -værdi. For så snart brintatomet udsættes for et B-felt, og dets impulsmoment vekselvirker hermed, vil brintatomet, der almindeligvis befinder sig i en blandingstilstand af de forskellige egenfunktioner for  $L_z$ -operatoren for en given værdi af impulsmomentet, blive tvunget til at befinde sig i en specifik tilstand med en bestemt værdi af  $L_z$ .

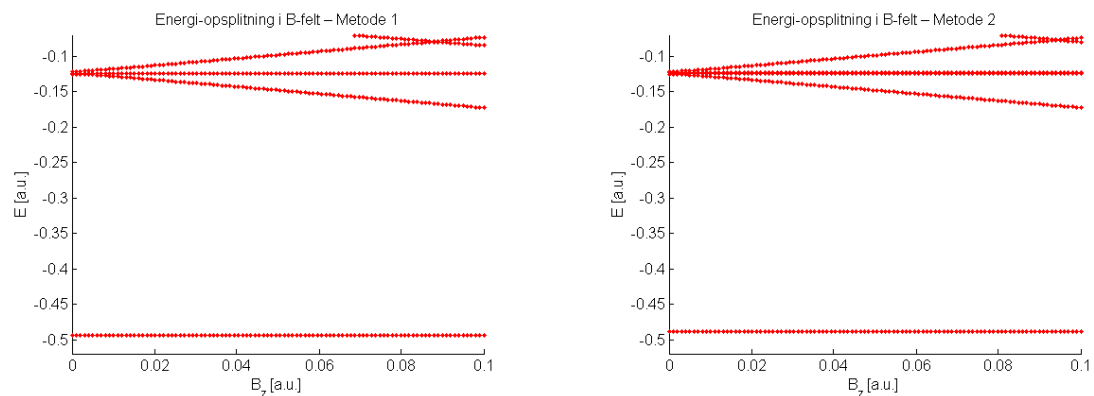
Hvis superpositionerne af skiftede gauss-funktioner beskriver brintatomet korrekt, vil deres forventningsværdi for  $L_z$ -operatoren på 0 i samtlige tilstande have samme årsag, nemlig at disse prøvebølgefunktioner beskriver blandingstilstandene i brintatomet. Derfor kan præcisionen af beskrivelsen af brintatomet testes yderligere ved at udsætte disse prøvebølgefunktioner for et magnetfelt.

Dette gøres ved at ændre  $\mathcal{H}$ -matricen på samme måde, som den rigtige  $\mathcal{H}$ -matrix for brintatomet påvirkes, når brintatomet udsættes for et ydre B-felt, der ikke er for stort. Da skal matrixrepræsentationen for  $L_z$ -operatoren ganget med  $\frac{e}{2m}B_z$  adderes til den oprindelige  $\mathcal{H}$ -matrix. Her er  $B_z$  størrelsen af B-feltet, der går i  $z$ -retningen. Man får da en ny matrix-opskrivning for Hamilton-operatoren, der er givet således [5]:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} + \frac{e}{2m}B_z\mathcal{L}_z \quad (14)$$

De generaliserede egenværdier for denne nye matrix udregnes for forskellige værdier af B-feltets styrke.

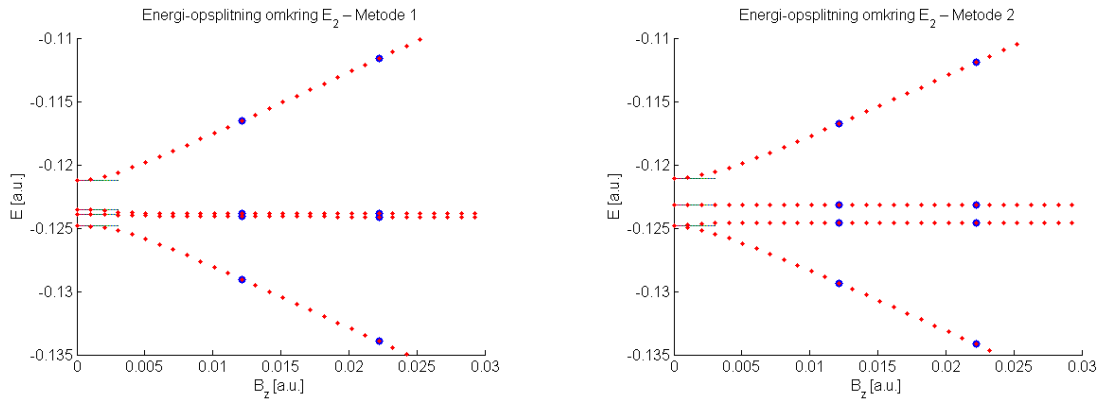
Man kan på følgende figurer observere, at de generaliserede egenværdier af nogle af tilstandene aftager eller vokser lineært med B-feltets styrke, mens andre tilstandes egenværdier er upåvirkede af dette ekstra led, der indgår i Hamilton-operatoren.



**Figur 7:** Opsplitning af energiene i B-felt.

I figur 7 ses nederst 1s tilstanden, som ikke ændres, derudover ses en opsplitning af tilstandene svarende til  $n = 2$ .

Der kan zoomes yderligere ind på disse  $n = 2$ -tilstande:



**Figur 8:** Opsplitning af energiene i B-felt omkring energien for brints  $n = 2$  tilstand.

De sorte streger til venstre i figurene markerer de generaliserede egenverdier for  $\mathcal{H}$ , dvs. inden B-feltet blev pålagt (der ses kun tre sorte streger i højre del af figur 8, da der er to udartede egenverdier). De blå prikker angiver de generaliserede egenverdier for  $\tilde{\mathcal{H}}$  for en bestemt værdi af  $B_z$ , hvor forventningsværdien af  $L_z$  udregnes.

Da de oprindelige tilstande ikke var fuldstændigt udartede kan man reelt se hvilke af disse tilstande, der hhv. vokser, aftager eller forbliver uændrede i energi, men dette er ikke ensbetydende, med at netop disse tilstande oprindeligt svarede til tilstande med hhv.  $m = +1$ ,  $-1$  eller  $0$ . Denne manglende udartning er blot udtryk for, at brintatomet ikke beskrives helt korrekt. B-feltets effekt er altså at ændre på tilstandene, så de ikke længere er blandingstilstande, men derimod svarer til tilstande i brintatomet med veldefineret azimutal kvantetal. Egenfunktionerne for  $\tilde{\mathcal{H}}$  er altså ikke de samme som for  $\mathcal{H}$ .

Man kan nu udregne forventningsværdierne for  $L_z$ -operatoren for de påvirkede tilstande. Dette gøres ved at se på, hvordan energiniveauerne ændres, efterhånden som B-feltets styrke øges. Fra formel (14) fås:

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \frac{2\Delta E}{\Delta B_z} \quad (15)$$

(i atomare enheder).

Fra figur 8 ses det, at ændringen i energien er proportional med  $B_z$ , hvilket medfører, at forventningsværdien af  $L_z$  er konstant.

Metode	2s	1p	1p	1p
1	-0.001035 (0)	-0.9723 (-1)	-0.003084 (0)	0.9758 (1)
2	$-4.879 \cdot 10^{-6}$ (0)	-0.9578 (-1)	0.0006280 (0)	0.9554 (1)

**Tabel 4:** Forventningsværdier af  $L_z$ .

Her angiver tallene i parentes den rigtige forventningsværdi for brintatomet. For begge metoder kan man ved udregning af forventningsværdierne af  $L^2$  og  $r^2$  finde, at 2s-tilstanden svarer til tilstanden med højst energi af de to tilstande, hvis energier ikke ændres (dvs. den øverste vandrette prikkede linje på billederne i figur 8), mens 1p  $m = 0$  tilstanden er tilstanden har den laveste uændrede energi. Dermed bytter tilstandene i begge metoder plads i forhold til de oprindelige tilstande, hvor 2s-tilstanden havde hhv. anden laveste energi og højeste energi (se tabel ??).

I realiteteten burde man ikke kunne opdage en sådan ombytning, da der burde være en fuldstændig degeneration inden B-feltet pålægges. Beregningerne er blot ikke præcise nok, hvilket er forårsaget af, at basisstørrelsen ikke er stor nok. Men denne forøges, ikke da dette ville være føre til for tidskrævende beregninger.

Tilstandene opfører sig altså som forventet i et ydre magnetisk felt. Det kan hermed endeligt bekræftes, at egenfunktionerne for  $\mathcal{H}$  svarende til 1p-tilstandene i brint er blandingstilstande af egenfunktioner for  $L_z$ -operatoren, men at disse blandingstilstande vil vikles ud til tilstande, der svarer til de eksakte 1p-brinttilstande i et magnetisk felt. Herved kan det konkluderes, at brintatoms første fem tilstande kan beskrives vha. skiftede gauss-funktioner uden projicering på sfæriske harmoniske funktioner.

## 7 Konklusion

Der er undersøgt, hvorvidt det er muligt at beskrive 1p-tilstandene i brintatomet (hvilke har et impulsmoment på  $l = 1$ ) uden at være nødsaget til at benytte funktioner, der er projicerede på sfæriske harmoniske. Der er anvendt en basis bestående af blot skiftede gauss-funktioner, da disse basisfunktioner forsimplede udregningerne af matricielementerne betydeligt, i fht. hvis der skulle benyttes projicerede funktioner. Ideen med rapporten var netop at finde en let måde at beskrive tilstande med impulsmoment forskelligt fra 0.

Coulomb-potentialet er blevet rækkeudviklet i sfæriske gauss-funktioner, for at sikre at samtlige matricielementer kan udregnes analytisk, hvorved numerisk integration undgås. Der er fundet frem til en rækkeudvikling, hvis overensstemmelse med det eksakte Coulomb-potentiale i en rækkevidde af  $10a_0$  har en præcision af størrelsesordenen  $10^{-5}$ . Det er blevet vist, at rækkeudviklingen kan bruges i opskrivningen af en Hamilton-operator, der til god præcision beskriver grundtilstanden af brintatomet. Konvergens af grundtilstands-energien er undersøgt, for at

kunne udvælge de indgående parametre i rækkeudviklingen. Herved er det fundet, hvilke parametre der skal anvendes for at opnå den bedste rækkeudvikling, som samtidig er med til at beskrive brintatomet bedst. Det er altså vist, at man selv med en approksimativ Hamilton-operator, der muliggør analytisk udregning af matrixelementerne, kan beskrive brintatomet godt. Derfor er denne rækkeudvikling anvendt i udregningerne i resten af rapporten til opskrivningen af Hamilton-operatoren.

Med en basis af 30 skiftede gauss-funktioner, der ikke er projicerede på sfæriske harmoniske funktioner, er det blevet vist, at man kan approksimere brintatomet's 1p-tilstande med god præcision. Overensstemmelsen mellem energien af brints 1p-tilstand og egenværdien for den optimerede tilstand kan opnås med en præcision på op mod 0.14 %, mens overensstemmelsen for forventningsværdien af  $L^2$ - og  $r^2$ -operatorerne samtidigt kan opnås med god præcision. Desuden er forventningsværdien af energien 4 gange udartet i niveauet svarende til brintatomet's  $n = 2$  tilstand, hvilket også gør sig gældende for det eksakte brintatom (når der ses bort fra spin, hvor der vil være en udartning på  $2n^2$ ). Dvs. der forekommer 4 næsten ens egenværdier af  $\mathcal{H}$ , hvor tre af disse tilstande har forventningsværdier af  $L^2$ - og  $r^2$ , der svarer til 1p-tilstande i brint, mens den sidste stemmer med 2s-tilstanden.

Denne approksimative udartning ændres, når der pålægges et ydre magnetisk felt. Da vil to af egenværdierne for tilstande svarende til 1p-tilstande vokse eller aftage lineært, mens tilstanden svarende til den sidste 1p-tilstand samt tilstanden svarende til 2s vil forblive uændrede, hvilket er den opførsel der var forventet fra Zeeman-effekten for  $n = 2$  tilstanden i brint. Dette bekræfter, at det er 1p-tilstanden for brint, der er blevet beskrevet.

Det kan dermed konkluderes, at det er muligt at beskrive 1p-tilstandene i brintatomet uden at projicere på nogen form for sfæriske harmoniske funktioner.

## 8 Forbedringer og videreudvikling

I denne opgave blev anvendt en metode til at udvælge koordinaterne for skiftet af de enkelte skiftede gauss-funktioner,  $\mathbf{s}$ -vektorerne, rundt på en kugle, og det er set, at denne metode fungerede godt, når 1p-tilstandene skulle beskrives. Der kan forbedres på denne udvælgelse af  $\mathbf{s}$ -vektorerne, således at der findes frem til et optimalt mønster at placere  $\mathbf{s}$ -vektorerne efter. Ved at finde et helt optimalt mønster kan præcisionen øges, eller der vil kunne formindskes på basisstørrelsen uden at sænke præcisionen. Hvis det optimale mønster kendes, vil der heller ikke skulle anvendes ret mange optimeringsloop for at finde frem til de bedste parametre til at beskrive den ønskede tilstand.

Præcisionen ville yderligere kunne forbedres ved at udvide basisstørrelsen, hvilket ikke er afprøvet i denne rapport, da formålet blot var at undersøge om en beskrivelse af 1p-tilstandene i hydrogen var mulig. En udvidelse af basisstørrelsen vil kræve, at udregningerne bliver foretaget

på kraftigere computere end dem, jeg havde til rådighed under dette projekt, og muligvis i bedre programmer end Matlab, da udregningerne ellers ville blive for langvarige.

For at basisfunktionerne beskrevet i denne rapport kan udnyttes i systemer bestående af mere end blot de to partikler, som brintatomet er opbygget af, vil der ikke længere kunne ses bort fra spin, men der må sørges for, at basisfunktionerne får den rette symmetri for systemet, der betragtes. Dvs. at funktionerne skal være symmetriske under ombytning af to bosoner, og antisymmetrisk under ombytning af to fermioner. Dette kan opnås ved brug af en velvalgt symmetrioperator.

Blot man går til det næst enkleste atom, helium, er man nødt til at tage højde for spin. Helium består af to elektroner, der hver har spin  $\frac{1}{2}$ , og disse kan kombinere til henholdsvis  $S = 0$  (para-helium) eller  $S = 1$  (ortho-helium). Herved må rumbølgefunktionen (som er den, der er beskrevet i denne rapport) være hhv. symmetrisk eller antisymmetrisk, for at opnå en samlet antisymmetrisk bølgefunktion. Denne symmetrisering er vigtig, da de to nævnte tilstande ikke har samme energi, og derfor på ingen måde kan beskrives vha. den samme superpositionsfunktion. Det vil de ikke kunne alligevel, da det ikke er den samme tilstand, der er tale om. Hovedsagen er, at selv hvis der kun ønskes en vurdering af energiniveauerne i helium og ikke ønskes et bud på en egentlig bølgefunktion, vil det stadig ikke være nok blot at betragte den rumlige del af bølgefunktionen, sådan som det er gjort i denne rapport, men man må anvende prøvebølgefunktioner, der også tager højde for spin.

I denne opgave var basisfunktionerne meget nemt beskrevet, da der kun var én relativ koordinat at holde styr på, men når man går til flerpartikelsystemer er det nødvendigt at medtage koordinaterne for hver af disse partikler. Derfor må man bruge korrelede skiftede gauss-funktioner, som dem opskrevet i formel (2), men disse må stadig være i stand til at beskrive tilstande med en højere værdi af impulsmomentet, ligesom de skiftede gauss-funktioner (3) i denne rapport er. Selvom der altid anvendes den samme type af funktioner, vil funktionerne ikke være helt ens uafhængigt af det betragtede system, da supervektoren  $\tilde{\mathbf{x}}$  vil ændre størrelse alt efter antallet af partikler, systemet er sammensat af. Matrix-elementerne for  $\mathcal{H}$ -matricen vil også skulle ændres, efterhånden som der tilføjes flere partikler, da den kinetiske energi og potentialet ændres. Disse vil ændre sig, fordi der vil komme et bidrag til den kinetiske energi fra hver af de indgående partiklers relative bevægelse, og fordi der vil komme et bidrag til den potentielle energi fra hver indbyrdes vekselvirkning mellem partiklerne.

Når man går til systemer af flere partikler vil antallet af parametre også stige, da der vil indgå flere parametre i hver basisfunktion – et sæt parametre for hver partikel. Her vil relevansen af valget af  $\mathbf{s}$ -parametre i et bestemt mønster blive langt mere relevant, så en undersøgelse af hvordan man bedst placerer  $\mathbf{s}$ -vektorerne vil være ekstra nyttig, når man går til flerpartikel-systemer, hvor basisstørrelsen skal forøges.

## A Bilag 1 - Udtryk for matrixelementerne

Efter opskrivning af potentialet ved hjælp af en rækkeudvikling i sfæriske gauss-funktioner, involverer alle matrixelementer brugt i udregningerne i dette projekt, de samme tre typer af integraler. Disse tre typer er:

$$\begin{aligned}
 I_1^x &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2(\frac{1}{b_i^2} + \frac{1}{b_j^2})} e^{2x(\frac{s_{x_i}}{b_i^2} + \frac{s_{x_j}}{b_j^2})} dx \\
 &= b_i b_j \sqrt{\frac{\pi}{b_i^2 + b_j^2}} e^{(s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 / (b_i^2 b_j^2 (b_i^2 + b_j^2))}
 \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned}
 I_2^x &= \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-x^2(\frac{1}{b_i^2} + \frac{1}{b_j^2})} e^{2x(\frac{s_{x_i}}{b_i^2} + \frac{s_{x_j}}{b_j^2})} dx \\
 &= b_i b_j \sqrt{\pi} \frac{s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2}{(b_i^2 + b_j^2)^{3/2}} e^{(s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 / (b_i^2 b_j^2 (b_i^2 + b_j^2))}
 \end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
 I_3^x &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2(\frac{1}{b_i^2} + \frac{1}{b_j^2})} e^{2x(\frac{s_{x_i}}{b_i^2} + \frac{s_{x_j}}{b_j^2})} dx \\
 &= b_i b_j \sqrt{\pi} \left( \frac{b_i^2 b_j^2}{2(b_i^2 + b_j^2)^{3/2}} + \frac{(s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2}{(b_i^2 + b_j^2)^{5/2}} \right) e^{(s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 / (b_i^2 b_j^2 (b_i^2 + b_j^2))}
 \end{aligned} \tag{18}$$

Der er lignende integraler for  $y$ - og  $z$ -komponenterne (dog kommer der et ekstra led i den første eksponentielfunktion i udregningen af matrixelementerne for det brugte potential - rækkeudviklingen - hvor  $I_1$ -integralerne indgår (se formel (11)).

Ved brug af disse integraler fås følgende formler for de anvendte matrixelementer:

Hamilton-operatoren (12):

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{ij} &= \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} e^{-(s_{x_i}^2 + s_{y_i}^2 + s_{z_i}^2)/b_i^2} e^{-(s_{x_j}^2 + s_{y_j}^2 + s_{z_j}^2)/b_j^2} b_i^3 b_j^3 \left( \frac{\pi}{b_i^2 + b_j^2} \right)^{3/2} \left[ \left( -\frac{6}{b_i^2} + \frac{4}{b_i^4} (s_{x_i}^2 + s_{y_i}^2 + s_{z_i}^2) \right) - \frac{8}{b_i^4} \left( s_{x_i} \frac{s_{x_j} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2}{b_i^2 + b_j^2} + s_{y_i} \frac{s_{y_j} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2}{b_i^2 + b_j^2} + s_{z_i} \frac{s_{z_j} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2}{b_i^2 + b_j^2} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{4}{b_i^4} \left( \frac{3b_i^2 b_j^2}{2(b_i^2 + b_j^2)} + \left( \frac{s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2}{b_i^2 + b_j^2} \right)^2 + \left( \frac{s_{y_i} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2}{b_i^2 + b_j^2} \right)^2 + \left( \frac{s_{z_i} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2}{b_i^2 + b_j^2} \right)^2 \right) \right] \\
 &\quad e^{((s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 + (s_{y_i} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2)^2 + (s_{z_i} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2)^2) / (b_i^2 b_j^2 (b_i^2 + b_j^2))} \\
 &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} e^{-(s_{x_i}^2 + s_{y_i}^2 + s_{z_i}^2)/b_i^2} e^{-(s_{x_j}^2 + s_{y_j}^2 + s_{z_j}^2)/b_j^2} \pi^{3/2} b_i^3 b_j^3 \sum_{i=0}^K c_k \frac{b_k^3}{(b_i^2 b_j^2 + b_i^2 b_k^2 + b_j^2 b_k^2)^{3/2}} \\
 &\quad e^{\frac{b_k^2}{b_i^2 b_j^2} ((s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 + (s_{y_i} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2)^2 + (s_{z_i} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2)^2) / (b_i^2 b_j^2 + b_i^2 b_k^2 + b_j^2 b_k^2)}
 \end{aligned} \tag{19}$$

Hvor  $\hat{H}$  er den approksimative H-operator opskrevet i ligning (12).

Overlapsmatricen:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{ij} &= \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle \\ &= e^{-(s_{x_i}^2 + s_{y_i}^2 + s_{z_i}^2)/b_i^2} e^{-(s_{x_j}^2 + s_{y_j}^2 + s_{z_j}^2)/b_j^2} b_i^3 b_j^3 \left( \frac{\pi}{b_i^2 + b_j^2} \right)^{3/2} \\ &\quad e^{((s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 + (s_{y_i} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2)^2 + (s_{z_i} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2)^2) / (b_i^2 b_j^2 (b_i^2 + b_j^2))} \end{aligned} \quad (20)$$

De generaliserede egenværdier og egenvektorer for H-operatoren, (12), er fundet vha. Cholesky dekomposition af  $\mathcal{N}$ . Dette er gjort ved brug af følgende Matlab kommando:

```
[V,D]=eig(H,N,'chol')
```

Hvor H og N er hhv. matricerne  $\mathcal{H}$  og  $\mathcal{N}$ , mens D er en  $N \times N$ -matrix indeholdende de generaliserede egenværdier for  $\mathcal{H}$  på diagonalen, og V er en  $N \times N$ -matrix indeholdende de  $N$  generaliserede egenvektorer for  $\mathcal{H}$ . Den  $k$ 'te søjle i V er netop søjlevektoren betegnet  $\mathbf{c}_k$  i afsnit 3.

De resterende matricers elementer er givet som følger:

$$\begin{aligned} r_{ij}^2 &= \langle \varphi_j | \hat{r}^2 | \varphi_i \rangle \\ &= \pi^{3/2} \frac{b_i^3 b_j^3}{(b_i^2 + b_j^2)^{5/2}} e^{-(s_{x_i}^2 + s_{y_i}^2 + s_{z_i}^2)/b_i^2} e^{-(s_{x_j}^2 + s_{y_j}^2 + s_{z_j}^2)/b_j^2} \\ &\quad \left( \frac{3}{2} b_i^2 b_j^2 + \frac{(s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2}{b_i^2 + b_j^2} + \frac{(s_{y_i} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2)^2}{b_i^2 + b_j^2} + \frac{(s_{z_i} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2)^2}{b_i^2 + b_j^2} \right) \\ &\quad e^{((s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 + (s_{y_i} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2)^2 + (s_{z_i} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2)^2) / (b_i^2 b_j^2 (b_i^2 + b_j^2))} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{z_{ij}} &= \langle \varphi_j | \hat{L}_z | \varphi_i \rangle \\ &= 2 i \hbar \pi^{3/2} \frac{b_i^3 b_j^3}{(b_i^2 + b_j^2)^{5/2}} e^{-(s_{x_i}^2 + s_{y_i}^2 + s_{z_i}^2)/b_i^2} e^{-(s_{x_j}^2 + s_{y_j}^2 + s_{z_j}^2)/b_j^2} \\ &\quad (s_{x_i} s_{y_j} - s_{y_i} s_{x_j}) e^{((s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 + (s_{y_i} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2)^2 + (s_{z_i} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2)^2) / (b_i^2 b_j^2 (b_i^2 + b_j^2))} \end{aligned} \quad (22)$$



$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_{ij}^2 &= \langle \varphi_j | \hat{L}^2 | \varphi_i \rangle \\
&= 4\pi^{3/2} \hbar^2 \frac{b_i^3 b_j^3}{(b_i^2 + b_j^2)^{5/2}} e^{-(s_{x_i}^2 + s_{y_i}^2 + s_{z_i}^2)/b_i^2} e^{-(s_{x_j}^2 + s_{y_j}^2 + s_{z_j}^2)/b_j^2} \left( s_{x_i} s_{x_j} + s_{y_i} s_{y_j} \right. \\
&\quad + s_{z_i} s_{z_j} - \frac{1}{b_i^2 + b_j^2} (s_{x_i}^2 s_{y_j}^2 + s_{x_i}^2 s_{z_j}^2 + s_{y_i}^2 s_{x_j}^2 + s_{y_i}^2 s_{z_j}^2 + s_{z_i}^2 s_{x_j}^2 + s_{z_i}^2 s_{y_j}^2) \\
&\quad \left. + \frac{2}{b_i^2 + b_j^2} (s_{x_i} s_{x_j} s_{y_i} s_{y_j} + s_{x_i} s_{x_j} s_{z_i} s_{z_j} + s_{y_i} s_{y_j} s_{z_i} s_{z_j}) \right) \\
&\quad e^{((s_{x_i} b_j^2 + s_{x_j} b_i^2)^2 + (s_{y_i} b_j^2 + s_{y_j} b_i^2)^2 + (s_{z_i} b_j^2 + s_{z_j} b_i^2)^2) / (b_i^2 b_j^2 (b_i^2 + b_j^2))}
\end{aligned} \tag{23}$$

Forventningsværdierne for superpositionstilstandene af de forskellige operatorer (symboliseres her med et fællessymbol  $\hat{O}$ , og  $\mathcal{O}$  for operatorens matrix-opskrivning i basen af de skiftede gauss-funktioner) er da givet ved:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_{k,j} \langle \varphi_j | \hat{O} | \varphi_i \rangle c_{k,i}}{c_{k,j} \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle c_{k,i}} = \frac{\mathbf{c}_k^T \mathcal{O} \mathbf{c}_k}{\mathbf{c}_k^T \mathcal{N} \mathbf{c}_k} \tag{24}$$

## B Bilag 2 - Forventningsværdier for brintatomet

I opgaven er der fundet forventningsværdier af  $L_{z^-}$ ,  $L^2$ - og  $r^2$ -operatorerne for prøvebølgefunktionerne, der er lineære kombinationer af skiftede gauss-funktioner, for at sammenligne med brintatomet. De eksakte forventningsværdier for brintatomer er [5]:

$$\langle \hat{L}_z \rangle = m \hbar \tag{25}$$

$$\langle \hat{L}^2 \rangle = l(l+1) \hbar \tag{26}$$

$$\langle r^2 \rangle = a_0^2 n^4 \left( 1 + \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1) - \frac{1}{3}}{n^2} \right) \right) \tag{27}$$

## Litteratur

- [1] *Stochastic Variation Method - Used on Small Atoms*, Bachelorprojekt af Jens Egebjerg Bækhøj, 14. september 2011.
- [2] Silvestre-Brac, Bernard og Mathieu, Vincent: *Few-Body problem in terms of correlated Gaussians*. I: Physical Review nr. 76, 2007.
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_units](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_units)
- [4] Suzuki, Yasuyuki og Varga, Kálmán: *Stochastic Variational Approach to Quantum-Mechanical Few-Body Problems*, Springer, 1998. Internetadresse: <http://www.springerlink.com/content/978-3-540-65152-9>
- [5] Bransden, B. H. og Joachain, C.J.: *Physics of Atoms and Molecules*, 2nd edition, Prentice Hall, 2003.
- [6] Internetside om addition af impulsmomenter:  
[http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130\\_notes/node31.html](http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130_notes/node31.html)
- [7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Cholesky\\_decomposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Cholesky_decomposition)
- [8] [http://en.wikipedia.org/wiki/Gramian\\_matrix](http://en.wikipedia.org/wiki/Gramian_matrix)
- [9] Griffiths, David J.: *Introduction to Quantum Mechanics*, 2nd edition, Pearson Prentice Hall, 2005.