دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

حل معادله‌ی شرودینگر برای اتم هیدروژن با استفاده از روش عددی Runge – Kutta

دانشکده فیزیک و مهندسی انرژی • دانشگاه صنعتی امیرکبیر • تهران • ایران
امیرمحمد قلی‌زاد • بهاره حمزه • فرزان حضرتی‌نیا • پوریا ابوالحسینی
استاد راهنما : محمدحسین رازبین

در این پروژه سعی داریم معادله شرودینگر را برای اتم هیدروژن ، با استفاده از روش عددی **رونگه کوتا** ($Runge - Kutta$) حل کنیم. این روش عددی از نام‌های دو ریاضیدان آلمانی که این روش را ابداع کردند، گرفته شده است. در اینجا معادله شرودینگر در دستگاه مختصات کروی مدنظر می‌باشد که قابل تفکیک به سه معادله‌ی مجزا از هم می‌باشد. هر معادله به صورت جداگانه با توجه به شرایط مرزی مناسب حل شده و توابع موج مربوط به هر معادله بر حسب هر یک از متغیرهای r ، θ ، φ به دست می‌آید و در انتها نمودار آن‌ها رسم می‌شود. نتایج عددی به دست آمده با محاسبات تحلیلی به خوبی مطابقت دارد که این نشان می‌دهد به طور کلی روش‌های عددی در حل بسیاری از مسایل فیزیک بسیار مؤثر و مفید خواهند بود.

کلیدواژه : معادله شرودینگر، $Runge - Kutta$ ، اتم هیدروژن، انرژی، رونگه کوتا.

معادله شرودینگر

یکی از مهم‌ترین معادلات مقدارویژه در فیزیک، معادله‌ی موج شرودینگر می‌باشد که برای یک سیستم دو ذره‌ای (پروتون- الکترون) در اتم هیدروژن مطرح می‌شود. معادله در دستگاه مختصات کروی و پتانسیل کولنی به صورت زیر است :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right)\psi(r,\theta,\varphi)=E\psi(r,\theta,\varphi) \tag{۱}$$

در این معادله μ همان جرم کاهیده می‌باشد که در سیستم دو ذره ای برابر است با:

$$\mu=\frac{m_e\cdot m_p}{m_e+m_p}=\frac{m_e\cdot m_p}{m_p+(1+\dfrac{m_e}{m_p})}\simeq m_e \quad , \quad \mu=\frac{m_e\cdot m_p}{m_e+m_p}\quad \left(m_p\gg m_e\right) \tag{۲}$$

پتانسیل کولنی برابر است با :

$$V\left(r\right)=\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_\circ r} \tag{۳}$$

که در سیستم CGS، می‌توان آن را برابر $V(r)=\dfrac{-e^2}{r}$ در نظر گرفت.

با اعمال عملگر لاپلاسین داریم:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\psi}{d\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{d^2\psi}{d\varphi^2}\right)-\frac{e^2}{r}\psi=E\psi \tag{۴}$$

با استفاده از روش جداسازی متغیرها داریم:

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r).P(\theta).Q(\varphi) \tag{۵}$$

با جایگذاری (۳) در (۲) ضرب طرفین در $\dfrac{r^2\sin^2\theta}{R.P.Q}$ داریم:

$$\underbrace{\sin^2\theta\left[\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{P\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP}{d\theta}\right)\right]}_{\text{تابعی از } r \text{ و } \theta}+\underbrace{\frac{1}{Q}\frac{d^2Q}{d\varphi^2}}_{\text{تابعی از } \varphi}+\underbrace{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-V(r)\right)r^2\sin^2\theta}_{\text{تابعی از } r \text{ و } \theta}=\circ \tag{۶}$$

با توجه به این که بخشی از معادله برحسب φ و بخش دیگر بر حسب θ و r می‌باشد و حاصل جمع این دوبخش برابر صفر شده است، می‌توان به این نتیجه رسید که هر بخش برابرعددی ثابت است و این دو عدد قرینه‌ی یکدیگرند. در این جا این دو عدد ثابت را $-m^2$ (بخش مربوط به φ) و m^2(بخش مربوط به θ و r) در نظر می‌گیریم.

بخش مربوط به φ را می‌توان نوشت:

$$\frac{1}{Q}\frac{d^2Q}{\partial\varphi^2}=-m^2\Rightarrow\boxed{\frac{d^2Q}{\partial\varphi^2}=-m^2Q} \tag{۷}$$

برای حل این معادله‌ی درجه‌ی دو با روش رونگ کوتا لازم است تا آن را به معادله‌ی درجه یک تبدیل کنیم بنابراین با استفاده از تغییر متغیر داریم:

$$\begin{cases} \dfrac{dQ}{d\varphi} = x \\ Q = y \\ \varphi = t \end{cases} \qquad (۸) \qquad \Rightarrow \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = -m^{2} y = f_{2}(x,y,t) \\ \dfrac{dy}{dt} = x = f_{1}(x,y,t) \end{cases} \qquad (۹)$$

با در نظر گرفتن شرایط اولیه دلخواه و مقادیر ویژه m، معادله‌ی مربوطه قابل حل می‌باشد.

حال برای بخش مربوط به θ و r داریم :

$$\sin^{2}\theta\left[\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^{2}\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{P\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP}{d\theta}\right)\right]+\frac{2\mu}{\hbar^{2}}\left(E-V(r)\right)r^{2}\sin^{2}\theta = m^{2} \qquad (۱۰)$$

با ضرب طرفین در $\dfrac{1}{\sin^{2}\theta}$ داریم:

$$\underbrace{\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^{2}\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^{2}}\left(E-V(r)\right)r^{2}}_{\text{تابعی از } r}+\underbrace{\frac{1}{P\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP}{d\theta}\right)-m^{2}\sin^{2}\theta}_{\text{تابعی از } \theta}=0 \qquad (۱۱)$$

باز هم با توجه به دلیلی که در قبل ذکر شد دو بخش مشخص شده را برابر اعدادی ثابت و قرینه‌ی یکدیگر در نظر می‌گیریم به طوری که بخش مربوط به r را برابر k و بخش مربوط به θ را برابر $-k$ درنظر می‌گیریم.

$$\frac{1}{P\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP}{d\theta}\right)-m^{2}\sin^{2}\theta=-k \qquad (۱۲)$$

بنابراین می‌توان نوشت:

$$\boxed{\frac{d^{2}P}{d\theta^{2}}=P\left(\left(\frac{m}{\sin\theta}\right)^{2}-k\right)-\frac{1}{\tan\theta}\frac{dP}{d\theta}} \qquad (۱۳)$$

همانطور که در قبل ذکر شد برای حل این معادله‌ی درجه‌ی دو با روش رونگ کوتا لازم است تا آن را به معادله‌ی درجه یک تبدیل کنیم بنابراین با استفاده از تغییر متغیر داریم:

$$\begin{cases} \dfrac{dP}{d\theta} = x \\ P = y \\ A = t \end{cases} \qquad (۱۴) \qquad \Rightarrow \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = y\left(\dfrac{m^{2}}{\sin^{2}\theta}-k\right)-\dfrac{x}{\tan\theta} = f_{2}(x,y,t) \\ \dfrac{dy}{dt} = x = f_{1}(x,y,t) \end{cases} \qquad (۱۵)$$

با فرض $k=\ell(\ell+1)$ بطوریکه $\ell=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots$ ، اقدام به حل معادله می‌کنیم.

برای معادله‌ی شعاعی داریم:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)R-\frac{kR}{r^2}=0 \qquad (16)$$

برای ساده‌تر کردن شکل معادله از روش تغییر تابع استفاده می‌کنیم.

$$u(r)=r\cdot R(r) \qquad (17)$$

حال با اعمال تابع $u(r)$ در معادله‌ی شعاعی داریم:

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2}=\left(\frac{-2\mu E}{\hbar^2}-\frac{2\mu}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2}{r}+\frac{k}{r^2}\right)u \qquad (18)$$

برای راحتی محاسبات تعریف می‌کنیم:

$$\lambda^2\equiv\frac{-2\mu E}{\hbar^2} \qquad (19)$$

$$\frac{d^2u}{dr^2}=\left(\lambda^2+\frac{\lambda^2}{E}\cdot\frac{e^2}{r}+\frac{k}{r^2}\right)u \qquad (20)$$

می‌دانیم که انرژی حالت پایه در سیستم CGS برابر است با:

$$E_1=\frac{-\mu e^4}{2\hbar^2} \qquad (21)$$

برای ساده سازی روابط از رابطه‌ی شعاع بوهر استفاده می‌کنیم:

$$a_0=\frac{\hbar^2}{\mu e^2} \qquad (22)$$

از طرفی می‌دانیم $E_n=\frac{E_1}{n^2}$، انرژی‌های بوهر برای معادله‌ی شرودینگر (۱) هستند. حال رابطه (۲۱) را بر حسب پارامتر شعاع بوهر بازنویسی می‌کنیم و در E_n جایگذاری می‌کنیم:

$$E_n=\frac{-e^2}{2a_0}\cdot\frac{1}{n^2} \qquad (23)$$

با مقایسه روابط (۱۹) ، (۲۲) و نیز رابطه‌ی (۲۴) به عبارت زیر خواهیم رسید:

$$\lambda=\frac{1}{na_0} \qquad (24)$$

هم چنین مقدار عددی شعاع بوهر برابر است با:

$$a_0=0/5\,A^\circ \qquad (25)$$

حال با استفاده از محاسبات انجام شده و جایگذاری در (۲۰)، برای معادله‌ی شعاعی داریم:

$$\boxed{\frac{d^2u}{dr^2}=\left(\frac{1}{n^2a_0^2}-\frac{2}{ra_0}+\frac{k}{r^2}\right)u} \qquad (26)$$

معادله دیفرانسیل به دست آمده یک معادله دیفرانسیل معمولی مرتبه‌ی دوم می‌باشد. برای استفاده از روش عددی مقصود در این پروژه، به معادله مرتبه اول نیاز داریم. بنابراین برای تبدیل معادله‌ی بالا به معادله‌ی مرتبه‌ی اول با استفاده از روش تغییر متغیر داریم:

$$\begin{cases} \dfrac{du}{dr} = x \\ u = y \\ r = t \end{cases} \quad (۲۷) \qquad \Rightarrow \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = y\left(\dfrac{۱}{h^{۲}a_{\circ}^{۲}} - \dfrac{۲}{ta_{\circ}} + \dfrac{k}{t^{۲}}\right) = f_{۲}(x, y, t) \\ \dfrac{dy}{dt} = x = f_{۱}(x, y, t) \end{cases} \quad (۲۸)$$

تذکر: چون در ابتدا فرض کرده بودیم $u(r) = r \cdot R(r) \;\Rightarrow\; y = t \cdot R$، پس از محاسبه‌ی آرایه y، آن را بر t تقسیم می‌کنیم.

$$R = \frac{y}{t} \quad (۲۹)$$

روش عددی رونگه کوتا ($Runge - Kutta$) :

روش رونگه کوتا برای اولین بار توسط دو ریاضیدان به نام‌های $Carl\ Runge$ و $Wilhelm\ Kutta$ ابداع شد. این روش کاربرد زیادی در حل معادلات دیفرانسیل در پدیده‌های فیزیکی دارد و روش بسیار مفید و با بازدهی بالایی است. در اینجا معادلات دیفرانسیلی که با آن‌ها سر و کار داریم از نوع معادلات دیفرانسیل معمولی مرتبه‌ی دوم هستند. همانطور که پیش از این نشان داده شد می‌توان این معادلات را به معادلات مرتبه‌ی اول تبدیل نمود و با استفاده از روش عددی مذکور آن‌ها را حل کرد. در روش رونگه کوتا داریم :

$$\begin{cases} \dfrac{dy}{dt} = x = f_{۱}(x, y, t) \\ \dfrac{dx}{dt} = f_{۲}(x, y, t) \quad * \end{cases} \quad (۳۰)$$

معادله‌ی * در ابتدا به صورت زیر بوده است :

$$\frac{d^{۲}y}{dt^{۲}} = f(y', y, t) \quad , \quad y' = \frac{dy}{dt} \quad (۳۱)$$

که در نتیجه‌ی تغییر متغیر مناسب به شکل دستگاه معادله دیفرانسیل بالا درآمده است ، و از شرایط مرزی زیر برخوردار است :

$$y(t_{\circ}) = y_{\circ} \qquad , \qquad \mathrm{x}(t_{\circ}) = x_{\circ}$$

در اینجا از روش رونگه کوتای مرتبه چهارم استفاده می‌کنیم. می‌خواهیم $y(t)$ و $x(t)$ را در بازه‌ی $[a,b]$ بیابیم. متغیر t را در این بازه به صورت زیر گسسته سازی می‌کنیم :

$$\begin{cases} t_n = a + ih \quad , \quad i = \circ, ۱, ۲, \ldots, N \\ h = \dfrac{b-a}{N} \end{cases} \quad (۳۲)$$

در ادامه داریم :

$$\begin{cases} k_{1y} = f_1\left(x_{n-1} , y_{n-1} , t_{n-1}\right) \\ k_{1x} = f_2\left(x_{n-1} , y_{n-1} , t_{n-1}\right) \end{cases} \tag{۳۳}$$

$$\begin{cases} k_{2y} = f_1\left(x_{n-1} + k_{1y} \cdot \frac{h}{2} , y_{n-1} + k_{1y} \cdot \frac{h}{2} , t_{n-1} + \frac{h}{2}\right) \\ k_{2x} = f_2\left(x_{n-1} + k_{1x} \cdot \frac{h}{2} , y_{n-1} + k_{1x} \cdot \frac{h}{2} , t_{n-1} + \frac{h}{2}\right) \end{cases} \tag{۳۴}$$

$$\begin{cases} k_{3y} = f_1\left(x_{n-1} + k_{2y} \cdot \frac{h}{2} , y_{n-1} + k_{2y} \cdot \frac{h}{2} , t_{n-1} + \frac{h}{2}\right) \\ k_{3x} = f_2\left(x_{n-1} + k_{2x} \cdot \frac{h}{2} , y_{n-1} + k_{2x} \cdot \frac{h}{2} , t_{n-1} + \frac{h}{2}\right) \end{cases} \tag{۳۵}$$

$$\begin{cases} k_{4y} = f_1\left(x_{n-1} + k_{3y} \cdot h , y_{n-1} + k_{3y} \cdot h , t_{n-1} + h\right) \\ k_{4x} = f_2\left(x_{n-1} + k_{3x} \cdot h , y_{n-1} + k_{3x} \cdot h , t_{n-1} + h\right) \end{cases} \tag{۳۶}$$

و در نتیجه به دست می‌آید :

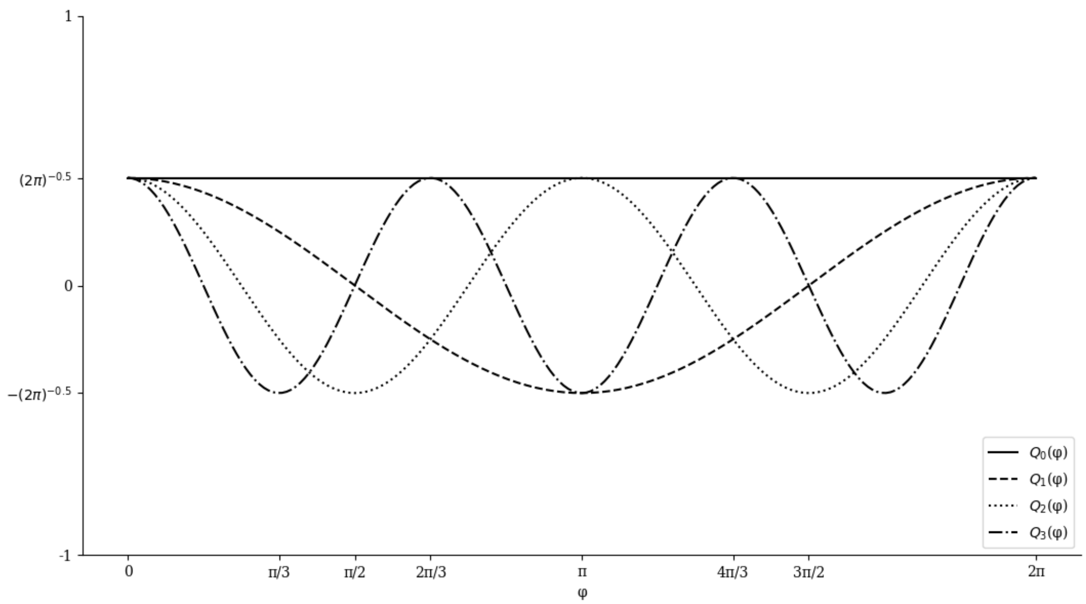
$$* \begin{cases} y_n = y_{n-1} + h\left(\frac{k_{1y} + 2k_{2y} + 2k_{3y} + k_{4y}}{6}\right) \\ x_n = x_{n-1} + h\left(\frac{k_{1x} + 2k_{2x} + 2k_{3x} + k_{4x}}{6}\right) \end{cases} \tag{۳۷}$$

بدین ترتیب توابع y و x در بازه‌ی $[a,b]$ به صورت معادله‌های بالا قابل نمایش هستند. در ادامه با استفاده از زبان برنامه نویسی پایتون روش عددی بالا را برای حل معادله شرودینگر (که قابل تجزیه به سه معادله دیفرانسیل مستقل از یکدیگر بر حسب r و θ و φ می‌باشد) به کار می‌بریم. و نمودارهای توابع موج به دست آمده را که از روی دستگاه معادلات $*$ رسم می‌شوند، استخراج میکنیم.

نتایج و نمودارهای به دست آمده از روش رونگه کوتا

نمودار توابع موج $Q(\varphi)$ بر حسب زاویه‌ی φ ، اولین نتیجه‌ی حل معادله‌ی شرودینگر (معادله‌ی شماره (۷)) با ویژه مقدارهای $m_\ell = ۰ \ , \ \pm ۱ \ , \ \pm ۲ \ , \ \pm ۳$ ، می‌باشد. این نمودارها به ترتیب برابر هستند با : $Q_۰ \ , \ Q_۱ \ , \ Q_۲ \ , \ Q_۳$. لازم به ذکر است که در اینجا تنها بخش حقیقی معادله حل شده و نمودار زیر مربوط به بخش حقیقی است و از بخش موهومی صرف نظر شده است.

جدول (۱) : مقادیر اولیه و حدود ابتدایی و انتهایی برای تابع $Q(\varphi)$					
$[a,b]$	$y_۰ = Q(\varphi = ۰)$	$x_۰ = Q'(\varphi = ۰)$	m	نمودار	ردیف
$[۰, ۲\pi]$	۱	۰	۰	——	۱
	۱	۰	۱	------	۲
	۱	۰	۲	....	۳
	۱	۰	۳	— —	۴



در قدم بعدی نمودار توابع موج $P(\theta)$ بر حسب زاویه‌ی θ، در حالت‌های مختلف $P_\ell^{m_\ell}$ نمایش داده می‌شود: (به معادله‌ی شماره (۱۳) مراجعه شود)

$$\ell = ۰ \ : \ m_\ell = ۰ \qquad (P_۰)$$

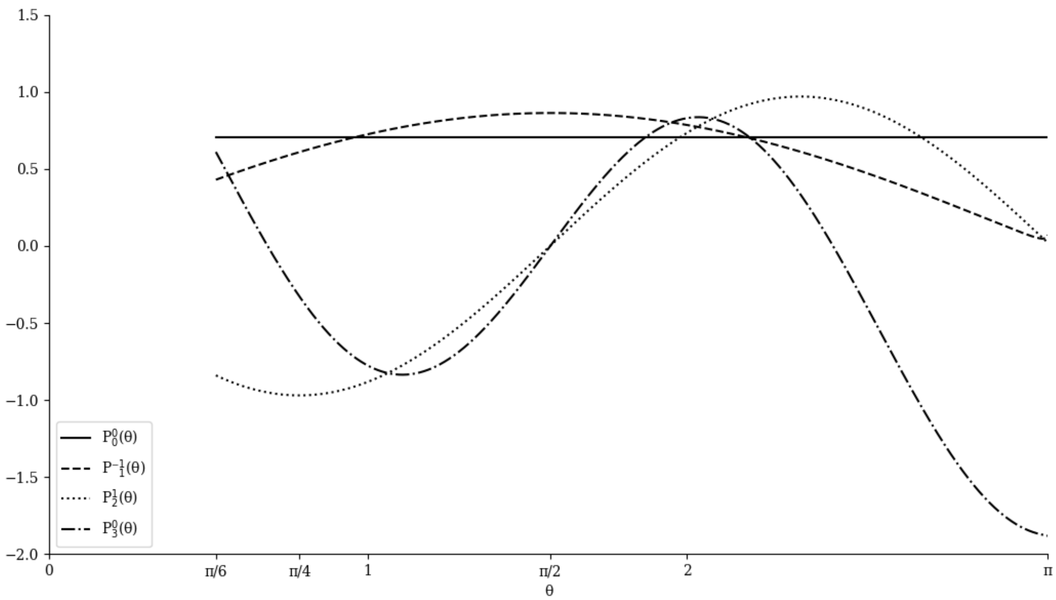
$$\ell = ۱ \ : \ m_\ell = ۰ \ , \ \pm ۱ \qquad (P_۱)$$

$$\ell = ۲ \ : \ m_\ell = ۰ \ , \ \pm ۱ \ , \ \pm ۲ \qquad (P_۲)$$

$$\ell = ۳ \ : \ m_\ell = ۰ \ , \ \pm ۱ \ , \ \pm ۲ \ , \ \pm ۳ \qquad (P_۳)$$

در اینجا نمودارهای P_{0}^{0} ، P_{1}^{-1} ، P_{2}^{1} و P_{3}^{0} را برای رسم نمودار انتخاب کرده‌ایم. نتایج به صورت زیر خواهند بود:

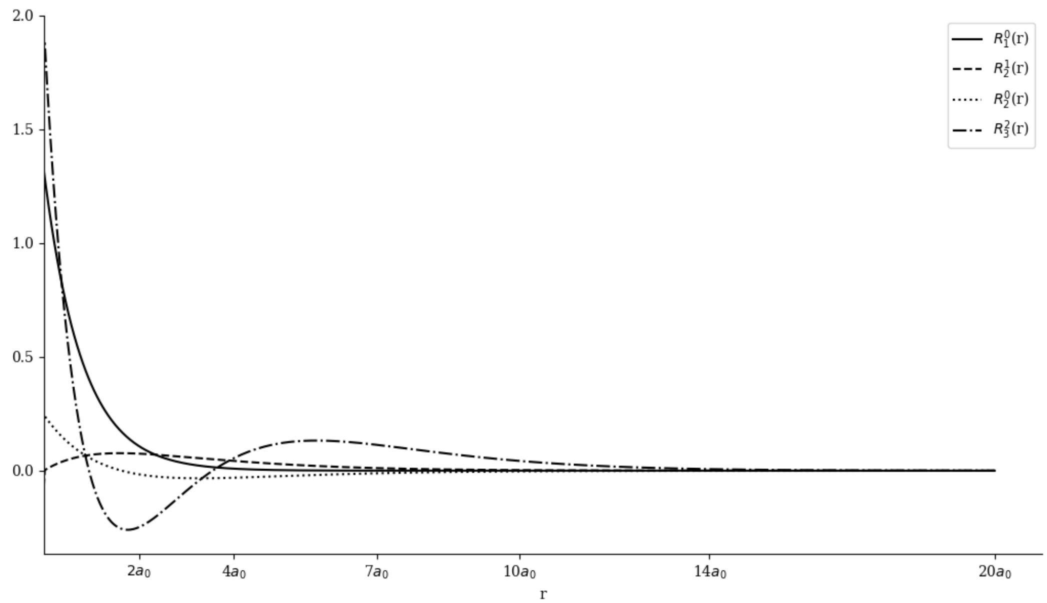
جدول (۲) : مقادیر اولیه و حدود ابتدایی و انتهایی برای تابع $P(\theta)$						
ردیف	نمودار	ℓ	m_ℓ	$x_0 = P'\left(\theta = \frac{\pi}{6}\right)$	$y_0 = P\left(\theta = \frac{\pi}{6}\right)$	$[a,b]$
۱	———	۰	۰	۰	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\left[\frac{\pi}{6} , \pi\right]$
۲	------	۱	۱−	۰/۷۵	۰/۴۳	
۳	....	۲	۱	۰/۹۷−	۰/۸۴−	
۴	— –	۳	۰	۳/۸۵−	۰/۶۱	



در قدم آخر نمودار مربوط به معادله‌ی شعاعی (معادله‌ی شماره‌ی (۲۷)) را رسم می‌کنیم که به صورت توابع موج $R(r)$ بر حسب r نمایش داده می‌شوند. مقادیر ویژه‌ای که در حل معادله استفاده شده است به شرح زیر هستند:

$R_n^\ell \; : \; R_1^0 \; , \; R_2^0 \; , \; R_2^1 \; , \; R_3^0$

جدول (۳) : مقادیر اولیه و حدود ابتدایی و انتهایی برای تابع $R(r)$						
ردیف	نمودار	ℓ	n	$x_0 = R'(r = 20)$	$y_0 = R(r = 20)$	$[a,b]$
۱	———	۰	۱	۰/۰۰۰۰۰۰۰۰۰۴−	۰/۰۰۰۰۰۰۰۰۰۴	[۲۰ , ۰]
۲	----	۱	۲	۰/۰۰۰۱−	۰/۰۰۰۲	
۳	....	۰	۲	۰/۰۰۰۱۳	۰/۰۰۰۳−	
۴	— –	۰	۳	۰/۰۰۱۷−	۰/۰۰۸۵	



نتایج عددی به دست آمده از حل معادله‌ی شرودینگر برای اتم هیدروژن در سه بعد، با تقریب خوبی با محاسبات و رهیافت تحلیلی مطابقت دارد.

برای مشاهده اطلاعات بیشتر، به مخزن کد مراجعه کنید.

منابع

- Nouredine Zettili, “*Quantum Mechanics: Concepts and Applications*” 2nd Edition, John Wiley and Sons, 2009.
- Griffiths, David J. , “*Introduction to Quantum Mechanics*”, Prenticehall, 1955.