

Hylleraasovo variační řešení atomu hélia

Pokročilé numerické metody

Jan Klímek

Samuel J. Peřura

Igor Sabol

Ústav fyziky kondenzovaných látek

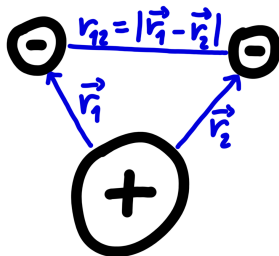
Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity

21. května 2024

Zadání problému

- Cíl: Výpočet energie základního stavu elektronového obalu atomu hélia
- Cesta: Po stopách Egila Hylleraase

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right)\psi = E\psi$$



Egil Andersen Hylleraas



- Norský fyzik
- Řešení He atomu v Göttingenu
- Zakládající člen CERNu

Über den Grundzustand des Heliumatoms.

Von **Egil A. Hylleraas**, zurzeit in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1928.)

Der Zweck dieser Arbeit ist eine möglichst genaue Berechnung der Ionisierungsspannung des Heliumatoms. Dabei wurde zur Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung des Zweielektronenproblems ein Verfahren herangezogen, das dem Verfahren von Ritz* zur Lösung von Variationsproblemen genau entspricht. Die Rechnungen sind bis zur elften Näherung durchgeführt worden, und der so erhaltene Grundterm des Heliumatoms unterscheidet sich von dem experimentell gefundenen nur um 1,5 Prom., die Ionisierungsspannung dagegen um 4,8 Prom., weil nach Abzug der bekannten Energie des Heliumions der Fehler prozentual vergrößert wird.

Zadání problému

- Řešení v Hylleraasových souřadnicích $s = r_1 + r_2$, $t = r_1 - r_2$, $u = r_{12}$
- Zkušební funkce: $\psi = e^{-ks/2}(1 + A_1u + A_2u^2 + B_1s + B_2s^2 + Ct^2)$
- Minimalizace $E(k, A_1, A_2, B_1, B_2, C) = \langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle = & \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left[u(s^2 - t^2) ((\partial_s \psi)^2 + (\partial_t \psi)^2 + (\partial_u \psi)^2) \right. \\ & + s(u^2 - t^2) (\partial_u \psi \partial_s \psi + \partial_s \psi \partial_u \psi) + t(s^2 - u^2) (\partial_u \psi \partial_t \psi + \partial_t \psi \partial_u \psi) \\ & \left. + (s^2 - t^2 - 8su) \psi^2 \right] \end{aligned}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \psi^2$$

Přístupy k řešení

- Brute-force
- Semianalytický přístup
- Vlastní problém

$$\psi = e^{-ks/2}(1 + A_1u + A_2u^2 + B_1s + B_2s^2 + Ct^2)$$

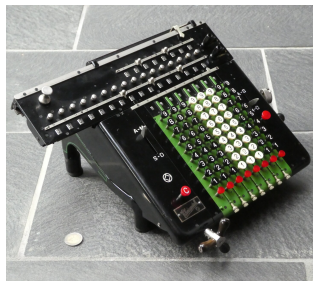
$$E(k, A_1, A_2, B_1, B_2, C) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle = & \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left[u(s^2 - t^2) ((\partial_s \psi)^2 + (\partial_t \psi)^2 + (\partial_u \psi)^2) \right. \\ & + s(u^2 - t^2) (\partial_u \psi \partial_s \psi + \partial_s \psi \partial_u \psi) + t(s^2 - u^2) (\partial_u \psi \partial_t \psi + \partial_t \psi \partial_u \psi) \\ & \left. + (s^2 - t^2 - 8su) \psi^2 \right] \end{aligned}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \psi^2$$

Hylleraasův postup

- Minimalizace parametrů A_1, A_2, B_1, B_2, C řešením vlastního problému
- 1D minimalizace parametru k



Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium.

Von **Egil A. Hylleraas** in Oslo.

(Eingegangen am 22. Februar 1929.)

Der Grundterm des Heliums wird nach einer neuen Methode berechnet, wobei die Übereinstimmung mit dem spektroskopisch gefundenen Wert bis ins Gebiet der Feinstruktur verfolgt werden kann. Die neue Methode besteht darin, daß man Winkelgrößen vermeidet und dafür nur metrische Abstände, die eine direkte physikalische Bedeutung haben, als unabhängige Variable verwendet. — Bei Ortho-Helium sind die Rechnungen nicht so weit geführt. Doch ist auch hier mit einfachen Mitteln ein so guter Wert erhalten, daß man mit Sicherheit auf die absolute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung schließen darf.

Hylleraasův postup

$$\varphi = e^{-\frac{s}{2}} (c_0 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2),$$

werden. Wir gehen daher auf Gleichung (15) zurück, die wir in der Form

$$N\lambda = k^2 M - kL \quad (15a)$$

schreiben. Differenzieren wir nach c_0, c_1, \dots und bemerken, daß das Minimum durch $\frac{\partial \lambda}{\partial c_0} = 0, \frac{\partial \lambda}{\partial c_1} = 0, \dots$ bestimmt ist, so erhalten wir zur Ermittlung der Koeffizienten c_0, c_1, \dots die linearen homogenen Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} \lambda \frac{\partial N}{\partial c_0} - k^2 \frac{\partial M}{\partial c_0} + k \frac{\partial L}{\partial c_0} = 0, \\ \lambda \frac{\partial N}{\partial c_1} - k^2 \frac{\partial M}{\partial c_1} + k \frac{\partial L}{\partial c_1} = 0, \\ \dots \end{array} \right\} \quad (24)$$

Hylleraasův postup

halten mit einer Genauigkeit von vier Dezimalen

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= -1,4516, \\ c_1 &= 0,0972, \quad c_2 = 0,0097, \quad c_3 = -0,0277, \\ c_4 &= 0,0025, \quad c_5 = -0,0024, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

indem c_0 willkürlich gleich Eins gesetzt ist. Um das Resultat zu kontrollieren, setzen wir die Werte in Gleichung (16) ein und können dann wegen der direkten Rechnung auch die fünfte Dezimale von λ angeben. Es ergibt sich, indem man zuerst die Werte

$$M = 13,49979, \quad L = 24,54166, \quad N = 7,68365 \quad (26)$$

berechnet,

$$\lambda = -1,45162 \quad \text{bzw.} \quad E = -1,45162 \text{ Rh} \quad (26a)$$

gegen den experimentellen Wert

$$E = -1,45175 \text{ Rh.}$$

Hylleraasův postup

Es ist nun bequemer, sich sogleich eine Gleichung zu verschaffen, die nur dimensionslose Größen enthält. Das ist leicht möglich, wenn wir als Längeneinheit den Radius der Grundbahn des Wasserstoffatoms oder Bruchteile davon, als Energieeinheit die Rydbergkonstante mal dem Planckschen Wirkungsquantum wählen. Es ist

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}, \quad a_{\text{H}} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{e^2}{2 R h}. \quad (15)$$

Die Größe $\frac{8\pi^2 m}{h^2}$ ist gleich $\frac{4 R h}{e^4}$, und wir führen daher am besten die Substitutionen ein:

$$\left. \begin{aligned} E &= R h Z^2 \lambda, \quad r_1 = \frac{a_{\text{H}}}{2 Z} x_1, \quad r_2 = \frac{a_{\text{H}}}{2 Z} x_2, \quad r_{12} = \frac{a_{\text{H}}}{2 Z} x_{12}, \\ \frac{a_{\text{H}}}{2 Z} &= \frac{e^2}{4 R h Z}. \end{aligned} \right\} (16)$$

Semianalytický postup

SymPy

- Pro semianalytické řešení byla použita knihovna SymPy
- SymPy → symbolická manipulace s matematikou v Pythonu

```
1 from sympy import symbols, Symbol, diff, exp, simplify, integrate, oo, lambdify
2
3 ##Defining variables for symbolic calculations
4 u,s,t = symbols('u s t')
5 a1,a2,b1,b2,c = symbols('A1 A2 B1 B2 C')
6 k = Symbol('k', positive=True) #k has to be positive, integral convergence
7
8 ##Trial function that we use
9 psi = exp(-k*s/2) * ( 1 + a1*u + a2*u**2 + b1*s + b2*s**2 + c*t**2 )
10
11 ##Partial derivatives of psi
12 psi_t = diff(psi,t)
13 psi_u = diff(psi,u)
14 psi_s = diff(psi,s)
```

Semianalytický postup

SymPy

```
16 ##For the sake of readability, the integrand is divided into four parts
17 I = u*(s**2 - t**2) * (psi_s*psi_s + psi_t*psi_t + psi_u*psi_u)
18 II = s*(u**2 - t**2) * (psi_u*psi_s + psi_s*psi_u)
19 III = t*(s**2 - u**2) * (psi_u*psi_t + psi_t*psi_u)
20 IV = (s**2 - t**2 - 8*s*u) * (psi*psi)
21
22 numerator = I + II + III + IV
23
24 ##Integrand for calculating the norm of psi
25 denominator = u*(s**2 - t**2) * (psi*psi)
26
27 ##We evaluate the multiple integrals one by one
28 up_wrt_t = integrate(numerator,(t,0,u))
29 up_wrt_u = integrate(up_wrt_t,(u,0,s))
30 up_wrt_s = integrate(up_wrt_u,(s,0,oo))
31
32 down_wrt_t = integrate(denominator,(t,0,u))
33 down_wrt_u = integrate(down_wrt_t,(u,0,s))
34 down_wrt_s = integrate(down_wrt_u,(s,0,oo))
35
36 ##The final result, simplified for readability
37 energy_to_minimize = simplify(up_wrt_s/down_wrt_s)
38 print('E(k,A1,A2,B1,B2,C) = ',energy_to_minimize)
```

Semianalytický postup

Funkce k minimalizaci

$$E(k, A_1, A_2, B_1, B_2, C) = \left[k(-20520A_2^2 - 56672A_2B_2 - 14128A_2C - 45360B_2^2 - 19488B_2C - 4296C^2 + 4k^5 + k^4(25A_1 + 32B_1 - 27) + k^3(64A_1^2 + 135A_1B_1 - 208A_1 + 96A_2 + 88B_1^2 - 270B_1 + 144B_2 + 48C) + k^2(-506A_1^2 + 700A_1A_2 - 1248A_1B_1 + 800A_1B_2 + 292A_1C + 672A_2B_1 - 1012A_2 - 810B_1^2 + 1056B_1B_2 + 288B_1C - 1620B_2 - 348C) + 4k(-1488A_1A_2 - 2184A_1B_2 - 512A_1C + 624A_2^2 - 1771A_2B_1 + 1248A_2B_2 + 480A_2C - 2835B_1B_2 - 609B_1C + 1008B_2^2 + 480B_2C + 240C^2)) \right] / \left[4(4800A_2^2 + 13824A_2B_2 + 2304A_2C + 12096B_2^2 + 3456B_2C + 576C^2 + 4k^4 + k^3(35A_1 + 48B_1) + k^2(96A_1^2 + 245A_1B_1 + 192A_2 + 168B_1^2 + 336B_2 + 48C) + 4k(315A_1A_2 + 490A_1B_2 + 77A_1C + 384A_2B_1 + 672B_1B_2 + 96B_1C)) \right]$$

Semianalytický postup

Minimalizace

- Metoda konjugovaných gradientů (Polak-Ribiere)
- Minimalizované parametry:

k	A_1	A_2	B_1	B_2	C
3.5111	0.337276	-0.037031	-0.145943	0.0236283	0.112496

```
40 ###MINIMIZATION
41 ##Conversion of sympy expression into python function
42 minfunction = lambdify(((k,a1,a2,b1,b2,c),), #minimize takes only 1 argument
43                       energy_to_minimize,modules='scipy')
44
45 ##Conversion factor from atomic units to electronvolts
46 au_to_ev = 27.211386246
47
48 ##scipy.optimize.minimize with conjugated gradient algorithm
49 energy = minimize(minfunction,x0 = [1,1,1,1,1,1],method='CG')
50
51 print('Ground state energy: ',energy['fun']*au_to_ev, ' eV, ', energy['fun'] ,
52      ' Hartree')
53 print('Minimized parameters: ', '[ k A1 A2 B1 B2 C ] = ',energy['x'])
```

Výsledky

Metoda	Energie základního stavu [<i>Hartree</i>]	Odchylka od experimentální hodnoty
Semianalytický postup	-2.90333	0.002 %
Hylleraas	-2.90350	0.004 %
Experiment	2.90338583(13)	
Bez e-e interakce	-4	38 %
Poruchová teorie 1. řádu	-2.749	5 %
Hartree-Fock	-2.862	1.4 %
DFT	-2.817	3 %

Shrnutí

- Hylleraas vytvořil kvalitní zkušební funkce a elegantní řešení variačního problému pro atom hélia, čímž významně přispěl k rozvoji výpočetní kvantové mechaniky.
- Pomocí Hylleraasovy zkušební funkce a vícerozměrné minimalizace jsme určili energii základního stavu elektronového obalu atomu hélia.
- Výsledky se velice dobře shodují s experimentem s relativní odchylkou 10^{-5} .

**MASARYKOVA
UNIVERZITA**