

Lastne energije Schrödingerjeve enačbe

3. domača naloga pri predmetu Modelska analiza II

Domen Vaupotič

1 Robni problemi z lastnimi vrednostmi

Pri reševanju robnih problemov z lastnimi vrednostmi nas ne zanima samo funkcija, ki reši diferencialno enačbo in zadosti robnim pogojem, temveč tudi skalar, ki se pojavi v formulaciji problema. Za fizika so najpomembnejši enodimenzionalni Sturm-Liouvilovi problemi:

$$-\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{dy}{dx} \right) + q(x)y = \lambda w(x)y, \quad a < x < b,$$

pri čemer želimo izračunati funkcije $y(x)$ in skalarje λ , funkcije p, q in w pa so znane realne funkcije. Pravimo, da je Sturm-Liouvilov problem *regularen*, če sta funkciji $p, q > 0$ na (končnem!) intervalu (a, b) , funkcije p, q, w , vsaj odsekoma zvezne na intervalu $[a, b]$, robni pogoji pa so ločljivi:

$$\begin{aligned} a_1 y(a) - a_2 p(a) y'(a) &= 0, & a_1^2 + a_2^2 &> 0, \\ b_1 y(b) + b_2 p(b) y'(b) &= 0, & b_1^2 + b_2^2 &> 0. \end{aligned}$$

Vrednosti λ imenujemo *lastne vrednosti*, pripadajoče funkcije y pa *lastne funkcije*. Kadar ena izmed robnih točk problema postane singularna, govorimo o *singularnem* Sturm-Liouvilovem problemu. V okolici te točke je vsaj ena od koeficientnih funkcij, $1/p, q$ ali w , neintegrabilna.

2 Schrödingerjeva enačba

Prvi problem, ki se ga bomo lotili, je reševanje stacionarne Schrödingerjeve enačbe:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}),$$

s Coulombskim potencialom $V(\mathbf{r})$ (vodikov atom). Za reševanje uporabimo nastavek ločljivih spremenljivk $\Psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$, da pridelamo enačbo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R(r) = \varepsilon R(r)$$

Uvedimo sedaj brezdimenzijske spremenljivke $\Psi(r) = R(x)/x$, $x = r/r_B$, $E = \varepsilon/\varepsilon_0$, konstanti sta Bohrov radij, r_B , ter najnižja energija, $\varepsilon_0 = 13,6 \text{ eV}$:

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} - E \right] R(x) = 0.$$

Razdelimo še diferencialno enačbo drugega reda na dve enačbi prvega reda, da dobimo zapis, primeren za numerično reševanje diferencialnih enačb:

$$\begin{aligned} R'(x) &= Z(x), \\ Z'(x) &= \left[-\frac{2}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} - E \right] R(x). \end{aligned}$$

Funkcija mora zadoščati fizikalnim robnim pogojem $R(0) = 0, R(\infty) = 0$, zaradi prikladnosti pa dodajmo še $R'(0) = Z(0) = 1$. Dobljene rešitve moramo še normirati s konstanto A , da velja

$$A \int R^2(r) \frac{1}{r^2} r^2 dr = 1.$$

Zapišimo prvih nekaj (nenormiranih) rešitev $R_{nl}(x)$:

$$\begin{aligned} R_{10}(x) &= xe^{-x} \\ R_{20}(x) &= x \left(1 - \frac{1}{2}x\right) e^{-x/2} \\ R_{21}(x) &= x^2 e^{-x/2} \\ R_{30}(x) &= x \left(1 - \frac{2}{3}x + \frac{2}{27}x^2\right) e^{-x/3} \\ R_{31}(x) &= x^2 \left(1 - \frac{1}{6}x\right) e^{-x/3} \\ R_{32}(x) &= x^3 e^{-x/3} \end{aligned}$$

2.1 Metoda Numerova

Vredno je opaziti, da diferencialna enačba 2, ki jo rešujemo, ne vsebuje prvega odvoda, $R'(x)$. Pravimo, da je primer *konzervativne* diferencialne enačbe drugega reda. Za takšne enačbe (oblike $y'' = f(x, y)$) lahko zapišemo implicitni večkoračni integracijski algoritem, imenovan *metoda Numerova*:

$$y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1} = \frac{h^2}{12} [f_{i+1} + 10f_i + f_{i-1}] + \mathcal{O}(h^6).$$

Uporabimo metodo za naš problem:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + k^2(x) \right] y(x) = 0.$$

Ker je diferencialna enačba linearna, postane metoda eksplicitna:

$$y_{i+1} = \frac{2 \left(1 - \frac{5h^2}{12} k_i^2\right) y_i - \left(1 + \frac{h^2}{12} k_{i-1}^2\right) y_{i-1}}{1 + \frac{h^2}{12} k_{i+1}^2},$$

pri čemer je:

$$k^2(x) = \frac{2}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} + E.$$

2.2 Razvoj okoli ničle

Ker je metoda Numerova dvokoračna metoda, potrebujemo za začetek reševanja ne samo začetno vrednost, ampak še eno dodatno točko. Izračunamo jo lahko s katerim izmed enokoračnih metod ali pa analitično razvijemo rešitev okoli začetne točke:

$$R(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \mathcal{O}(x^4).$$

S poznavanjem rešitev Schrödingerjeve enačbe lahko nastavek še nekoliko prilagodimo:

$$R(x) = a_1 x^{l+1} + a_2 x^{l+2} + a_3 x^{l+3} + \mathcal{O}(x^{l+4}).$$

Zaradi prikladnosti izberimo kar $a_1 = 1$ in poiščimo vrednosti ostalih dveh koeficientov:

```
R[x_] := a1 xl+1 + a2 xl+2 + a3 xl+3;
eq = -R''[x] + (-2/x + 1(1+1)/x2 - e) R[x];
k = CoefficientList[eq, x] /. a1 -> 1;
eqs = # == 0 & /@ k;
Solve[Drop[eqs, -1], {a2, a3, e}]
```

$$\left\{ \left\{ a_2 \rightarrow \frac{1}{-1-1}, a_3 \rightarrow \frac{1}{4+71+31^2}, e \rightarrow \frac{2}{4+31} \right\} \right\}$$

2.3 Reševanje enačbe

Problem sem reševal s štirimi različnimi pristopi, in sicer z integratorjem RK45 in integratorjem Numerova ($\mathcal{N}$), pri vsakem izmed njih pa sem uporabil strelsko metodo z leve ($\Rightarrow$) in strelsko metodo z obeh strani ($\Rightarrow\Leftarrow$). Pri streljanju z leve rešujemo enačbo na intervalu $x \in [0, x_{\max}]$ ter poskušamo zadeti desni robni pogoj, $R(x_{\max}) \approx R(\infty) = 0$. Pri streljanju z obeh smeri razdelimo interval na dva dela, $[0, x_{\max}] = [0, x^*] \cup [x^*, x_{\max}]$, in rešujemo diferencialno enačbo na vsakem intervalu posebej. Ob tem imamo dodatno neznanko, in sicer vrednost odvoda v desnem krajišču, $R'(x_{\max})$. Rešitev bomo našli, ko se bosta rešitev na levem intervalu, $R_L(x)$, in rešitev na desnem intervalu, $R_D(x)$, ujemali v vrednosti in odvodu v vmesni točki x^* . Iščemo torej ničlo vektorja:

$$(R_L(x^*) - R_D(x^*), R'_L(x^*) - R'_D(x^*)).$$

Pri metodi Numerova rešujemo direktno funkcijo $R(x)$ brez odvoda, $Z(x) = R'(x)$, zato pri streljanju z obeh strani primerjamo samo funkcijski vrednosti.

Pri vseh rezultatih sem uporabil arbitrarno izbran $x^* = 5$, saj se mi je zdel na primernem položaju: zadosti oddaljen od izhodišča, a ne pregloboko v eksponentnem repu funkcij.

Za reševanje diferencialnih enačb sem uporabil funkcijo `scipy.integrate.solve_ivp`, pri čemer sem dodatno implementiral integrator Numerova kot `OdeSolver`. Strelsko metodo je izvajala funkcija `scipy.optimize.root` z metodo `hybr`.

2.4 Ovrednotenje rezultata

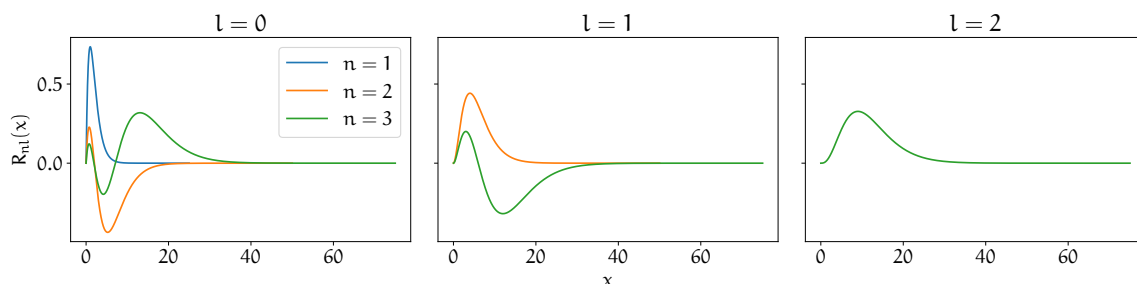
Ker poznamo analitične rešitve, $\tilde{R}_{nl}$, lahko numerično izračunane rešitve, R_{nl} , ovrednotimo z normo razlike:

$$\|R_{nl} - \tilde{R}_{nl}\|_2^2 = \int_0^{x_{\max}} (R_{nl}(x) - \tilde{R}_{nl}(x))^2 dx.$$

Nadalje lahko ovrednotimo tudi točnost izračunane energije, E_n , glede na analitično rešitev, $\tilde{E}_n = 1/n^2$.

2.5 Rezultati

Oglejmo si za začetek prvih nekaj lastnih funkcij $R_{nl}(x)$, ki so prikazane na silki 1.

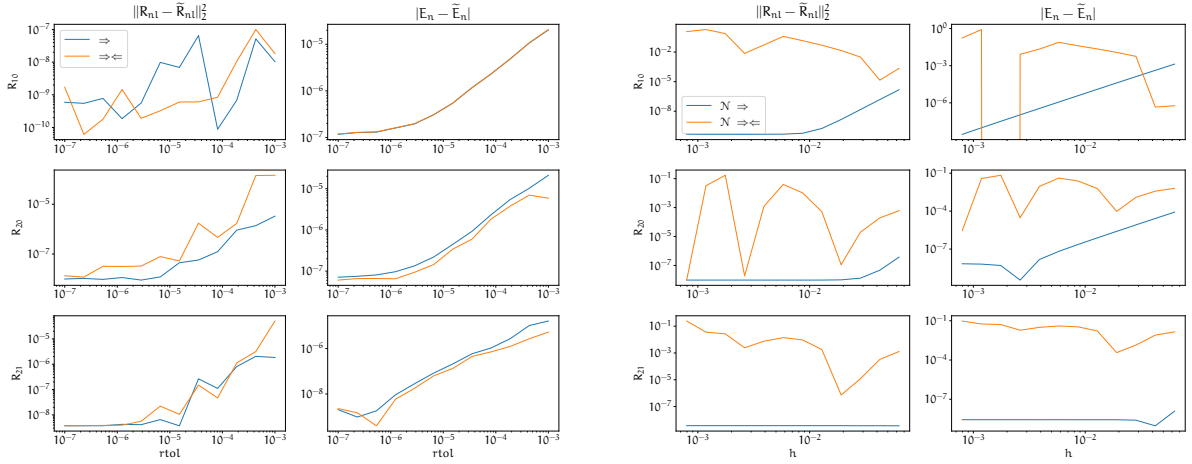


Slika 1: Izračunanih prvih nekaj lastnih funkcij $R_{nl}(x)$ z metodo Numerova z leve s korakom $h = 10^{-2}$. Funkcije so izračunane do $x_{\max} = 25n$.

2.5.1 Vpliv natančnosti integratorja

Na sliki 2 je prikazan vpliv izbrane natančnosti integratorja, `rtol` pri RK45 in `h` pri metodi Numerova, na točnost izračunanih lastnih funkcij in lastnih vrednosti. Kot pričakovano, opazimo, da natančnost integratorja RK45 znatno vpliva na točnost izračunane lastne funkcije. Streljanje z obeh smeri z integratorjem RK45 nekoliko izboljša točnost izračunane energije, a ne izboljša nujno točnosti izračunane lastne funkcije. Metoda Numerova izkaže nekoliko bolj nenavadne rezultate: streljanje z obeh smeri je znatno slabše kot streljanje z leve. Pri streljanju z leve je sicer pomembna velikost koraka h , a že z razmeroma velikim korakom (recimo $h = 10^{-2}$) dosežemo veliko točnost energije (na 6 decimalnih mest). Primerjati integrator RK45 in metodo Numerova je smiselno le pri največji uporabljeni natančnosti integratorjev, ko točnost rešitev doseže maksimalno vrednost, saj je sicer težko primerjati dva popolnoma različna

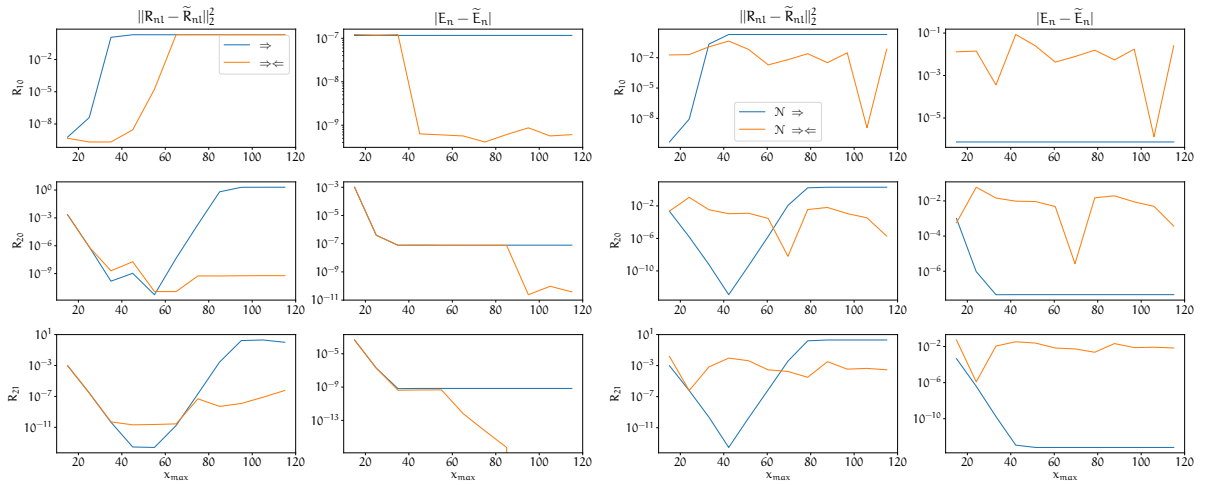
parametra integratorjev (rtol in h). Opazimo, da oba integratorja pri največji uporabljeni natančnosti dosejata primerljivo točnost rezultatov ($\|\mathbf{R}_{n1} - \tilde{\mathbf{R}}_{n1}\| \sim 10^{-9}$, $|E_n - \tilde{E}_n| \sim 10^{-8}$). Omeniti velja, da je metoda Numerova seveda *znatno* počasnejša, saj ne uporablja adaptivnega koraka.



Slika 2: Napaka lastne funkcije, $\|\mathbf{R}_{n1} - \tilde{\mathbf{R}}_{n1}\|_2^2$, in napaka lastne energije $|E_n - \tilde{E}_n|$, pri različnih relativnih natančnostih, rtol integratorja RK45 (levo) in različno velikih korakih, h , integratorja Numerova (desno).

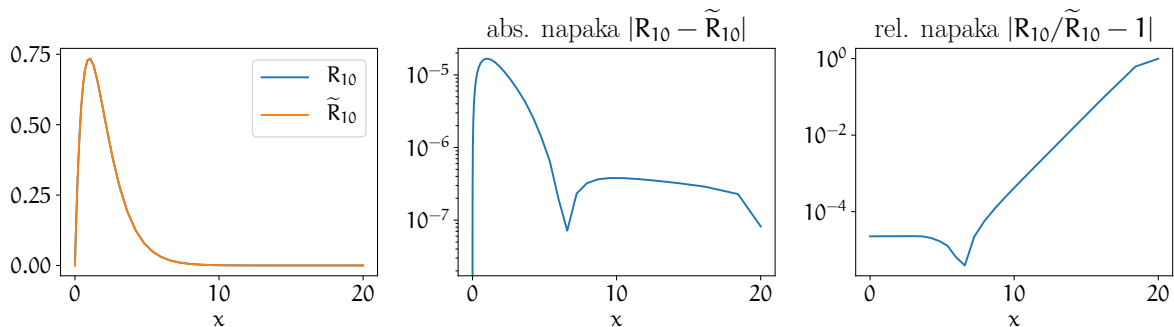
2.5.2 Vpliv $\chi_{\max}$

Na sliki 3 je prikazan vpliv položaja desnega krajišča, $\chi_{\max}$, na točnost izračunanih lastnih funkcij in lastnih vrednosti. Ob prvem razmisleku bi pričakovali, da bo povečevanje $\chi_{\max}$ (monotono) vodilo v vse bolj točno rešitev. Vendar hitro ugotovimo, da prevelik $\chi_{\max}$ vodi v rešitve, ki jih ob desnem krajišču ne moremo več zadovoljivo pritiskati k ničli zaradi omejene numerične natančnosti parametrov. Primer takšne rešitve je prikazan na sliki 5 – v desnem krajišču funkcija eksponentno narašča, metoda za iskanje ničle pa nima več razpoložljivih decimalnih mest pri zapisu lastne energije, da bi lahko določila točnejšo rešitev. Rezultat je torej rešitev, ki se po normalizaciji zelo slabo ujema s točno rešitvijo. Pri vplivu $\chi_{\max}$ in integratorju RK45 opazimo, da točnost lastne funkcije doseže maksimum pri približno $\chi_{\max} \approx 50$, medtem ko točnost izračunane energije zares pada z naraščajočim $\chi_{\max}$. Metoda Numerova izkazuje podobne rezultate; ponovno je streljanje z obeh strani znatno slabše kot streljanje z leve strani. Opazimo še, da največji dovoljeni $\chi_{\max}$ narašča z glavnim kvantnim številom n , kar je smiselno, saj pri višjih n funkcija preide v eksponentni rep pri večjih χ .

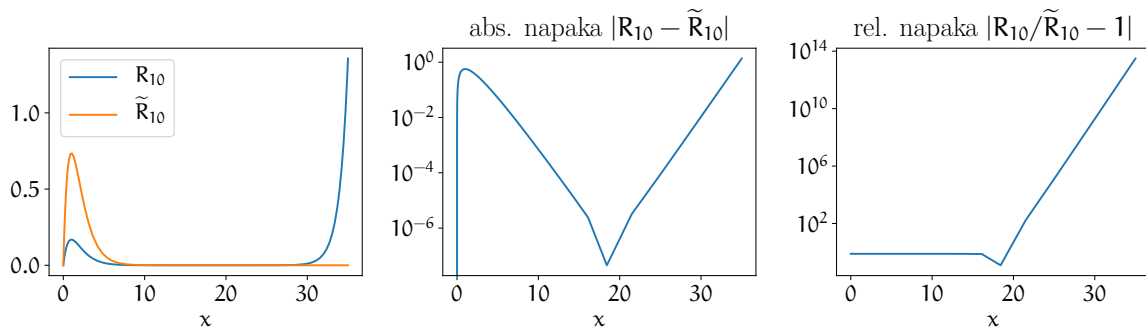


Slika 3: Napaka lastne funkcije, $\|\mathbf{R}_{n1} - \tilde{\mathbf{R}}_{n1}\|_2^2$, in napaka lastne energije $|E_n - \tilde{E}_n|$, pri različnih desnih koncih integracijskega intervala, $\chi_{\max}$ za integrator RK45 (levo) in Numerov (desno).

Na slikah 4 in 5 sta prikazana še primera izračunane funkcije R_{10} pri $x_{\max} = 20$ in $x_{\max} = 35$. Prikazani sta tudi absolutna in relativna napaka glede na analitično rešitev. Opazimo, kako pri $x_{\max} = 35$ funkcija na desnem krajišču podivja.



Slika 4: Lastna funkcija R_{10} , izračunana z integratorjem RK45 do $x_{\max} = 20$, ter relativna in absolutna napaka.



Slika 5: Lastna funkcija R_{10} , izračunana z integratorjem RK45 do $x_{\max} = 35$, ter relativna in absolutna napaka.

3 Helmholtzova enačba

Drugi problem predstavlja Helmholtzova enačba, ki opisuje širjenje monokromatske svetlobe v snovi:

$$(\nabla^2 + n(\mathbf{r})^2 k^2) \Psi(\mathbf{r}) = 0,$$

pri čemer je $n(\mathbf{r})$ lomni količnik, k pa valovno število (brezdimenzijsko). Zanimamo se za širjenje svetlobe v valovnem vodniku debeline 1 s profilom lomnega količnika:

$$n(x) = \begin{cases} 2 - \frac{1}{2}x^2 & x < 1, \\ 1 & x \geq 1, \end{cases}$$

ki je prikazan tudi na sliki 6. Problem rešujemo v cilindričnih koordinatah in zapišimo nastavek, ki naj bo osno simetričen:

$$\Psi(r, \phi, z) = R(r)\Phi(\phi)Z(z) = \frac{R(r)}{\sqrt{r}} e^{i\lambda z}.$$

Poračunajmo:

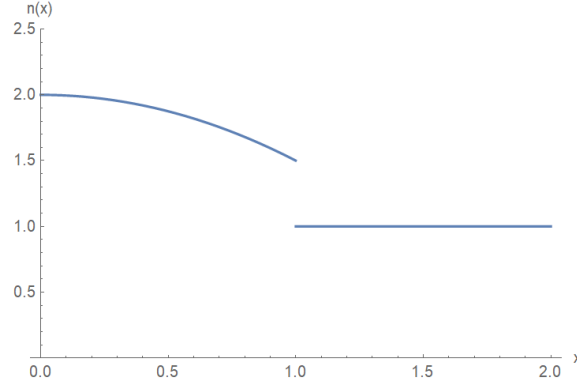
$$\text{eqq} = \text{Laplacian}\left[\frac{R[r] \text{Exp}[i \lambda z]}{\sqrt{r}}, \{r, \theta, z\}, \text{"Cylindrical"}\right] + k^2 n[r]^2 \frac{R[r] \text{Exp}[i \lambda z]}{\sqrt{r}} == 0;$$

Assuming[r > 0, Simplify[eqq]]

$$(-1 + 4 r^2 \lambda^2 - 4 k^2 r^2 n[r]^2) R[r] = 4 r^2 R''[r]$$

Zaradi doslednosti s prvim problemom pišimo $r \rightsquigarrow x$, torej rešujemo enačbo:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{4x^2} + n(x)^2 k^2 - \lambda^2 \right] R(x) = 0.$$



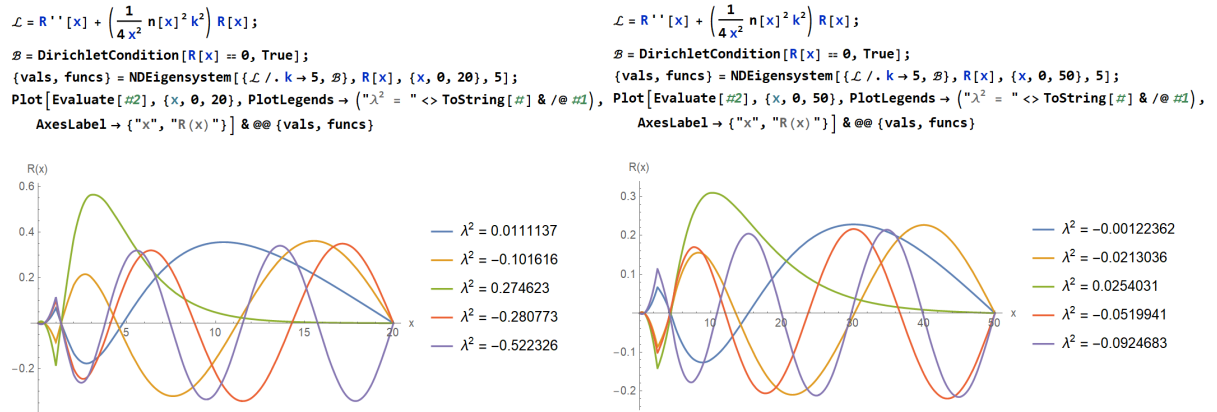
Slika 6: Profil lomnega količnika, $n(x)$.

Opazimo, da je problem podoben reševanju Schrödingerjeve enačbe in da lahko ponovno uporabimo metodo Numerova. Tudi tokrat sta robna pogoja podobna: $R(0) = R(\infty) = 0$, vendar je problem nekoliko zahtevnejši, saj želimo poiskati le rešitve z $\lambda > 0$, ki bodo zunaj valovnega vodnika limitirale proti nič.

3.1 Rezultati

Preden sem se zapodil v lastno implementacijo, sem problem rešil v *Mathematici*. Na sliki 7 je prikazanih prvih 5 lastnih funkcij glede na naraščajočo lastno vrednost (v absolutnem smislu) pri dveh različnih $x_{\max}$. Opazimo, da pri manjšem intervalu najdemo dve smiselno rešitvi, $\lambda^2 \approx 0,011$ (modro) in $\lambda^2 \approx 0,27$ (zeleno). Vendar se modra rešitev, če povečamo interval, spremeni v neustrezno rešitev ($\lambda^2 \approx -0,0012$). To lahko vidimo tudi iz tega, da ima rešitev ničlo v območju $x > 1$, kjer je ne pričakujemo, saj želimo v tem območju zgolj eksponentno padanje proti nič. Za ovrednotenje rešitev bo torej treba poiskati nek boljši parameter.

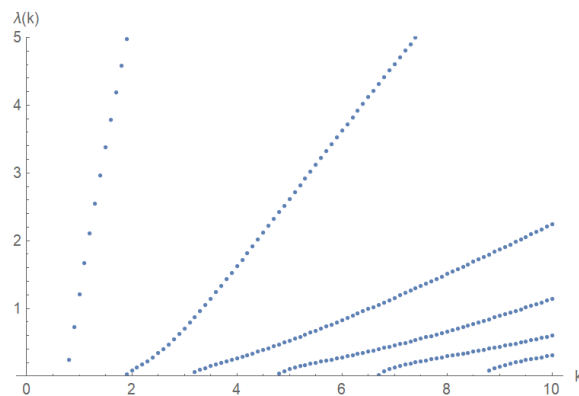
Izračunal sem še disperzijsko relacijo, $\lambda(k)$, prikazano na sliki 8, ki pa vključuje tudi neustrezne rešitve.



Slika 7: Prvih 5 lastnih funkcij glede na naraščajočo absolutno lastno vrednost, izračunanih do $x_{\max} = 20$ (levo) in $x_{\max} = 50$ (desno) za $k = 5$. Prva lastna funkcija (modro) je pri povečanju intervala spremenila predznak.

3.1.1 Razvoj okoli ničle

Ker ima tudi zgornja Helmholtzova enačba singularnost pri $x \rightarrow 0$, sem ponovno naredil potenčni razvoj v okolici ničle:



Slika 8: Disperzijska relacija, $\lambda(k)$, izračunana z $x_{\max} = 20$ v *Mathematici*. Vključuje tudi fizikalno neustrezne rešitve.

```

R[x_] := Sqrt[x] (a0 + a1 x + a2 x^2 + a3 x^3 + a4 x^4);
eq = R''[x] + (1/(4 x^2) + (2 - 1/2 x^2)^2 k^2 - λ^2) R[x];
koef = CoefficientList[eq * Sqrt[x], x] /. a0 -> 1;
eqs = # == 0 & /@ koef;
Solve[eqs[[1 ;; 4]], {a1, a2, a3, a4, λ, k}]
{ {a1 -> 0, a2 -> 1/4 (-4 k^2 + λ^2), a3 -> 0, a4 -> 1/64 (8 k^2 + 16 k^4 - 8 k^2 λ^2 + λ^4)} }

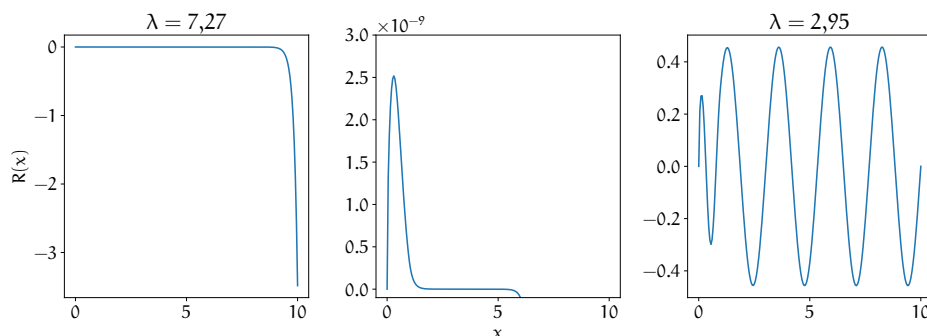
```

3.1.2 Ustreznost rešitev

Ustreznost rešitve sem ugotavljal tako, da sem pogledal vrednost drugega odvoda v desnem krajišču. Pravilna rešitev se mora namreč v desnem krajišču obnašati konveksno/konkavno, če se ničli približuje s pozitivne/negativne smeri. Parameter je torej:

$$R_{xx} = \frac{R(x_{\max} - 2h) - 2R(x_{\max} - h) + R(x_{\max})}{h^2},$$

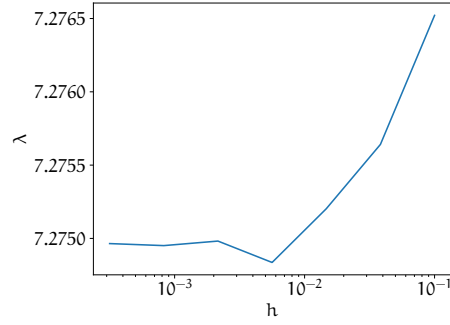
ki mora biti enako predznačen kot $R(x_{\max})$, da bo rešitev pravilna. Na sliki 9 sta prikazani pravilna in nepravilna rešitev. Ponovno opazimo, da zaradi prevelikega $x_{\max}$ v desnem krajišču rešitev pobegne, a je v začetnem delu pravilna.



Slika 9: Primer pravilne rešitve (levo), ustrezno skalirana (sredina), ter primer nepravilne rešitve (desno).

3.1.3 Vpliv integracijskega koraka

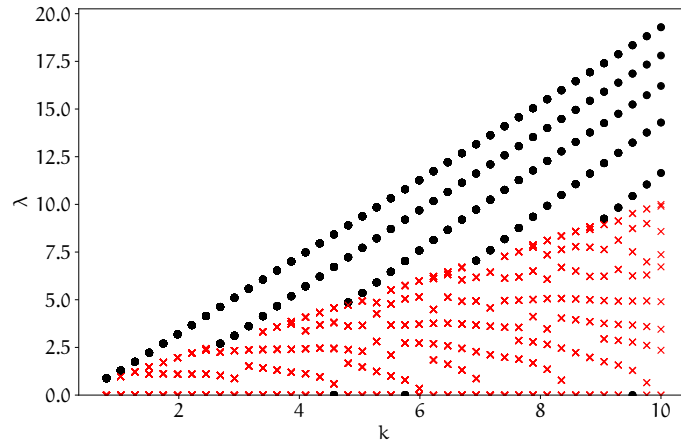
Ponovno sem preveril še vpliv velikosti integracijskega koraka na lastno vrednost, kar je prikazano na sliki 10. Zmanjšanje koraka sicer nekoliko poveča točnost, vendar je že korak $h = 10^{-2}$ smiselna izbira za zadovoljivo točnost in zadostno hitrost računanja.



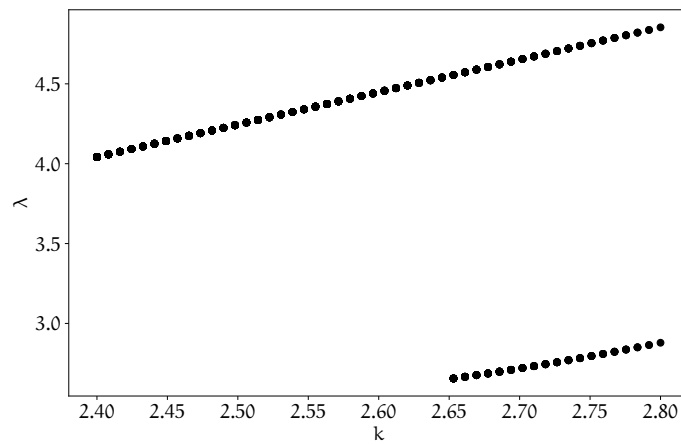
Slika 10: Vpliv velikosti koraka, h , na izračunano lastno vrednost λ pri $k = 4$.

3.1.4 Disperzijska relacija

Disperzijska relacija je prikazana na sliki 11, kjer so z rdečimi križci označene tudi fizikalno neustrezne lastne rešitve. Nadalje je na sliki 12 prikazana disperzijska relacija v okolici prehoda iz enega v dve vezani stanji. Prehod se zgodi pri $k \approx 2,65$.



Slika 11: Disperzijska relacija, $\lambda(k)$, izračunana z $x_{\max} = 10$ in metodo Numerova ($h = 4 \times 10^{0,2}$). Rdeči križci ($\times$) prikazujejo oscilirajoče rešitve.



Slika 12: Disperzijska relacija, $\lambda(k)$, v okolici prehoda iz enega vezanega stanja v dve vezani stanji.