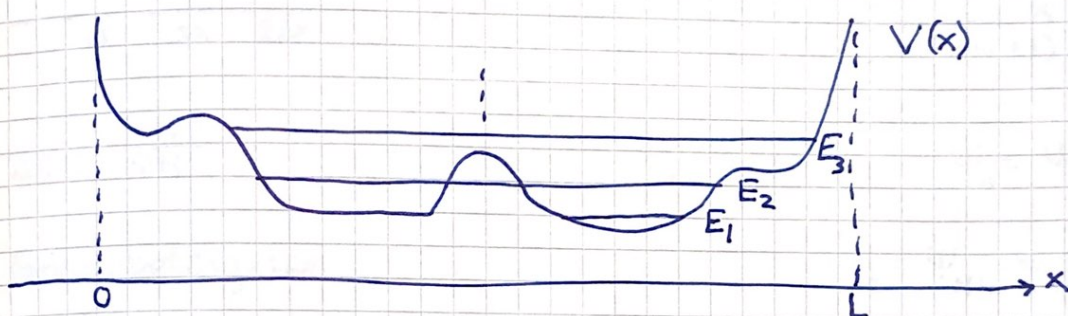


Numerisk Løsning av TUSL

(32)

Når $V(x)$ er slik at TUSL ikke er analytisk løsbart (eller vi ikke finner ut hvordan vi skal løse problemet analytisk, eller det er lite hensiktsmessig med en analytisk løsning), da må vi bruke en numerisk løsningsmetode. Vi beskriver her en slik metode.

Anta et "vilkårlig" potensial $V(x)$:



Har bundne tilstander og diskrete energieigenverdier E_1, E_2, E_3, \dots så lenge $E_j < V(x \rightarrow \pm\infty)$.

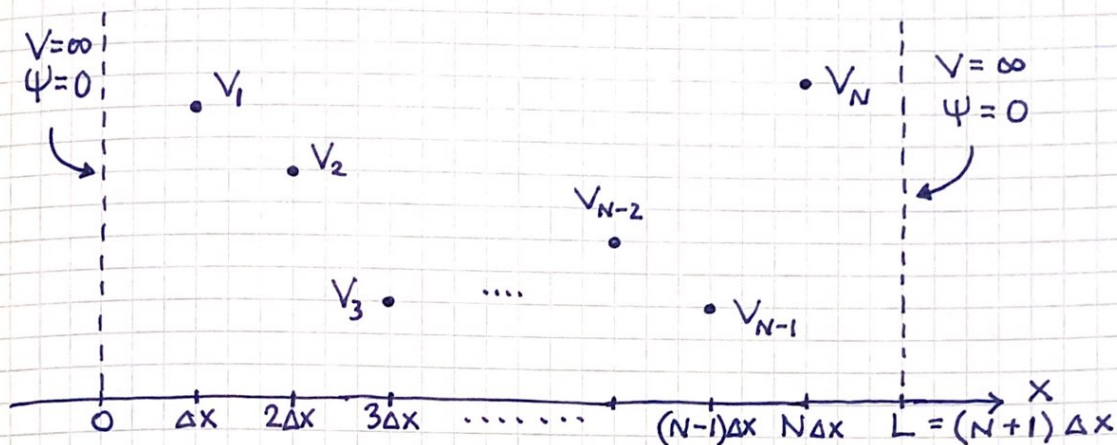
For tilstander med $E_j \ll V(0)$ og $V(L)$ er $\psi_j(x) \approx 0$ utenfor intervallet $(0, L)$.

Disse tilstandene og energiene blir omtrent upåvirket om vi setter

$$V = \infty \quad \text{for} \quad x \leq 0 \quad \text{og} \quad x \geq L$$

Vårt potensial $V(x)$ blir med dette en eller annen funksjon inni en "boks" med harde vegger i $x=0$ og i $x=L$.

Vi diskretiserer x -aksen, og dermed funksjoner (33)
av x :



$$\Delta x = \frac{L}{N+1} ; \quad x_n = n \cdot \Delta x ; \quad V_n = V(x_n) ; \quad \psi_n = \psi(x_n)$$

Grensebetingelser: $V_0 = V_{N+1} = \infty ; \quad \psi_0 = \psi_{N+1} = 0$

Diskretisering av $d^2\psi/dx^2$:

$$\psi_n'' = \psi''(x_n) \approx \frac{\psi'(x_n + \frac{1}{2}\Delta x) - \psi'(x_n - \frac{1}{2}\Delta x)}{\Delta x}$$

$$\psi'(x_n + \frac{1}{2}\Delta x) \approx \frac{\psi(x_n + \Delta x) - \psi(x_n)}{\Delta x} = \frac{\psi_{n+1} - \psi_n}{\Delta x}$$

$$\psi'(x_n - \frac{1}{2}\Delta x) \approx \frac{\psi(x_n) - \psi(x_n - \Delta x)}{\Delta x} = \frac{\psi_n - \psi_{n-1}}{\Delta x}$$

Dvs: $\psi_n'' \approx \frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{(\Delta x)^2}$

TUSL blir nå N differanseligninger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \{ \psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1} \} + V_n \psi_n = E \psi_n$$

$$n = 1, 2, \dots, N$$

På matriseform; med $\epsilon = \hbar^2/m(\Delta x)^2$:

(34)

$$\begin{bmatrix} \epsilon + V_1 & -\frac{\epsilon}{2} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{\epsilon}{2} & \epsilon + V_2 & -\frac{\epsilon}{2} & 0 & & \vdots \\ 0 & -\frac{\epsilon}{2} & \epsilon + V_3 & -\frac{\epsilon}{2} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & -\frac{\epsilon}{2} & \epsilon + V_{N-1} & -\frac{\epsilon}{2} \\ \vdots & & & 0 & -\frac{\epsilon}{2} & \epsilon + V_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \\ \psi_N \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \\ \psi_N \end{bmatrix}$$

dvs $H\vec{\Psi} = E\vec{\Psi}$, der Hamiltonmatrisen H er tridiagonal, reell, og symmetrisk.

Har nå ikke-trivielle egenvektorer ($\vec{\Psi} \neq 0$) hvis

$$\det \{ H - E I \} = 0$$

Her er I enhetsmatrisen, $I = \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}_{N \times N}$

Ligningssystemet gir

N distinkte energiegenverdier E_1, E_2, \dots, E_N og
 N tilhørende egenvektorer $\vec{\Psi}^{(1)}, \vec{\Psi}^{(2)}, \dots, \vec{\Psi}^{(N)}$

Effektiv funksjon i `scipy.linalg` er `eigh_tridiagonal`
(from `scipy.linalg` import `eigh_tridiagonal`).

Gir egenr. $E_1 < E_2 < \dots < E_N$, og ortonormerte
og reelle egenvektorer, dvs

$$\sum_{n=1}^N \psi_n^{(j)} \psi_n^{(k)} = \delta_{jk} \quad ; \quad \psi_n^{(j)} = \psi^{(j)}(x_n)$$

Egenvektorene danner samtidig et fullstendig sett:

$$\sum_{j=1}^N \psi_n^{(j)} \psi_l^{(j)} = \delta_{nl}$$

En starttilstand kan nå uttrykkes som en lineærkomb. av de N stasjonære løsningene:

$$\Psi_k(0) = \sum_{j=1}^N c^{(j)} \psi_k^{(j)} ; k=1,2,\dots,N ; c^{(j)} = \sum_{k=1}^N \psi_k^{(j)} \Psi_k(0)$$

Og vi kan studere tidsutviklingen:

$$\Psi_k(t) = \sum_{j=1}^N c^{(j)} \psi_k^{(j)} e^{-iE_j t / \hbar}$$

Og tidsutviklingen til ulike forventningsverdier:

$$\langle x \rangle(t) = \sum_{k=1}^N \Psi_k^*(t) x_k \Psi_k(t)$$

$$\langle p \rangle(t) = \sum_{k=1}^N \Psi_k^*(t) \hat{p} \Psi_k(t)$$

$$\hat{p} \Psi_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi_k \approx \frac{\hbar}{i} \frac{\Psi_{k+1} - \Psi_k}{\Delta x}$$

Hartree Atomic Units

Setter $\hbar = e = a_0 = m_e = 1$. Da er også $4\pi\epsilon_0 = 1$, siden $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$.

Energienheten hartree: $\hbar^2 / m_e a_0^2 = 1$ hartree, som tilsvarer 27.2 eV.

Postulatene [PCH 2.1; DFG 3.3; IØ 2.2]

A. Operatorpostulat:

Målbare størrelser i klassisk mekanikk representeres i QM av lineære operatore som konstrueres ved at impulskoordinater p_j erstattes av operatore

$$\hat{p}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j}$$

$$q_j = \text{posisjonskoordinat} ; \quad \hat{q}_j = q_j$$

Eks: \hat{K} og $\hat{\vec{L}}$ for partikkel med masse m i yz -planet

$$\text{Løsn: } K = \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) \rightarrow \hat{K} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

$$\text{med } \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\Rightarrow \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} ; \text{ her bare } L_x = y p_z - z p_y$$

$$\Rightarrow \hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

B. Tilstandspostulat:

$\Psi(\vec{r}, t)$ beskriver partikkelens tilstand og er bestemt av

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

$$\text{med } \hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

C. Forventningsverdi-postulat:

Mange målinger av størrelse F på systemer som er preparert i samme tilstand Ψ vil gi en middelværdi

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$$

$$d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_N \quad \text{og} \quad \int |\Psi|^2 d\tau = 1.$$

$\langle F \rangle$ kalles forventningsverdien til F .

Eks: Partikkel i boks i gitt stasjonær tilst. $\Psi_n(x, t)$

$$\langle x \rangle = \int_0^L \Psi_n^* x \Psi_n dx = \int_0^L x |\Psi_n|^2 dx = \frac{L}{2}$$

$$\langle p \rangle = \int_0^L \Psi_n^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi_n dx \sim \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx = 0$$

D. Målepostulat:

Eneste mulige måleverdier av F er egenverdiene f_j gitt ved

$$\hat{F} \Psi_j = f_j \Psi_j$$

Her er Ψ_j egenfunksjoner til \hat{F} . Hvis F måles, med resultat f_j , havner systemet i egentilstanden Ψ_j . Målingen påvirker systemet!

Eks: Anta partikkel preparert i starttilstanden

$$\Psi(x, 0) = c_1 \Psi_1(x) + c_2 \Psi_2(x) \quad \text{ved } t=0$$

En måling av E vil da gi E_1 eller E_2 med sanns. hhv $|c_1|^2$ og $|c_2|^2$. Hvis f.eks. E_2 ble målt ved tid t_1 , beskrives partikkelen ved tider $t > t_1$ av tilstanden

$$\Psi_2(x, t) = \Psi_2(x) e^{-iE_2 t / \hbar}$$