

Solución analítica y numérica de la partícula libre encerrada en una caja bidimensional

Jair Othoniel, Raul Santoy

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
Mecánica Cuántica I

17 de mayo del 2021

Contenido

- 1 Resumen
- 2 Introducción
- 3 Algunos fundamentos importantes en mecánica cuántica
- 4 Solución analítica
- 5 Solución numérica
- 6 Referencias

En este proyecto se resolvió de forma analítica y numérica la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo para una partícula libre en reposo cuyo potencial es cero y está encerrada en una caja cuadrada bidimensional de lados L . La solución analítica se obtuvo por el método de variables separables y la solución numérica por el método de diferencias finitas. Nuestro objetivo fue comparar la solución analítica y numérica de dicho modelo.

Contenido

- 1 Resumen
- 2 Introducción**
- 3 Algunos fundamentos importantes en mecánica cuántica
- 4 Solución analítica
- 5 Solución numérica
- 6 Referencias

Introducción

El problema de la partícula libre en la mecánica cuántica suele ser un ejercicio didáctico que se usa como paradigma para la enseñanza de la mecánica cuántica en cursos introductorios. Los resultados obtenidos de este problema se pueden usar en la física estadística para modelar gases ideales donde las partículas que los componen no interactúan entre si y solo tienen un grado de libertad. Este problema es relevante porque es una de las primeras aproximaciones que los estudiantes de ciencias tienen con la cuántica y sus sorprendentes resultados.

Antecedentes importantes

$$E_n = nh\nu$$



(a) Max Planck (1900)

$$\lambda = h/p$$



(b) Louis De Broglie (1924)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$



(c) Erwin Schrodinger (1925)

Contenido

- 1 Resumen
- 2 Introducción
- 3 Algunos fundamentos importantes en mecánica cuántica
- 4 Solución analítica
- 5 Solución numérica
- 6 Referencias

Discretización de la energía

La realidad a escala del microcosmos es discreta. Valores discretos de energía, momento lineal, momento magnético etc.



La función de onda y el operador hamiltoniano

La ecuación de Schrodinger viene de proponer como función de onda de la forma

$$\Psi = e^{i(k\vec{r}-\omega t)} \quad (1)$$

Al sustituir en la ecuación de onda clásica y aplicando la propiedad de dualidad onda partícula

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = \nabla^2 \Psi \quad (2)$$

Entonces obtenemos

Ecuación de Schrodinger en coordenadas rectangulares

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right]}_{\text{Operador Hamiltoniano}} \Psi' = \underbrace{\left[\hbar i \frac{\partial}{\partial t} \right]}_{\text{Operador de Energía}} \Psi'$$

Las cantidades físicas ya no están dadas por variables, en cambio están dadas por operadores.

Interpretación de Copenhague

Es la cúspide del entendimiento de los fenómenos cuánticos por autores como Bohr, Born, Dirac, Heisenberg, Pauli, Rosenfeld, Jordan, etc.

Es a partir del **postulado de complementariedad** de Bohr (1927) que se puede concebir una interpretación, la cuál refiere a

Tanto el sistema y el observador como una onda y una partícula son dos conceptos mutuamente excluyentes, sin embargo Bohr ofrece una complementariedad a estos conceptos que son parte esencial en la teoría cuántica

Para cuestiones practicas del estudiante, la función de onda no tiene una interpretación física por si misma. Bohr propone que se interprete el modulo al cuadrado de Ψ como una distribución de probabilidad

$$\Psi(\vec{r}, t)\Psi^*(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

representa una distribución de probabilidad.

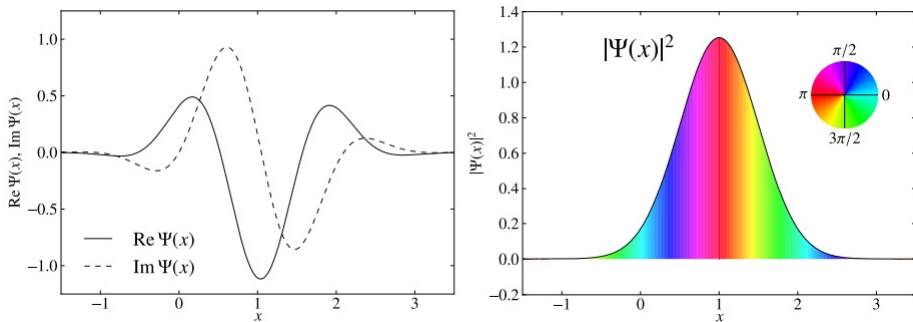


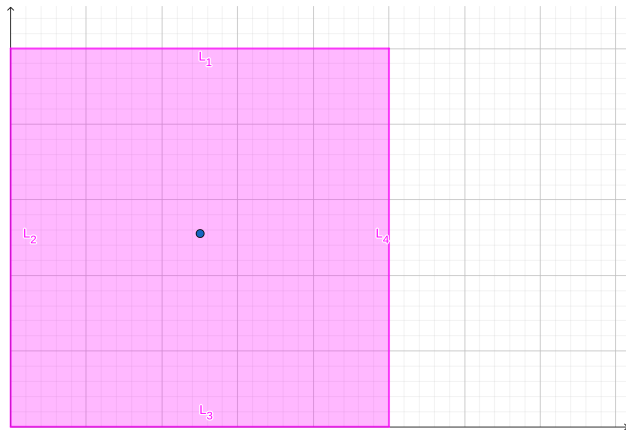
Figura: Interpretación de copenague

Contenido

- 1 Resumen
- 2 Introducción
- 3 Algunos fundamentos importantes en mecánica cuántica
- 4 Solución analítica**
- 5 Solución numérica
- 6 Referencias

Solución analítica

Consideremos una partícula libre estacionaria encerrada en una caja bidimensional de lados L por L de tal forma que $0 < x < L$ y $0 < y < L$.



Condiciones en la frontera

Las condiciones de frontera para este problema son:

$$\Psi(0, y) = 0 \quad , \quad \Psi(x, 0) = 0 \quad (3)$$

$$\Psi(L, y) = 0 \quad , \quad \Psi(x, L) = 0 \quad (4)$$

$$V(x, y) = \begin{cases} +\infty & \text{si} & x > L; y > L \\ 0 & \text{si} & 0 \leq x \leq L; 0 \leq y \leq L \\ +\infty & \text{si} & x < L; y < L \end{cases} \quad (5)$$

Ya tenemos los ingredientes necesarios para resolver el problema, un dominio donde es válida la E.D.P, las condiciones en la frontera (de tipo Dirichlet) y la ecuación que describe el fenómeno físico (la ecuación de Schrodinger). Partimos de la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo con dos grados de libertad

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \right] \Psi = E\Psi.$$

En el caso de una partícula libre que no está sometida a ninguna fuerza $V(x, y) = 0$ por lo que podemos escribir

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E\Psi. \quad (6)$$

Usando el *ansatz* $\Psi = X(x)Y(y)$ y sustituyendo en la ecuación (??) obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial X(x)Y(y)}{\partial x^2} + \frac{\partial X(x)Y(y)}{\partial y^2} \right) = EX(x)Y(y) \quad (7)$$

realizando las correspondientes derivadas parciales

$$-\frac{\hbar^2}{2m} Y(y) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} X(x) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = EX(x)Y(y) \quad (8)$$

la ecuación 4 la multiplicamos por $-\frac{1}{X(x)Y(y)}$ y considerando que $\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{d^2 X(x)}{dx^2}$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} = E. \quad (9)$$

La energía E se puede expresar como $E = \epsilon_x + \epsilon_y$, de esta forma podemos separar la ecuación 5 en dos E.D.O's

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} = \epsilon_x \quad (10)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} = \epsilon_y. \quad (11)$$

Las ecuaciones 6 y 7 son de orden dos y con coeficientes constantes por lo que podemos resolverlas de forma directa con la ecuación característica. Para la ecuación 6 tenemos que:

$$X'' - K_1^2 X = 0 \quad (12)$$

donde $k_1^2 \equiv \frac{2m\epsilon_x}{\hbar^2}$ y su respectiva ecuación característica es $r^2 - k_1^2 = 0$ siendo $r = \pm k_1$, la solución es la función

$$X(x) = A \operatorname{sen}(k_1 x) + B \cos(k_1 x). \quad (13)$$

Procedemos de forma análoga para la ecuación 7 considerando que $K_2^2 = \frac{2m\epsilon_y}{\hbar^2}$, entonces la solución está dada por

$$Y(y) = C \operatorname{sen}(k_2 y) + D \cos(k_2 y). \quad (14)$$

Por la propuesta de que la función de onda tiene la forma del producto de dos funciones $X(x)$ y $Y(y)$ vamos a sustituir las ecuaciones 9 y 10 en el *ansatz* resultando que

$$\Psi(x, y) = [A \operatorname{sen}(k_1 x) + B \cos(k_1 x)] [C \operatorname{sen}(k_2 y) + D \cos(k_2 y)]. \quad (15)$$

Vamos a aplicar las condiciones en la frontera $\Psi(0, y) = 0$ en 11

$$\Psi(0, y) = [A \operatorname{sen}(0) + B \cos(0)] [C \operatorname{sen}(k_2 y) + D \cos(k_2 y)] = 0 \quad (16)$$

de tal forma que $B = 0$ y

$$C \operatorname{sen}(k_2 y) + D \cos(k_2 y) = 0 \quad (17)$$

de forma análoga usando las condiciones en la frontera $\Psi(x, 0) = 0$ en resultado 11

$$Psi(x, 0) = [A sen(k_1 x) + B cos(k_1 x)] [C sen(0) + D cos(0)] = 0 \quad (18)$$

de tal forma que $D = 0$ y

$$A sen(k_1 X) + B cos(k_1 X) = 0 \quad (19)$$

sustituyendo $B = 0$ y $D = 0$ respectivamente en 13 y 15, sustituyendo en el *ansatz* y considerando que $AC = N$ tenemos que

$$\Psi(x, y) = N sen(k_1 x) sen(k_2 y). \quad (20)$$

Aplicando la condición en la frontera $\Psi(L, y) = 0$ al resultado 16

$$\Psi(L, y) = N \operatorname{sen}(k_1 L) \operatorname{sen}(k_2 y) = 0 \quad (21)$$

$$\operatorname{sen}(k_1 L) = 0 \quad , \quad k_1 L = n_x \pi \quad (22)$$

y sustituyendo el valor de k_1 en 18

$$\implies \epsilon_x = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2mL^2}. \quad (23)$$

Aplicando la condición en la frontera $\Psi(x, L) = 0$ en 16

$$\Psi(x, L) = N \operatorname{sen}(k_2 X) \operatorname{sen}(k_2 L) = 0 \quad (24)$$

$$\operatorname{sen}(k_2 L) = 0 \quad , \quad k_2 L = n_y \pi \quad (25)$$

y sustituyendo el valor de k_2 en 26

$$\implies \epsilon_y = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_y^2. \quad (26)$$

Por lo tanto los valores de la energía que puede tomar la partícula libre son

Discretización de la
energía

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad (27)$$

donde n_x y n_y pueden tomar valores de $\{1, 2, 3, \dots\}$.

La ecuación (20) aún no es la solución completa de la función de onda, hay que determinar el valor de la constante N por medio de la normalización de Born que nos dice lo siguiente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, y)|^2 dx dy = 1 \quad (28)$$

es una forma de decir que la suma de las probabilidades individuales debe ser igual a uno. Si calculamos $|\Psi(x, y)|^2$ y teniendo en cuenta que $k_1 = \frac{n_x \pi}{L}$, $k_2 = \frac{n_y \pi}{L}$ tenemos que

$$|\Psi(x, y)|^2 = N^2 \text{sen}^2 \left(\frac{n_x \pi}{L} x \right) \text{sen}^2 \left(\frac{n_y \pi}{L} y \right) \quad (29)$$

sustituyendo 25 en 24

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} N^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \operatorname{sen}^2\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) dx dy = 1 \quad (30)$$

reescribiendo 26

$$N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{sen}^2\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) dx \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{sen}^2\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) dy = 1 \quad (31)$$

entonces haciendo uso de las propiedades de la integral y considerando la identidad trigonométrica $\operatorname{sen}^2(\theta) = \frac{1 - \cos(2\theta)}{2}$ tenemos lo siguiente

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{sen}^2\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) dx = \int_0^L \left(\frac{1 - \cos\left(2\frac{n_x \pi}{L} x\right)}{2} \right) dx = \frac{L}{2} \quad (32)$$

de forma análoga se hace para la integral en la variable y .

Una vez que hemos calculado las integrales en 27

$$N^2 \frac{L}{2} \frac{L}{2} = 1 \quad (33)$$

despejamos para N

$$N = \frac{2}{L}. \quad (34)$$

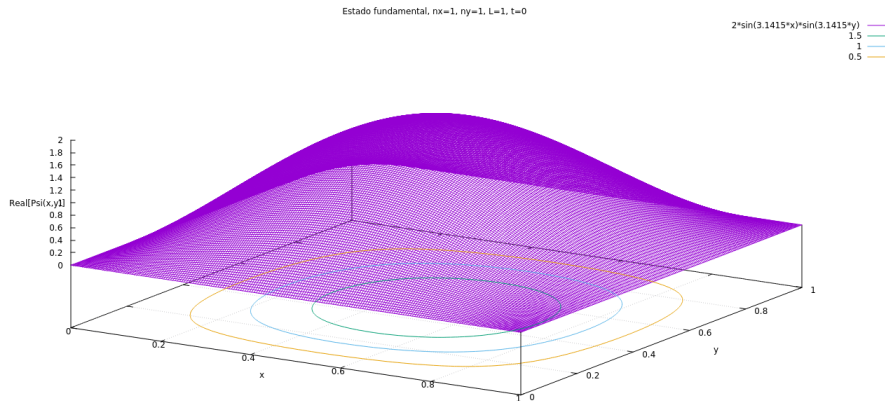
Finalmente la función de onda normalizada es

Función de onda

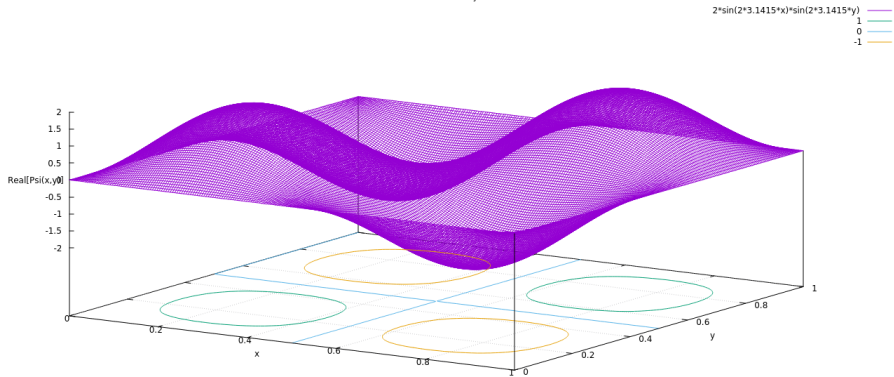
$$\therefore \Psi'(x, y, t) = \frac{2}{L} e^{-\frac{i\lambda}{\hbar} t} \text{sen} \left(\frac{n_x \pi}{L} x \right) \text{sen} \left(\frac{n_y \pi}{L} y \right) \quad (35)$$

Gráfica de la función de onda

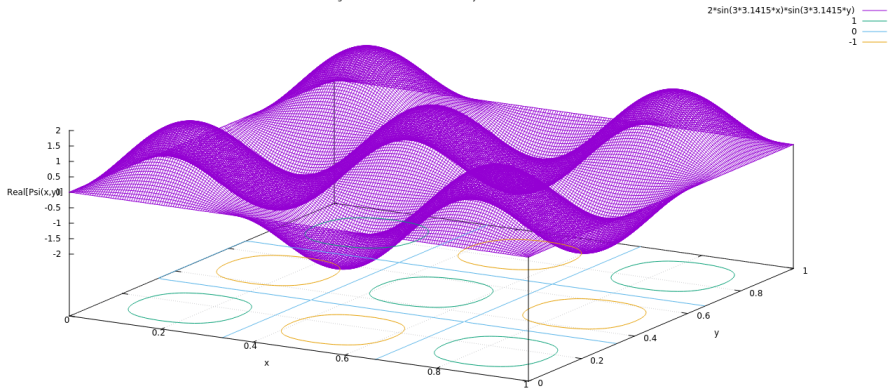
Para una caja bidimensional con $L = 1$ y estados no degenerados.



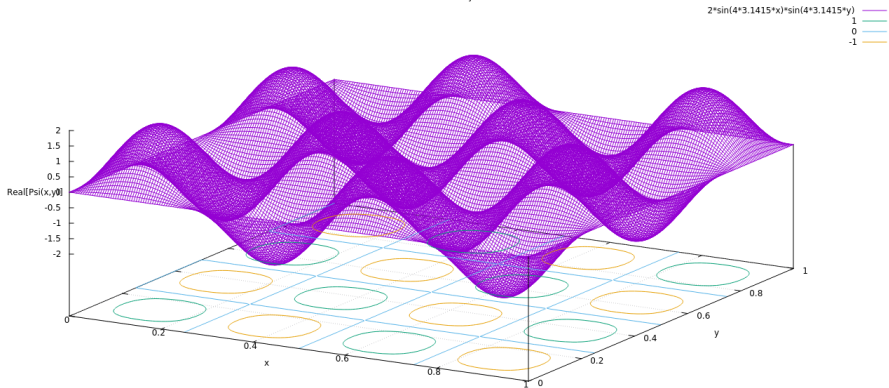
Primer estado excitado, $n_x=2$, $n_y=2$, $L=1$, $t=1$

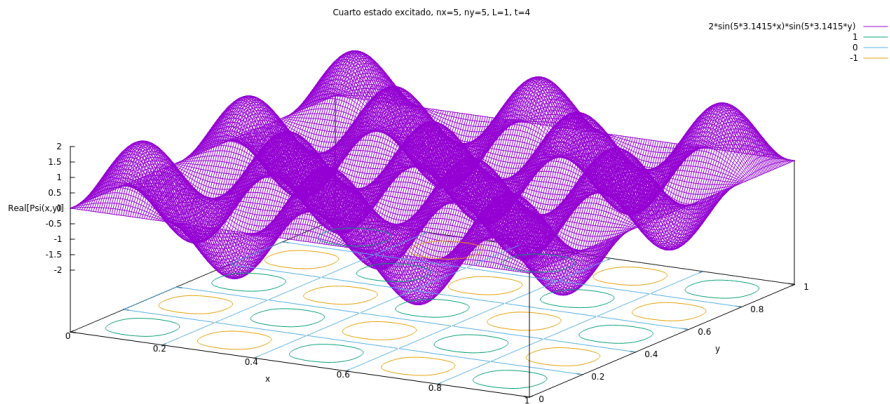


Segundo estado excitado, $n_x=3$, $n_y=3$, $L=1$, $t=2$



Tercer estado excitado, $n_x=4$, $n_y=4$, $L=1$, $t=3$





Contenido

- 1 Resumen
- 2 Introducción
- 3 Algunos fundamentos importantes en mecánica cuántica
- 4 Solución analítica
- 5 Solución numérica**
- 6 Referencias

La aproximación de la ec. de Schrodinger se puede resolver mediante el método numérico de **diferencias finitas**. Considerando las condiciones de frontera

$$\Psi(0, y) = 0 \qquad \qquad \qquad \Psi(x, 0) = 0 \qquad \qquad (36)$$

$$\Psi(L, y) = 0 \qquad \qquad \qquad \Psi(x, L) = 0 \qquad \qquad (37)$$

así como un poso de potencial infinito en una caja.

Primeramente, definimos un dominio discreto $\mathcal{D} = [0, 1] \times [0, 1]$ y los cálculos se designarán sobre la retícula de escala cuadrada, siendo cada sitio en esta retícula un lugar finito en el dominio. Teniendo esta retícula una dimensión de sitios de $N \times N$.

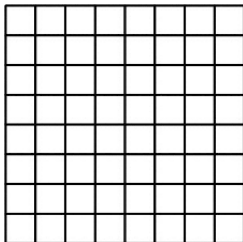


Figura: Retícula cuadrada

sobre cada nodo en la retícula tendremos un valor de la función de onda discreto, así como del potencial dado. Se pueden escribir en forma matricial el valor de Ψ y V (valores reticulares).

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Psi_{0,0} & \Psi_{0,1} & \cdots \\ \Psi_{1,0} & \Psi_{1,1} & \cdots \\ & \ddots & \\ & & \Psi_{N,N} \end{bmatrix}, \quad V = \begin{bmatrix} V_{0,0} & V_{0,1} & \cdots \\ V_{1,0} & V_{1,1} & \cdots \\ & \ddots & \\ & & V_{N,N} \end{bmatrix}.$$

Escribimos la ec. de Schrodinger discretizada de la siguiente manera, siendo $\hbar = m = 1$

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{1}{2} (\nabla^2 + V) \Psi \quad (38)$$

siendo ∇^2 el operador laplaciano

$$\nabla^2 \Psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi. \quad (39)$$

Por el método de diferencias finitas, las derivadas espaciales se definen de la siguiente manera, (*ij-ésima derivada*)

$$\frac{\partial^2 \Psi_{ij}}{\partial x^2} = \frac{\Psi_{i,j-1} - 2\Psi_{i,j} + \Psi_{i,j+1}}{\Delta x^2} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_{i,j-1} \\ \Psi_{i,j} \\ \Psi_{i,j+1} \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_{ij}}{\partial y^2} = \frac{\Psi_{i-1,j} - 2\Psi_{i,j} + \Psi_{i+1,j}}{\Delta y^2} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_{i-1,j} \\ \Psi_{i,j} \\ \Psi_{i+1,j} \end{bmatrix}$$

siendo $\Psi_{i,j} = \Psi(x_i, y_i)$ y $\Delta x = \Delta y = h$ es la distancia entre cada sitio de la retícula.

Construimos un operador de primer grado de diferencias finitas de 1D,

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = D_{xx}^{(1)} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = D_{yy}^{(1)} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}.$$

Estos operadores actúan sobre un sitio en la retícula, es decir como se muestra en la siguiente figura

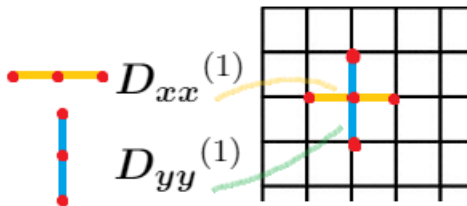


Figura: Operadores de diferencias finitas de primer grado actuando sobre un sitio (i, j) de la retícula

Ahora se define $D_{xx}^{(2)}$ y $D_{yy}^{(2)}$ como los operadores de segundo grado de diferencias. Estas ultimas matrices son las representaciones matriciales de las derivadas discretas de segundo orden

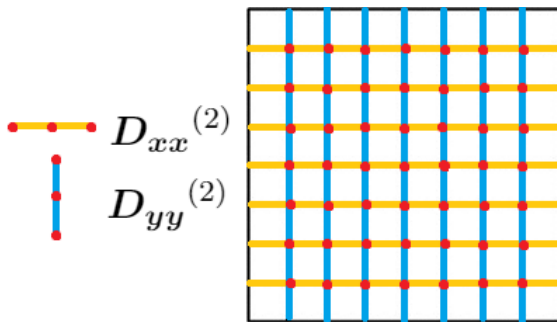


Figura: Operadores de diferencias finitas de segundo grado actuando sobre todos los sitios dominio reticular.

$$D_{xx}^{(2)} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} \ddots & & & & \\ & -2 & 1 & & \\ & 1 & -2 & 1 & \\ & & 1 & -2 & \\ & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}_{N^2 \times N^2} \quad (40)$$

así mismo

$$D_{yy}^{(2)} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} \ddots & & & & \\ & -2I & I & & \\ & I & -2I & I & \\ & & I & -2I & \\ & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}_{N^2 \times N^2}$$

siendo I las matrices identidades de dimensión $N \times N$.

Suma de Kronecker

La suma de Kronecker es la suma de matrices definida por

$$\mathbf{A} \oplus \mathbf{B} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{I}_b + \mathbf{I}_a \otimes \mathbf{B} \quad (41)$$

Siendo \mathbf{A} y \mathbf{B} son matrices cuadradas de orden a y b respectivamente, \mathbf{I}_n es la matriz identidad de orden n , además se define el producto de Kronecker \otimes como (Ejemplo 2×2)

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \oplus \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a_{11} + b_{11} & b_{12} & a_{12} & 0 \\ b_{21} & a_{11} + b_{22} & 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 & a_{22} + b_{11} & b_{12} \\ 0 & a_{21} & b_{21} & a_{22} + b_{22} \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Definamos el **operador laplaciano discreto** sobre una rejilla regular con la condición de contorno homogénea de Dirichlet. Usando la suma de Kronecker, se define

$$\nabla^2 = D_{xx}^{(2)} \oplus D_{yy}^{(2)} \quad (42)$$

donde \oplus es el operador de suma de Kronecker.

Reescribiendo la ecuación de Schrodinger discretizada

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\mathbf{D}_{xx}^{(2)} \oplus \mathbf{D}_{yy}^{(2)} \right) + \text{diag}(\mathbf{V}) \right] \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad (43)$$

Además $\mathbf{E} = i\partial_t$ es el operador de energía y $\text{diag}(\mathbf{V})$ es una matriz de dimensión $N^2 \times N^2$ donde su diagonal incluye todos los elementos del potencial \mathbf{V}

$$\text{diag}(\mathbf{V}) = \begin{bmatrix} \ddots & & & & & \\ & V_{i-1,N} & & & & \\ & & V_{i,1} & & & \\ & & & V_{i+1,2} & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & \ddots \end{bmatrix}_{N^2 \times N^2}$$

Podemos obtener numéricamente los **autovalores** y **autovectores** de la función de onda Ψ discreta. Para esto, implementamos un algoritmo en python que nos resolviera numéricamente la ecuación de Schrodinger discreta empleando el operador Laplaciano discreto, de esta manera se obtienen los siguientes estados estacionarios de energía.

Código en Python

```
1 import numpy as np
2 import scipy.sparse as sparse
3 from scipy.sparse.linalg import eigsh
4 import matplotlib.pyplot as plt
5
6 plt.style.use(['seaborn-dark'])
7
8 N = 150
9 X, Y = np.meshgrid(np.linspace(0,1,N, dtype=float),
10                   np.linspace(0,1,N, dtype=float))
11
12 def potential(x,y):
13     return 0*x
14 #def potential(x,y):
15 #     return np.exp(-(x-0.3)**2/(2*0.1**2))*np.exp(-(y-0.3)**2/(2*0.1**2))
16 #def potential(x,y):
17 #     return 1E-3/(np.sqrt((x**2 + y**2)))**2
18 V = potential(X,Y)
19
20 diag = np.ones([N])
21 diags = np.array([diag, -2*diag, diag])
22 D = sparse.spdiags(diags, np.array([-1,0,1]), N, N)
23 T = -1/2 * sparse.kronsum(D,D)
24 U = sparse.diags(V.reshape(N**2), (0))
25 H = T+U
26
27
28 eigenvalues, eigenvectors = eigsh(H, k=20, which='SM')
29 def get_e(n):
30     return eigenvectors.T[n].reshape((N,N))
```

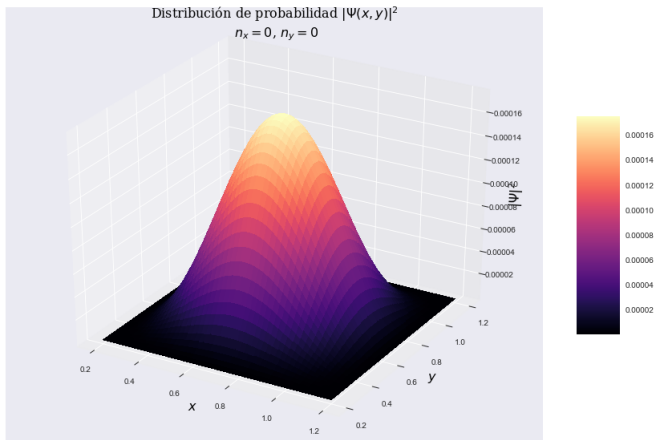


Figura: Solución numérica para el estado estacionario (1,1)

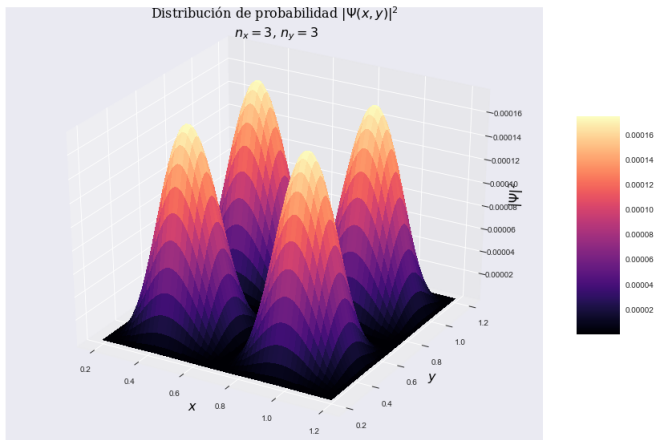


Figura: Solución numérica para el estado de energía (2,2)

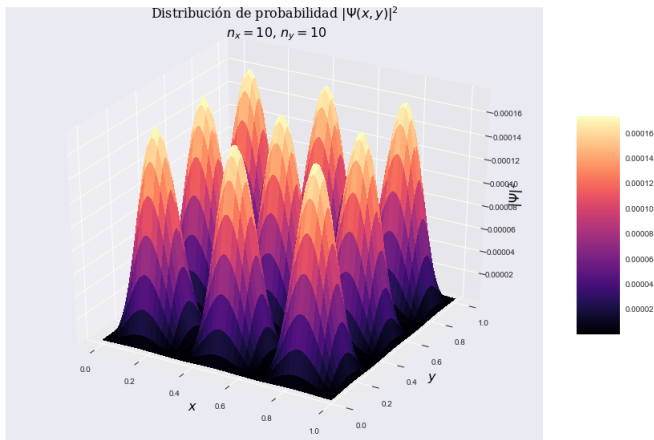


Figura: Solución numérica para el estado de energía (3,3)

Computando para un potencial no nulo

$$V = \frac{1 \times 10^{-3}}{r^2} \quad (44)$$

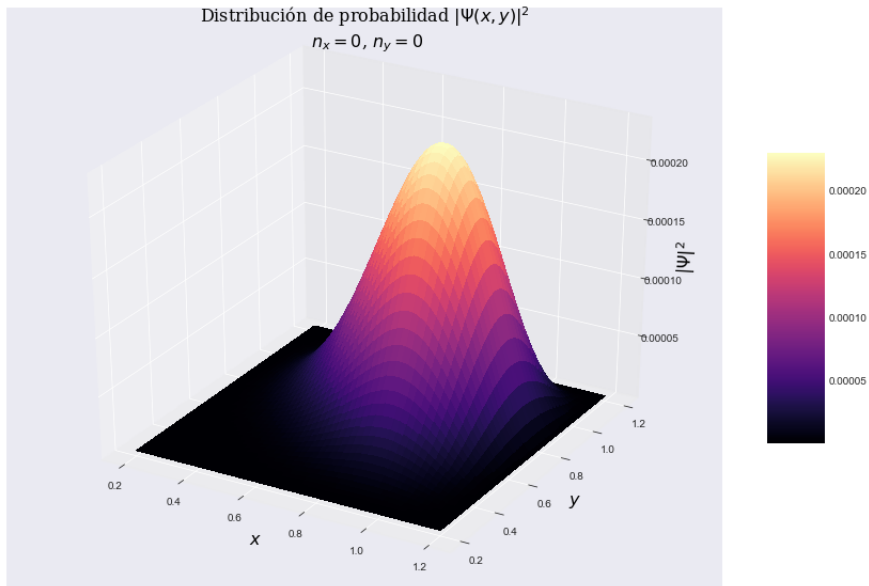


Figura: Solución numérica para el estado de energía (1,1)

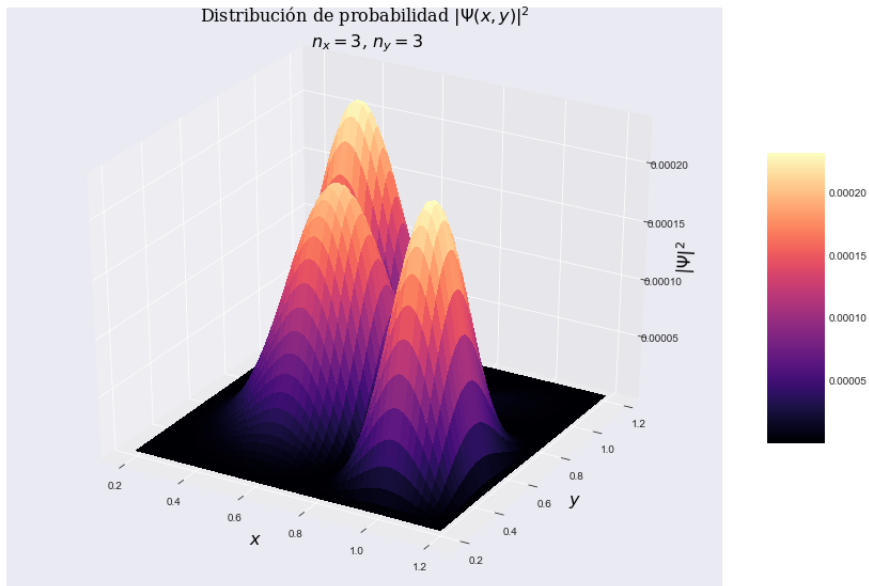


Figura: Solución numérica para el estado de energía (2,2)

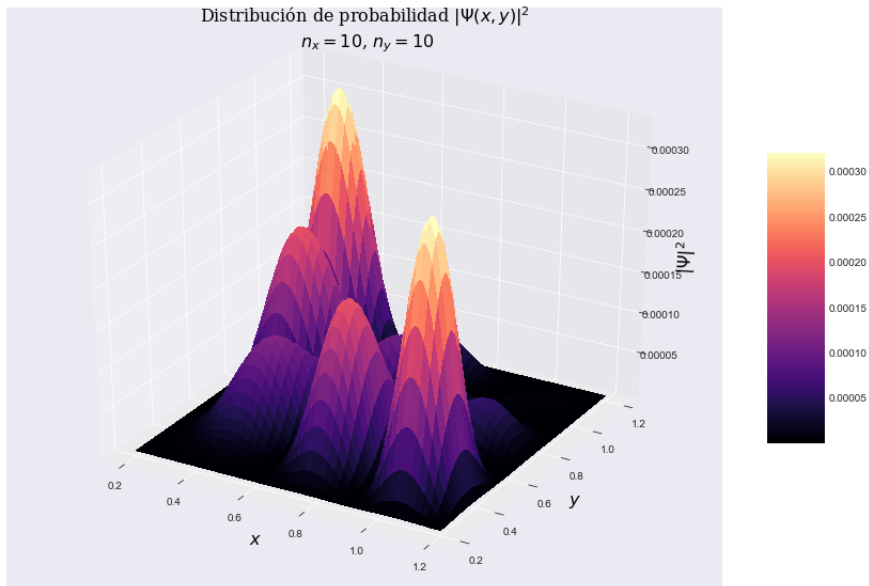


Figura: Solución numérica para el estado de eenergía (3,3)

Conclusiones

- La interpretación de la Mecánica Cuántica no esta exenta de criticas e ambigüedades, sin embargo es sorpréndete como los buenos resultados experimentales a través de la historia han liado con el sentido común.
- El problema de la partícula libre nos muestra las primeras cuestiones a tolerar para un estudiante.
- La implementación didactica de un algoritmo resuelto computacional mente puede dar retroaliemtación al estudiante y en la complejidad de un código, se podra alcanzar resultados más diseñados.

Contenido

- 1 Resumen
- 2 Introducción
- 3 Algunos fundamentos importantes en mecánica cuántica
- 4 Solución analítica
- 5 Solución numérica
- 6 Referencias

Referencias



Solving the time-dependent Schrodinger equation using finite difference methods

R. Becerrila F.S., Guzman A. Rendon-Romero y S. Valdez-Alvaradoa.
Revista Mexicana de física E 54 (2) 120–132



L. D. Landau y E. M. Lifshitz

Mecánica cuántica no-relativista.

Volumen 3 del curso de física teórica



Particle in a 2-Dimensional Box

Chemistry LibreTexts

Mark E. Turckeman



olfram Math World, "Suma de Krnoecker"

<https://mathworld.wolfram.com/KroneckerSum.html>