

POGLAVJE I: Schrödingerjeva enačba za en delec.

Spekter in časovni razvoj

Tule nas bo zanimalo učinkovito reševanje Schrödingerjeve enačbe (brez eksplicitne časovne odvisnosti, ter v enotah v katerih je $\hbar = m = 1$):

$$\partial_t \psi(x, t) = -i\hat{H}\psi(x, t), \quad (1)$$

kjer je \hat{H} običajen, nerelativističen Hamiltonov operator oblike

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\partial_x^2 + V(x). \quad (2)$$

Problem je doma ne samo v kvantni fiziki, ampak tudi ponekod v klasični fiziki, npr. v optiki, kjer opisuje razširjanje valovanja v t.i. paraksialni aproksimaciji vzdolž optične osi s koordinato t , koordinata x opisuje (mali) prečni odmik žarkov, $V(x)$ pa je povezan z lomnim količnikom.

1 Neposreden časovni razvoj

1.1 Končne difference

Valovno funkcijo lahko predstavimo na diskretni prostorsko-časovni mreži

$$\psi_{m,n} = \psi(x = hm, t = \tau n), \quad (3)$$

kjer ima Schrödingerjeva enačba v osnovnem redu $\mathcal{O}(\tau) + \mathcal{O}(h^2)$ obliko

$$\psi_{m,n+1} = \psi_{m,n} + i\tau \left\{ \frac{1}{2h^2}(\psi_{m+1,n} + \psi_{m-1,n} - 2\psi_{m,n}) - V_m\psi_{m,n} \right\}, \quad (4)$$

z uvedbo $V_m := V(mh)$. Ker je enačba paraboličnega tipa mora, da bo metoda stabilna, veljati $\tau < h^2$, kar je resna ovira za uporabnost metoda kadar sta zaželeni hitrost in natančnost. Da si lahko dovolimo večji prostorski korak h , lahko npr. Laplaceov operator v Hamiltonki lahko popravimo s 5-točkovno shemo

$$(\partial_x^2 \psi)_m = -\frac{1}{12h^2}(\psi_{m+2} + \psi_{m-2}) + \frac{4}{3h^2}(\psi_{m+1} + \psi_{m-1}) - \frac{5}{2h^2}\psi_m + \mathcal{O}(h^4). \quad (5)$$

Eksplicitna shema opisana zgoraj ima v vsakem primeru resno pomanjklivost: Ne upošteva unitarnosti Hamiltonovega operatorja, zaradi katere mora veljati

$$\partial_t \mathcal{N}(t) = 0, \quad \mathcal{N}(t) := \int dx |\psi(x, t)|^2. \quad (6)$$

Še bolj nerodno je, da je eksplicitna shema (4) brezpogojno nestabilna za vsako vrednost časovnega koraka τ , za razliko od sicer podobne, difuzijske enačbe. To vidimo tako, da jo poskusimo rešiti s Fourierovim nastavkom

$$\psi_{m,n} = \zeta^n e^{i\kappa m h} \quad (7)$$

kar da

$$\zeta = 1 - i \frac{\tau}{h^2} (1 - \cos(\kappa h)), \quad (8)$$

t.j. skalirni faktor $|\zeta| > 1$ za vsak τ .

Te pomankljivosti lahko odpravimo na dva načina:

1.2 Skoki s končnim propagatorjem

Propagator za končen korak τ razvijemo v vrsto

$$\psi_{m,n+1} = \left\{ \exp(-i\tau \hat{H}) \psi \right\}_{m,n} = \sum_{k=0}^K \frac{(-i\tau)^k}{k!} (\hat{H}^k \psi)_{m,n} + \mathcal{O}(\tau^{K+1}), \quad (9)$$

in jo odrežemo pri primerno poznem členu K . Tak razvoj ima smisel za

$$\tau < 2\pi / \|\hat{H}\|, \quad (10)$$

kjer je $\|\hat{H}\|$ norma operatorja \hat{H} .¹ Sicer zahtevano število členov v vsoti K postane zelo veliko, metoda pa numerično povsem nestabilna. Za končne difference (4) imamo $\|\hat{H}\| \sim h^{-2}$. **Vaja:** *dokažimo*. Ker je iteriranje \hat{H} na $\psi(x)$ za 1D Schrödingerjev problem zelo poceni, si tipično lahko privoščimo nekaj redov, npr $K \approx 10$, toliko da se povsem znebimo odvisnosti napake od τ .

¹Norma operatorja A je inducirana z vektorsko normo v Hilbertovem prostoru $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$, namreč $\|A\| = \sup_{\psi} \|A\psi\| / \|\psi\|$. V tem smislu kontinuumski Schrödingerjev operator (2) ni omejen.

1.3 Implicitna shema

Druga možnost je aproksimacija propagatorja z operatorsko ulomljeno racionalno funkcijo

$$\exp(-i\tau H) = \left(1 + i\frac{\tau}{2}\hat{H}\right)^{-1} \left(1 - i\frac{\tau}{2}\hat{H}\right) + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (11)$$

Aproksimacija ima zelo lepo lastnost: *desna stran je spet unitaren operator!*

Vaja: *dokažimo unitarnost operatorja na desni strani.*

Cena, ki jo je potrebno plačati, pa je implicitnost sheme tipa Crank-Nicholson

$$\left\{ \left(1 + i\frac{\tau}{2}\hat{H}\right) \psi \right\}_{m,n+1} = \left\{ \left(1 - i\frac{\tau}{2}\hat{H}\right) \psi \right\}_{m,n} \quad (12)$$

oziroma, zapisane s prostorskimi diferencami:

$$\begin{aligned} \psi_{m,n+1} - \frac{i\tau}{2} \left\{ \frac{1}{h^2}(\psi_{m+1,n+1} + \psi_{m-1,n+1} - 2\psi_{m,n+1}) - V_m\psi_{m,n+1} \right\} \\ = \psi_{m,n} + \frac{i\tau}{2} \left\{ \frac{1}{h^2}(\psi_{m+1,n} + \psi_{m-1,n} - 2\psi_{m,n}) - V_m\psi_{m,n} \right\}. \end{aligned}$$

V 1D je takšna implicitna shema tridiagonalna in jo lahko učinkovito rešujemo z neposredno Gaussovo eliminacijo.

1.4 NALOGA

1. Obravnavaj anharmonski oscilator (z izbiro primernih enot lahko zagotoviš še, da velja $\omega = 1$)

$$V(x) = \frac{1}{2}x^2 + \lambda x^4, \quad (13)$$

za začetno valovno funkcijo pa izberi eno izmed lastnih funkcij (npr. osnovno stanje $N = 0$) harmonskega oscilatorja:

$$\phi_N(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{2^N N!}} H_N(x) \exp(-x^2/2), \quad (14)$$

kjer so $H_N(x) = (-1)^N \exp(x^2) \partial_x^N \exp(-x^2)$ Hermitovi polinomi

$$H_0(x) = 1, H_1(x) = 2x, H_2(x) = 4x^2 - 2, \dots$$

Izberi primerne robne pogoje, npr. tako da se omejiš na končen interval $x \in [-L, L]$ in postaviš $\psi(\pm L) = 0$. Kako velik L moraš vzeti, da bo napaka te aproksimacije zanemarljiva? Zaseduj časovni razvoj $\psi(x, t)$ za različne vrednosti anharmonične konstante λ .

2. Vzemi še koherentno začetno stanje, ki ustreza prostorskemu premiku nihala:

$$\psi(x, t = 0) = \phi_0(x - a) \quad (15)$$

Kako so rezultati odvisni od amplitude a , npr. vzemi $a = 1, 10$. Pozor: upoštevaj, da mora biti $L - a \gg 1$. Tu lahko začneš s harmonskim potencialom $\lambda = 0$ in opazuješ kaj se dogaja, ko vključuješ motnjo λ .

3. ** Napravi simulacijo še za $2D$ anharmoni oscilator

$$V(x, y) = \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}y^2 + \lambda x^2 y^2, \quad (16)$$

in začetno koherentno stanje $\psi(x, y, t = 0) = \phi_0(x - a)\phi_0(y)$. Kako so rezultati odvisni od povečevanja λ , ko ustrezna klasična dinamika postaja kaotična, za zadosti velike a , ko lahko uporabljaš semi-klasično sliko?

2 Stacionaren problem in spektralne metode

Z uporabo stacionarnega nastavka $\psi(x, t) = \psi_n(x)e^{-iE_n t}$, Schrödingerjeva enačba preide v časovno neodvisno obliko

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (17)$$

ki ni nič drugega kot problem računanja lastnih vrednosti E_n in lastnih vektorjev ψ_n Hermitskega operatorja \hat{H} . Tega se lahko lotimo na več načinov:

2.1 Matrični problem v točno znani bazi

Recimo, da je Hamiltonka oblike

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' \quad (18)$$

kjer je \hat{H}_0 del, katerega lastne energije E_n^0 lastne funkcije ϕ_n poznamo točno:

$$\hat{H}_0\phi_n = E_n^0\phi_n. \quad (19)$$

Pozor: Običajno za H_0 ne izberemo hamiltonke za prost delec $-\frac{1}{2}\partial_x^2$, kajti slednja nima točkastega spektra, ampak ji dodame še (integrabilni) del potenciala.

Vzemimo N funkcij ϕ_n z najnižjimi energijami, urejenimi v naraščajočem redu kot $E_1^0 \leq E_1^0 \dots E_N^0$. Če aproksimiramo lastne funkcije \hat{H} v linearni lupini $L\{\phi_n, n = 1, \dots, N\}$

$$\psi_n(x) = \sum_{m=1}^N v_{n,m} \phi_m(x) \quad (20)$$

potem nam vezan variacijski problem

$$\delta(\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle - \lambda \langle \psi_n | \psi_n \rangle) = 0, \quad \lambda \equiv E_n \quad (21)$$

z vezjo $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 0$, vrne lastne funkcije izražene z lastnimi vektorji \underline{v}_n (20) $N \times N$ matrike \mathbf{H} :

$$H_{j,k} = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_k \rangle = E_j^0 \delta_{j,k} + \lambda \langle \phi_j | \hat{H}' | \phi_k \rangle, \quad j, k = 1, \dots, N, \quad (22)$$

namreč

$$\mathbf{H} \underline{v}_n = E_n \underline{v}_n, \quad (23)$$

Pod zadosti splošnimi pogoji se da pokazati, da gre število N_ϵ tako izračunanih lastnih funkcij ψ_n , ki od točnih odstopa za manj kot poljuben vnaprej izbran ϵ , proti neskončno $N_\epsilon \rightarrow \infty$, ko gre $N \rightarrow \infty$.

2.1.1 Delež točnih lastnih vrednosti/vektorjev

Velja še lepši splošen rezultat: Delež 'skonvergiranih' lastnih vektorjev je tipično končen,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\epsilon}{N} =: r > 0. \quad (24)$$

in ni odvisen od ϵ ! V kanoničnem primeru, ko lahko hamiltonko zapišemo (v klasični limiti) kot funkcijo kanoničnih generaliziranih koordinat \underline{q} in impulzov \underline{p} , $h(\underline{q}, \underline{p})$, z nemotenim delom $h_0(\underline{q}, \underline{p})$, lahko delež r semiklasično ocenimo s Thomas-Fermijevim pravilom:

Naj $\mathcal{E}(E)$ označuje energijsko lupino v klasičnem faznem prostoru, oziroma območje znotraj energijske lupine:

$$\mathcal{E}(E) = \{(\underline{q}, \underline{p}); h(\underline{q}, \underline{p}) \leq E\}, \quad (25)$$

ter ustrezno za nemoteno Hamiltonko

$$\mathcal{E}_0(E) = \{(\underline{q}, \underline{p}); h_0(\underline{q}, \underline{p}) \leq E\}. \quad (26)$$

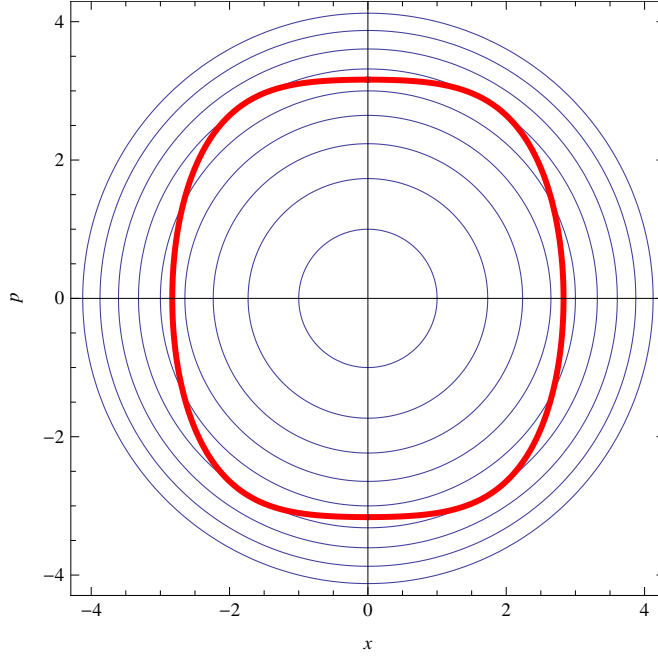


Figure 1: Nivojnice $h_0(x, p)$, oziroma energijske lupine $\mathcal{E}(E)$, za harmonski oscilator (modro), razmaknjene za po en kvantno stanje (površina 2π med nivojnicama) in nivojnica $h(x, p)$ za anharmoni oscilator (rdeče) pri $\lambda = 1$.

Po predpostavki naj bo sistem vezan, kar pomeni, da imajo ta območja končne prostornine, $\mu(\mathcal{E}(E)) < \infty$, $\mu(\mathcal{E}_0(E)) < \infty$.

Thomas-Fermijevo pravilo pove, da enemu kvantnemu stanju, asimptotsko (ko $N \rightarrow \infty$ oz. ekvivalentno $\hbar_{\text{eff}} \rightarrow 0$), ustreza ena celica prostornine $(2\pi\hbar)^d = (2\pi)^d$ v klasičnem faznem prostoru². Velja torej

$$N \approx \frac{\mu(\mathcal{E}_0(E_N^0))}{(2\pi)^d}, \quad (27)$$

kar določa parameter E_N^0 , če predpišemo N . E_N naj bo maksimalna energija neke lupine h , ki je v celoti vsebovana znotraj $\mathcal{E}_0(E_N^0)$,

$$E_N = \sup_{\mathcal{E}(E) \cap \mathcal{E}_0(E_N^0) = \mathcal{E}(E)} E. \quad (28)$$

² d označuje število prostostnih stopenj (dimenzije vektorjev \underline{q} in \underline{p}).

Lastna stanja H semiklasično ‘živijo’ na lupinah hamiltonke h . Število stanj, ki jih lahko točno izračunamo semiklasično, ali pa razmerje r , lahko torej ocenimo kot

$$N_\epsilon \approx \frac{\mu(\mathcal{E}(E_N))}{(2\pi)^d}, \quad r(N) = \frac{\mu(\mathcal{E}(E_N))}{\mu(\mathcal{E}_0(E_N^0))}. \quad (29)$$

Poudariti velja, da zahteva izračun (27-29) zgolj poznavanje funkcij h in h_0 , ter geometrije njunih nivojnic v klasičnem faznem prostoru. Bolj ko so si slednje podobne, večju delež r skonvergiranih stanj dobimo (glej sliko 1).

2.2 Končne diference - metoda Numerova

Stacionaren problem lahko rešujemo tudi neposredno v koordinatnem prostoru:

$$\psi''(x) + k^2(x)\psi(x) = 0, \quad k(x) = \sqrt{2(E - V(x))}. \quad (30)$$

Lastne energije nato določimo npr. s *strelsko metodo*, tako da privzemajoč robni pogoj, npr. $\psi(-L) = 0$, dobimo izpolnjen robni pogoj na drugi strani $\psi(L) = 0$. Z razvojem valovne funkcije v točkah $x = (m \pm 1)h$ v Taylorjevo vrsto do petega reda, in upoštevanjem amplitudne enačbe (30) za izražavo višjih odvodov, dobimo shemo Numerova, ki je presenetljivo natančna in preprosta:

$$\left(1 + \frac{h^2}{12}k_{m+1}^2\right)\psi_{m+1} + \left(1 + \frac{h^2}{12}k_{m-1}^2\right)\psi_{m-1} - 2\left(1 - \frac{5h^2}{12}k_m^2\right)\psi_m = \mathcal{O}(h^6). \quad (31)$$

Metoda je še posebej prikladna za študij sipalnih problemov (ko je energija E v zveznem spektru operartorja \hat{H}).

2.3 Lanczoseva metoda

Popolna diagonalizacija tridiagonalnih matrik je preprost postopek, ki zahteva zgolj $\mathcal{O}(N^2)$ računskih operacij za matriko dimenzije N in običajno išče lastne vrednosti kar z metodo bisekcije (Uporabiš lahko npr. rutino DSTEV v knjižnici LAPACK). Lanczos je predlagal splošen algoritem, ki vsako Hermitsko matriko prevede na Hermitsko tridiagonalno matriko s primerno transformacijo baze.

V ta namen vzamemo bazo Krylova, ki jo dobimo z ortogonalizacijo vektorjev $|\psi_0\rangle, \hat{H}|\psi_0\rangle, \hat{H}^2|\psi_0\rangle, \dots, \hat{H}^{N-1}|\psi_0\rangle$.

Lema: Naj bo ψ_0 neko poljubno stanje, ki ni v ničelnem prostoru \hat{H} . Set vektorjev $|\chi_j\rangle, j = 1, \dots, N$, ki ga konstruiramo po linearnem postopku

$$|\chi_1\rangle = |\psi_0\rangle, \quad (32)$$

$$|\chi'_2\rangle = \hat{H}|\chi_1\rangle, \quad |\chi_2\rangle = \frac{|\chi'_2\rangle}{\sqrt{\langle\chi'_2|\chi'_2\rangle}}, \quad (33)$$

$$|\chi'_{j+1}\rangle = \hat{H}|\chi_j\rangle - |\chi_j\rangle\langle\chi_j|\hat{H}|\chi_j\rangle - |\chi_{j-1}\rangle\langle\chi_{j-1}|\hat{H}|\chi_j\rangle, \quad (34)$$

$$|\chi_{j+1}\rangle = \frac{|\chi'_{j+1}\rangle}{\sqrt{\langle\chi'_{j+1}|\chi'_{j+1}\rangle}},$$

je ortogonalen, če obstaja.³

Dokaz: Za pare vektorjev j, k , z $|k - j| \leq 2$, velja $\langle\chi_k|\chi_j\rangle = 0$ po konstrukciji. Za $j - k = 3, 4, \dots$ to dokažemo z množenjem (34) z $\langle\chi_k|$ in uporabo indukcije.

Matrika \mathbf{H} z elementi $H_{j,k} = \langle\chi_j|\hat{H}|\chi_k\rangle$ je torej očitno *tridiagonalna*, in hermitska. Vse njene od nič različne elemente, diagonalne, $\langle\chi_j|\hat{H}|\chi_j\rangle|\chi_j\rangle$, in izvendiagonalne, $\langle\chi_{j-1}|\hat{H}|\chi_j\rangle|\chi_j\rangle$ smo že izračunali ob konstrukciji seta $\{|\chi_j\rangle\}$.

Kadar je operator \hat{H} predstavljen na končnodimenzionalnem Hilbertovem prostoru dimenzije N je Lanczosev postopek ekzaktan. Tedaj je $\{|\chi_j\rangle, j = 1, \dots, N\}$, če obstaja (sicer poskusimo z drugim začetnim vektorjem $|\psi_0\rangle$), tudi dejanska baza Hilbertovega prostora.

Metoda pa je v praksi uporabna tudi, kadar je ustrezni Hilbertov prostor neskončno dimenzionalen, ali pa dimenzije dosti večje od N . Tedaj spekter in lastni vektorji matrike \mathbf{H} podajajo zgolj približek za del spektra operatorja \hat{H} . Če želimo npr. 'otipati' spekter najbližje ležečih lastnih energij, potem je pametno za vektor ψ_0 vzeti čimboljši približek za osnovno stanje \hat{H} .

2.4 NALOGA

1. Izračunaj energijo osnovnega stanja in nekaj deset/sto (ali več) vzbujenih lastnih stanj anharmonskega oscilatorja (13). Uporabi točno diagonalizacijo v bazi harmonskega oscilatorja (14) - pri čemer poskusi iz geometrijsko-semiklasičnih argumentov določiti delež r - ali pa Lanczosev algoritem, npr. z $\psi_0 = \phi_0$.
2. Primerjaj časovni razvoj, ki si ga v prejšnji nalogi izračunal neposredno, s časovnim razvojem, ki ga dobiš pomočjo spektra in lastnih vektorjev

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi(0)\rangle e^{-iE_n t}. \quad (35)$$

³V posebnem primeru, za 'nerodno' izbiro začetnega vektorja $|\psi_0\rangle$, bi se lahko zgodilo, da bi bil kak od vmesnih vektorjev enak nič, $|\chi'_j\rangle = 0$.

3. * Določi (število) delež skonvergiranih lastnih energij, npr. z natančnostjo ϵ ($\epsilon = 10^{-3}$) računanih z Lanczosevim algoritmom v odvisnosti od N .
4. ** Določi spekter čimveč zaporednih vzbujenih nivojev dveh sklopljenih anharmonskih oscilatorjev (oz. 2D anharmonskega oscilatorja) (16), npr za $\lambda = 1$. Preveri Thomas-Fermijevo pravilo za gostoto stanj v $2 + 2$ dimenzionalnem faznem prostoru. Preveri *domnevo kvantnega kaosa*: Napravi histogram razmikov med sosednjima energijskima nivojema, potem ko si primerno odstraniš efekt spreminjajoče se gostote stanj v spektru.