

EL CONCEPTO DE OPTIMIZACION DE AUTOVALORES DE RAYLEIGH Y
SU APLICACION EN LA SOLUCION DE LA ECUACION DE SCHRODINGER

Patricio A.A.Laura
Victor H. Cortinez
Instituto de Mecánica Aplicada
8111 - Base Naval Puerto Belgrano

Roberto H. Gutierrez
Facultad Regional Bahía Blanca, U.T.N.
8000 - Bahía Blanca

RESUMEN

En esta comunicación se presentan soluciones de la ecuación de Schrödinger en problemas unidimensionales introduciendo un parámetro exponencial de optimización " γ " en las funciones coordenadas que se eligen como solución aproximada del problema. Los autovalores son luego minimizados con respecto a " γ ". Se demuestra que los valores obtenidos están en buen acuerdo con aquellos obtenidos mediante el método de diferencias finitas y con aquellos autovalores que están disponibles en la literatura científica.

ABSTRACT

The present paper shows that including an unknown exponential parameter " γ " when using polynomial coordinate functions in connection with Rayleigh Ritz or Galerkin - type procedures constitutes a convenient approach for the determination of optimized upper bounds of Schrödinger's equation. Several one dimensional applications are presented. A comparison with eigenvalues determined by means of the finite differences method is also presented.

INTRODUCCION

En los últimos años ha tenido lugar un uso cada vez más intensivo de métodos variacionales en la solución de problemas de mecánica cuántica habiéndose llevado a cabo muy recientemente un Simposio Internacional sobre el tema en cuestión (German North Sea Island of Wangerooge, 1-4 Setiembre, 1987).

En este trabajo se demuestra que, al menos en problemas unidimensionales gobernados por la ecuación de Schrödinger, resulta conveniente utilizar funciones coordenadas polinómicas que contienen un parámetro exponencial de optimización " γ " que permite minimizar los autovalores calculados mediante los métodos clásicos de Rayleigh - Ritz o Galerkin.

Los autovalores inferiores son también determinados mediante la técnica de diferencias finitas y buena concordancia con los resultados obtenidos analíticamente es lograda.

SOLUCION ANALITICA APROXIMADA DE LA ECUACION DE SCHRODINGER.

Sea la ecuación de Schrödinger, unidimensional e independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi - E\psi = 0 \quad (1)$$

donde

ψ : función de onda independiente del tiempo

\hbar : constante de Planck dividida por 2π

m : masa de la partícula

$V(x)$: función potencial tal que la fuerza que actúa en la partícula es $F = -\frac{\partial V}{\partial x}$

La relación funcional $V(x)$ es (ver Figura 1a)

$$V(x) = f(x) \quad , \quad x \in (x_1, x_2) \quad (2)$$

$$V(x) = 0 \quad \text{para } x \geq x_2 ; x \leq x_1$$

Las condiciones de borde que debe satisfacer ψ son

$$\psi(x_1) = \psi(x_2) = 0 \quad (3)$$

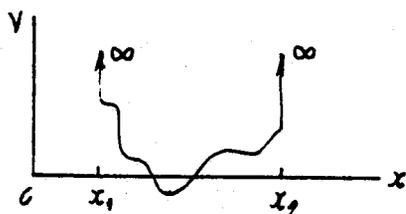
Sea $\psi_a(x)$ una aproximación a $\psi(x)$ tal que

$$\psi \approx \psi_a = \sum_{n=1}^N C_n \phi_n(x, \gamma) \quad (4)$$

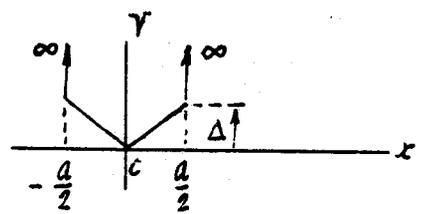
donde cada función coordenada $\phi_n(x, \gamma)$ satisface (3) y donde " γ " es el parámetro exponencial de optimización.

Substituyendo (4) en (1) se obtiene la función "error" o "residual" $E(x, \gamma)$:

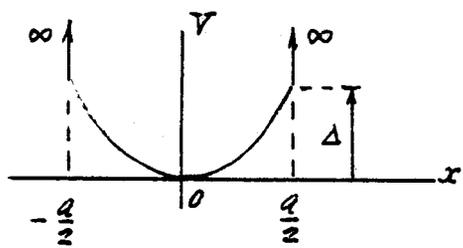
$$E(x, \gamma) = \sum_{n=1}^N C_n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \phi_n'' + V \phi_n - E \phi_n \right) \quad (5)$$



(a)



(b)



(c)

FIGURA 1

Haciendo ahora uso del método de Galerkin se requiere

$$\int_{x_1}^{x_2} E(x, \gamma) \phi_p(x, \gamma) dx = 0 \quad ; \quad p=1, \dots, N \quad (6)$$

resultando entonces

$$\sum_{n=1}^N C_n \int_{x_1}^{x_2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \phi_n'' \phi_p + V \phi_n \phi_p - E \phi_n \phi_p \right) dx = 0 \quad (7)$$

Integrando por parte el primer término del integrando de (7) y usando las condiciones de borde (3) se obtiene

$$\sum_{n=1}^N C_n \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \phi_n' \phi_p' + V \phi_n \phi_p - E \phi_n \phi_p \right) dx = 0 \quad (8)$$

La ecuación (8) lleva a un sistema homogéneo de ecuaciones lineales en las constantes C_n . De la condición de no trivialidad se obtiene una ecuación - determinante en los N - autovalores E_n . Dado que

$$E_n = E_n(\gamma) \quad (9)$$

constituye una cota superior para cada autovalor, requiriendo que

$$\frac{\partial E_n}{\partial \gamma} = 0 \quad (10)$$

una optimiza cada autovalor por separado.

Es interesante mencionar el hecho de que la optimización del autovalor fundamental fué superada por Lord Rayleigh en su clásico tratado [1] pero el procedimiento de optimizaciones sucesivas para los autovalores superiores fué desarrollado recientemente [2].

APLICACIONES

Sea el caso que se muestra en la Figura 1(b) donde $V(x)$ está definido por

$$V(x) = \Delta \cdot |x| / a_{1/2} \quad ; \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \quad (11)$$

$$V(x) = \infty \quad ; \quad x < -\frac{a}{2}, \quad x > \frac{a}{2}$$

En este caso, y para los modos simétricos inferiores es conveniente utilizar la aproximación

$$\psi_a(x) = C_1 [|\bar{x}|^{\gamma} - 2|\bar{x}| + 1] + C_2 [|\bar{x}|^{\gamma+1} - 2|\bar{x}|^3 + 1] \quad (12)$$

donde $\bar{x} = x/a_{1/2}$ y habiendo tomado el origen de coordenadas en $x = 0$.

En la expresión (12) cada función coordenada satisface la condición $\psi_a' = 0$ ya que ψ_a' debe ser continua en el intervalo $(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2})$.

Por otra parte, en el caso de los modos antisimétricos se utilizarán las expresiones

$$\psi_a = C_1 [\bar{x}^r - \bar{x}] + C_2 [\bar{x}^{r+1} - \bar{x}] \quad ; \quad \bar{x} \geq 0 \quad (13a)$$

$$\psi_a = C_1 [-(|\bar{x}|^r - |\bar{x}|)] + C_2 [-(|\bar{x}|^{r+1} - |\bar{x}|)] \quad ; \quad \bar{x} \leq 0 \quad (13b)$$

que satisfacen la condición $\psi_a(0) = 0$ que asegura continuidad de $\psi_a(x)$.

Por otra parte y como es fácil prever, solo es necesario en cualquiera de las dos situaciones anteriores, realizar la integración requerida por el método de Galerkin en el intervalo (0,1) obteniéndose la siguiente ecuación en los autovalores

$$\left(\frac{Ema^2}{h^2}\right)^2 (T_{11} T_{22} - T_{12}^2) + \frac{Ema^2}{h^2} (2T_{12}U_{12} - T_{11}U_{22} - T_{22}U_{11}) + U_{11}U_{22} - U_{12}^2 = 0 \quad (14)$$

donde

$$T_{np} = \frac{1}{2} \int_0^1 \phi_n' \phi_p' d\bar{x} \quad ; \quad U_{np} = \int_0^1 \phi_n' \phi_p' d\bar{x} + \frac{\Delta ma^2}{2h^2} \int_0^1 \phi_n' \phi_p' \bar{V} d\bar{x} \quad (15)$$

$$\bar{V} = V/\Delta$$

En este trabajo se ha estudiado también el caso en que

$$V(\bar{x}) = \Delta \bar{x}^2 \quad ; \quad -1 < \bar{x} < 1 \quad (16)$$

$$V(x) = \infty \quad ; \quad \bar{x} < -1, \bar{x} > 1$$

donde

$$\bar{x} = x/a/2$$

y siendo evidente que tanto el procedimiento como la función aproximante utilizada son los mismos que en el problema anterior.

SOLUCION MEDIANTE EL METODO DE DIFERENCIAS FINITAS
Efectuando el cambio de variable

$$x = \frac{a}{2} \bar{x}$$

la ecuación (1) resulta

$$-2\psi'' + \frac{ma^2}{h^2} V(\bar{x})\psi - \lambda\psi = 0 \quad (17)$$

$$\text{con } \lambda = \frac{ma^2 E}{h^2}$$

a) Para el caso (11), llamando $C = \frac{ma^2 \Delta}{h^2}$

la (17) queda

$$-2\psi_i + c|\bar{x}_i| \Delta \cdot \psi_i - \psi_{i+1} = 0 \quad (18)$$

Subdividiendo el intervalo $[-1,1]$ en n intervalos parciales, y siendo el paso

$$h = \frac{2}{n}$$

se obtiene la ecuación discretizada

$$2\psi_{i-1} - \left[4 + \frac{4}{n^2} (c|\bar{x}_i| - 1)\right] \psi_i + 2\psi_{i+1} = 0 \quad (19)$$

b) Para el caso (16), en forma similar resulta

$$2\psi_{i-1} - \left[4 + \frac{4}{n^2} (c\bar{x}_i^2 - 1)\right] \psi_i + 2\psi_{i+1} = 0 \quad (20)$$

En ambos casos, la determinación de autovalores se efectuó con $n = 200$.

RESULTADOS NUMERICOS

La Tabla 1 muestra una comparación de resultados para el caso definido en la Figura 1(b) y para modos simétricos, obtenidos a) mediante la metodología optimizada de Galerkin, b) utilizando el método de diferencias finitas y c) los disponibles en la literatura [3]. La Tabla 2 muestra una comparación para el caso de modos antisimétricos mientras que en la Tabla 3 se exhiben los autovalores correspondientes a la situación definida en la Figura 1(c).

Puede concluirse que la precisión alcanzada con el método optimizado de Galerkin es muy buena, sobre todo si se considera la simplicidad de las relaciones funcionales escogidas.

Por otra parte tanto la precisión como la estabilidad de los autovalores obtenidos mediante la formulación algorítmica de diferencias finitas son excelentes.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido auspiciado por el CONICET (PID 3009400).

REFERENCIAS

- [1] Rayleigh, J.W.S. "Theory of Sound" Dover, 1945.
- [2] Laura, P.A.A. y Cortinez, V.H. "Optimization of Eigenvalues When Using the Galerkin Method" Am.I.Chem.Eng. J., Vol.32,1986,págs 1025-1026.
- [3] Pauling, L. y Wilson, E.B. "Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry" Mc Graw Hill Book Co., Inc., 1935.

$\frac{2\Delta m a^2}{7^2 h^2}$	$E_0 m a^2 / h^2$				$E_2 m a^2 / h^2$		
	1 término	2 térm.	Dif.Fin	Exacto	2 term.	Dif.Fin.	Exacto
0	4.94	4.934	4.934	4.934	44.65	44.39	44.413
0.1	5.08	5.081	5.081	5.081	44.89	44.62	-
0.2	5.23	5.227	5.226	5.227	45.13	44.86	-
0.3	5.37	5.373	5.372	5.374	45.37	45.10	-
0.4	5.52	5.518	5.517	5.521	45.61	45.34	-
0.5	5.66	5.662	5.661	5.667	45.86	45.57	-
0.6	5.80	5.806	5.806	5.814	46.10	45.81	-
0.7	5.95	5.950	5.948	5.960	46.34	46.05	-
0.8	5.09	6.093	6.091	6.107	46.58	46.28	-
0.9	6.23	6.235	6.233	6.253	46.83	46.52	-
1	6.37	6.377	6.376	6.400	47.07	46.76	-

Tabla 1 - Autovalores Correspondientes a la Situación Mostrada en la Fig.1(b)
(Modos Simétricos).

$\frac{Z \Delta}{Z^2} \frac{m a^2}{h^2}$	$E_1 m a^2 / h^2$				$E_3 m a^2 / h^2$		
	1 térm.	2 term	Dif.Fin.	Exacto	2 term.	Dif.Fin.	Exacto
0	19.98	19.94	19.74	19.739	83.66	78.92	78.956
0.1	20.23	20.19	19.98	-	83.92	79.16	
0.2	20.51	20.43	20.23	-	84.17	79.41	
0.3	20.73	20.68	20.47	-	84.43	79.66	
0.4	20.98	20.93	20.72	-	84.68	79.90	
0.5	21.23	21.18	20.97	-	84.94	80.15	
0.6	21.48	21.42	21.21	-	85.19	80.40	
0.7	21.72	21.67	21.45	-	85.45	80.65	
0.8	21.97	21.92	21.70	-	85.70	80.89	
0.9	22.22	22.17	21.94	-	85.96	81.14	
1	22.46	22.41	22.18	-	86.21	81.39	

Tabla 2 - Autovalores Correspondientes a la Situación Mostrada en la Fig.1(b) en el Caso de Modos Antisimétricos.

$\frac{P\Delta}{P^2} \frac{ma^2}{h^2}$	$E_0 ma^2/h^2$			$E_1 ma^2/h^2$		$E_2 ma^2/h^2$		$E_3 ma^2/h^2$	
	1 térm.	2 term.	Dif.Fin.	2 term.	Dif.Fin.	2 term.	Dif.Fin.	2 term.	Dif.Fin.
0	4.94	4.93	4.93	44.65	44.39	19.94	19.73	83.66	78.92
0.1	5.00	4.99	4.99	44.81	44.55	20.08	19.87	83.83	79.07
0.2	5.06	5.06	5.06	44.97	44.71	20.22	20.01	84.01	79.23
0.3	5.13	5.12	5.12	45.13	44.86	20.36	20.15	84.18	79.39
0.4	5.19	5.19	5.19	45.29	45.02	20.51	20.29	84.35	79.55
0.5	5.25	5.25	5.25	45.45	45.16	20.65	20.43	84.52	79.71
0.6	5.32	5.31	5.31	45.61	45.32	20.79	20.56	84.70	79.87
0.7	5.38	5.37	5.37	45.77	45.47	20.93	20.70	84.87	80.03
0.8	5.44	5.44	5.44	45.93	45.63	21.07	20.84	85.04	80.19
0.9	5.50	5.50	5.50	46.09	45.78	21.21	20.98	85.22	80.34
1	5.56	5.56	5.56	46.25	45.94	21.36	21.11	85.39	80.50

Tabla 3 - Autovalores Correspondientes a la Situación Mostrada en la Fig.1(c) (Caso de Modos Simétricos y Antisimétricos).