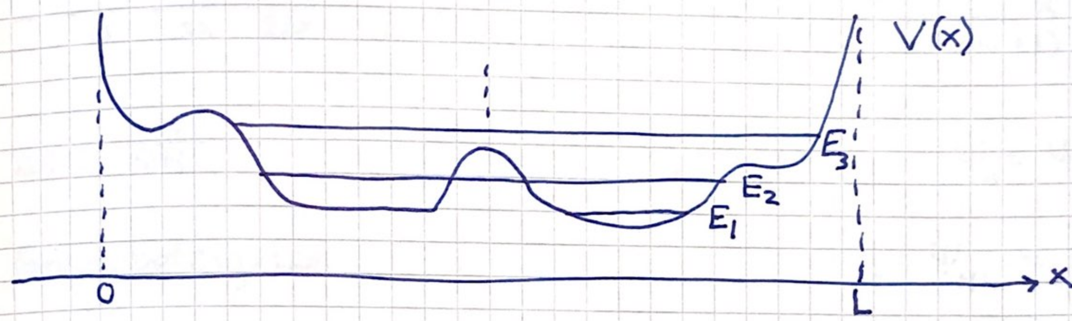
Numerisk løsning av TUSL

Når $V(x)$ er slik at TUSL ikke er analytisk løsbar (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 <u>en</u> slik metode.

Anta et "vilkårlig" potensial $V(x)$:



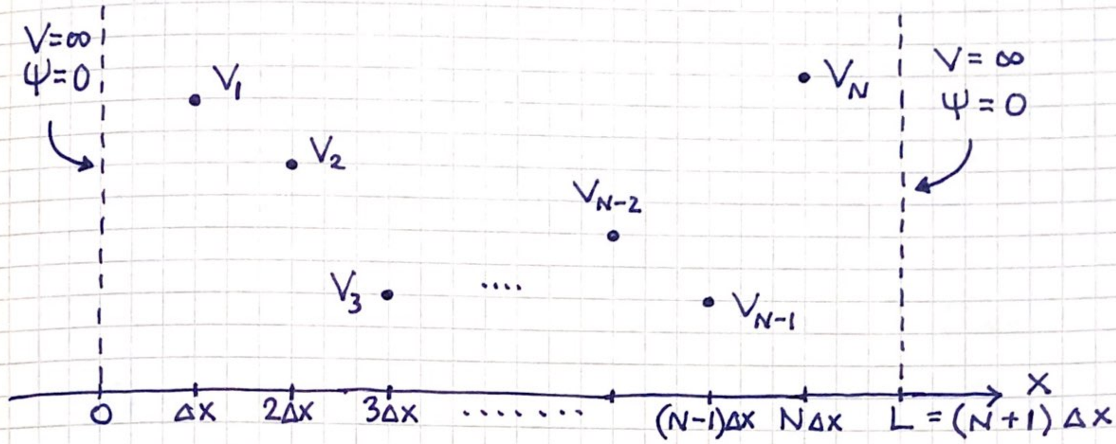
Har bundne tilstander og diskrete energiegenverdier $E_1, E_2, E_3, \ldots$ så lenge $E_j < V(x \to \pm\infty)$.

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 av x :



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

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

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

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

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

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

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

TUSL blir nå N differanseligninger :

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

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

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

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

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

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

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

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

Ligningssystemet gir

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

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

Gir egenv. $E_1 < E_2 < \cdots < E_N$, 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:

$$\sum_{j=1}^{N} \psi_n^{(j)} \psi_\ell^{(j)} = \delta_{n\ell}$$

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

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

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 $4\pi\varepsilon_0 = 1$, siden $a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$.

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