Elektronstrukturberäkningar

Datorlaboration i Kvantfysik, F3, Kf3

Jan Hartford, Henrik Rydberg[1]
Institutionen för Tillämpad Fysik
Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet

September 2, 2002

[1] rydberg@fy.chalmers.se

Uppgift

Att beräkna totala energin och den radiella elektrontätheten $n(r)$ för någon atom (välj själv!) med hjälp av ett datorprogram.
I en kortfattad labrapport skall atomen och dess elektronkonfiguration anges. Resultat i form av total energi och elektrontäthet skall också finnas med och kommenteras. Dessutom skall några av de avslutande frågorna besvaras. Slutligen uppmuntras kreativ användning av programmet!

Förberedelser

Läs igenom det som står om Hund's regler i kompendiet (kap. 16) och avsnitt 19.2 i Haken-Wolf. Dessa handlar bl.a. om hur man skall fördela elektroner mellan orbitaler med olika spin.
För att få en uppfattning om hur trassligt det blir då man behandlar atomer med fler än en elektron kan man titta på Hartree-Fock metoden, avsnitt 19.4 i Haken-Wolf.

Det finns huvudsakligen två metoder att lösa ett mångelektronproblem. För mindre molekyler inom kemi används oftast Hartree-Fock-lika metoder. Större system och fasta ämnen (vanliga i fysik) brukar behandlas med täthetsfunktionalmetoden (DFT), som är den numeriskt mest effektiva. Skillnaderna kan kortfattat beskrivas med att i Hartree-Fock approximeras vågfunktionernas bas-set, medan i täthetsfunktional metoder approximeras elektron-elektron- (Coulomb- och Pauli-repulsion) växelverkan. I båda fallen förlorar man lite i hur väl man kan inkludera Pauliprincipen.

Vad programmet gör

Den radiella Schrödingerekvationen som beskriver det mångpartikelsystem som en atom utgör löses med täthetsfunktionalmetoden på ett speciellt nät (Herman-Skillman nät).
Det program som gör denna beräkning anropas från ett användar-gränssnitt där man i förväg specificerar elektronstrukturen. Detta kan verka konstigt – man specificerar i förväg det man förväntas räkna ut! Så är förstås inte fallet. Det man specificerar är den *bas*, det funktionalrum, i vilket den optimala lösningen förväntas finnas. Specifierar man en felaktig bas, exempelvis en 3p-orbital istället för en 1s-orbital för Helium, kommer den uträknade

energin att vara lite för hög, eftersom den givna basen inte kan representera grundtillståndet 1s. Utdata från programmet är total energi i Hartree (1 Ha=27.2166 eV) och radiell elektrontäthet. Radiell elektrontäthet definieras helt enkelt som $n_{radial}(r) = 4\pi r^2 n(|\mathbf{r}|)$, för en sfäriskt symmetrisk täthet.

Hur man finner programmet

Programmet finns på nätet, under **http://fy.chalmers.se/mtrl**. Klicka på 'For Students/Atomlab'. Du hamnar på en sida med en tabell och några knappar.

Utförande

Börja med att välja den atom du är intresserad av. Den skall helst vara större än helium, och av praktiska skäl inte större än bly. Några ytterligare element kan också räknas på – huvdsaken är att din atom inte har några f-elektroner. Kommer du inte på något bättre (motivera), så ta de två sista siffrorna i ditt personnummer. I programmet väljer du inte atomnummer (Z), utan specifierar helt enkelt hur många elektroner du vill använda, och var de skall vara placerade, med avseende på huvudkvanttal, bankvanttal och spin. Det finns två kolumner under rubriken '*electron-configuration*' - en för spin-upp och en för spin-ned. Det kan vara lämpligt att ta reda på vad Hund's regler säger om elektroners spin innan man gör labben.
Genom att klicka på väljarna i kolumnerna anger man det antal elektroner som skall finnas i orbitalerna.

Det finns ytterligare några valmöjligheter i programmet. Man kan välja den *XC-potential* (typ av approximation för elektron-elektron växelverkan) man vill använda. I denna lab skall den stå på default-värdet *Ceperly-Alder*. Vidare kan du experimentera med joner, genom att ändra *Ionicity*. Värdet +1 betyder att $Z = N + 1$, det vill säga en atom med laddningen +1, men med det antal elektroner (N) du har specifierat. Notera att negativa joner inte alltid existerar: det är inte säkert att programmet konvergerar om du väljer ett värde mindre än noll här. Varför?

Köra programmet

Då elektronkonfigurationen är definierad väljer man *Run Program*. Du kan följa utvecklingen av beräkningen i din webb-läsare. Koden löser den radiella

Schrödinger ekvationen för atomen. Detta sker iterativt och för varje iteration skrivs antal gjorda iterationer och total energi (i Hartree) ut i fönstret. Då programmet har nått minimum (konvergerat), slutar det iterera. Om det inte har konvergerat då det maximala antalet iterationer nås, slutar det ändå. Om detta skulle hända behöver du öka det maximala antalet. Det finns ett fält för det i programmet (*Iterations*). Att programmet verkligen når konvergens är viktigt! Annars kan du få helt fel värden. Och innan konvergens är nådd är det *inte* säkert att energin alltid är högre än det korrekta värdet, så var noggrann. Om programmet vägrar konvergera, kan man pröva att finjustera parametern *Mixing*. Prova ett mindre värde. Det betyder oftast fler iterationer till konvergens, men samtidigt en stabilare algoritm som konvergerar bättre. Prova dig fram! Får du problem, så ta kontakt med handledaren.

Resultat

Nu har man fått totala energin för sin atom.
Man kan även ladda ned den radiella elektronfördelningen genom att välja *Download* när programmet har konvergerat. Följ anvisningarna i programmet, eller gör som du själv tycker. Studera en plot av tätheten och kolla så att resultatet verkar rimligt. Kan man se så många elektronskal som man väntar sig etc.?

Uppgifter att lösa

Obligatoriska uppgifter:

- Vilken energi har grundtillståndet hos den atom Du valt?
- Bifoga plot av skalstrukturen hos atomen.
- Kolla om en räkning för en dubbelt så stor atom (2 Z) ger fler skal.
- Beräkna joniseringsenergin för din atom!

Välj *en* av nedanstående tre uppgifter:

- Föreslå en definition på begreppet atomradie och beräkna dess storlek för just din atom. Gör samma räkningar för intilliggande atomer $[Z-5, Z+5]$. Rita in joniseringsenergi, atomradie och ev. annan storhet som funktion av Z[A. Stämmer tendensen med vad som sägs kvalitativt i kompendiet? I kompendiets Appendix A anges grundtillståndets termbeteckning för varje atom. Ger dina räkningar för $[Z-5, Z+5]$ samma L- och S-värden som tabellen?

- Hur väl stämmer Hunds första regel för dina atomer $[Z-5, Z+5]$? Vad behövs för att du skall kunna testa Hunds andra regel ? Experimentera gärna med andra element!

- Stämmer de i kompendiet (appendix A) angivna grundtillståndskonfigurationerna med vad programmet ger som resultat för övergångsmetallerna ($Z \in [21, 29]$ eller $Z \in [39, 47]$)?

Frivillig uppgift: Försök hitta andra användningar av programmet!