Notkun fallagrunns til lausnar á jöfnu Schrödingers

Viðar Guðmundsson

vidar@raunvis.hi.is

23. september 1998

Ein eind með massa m í mættisbrunni, (stöðuorku)

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{ef} \quad 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{annars} \end{cases}$$

Aflfræði eindarinnar er lýst með hreyfijöfnu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = H\psi(x,t) \tag{1}$$

með, (Hamiltonvirkjanum)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{2}$$

- ψ: bylgjufall, $|\psi(x,t)|^2$ eru líkindi þess að finna ögnina á stað x klukkan t
- $\hbar$: fasti Plancks
- H: Hamiltonvirki kerfis, lýsir tímaþróun þess

Til eru **sístæðar** lausnir á (1) þ.a.

$$\psi(x,t) = \phi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

$|\psi(x,t)|^2$ er þá óháð tíma og (1) verður

$$H\phi_n(x) = E_n \phi_n(x) \tag{3}$$

þ.s. ϕ_n eru **eiginlausnir** H með **orkugildin** E_n

$\{\phi_n\}$ myndar fullkominn grunn $\Rightarrow$ almennar lausnir eru

$$\psi(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \phi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

Þær eru ekki sístæðar (almennt) og upphafsskilyrði ákvarða liðunarstuðlana $\{C_n\}$.

Hingað til var allt óháð formi $V(x)$. Lítum nú á brunninn:

Hann er aðeins skilgreindur fyrir $x\epsilon[0,a]$ og krefjast verður þess að $\psi(0,t) = \psi(a,t) = 0$

Jafna (3) verður þá

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d^2x}\phi_n(x) + \overbrace{V(x)\phi_n(x)}^{=0} = E_n\phi_n(x)$$

eða

$$\phi_n^{''}(x) + \frac{2mE_n}{\hbar^2}\phi_n(x) = 0$$

Lausnirnar sem uppfylla $\phi_n(0) = \phi_n(a) = 0$ eru

$$\begin{aligned} \phi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\ E_n &= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad , \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \end{aligned} \tag{4}$$

Eigingildin eru strjál, samanber bundnu ástönd atóms

Eiginföllin eru stöðluð

$$\int_0^a dx\, |\phi_n(x)|^2 = 1$$

enda geta líkindi þess að finna eindina innan brunnsins ekki orðið stærri en 1

„Truflun“

Nú bætist við $V(x)$ annað mætti $V_{int}(x)$

Hvernig er hægt að finna ný eiginástönd og orku eindarinnar? (diffurjafna, töluleg ...)

Notum línulega algebru, (hnikunarreiking) skilgreinum innfeldi

$$(f,g) = \int_0^a dx\, f^*(x)g(x)$$

fyrir brunninn gildir

$$\begin{aligned}(\phi_n,\phi_m) &= \int_0^a dx\, \phi_n^*(x)\phi_m(x) = \delta_{n,m} \\ &= \begin{cases} 1 & \text{ef } n = m \\ 0 & \text{ef } n \neq m \end{cases}\end{aligned}$$

Þetta og sú staðreynd að $E_n \epsilon \mathbf{R}$ eru afleiðingar þess að H er sjálfoka, (Hermískur), virki

$$(f, Hg) = (Hf, g)$$

Við þekkjum lausnir

$$H\phi_n = E_n\phi_n \tag{5}$$

en viljum leysa

$$\{H + V_{int}\}\Phi_n = \epsilon_n\Phi_n \tag{6}$$

Notum fullkomna grunninn $\{\phi_n\}$, innföldum með ϕ_m

$$\{(\phi_m, H\Phi_n) + (\phi_m, V_{int}\Phi_n)\} = \epsilon_n(\phi_m, \Phi_n) \tag{7}$$

Liðum óþekktu föllin Φ_n í grunninum

$$\Phi_n = \sum_{p=1}^{\infty} C_{np}\phi_p$$

Þannig höfum við umskrifað (6) sem

$$\sum_{p=1}^{\infty} \{\,(\phi_m, H\phi_p) + (\phi_m, V_{int}\phi_p) - \epsilon_n(\phi_m, \phi_p)\}\, C_{np} = 0$$

eða sem

$$\sum_{p=1}^{\infty} \left\{ E_p \delta_{m,p} + (V_{int})_{m,p} \right\} C_{np} = \epsilon_n C_{nm} \tag{8}$$

með fylkisstökum V_{int} skilgreindum sem

$$\begin{aligned}(V_{int})_{m,p} &= (\phi_m, V_{int}\phi_p) \\ &= \int_0^a dx\, \phi_m^*(x) V_{int}(x) \phi_p(x)\end{aligned}$$

jafna (8) jafngildir „óendanlegu“ eigingildisverkefni

$$\begin{pmatrix} & & \\ & \{H + V_{int}\}_{mp} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{pn} \\ \vdots \end{pmatrix} = \epsilon_n \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{nm} \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{9}$$

Gerum nálgun, gerum fylkið endanlegt, notum endanlega stóran grunn $\{\phi_n\}$ t.d. $n = 1, 2, \ldots N$

Undirbúningur fyrir reikninga

Skölun stærða í „náttúrulegum“ einingum

$E_{Ryd} = \frac{me^4}{2\hbar^2}$ hentugur orkuskali

Rydbergsorka, (jónunarorka H-atóms)

$a_a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ lengdarskali, Bohrgeisli

(stærð H-atóms)

(Nefna virkar stærðir $m*$ ...)

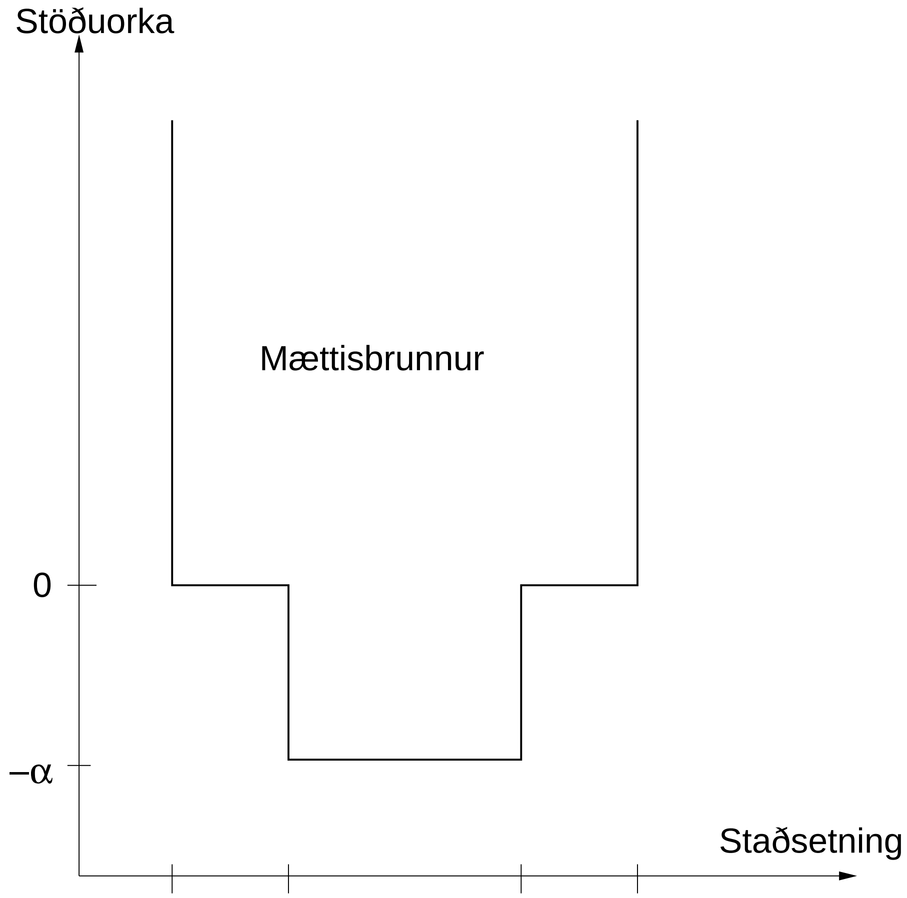
$$
\begin{aligned}
E_n &= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m(a^2/a_0^2)}\frac{m^2e^4}{\hbar^4} = n^2\pi^2\left(\frac{a_0^2}{a}\right)\frac{me^4}{2\hbar^2} \\
&= n^2\pi^2\left(\frac{a_0}{a}\right)^2 E_{Ryd}
\end{aligned}
\tag{10}
$$

Dæmi, notum eftirfarandi mætti sem truflun

$$V_{int}(x) = -\alpha E_{Ryd}\theta(b-x)\theta(x-(a-b))$$

θ er þrepafall Heavisides

Heildarmættið lítur þá svona út



Mættið og fylkjastökin eru sköluð í náttúrulegu stærðunum fyrir lengd og orku

$$
\begin{aligned}
V_{int}(x) &= -\alpha E_{Ryd}\theta\left(\frac{b-x}{a_0}\right)\theta\left(\frac{x-(a-b)}{a_0}\right) \\
(V_{int})_{m,p} &= -\alpha E_{Ryd}\int_{b/a_0}^{(a-b)/a_0}\frac{dx}{a_0}\left(\frac{2a_0}{a}\right) \\
&\quad \sin\left\{m\pi\left(\frac{a_0}{a}\right)\left(\frac{x}{a_0}\right)\right\}\sin\left\{p\pi\left(\frac{a_0}{a}\right)\left(\frac{x}{a_0}\right)\right\}
\end{aligned}
$$

Nýja lengdarbreytan er x/a_0 $\rightarrow$ lengdir eru mældar í Bohr geislum

Orkan er mæld í E_{Ryd}

Hvað er hægt að gera þegar hreyfijafnan verður ólinuleg?

Óvixlverkandi agnir í brunni

Óvixlverkandi ögnum má koma fyrir í brunninum þ.a. **ein** þeirra setjist á hvert orkustig. **Grunnástand** N_0 einda er þá það ástand þar sem eindirnar fylla N_0-lægstu orkustigin. $(T = 0)$

Þannig kerfi með endanlegu hitastigi T er lýst með

$$H\phi_n(x) = E_n\phi_n(x) \quad \leftarrow \text{Eiginástönd stakra einda}$$

$$N_0 = \sum_{n=1}^{\infty} f(E_n - \mu) \quad \leftarrow \text{sætni ástanda}$$

$$f(E_n - \mu) = \frac{1}{\exp\{\beta(E_n - \mu)\} + 1} \quad \leftarrow \text{fermidreifing}$$

Klassísk varmaorka: $\beta = 1/k_B T$

Bolzmanns fasti: k_B

μ er efnamættið sem ákvarða þarf þannig að N_0 sé fast fyrirfram ákveðið gildi

Agnaþéttleika eindanna í brunninum má skrifa sem

$$n_s(x) = \sum_{n=1}^{\infty} f(E_n - \mu)|\phi_n(x)|^2$$

og því er heildarfjöldi einda

$$N_0 = \int_0^a dx\, n_s(x)$$

Vixlverkandi agnir

Gerum nálgun, í stað fjöleinda hreyfijöfnu lítum við á líkan þ.s. hver eind vixlverkar við þéttleika allra eindanna þ.a. inn í hreyfijöfnuna fyrir staka eind kæmi t.d. mættið

$$V_{int}(x) = -\alpha \int_0^{a/a_0} \frac{dx'}{a_0} \frac{n_s(x') \cdot a_0}{\sqrt{\left(\frac{x-x'}{a_0}\right)^2 + \gamma^2}} \tag{11}$$

α: styrkur vixlverkunar

γ: tölulegur fasti, (einföld skýling Coulombsmættis)

Því þarf að leysa

$$\{H + V_{int}\}\,\Phi_n = \epsilon_n \Phi_n \tag{12}$$

$$V_{int}(x) = -\alpha \int_0^{a/a_0} \frac{dx'}{a_0} \frac{n_s(x') \cdot a_0}{\sqrt{\left(\frac{x-x'}{a_0}\right)^2 + \gamma^2}} \tag{13}$$

$$N_0 = \sum_{n=1}^{\infty} f(\epsilon_n - \mu) \tag{14}$$

$$n_s(x) = \sum_{n=1}^{\infty} f(\epsilon_n - \mu)|\Phi_n(x)|^2 \tag{15}$$

Ólínulegt jöfnukerfi

Hvernig er samt hægt að nota aðferðir línulegrar algebra?

Ítrun

Notum sama grunn og áður $\{\phi_n\}$ reiknum $\mu^{(0)}$, $n_s^{(0)}$, síðan $V_{int}^{(0)}$ setjum inn í (12) sem við meðhöndlum sem línulega jöfnun, leysum og fáum $\Phi^{(1)}$ og $\epsilon^{(1)}$ og liðunarstuðlana í $\{\phi_n\}$-grunninum.

Reiknum aftur $\mu^{(1)}$, $n_s^{(1)}$, $V_{int}^{(1)} \to \Phi^{(2)}$, $\epsilon^{(2)}$

Ítrum þangað til n_s hættir að breytast

Sjálfsamkvæm lausn

Samleitinna má kanna með stikli

$$s_i = \sqrt{\int_0^{a/a_0} \frac{dx}{a_0} \left(a_0 n_s^{(i)}(x) - a_0 n_s^{(i-1)}(x)\right)^2 \frac{100}{N_0}} \quad (16)$$

t.d. hætta þegar $s_i < 0.001 \ldots$

Kerfið er ólinulegt svo oft þarf að hægja á breytingum á $n_s(x)$, t.d. með blöndun gamla og nýja þéttleikan

$$\{n_s^i \leftarrow \beta n_s^i + (1-\beta) n_s^{i-1}\} \to (11), \quad \beta < 1$$

annars getur kerfið orðið ringlað, (kaotískt)

Reikna verður $n_s(x)$ í hverri ítrun, athugum fylkisstökin

$$\begin{aligned}\left(V_{int}^{(x)}\right)_{mp} &= \int_0^{a/a_0} \frac{dx}{a_0}\, \phi_m^*(x) V_{int}^{(x)} \phi_p(x)\, a_0 \\ &= -\alpha \int_0^{a/a_0} \frac{dx'}{a_0}\, n_s(x') a_0\, G_{mp}(x')\end{aligned} \tag{17}$$

þar sem

$$G_{mp}(x') = \int_0^{a/a_0} \frac{dx}{a_0}\, \phi_m^*(x)\phi_p(x)\, \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{x-x'}{a_0}\right)^2 + \gamma^2}} \tag{18}$$

breytist ekki. Því þarf að kanna hvort ráða megi við G_{mp} með greinireikningi eða hvort það skuli geymt eða reiknað með undirforriti.

Til eru sértilvik þ.s. langt má ná með greinireikningi ef liðun $n_s(x)$ í bylgjuföllunum er notuð, þetta fer eftir vali grunns $\{\phi_n\}$ og tegund vixlverkunar.