Numeryczne rozwiązywanie r-nia Schrödingera (przykład równania falowego)

TDSE $\quad i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = H\Psi(\vec{r},t) = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)$

Aby uwzględnić zewn. pole elmg (nieskwantowane) stosuje się cechowanie

$$\hat{\vec{p}} \rightarrow \hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A}$$

W efekcie uzyskujemy równanie

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right]\Psi + \frac{i\hbar e}{mc}\vec{A}\circ\nabla\Psi + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2\Psi, \quad V \equiv eA_0$$

Mamy więc równanie, w którym jest też pierwsza pochodna (gradient) położenia

$$\boxed{\begin{aligned}\vec{B} &= \vec{\nabla}\times\vec{A}\\ \vec{E} &= -\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} - \nabla\underset{A_0}{\varphi}\end{aligned}}$$

$$\underset{\frac{\partial\Psi}{\partial t}}{\Psi_t} = S_2\Delta\Psi + \vec{S}_1\circ\nabla\Psi + S_0\Psi$$

funkcje $\vec{r}$ i t

Zacznijmy od przypadku 1D

$$\boxed{\Psi_t = S_2\Psi_{xx} + S_1\Psi_x + S_0\Psi}$$

ozn. $\Psi(x,t) \xrightarrow[\text{(grid)}]{\text{siatka}} \Psi(x_i, t_k) \equiv \Psi_i^k$

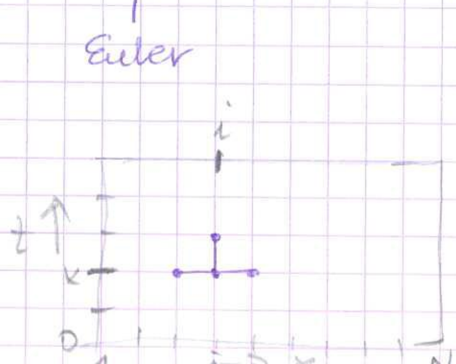
Reprezentacja funkcji na siatce.

Metoda Eulera (w czasie) – całkowanie explicite

$$\frac{\Psi_i^{k+1} - \Psi_i^k}{\Delta t} = S_{2,i}^k\frac{\Psi_{i+1}^k - 2\Psi_i^k + \Psi_{i-1}^k}{(\Delta x)^2} + S_{1,i}^k\frac{\Psi_{i+1}^k - \Psi_{i-1}^k}{2\Delta x} + S_{0,i}^k\Psi_i^k$$

Euler

Szybko wybucha i nie zachowuje normy



- Dyskretyzacja przestrzeni $\Rightarrow p_{max} = \frac{\pi}{\Delta x}$

$$\left.\begin{aligned} &\Rightarrow E_{max} = \frac{p_{max}^2}{2m} + V_{max}\\ &E_{min} = V_{min}\end{aligned}\right\}\ \text{zakres wartości hamiltonianu}$$

Spójrzmy na problem nieco inaczej

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi \quad \rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t}\Psi = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi$$

Możemy formalnie scałkować zamieniając problem różniczkowy na całkowy

$$\Psi(t_2) = \underbrace{e^{\frac{1}{i\hbar}\int_{t_1}^{t_2}\hat{H}(t')dt'}}_{\text{operator ewolucji przeprowadzający z } t_1 \text{ do } t_2}\Psi(t_1)$$

$\hat{U}(t_1, t_2)$ – operator unitarny ⇒ zachowuje normę Ψ

Załóżmy, że $\Delta t = t_2 - t_1$ odpowiada krokowi na siatce i w tym czasie hamiltonian pozostaje stały. Wówczas

$$\Psi(t+\Delta t) = e^{\frac{1}{i\hbar}\hat{H}(t)\Delta t}\Psi(t)$$

Rozwińmy operator ewolucji w szereg $e^x = \sum_n \frac{x^n}{n!} = \underbrace{1+x} + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3}$

$$\Psi(t+\Delta t) = \left(1 + \frac{1}{i\hbar}\hat{H}(t)\Delta t\right)\Psi(t)$$ to nie zachowuje normy!

$$\Psi(t+\Delta t) = \Psi(t) + \frac{1}{i\hbar}\hat{H}(t)\Delta t\,\Psi(t)$$

$$i\hbar\frac{\Psi(t+\Delta t) - \Psi(t)}{\Delta t} = \hat{H}(t)\Psi(t)$$ ⟸ uzyskaliśmy to samo, co przed chwilą (met. Eulera)

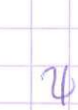
Pomysł na ulepszenie – lepsze rozwinięcie (więcej wyrazów) lub takie, aby zachować normę.

1) Symetryzacja w czasie $H(t) \rightarrow H(t+\frac{\Delta t}{2})$ $\quad t - t+\frac{\Delta t}{2} - t+\Delta t$

2) $e^x \approx \frac{1+\frac{x}{2}}{1-\frac{x}{2}}$ $\quad$ lepiej $e^z \approx \frac{1+\frac{z}{2}}{1-\frac{z}{2}}$

lepiej wygląda

W domu $f(x) = \frac{1+\frac{x}{2}}{1-\frac{x}{2}}$ Policzyć $f'(x), f''(x), f'''(x)$



$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 1, \quad f''(0) = 1, \quad f'''(0) = \frac{3}{2}$$

Spr.

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n=\frac{1}{0!}x^0+\frac{1}{1!}x^1+\frac{1}{2!}x^2+\frac{\frac{3}{2}}{6}x^3+\ldots=$$

$$1+x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{4}+\ldots$$

dopiero tu różnica

⇒ Lepsze przybliżenie od szeregu Taylora (ale nie wielomian)
Ponadto zachowuje unitarność.
Aby to sprawdzić obliczmy normę, $x\in\mathbb{C}$ i jest czysto urojone
Weźmy nawet bardziej ogólną postać (bez dwójek).

$$\left|\frac{1+iy}{1-iy}\right|=\left(\frac{1+iy}{1-iy}\right)^*\left(\frac{1+iy}{1-iy}\right)=\frac{(1+iy)^*(1+iy)}{(1-iy)^*(1-iy)}=\frac{(1-iy)(1+iy)}{(1+iy)(1-iy)}=1$$

$y\in\mathbb{R}$

Stosując to „rozwinięcie" (to nie jest formalnie rozwinięcie!)

$$U(\Delta t)\approx\frac{1+\frac{1}{i\hbar}\hat{H}(t)\Delta t/2}{1-\frac{1}{i\hbar}\hat{H}(t)\Delta t/2}+O(\Delta t^2)$$ formuła Cayleya

Symetryzacja w czasie: zamiast w połowie kroku (nie ma nie kręcić) bierzemy dół w $k+1$, a górę w k.

$$\psi_i^{k+1}=\frac{1+\frac{1}{i\hbar}\hat{H}^k\frac{\Delta t}{2}}{1-\frac{1}{i\hbar}\hat{H}^{k+1}\frac{\Delta t}{2}}\psi_i^k$$

$$\left(1-\frac{1}{i\hbar}\hat{H}^{k+1}\frac{\Delta t}{2}\right)\psi_i^{k+1}=\left(1+\frac{1}{i\hbar}\hat{H}^k\frac{\Delta t}{2}\right)\psi_i^k$$

$$\psi_i^{k+1}-\frac{\Delta t}{2i\hbar}\hat{H}^{k+1}\psi_i^{k+1}=\psi_i^k+\frac{\Delta t}{2i\hbar}\hat{H}^k\psi_i^k$$

$$i\hbar\frac{\psi_i^{k+1}-\psi_i^k}{\Delta t}=\frac{1}{2}H^{k+1}\psi_i^{k+1}+\frac{1}{2}H^k\psi_i^k$$

to nie jest explicite znane! → implicite

Ogólniej: metody Adamsa

Mamy równanie pierwszego rzędu $\frac{du}{dt} = f(t, u(t))$

$$\frac{du}{dt} \approx \beta_0 f(t_{k+1}, u(t_{k+1})) + \beta_1 f(t_k, u(t_k)) + \beta_2 f(t_{k-1}, u(t_{k-1}))$$

Euler: $\beta_0 = 1,\ \beta_1 = \beta_2 = 0$

C-N: $\beta_0 = \beta_1 = \frac{1}{2},\ \beta_2 = 0$

$$\frac{\psi_i^{k+1} - \psi_i^k}{\Delta t} = \frac{1}{2}\left(S_{2,i}^{k+1} \frac{\psi_{i+1}^{k+1} - 2\psi_i^{k+1} + \psi_{i-1}^{k+1}}{(\Delta x)^2} + S_{1,i}^{k+1} \frac{\psi_{i+1}^{k+1} - \psi_{i-1}^{k+1}}{2\Delta x} + S_{0,i}^{k+1}\psi_i^{k+1}\right)$$
$$+ \frac{1}{2}\left(S_{2,i}^{k} \frac{\psi_{i+1}^{k} - 2\psi_i^{k} + \psi_{i-1}^{k}}{(\Delta x)^2} + S_{1,i}^{k} \frac{\psi_{i+1}^{k} - \psi_{i-1}^{k}}{2\Delta x} + S_{0,i}^{k}\psi_i^{k}\right)$$

Na lewą stronę przenosimy wartości funkcji falowej z kroku t_{k+1}

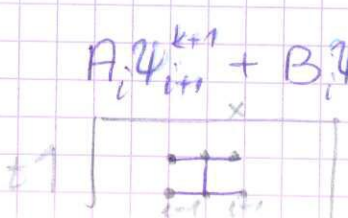
$$\psi_{i+1}^{k+1}\left(\frac{-1}{2} S_{2,i}^{k+1} \frac{1}{(\Delta x)^2} - S_{1,i}^{k+1} \frac{1}{2\Delta x} \cdot \frac{1}{2}\right) +$$
$$\psi_i^{k+1}\left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{2}\frac{2}{\Delta x^2} S_{2,i}^{k+1} - \frac{1}{2} S_{0,i}^{k+1}\right) +$$
$$\psi_{i-1}^{k+1}\left(-\frac{1}{2} S_{2,i}^{k+1} \frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}\frac{1}{2\Delta x} S_{1,i}^{k+1}\right) =$$
$$\psi_{i+1}^{k}\left(\frac{S_{2,i}^k}{\Delta x^2}\frac{1}{2} + \frac{S_{1,i}^k}{4\Delta x}\right) + \psi_i^k\left(\frac{1}{\Delta t} - \frac{1}{2}\frac{2}{\Delta x^2} S_{2,i}^k + S_{0,i}^k \cancel{\tfrac{1}{2}}\right) + \psi_{i-1}^k\left(S_{2,i}^k \frac{1}{2}\frac{1}{\Delta x^2} - \frac{S_{1,i}^k}{4\Delta x}\right)$$

Obustronnie mnożymy przez $2\Delta x$ (Δx jest małe - łatwiej się go pozbyć)

$$\psi_{i+1}^{k+1}\left(-\frac{1}{\Delta x} S_{2,i}^{k+1} - \frac{1}{2} S_{1,i}^{k+1}\right) + \psi_i^{k+1}\left(\frac{2\Delta x}{\Delta t} + \frac{2}{\Delta x} S_{2,i}^{k+1} - \Delta x S_{0,i}^{k+1}\right) +$$
$$\psi_{i-1}^{k+1}\left(-\frac{1}{\Delta x} S_{2,i}^{k+1} + \frac{1}{2} S_{1,i}^{k+1}\right) =$$
$$= \psi_{i+1}^k\left(\frac{1}{\Delta x} S_{2,i}^k + \frac{1}{2} S_{1,i}^k\right) + \psi_i^k\left(\frac{2\Delta x}{\Delta t} - \frac{2}{\Delta x} S_{2,i}^k + \Delta x S_{0,i}^k\right) + \psi_{i-1}^k\left(\frac{1}{\Delta x} S_{2,i}^k - \frac{1}{2} S_{1,i}^k\right)$$

$$A_i \psi_{i+1}^{k+1} + B_i \psi_i^{k+1} + C_i \psi_{i-1}^{k+1} = D_i$$

równanie algebraiczne do rozw.



$$\begin{bmatrix} \ddots & A_i & & 0 \\ \ddots & B_i & \ddots & \\ & C_i & \ddots & \ddots \\ 0 & & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} | \\ \psi_i \\ | \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} | \\ D_i \\ | \end{bmatrix}$$

~~Zbt~~ Układ równań algebraicznych – macierz trójprzekątniowa

Zanim zajmiemy się rozwiązywaniem pomyślmy o warunkach brzegowych. Cofnijmy się w tym celu do równań:

Wiemy, że dla $\boxed{1<i<N}$

$$\frac{\psi_i^{k+1}-\psi_i^k}{\Delta t} = \frac{1}{2}\left(S_{2,i}^{k+1}\frac{\psi_{i+1}^{k+1}-2\psi_i^{k+1}+\psi_{i-1}^{k}}{(\Delta x)^2} + S_{1,i}^{k+1}\frac{\psi_{i+1}^{k+1}-\psi_{i-1}^{k+1}}{2\Delta x} + S_{0,i}^{k+1}\psi_i^{k+1}\right) +$$
$$\frac{1}{2}\left(S_{2,i}^{k}\frac{\psi_{i+1}^{k}-2\psi_i^{k}+\psi_{i-1}^{k}}{(\Delta x)^2} + S_{1,i}^{k}\frac{\psi_{i+1}^{k}-\psi_{i-1}^{k}}{2\Delta x} + S_{0,i}^{k}\psi_i^{k}\right)$$

dla $i=1$ i $i=N$ mamy kolizję

Te same warunki dla $k+1$

a) $\psi_0^k = g_0^k = 0$ (np.) – funkcja falowa znika na brzegach, $i=0$ jest poza kratą.

b) $\psi_0^k=\psi_1^k$ – pochodna funkcji znika na brzegu

c) $\psi_1^k=\psi_1^N$ – PBC ten przypadek pomijamy

To pierwsze ma większy sens, choć prowadzi do odbicia funkcji jakby od nieskończonego progu potencjału.

Niezależnie od tego potencjał absorbujący – później.

a) Weźmy $\boxed{i=1}$ $\psi(x_0)=0$

$$\frac{\psi_1^{k+1}-\psi_i^k}{\Delta t} = \frac{1}{2}\left(S_{2,i}^{k+1}\frac{\psi_2^{k+1}-2\psi_1^{k+1}+0}{(\Delta x)^2} + S_{1,i}^{k+1}\frac{\psi_2^{k+1}-0}{2\Delta x} + S_{0,i}^{k+1}\psi_1^{k+1}\right) +$$
$$\frac{1}{2}\left(S_{2,i}^{k}\frac{\psi_2^{k}-2\psi_1^{k}+0}{(\Delta x)^2} + S_{1,i}^{k}\frac{\psi_2^{k}-0}{2\Delta x} + S_{0,i}^{k}\psi_1^{k}\right)$$

$$\psi_2^{k+1}\left(-\frac{S_{2,1}^{k+1}}{\Delta x} - \frac{1}{2}S_{1,1}^{k+1}\right) + \psi_1^{k+1}\left(\frac{2\Delta x}{\Delta t} + \frac{2}{\Delta x}S_{2,1}^{k+1} - \Delta x S_{0,1}^{k+1}\right) + \psi_0^{k+1}\cdot 0 =$$
$$\psi_{i+1}^{k}\left(\frac{1}{\Delta x}S_{2,1}^{k} + \frac{1}{2}S_{1,1}^{k}\right) + \psi_i^{k}\left(\frac{2\Delta x}{\Delta t} - \frac{2}{\Delta x}S_{2,1}^{k} + \Delta x S_{0,1}^{k}\right) + 0$$

W efekcie możemy na brzegach rozwiązywać te same równania, tylko że

$C_1^{k+1}=0$ oraz w D_1^{k+1} kładziemy $\psi_0^k=0$

b) Ponownie $i=1$ $\quad \Psi'(x_0)=0$

Bierzemy normalne równanie dla ~~i~~ z $1<i<N$ i podstawiamy $\Psi_1^k=\Psi_0^k$ oraz $\Psi_1^{k+1}=\Psi_0^k$ eliminując wyrazy z $i=0$

$$A_i\Psi_2^{k+1}+B_i^{k+1}\Psi_1^{k+1}+C_i^k\underbrace{\Psi_0^{k+1}}_{=\Psi_1^{k+1}} = \Psi_2^k\left(\frac{S_{2,i}^k}{\Delta x}+\frac{1}{2}S_{1,i}^k\right)+\Psi_1^k\left(\frac{2\Delta x}{\Delta t}-\frac{2}{\Delta x}S_{2,i}^k+\Delta x S_{0,i}^k\right)$$

$$+\underbrace{\Psi_0^k}_{=\Psi_1^k}\left(\frac{1}{\Delta x}S_{2,i}^k-\frac{1}{2}S_{1,i}^k\right)$$

$$\Rightarrow$$

$$A_i\Psi_2^{k+1}+(B_i+C_i)\Psi_1^{k+1}=$$

Aby używać tych samych równań trzeba

$B_1^{k+1}:=B_1^{k+1}+C_1^{k+1}$

$C_1^{k+1}:=0$

a w D_1^{k+1} położyć $\Psi_0^k=\Psi_1^k$

Rozwiązywanie macierzy trójprzekątniowej

$\boxed{\text{na osobnej kartce.}}$

Metoda Gaussa, której zwykle stosuje się przy rozwiązywaniu układów równań prowadziłaby do wielu niepotrzebnych kroków (tylko przy przechodzeniu macierzy są pełnymi niezerowe).

$$A_i\Psi_{i+1}^{k+1}+B_i\Psi_i^{k+1}+C_i\Psi_{i-1}^{k+1}=D_i$$

Poszukujemy zmiennych pośrednich x_i i y_i takich, że

(1) $\Psi_{i+1}^{k+1}=x_i\Psi_i^{k+1}+y_i$

Podstawiając otrzymujemy:

$A_i(x_i\Psi_i^{k+1}+y_i)+B_i\Psi_i^{k+1}+C_i\Psi_{i-1}^{k+1}=D_i$

$(A_ix_i+B_i)\Psi_i^{k+1}+C_i\Psi_{i-1}^{k+1}+A_iy_i=D_i$

(2) $$\Psi_i^{k+1}=\frac{-C_i}{A_ix_i+B_i}\Psi_{i-1}^{k+1}+\frac{D_i-A_iy_i}{A_ix_i+B_i}$$

7 A - macierze trójprzekątniowe.

NOTACJA MACIERZOWA

$$A\varphi = w$$

Zdefiniujmy macierzowe operatory schodkowe

$$\hat{\mathbb{L}}_+\{\varphi_j\} = \{\varphi_{j+1}\}$$

$$\hat{\mathbb{L}}_-\{\varphi_j\} = \{\varphi_{j-1}\}$$

A więc

(a) $(\mathbb{P}\mathbb{L}_+ + \mathbb{Q} + \mathbb{R}\mathbb{L}_-)\varphi = w$

gdzie $\mathbb{P}$, $\mathbb{Q}$ i $\mathbb{R}$ to mac. diagonalne

Niech $\mathbb{X}$ - diagonalne będzie dane przez

(b) $\mathbb{L}_+\varphi = \mathbb{X}\varphi + y \quad / \cdot \mathbb{P}$

y - wektor.

(c) $(\mathbb{P}\mathbb{L}_+ - \mathbb{P}\mathbb{X} + \mathbb{0})\varphi = \mathbb{P}y$

(diagonalne mac. są przemienne, $\mathbb{0}$ - zero)

(c) - (a) daje

$$(\mathbb{Q}+\mathbb{P}\mathbb{X})\varphi = -\mathbb{R}\mathbb{L}_-\varphi + w - \mathbb{P}y$$

$$\varphi = -(\mathbb{Q}+\mathbb{P}\mathbb{X})^{-1}\mathbb{R}\mathbb{L}_-\varphi + (\mathbb{Q}+\mathbb{P}\mathbb{X})^{-1}(w-\mathbb{P}y)$$

Równanie to ma dokładnie postać (b), musi więc zachodzić tożsamość

$$\mathbb{L}_-\mathbb{X} = -(\mathbb{Q}+\mathbb{P}\mathbb{X})^{-1}\mathbb{R}$$

$$\mathbb{L}_- y = (\mathbb{Q}+\mathbb{P}\mathbb{X})^{-1}(w-\mathbb{P}y)$$

Otrzymaliśmy dwustopniową strukturę rekurencyjną.

$\mathbb{P} = (\alpha_j \delta_{ij})$
$\mathbb{Q} = (\beta_j \delta_{ij})$
$\mathbb{R} = (\gamma_j \delta_{ij})$
$\mathbb{X} = (x_j \delta_{ij})$
$y = (y_i)$

NOTACJA SKALARNA

$$\alpha_i\varphi_{i+1} + \beta_i\varphi_i + \gamma_i\varphi_{i-1} = w_i$$

Poszukujemy zmiennych pośrednich x_j i y_j takich, że

(1) $\varphi_{j+1} = x_j\varphi_j + y_j$

Podstawiając otrzymujemy:

$$\alpha(x_j\varphi_j + y_j) + \beta_j\varphi_j + \gamma_j\varphi_{j-1} = w_j$$

czyli

(2) $\varphi_j = \dfrac{-\gamma_j}{\alpha_j x_j+\beta_j}\varphi_{j-1} + \dfrac{w_j - \alpha_j y_j}{\alpha_j x_j + \beta_j}$

Porównajmy z (1)

$$\varphi_j = x_{j-1}\varphi_{j-1} + y_i$$

Stąd

(3) $x_{j-1} = \dfrac{-\gamma_j}{\alpha_j x_j + \beta_j}$; $y_{j-1} = \dfrac{w_j - \alpha_j y_j}{\alpha_j x_j + \beta_j}$

Przebiegamy najpierw siatkę (z (3)) w dół od N do 1, a następnie (z (1)) do góry od 1 do N, żeby obliczyć φ_i.

Warunki brzegowe φ_0 określają pierwszą wartość φ_1 (s. 91)

Trzeba wykonać tylko 9N operacji.

Porównując (1) z (2)

$$\psi_i^{k+1} = x_{i-1}\,\psi_{i-1}^{k+1} + y_{i-1}$$

$$\psi_i^{k+1} = \frac{-C_i}{A_i x_i + B_i}\,\psi_{i-1}^{k+1} + \frac{D_i - A_i y_i}{A_i x_i + B_i}$$

Z tego: $x_{i-1} = \frac{-C_i}{A_i x_i + B_i}$; $y_{i-1} = \frac{D_i - A_i y_i}{A_i x_i + B_i}$ (3)

Przebiegamy najpierw siatkę z tymi wzorami (3) w dół od N do 1 a następnie ze wzorami (1) do góry od 1 do N obliczając ψ_i^{k+1}.
Warunki brzegowe określają pierwszą wartość ψ_1.
Trzeba wykonać 9N operacji

dwustopniowo strukturalnie rekurencyjnie

Warunki brzegowe przy rozwiązywaniu macierzy

$\boxed{\text{kier. do dołu}}$

od $i=N$ do $i=1$ obliczając x_i, y_i

$$x_{N-1} = -\frac{C_N}{B_N} \; ; \; y_{N-1} = \frac{D_N}{B_N}$$

explicite

to wynika samo

a) gdy ψ_1^k określone jest na brzegu to

$$x_{N-1} = 0 \; ; \; y_{N-1} = \psi_N^{k+1} = 0$$

b) gdy określona jest pochodna na brzegu i równa jest 0

$$x_{N-1} = 1 \; ; \; y_{N-1} = 0$$

$\boxed{\text{kier. do góry}}$

od $i=1$ do N – obliczamy ψ_i^{k+1}

$\cancel{\psi_1 = \frac{D_1 - A_1 y_1}{B_1 + A_1 x_1}}$

$$\psi_1^{k+1} = \frac{D_1 - A_1 y_1}{B_1 + A_1 x_1}$$

Zaimplementować metodę rozwiązywania macierzy trójpr.

do spr.

Jeżeli ulepszymy pochodne przestrzenne w hamiltonianie z trzy- do pięciopunktowych

$$\psi_{x,i} = \frac{-\psi_{i+2} + 8\psi_{i+1} - 8\psi_{i-1} + \psi_{i-2}}{12\Delta x} + O(\Delta x^4)$$

$$\psi_{xx} = \frac{-\psi_{i+2} + 16\psi_{i+1} - 30\psi_i + 16\psi_{i-1} - \psi_{i-2}}{12(\Delta x)^2} + O(\Delta x^4)$$

To prowadzi do macierzy pięciopasmowej (banded systems)

- Na brzegach trzeba zadać kilka wartości funkcji falowej!

Uzyskujemy równanie:

$$A_i \psi_{i+2} + B_i \psi_{i+1} + C_i \psi_i + D_i \psi_{i-1} + E_i \psi_{i-2} = F_i$$

Stosujemy kolejno podstawienia

$$\psi_{i+2} = x_i^{(2)} \psi_{i+1} + y_i^{(2)}$$
$$\psi_{i+1} = x_i^{(1)} \psi_i + y_i^{(1)}$$
$$\psi_i = x_i^{(0)} \psi_{i-1} + y_i^{(0)}$$
$$\psi_{i-1} = x_i^{(-1)} \psi_{i-2} + y_i^{(-1)}$$

Uzyskamy rekurencyjny wzór względem ψ_{i-1} i ψ_{i-2}, z którego ~~obliczamy x_i~~
Potem przez porównanie obliczamy współczynniki $x_i^{(n)}$ i $y_i^{(n)}$.
Potem w dół i w górę.

Z praktyki wynika, że stosowanie pięciopunktowych przybliżeń pochodnych nie poprawia znacząco wyników.

Wspomnieć o potencjale absorbującym!!!

1D – zagadnienie własne (krótko)

Równanie Schrödingera bez czasu

$H\Psi = E\Psi(x)$

nie ma czasu

hamiltonian bez zaburzenia (np. bez pola elmg)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \qquad \Big/ \frac{2m}{\hbar^2}$$

$$S_2\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) + S_0(x)\Psi(x) = \tilde{E}\Psi(x)$$

$$S_2\Psi_{xx} + S_0(x)\Psi = \tilde{E}\Psi \qquad \Psi_{xx} \equiv \Psi^{(2)}(x) \equiv \Psi''(x)$$

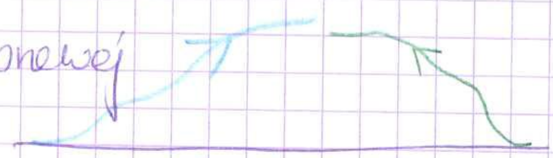
$$S_2\Psi_{xx} + [S_0(x) - \tilde{E}]\Psi = 0$$

$$\Psi_{xx} + \left(\frac{S_0(x) - \tilde{E}}{S_2}\right)\Psi = 0$$

$$\Psi_{xx} + R(x, \tilde{E})\Psi = 0$$

Metoda strzałów (Numerov – Cooley)

Zaczynamy całkowanie niezależnie z lewej i z prawej dla wybranego $\tilde{E}$.



Szukamy takich $\tilde{E}_n$, dla których funkcje sklejają się w środku.

$$\frac{\Psi_{i+1} - 2\Psi_i + \Psi_{i-1}}{\Delta x^2} + R(x_i; \tilde{E})\Psi_i = 0$$

$$\Psi_{i\pm1} = (2 - \cancel{2}\Delta x^2 R(x_i, \tilde{E}))\Psi_i - \Psi_{i\mp1}$$

\+ z lewej do punktu sklejenia
− z prawej do

- TDSE – Initial value problem

Zag. własne – Boundary value problem

2D – czasowe równanie Schrödingera

Metoda ADI (analogicznie można w 3D)

~~alternating implicit direct~~

TDSE

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,y,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \Psi(x,y,t) + V(x,y,t)\Psi(x,y,t)$$

Ogólniejsza postać

$$\frac{\partial \Psi(x,y,t)}{\partial t} = S_2(x,y,t)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Psi(x,y,t) +$$
$$S_{1x}(x,y,t)\frac{\partial}{\partial x}\Psi + S_{1y}(x,y,t)\frac{\partial}{\partial y}\Psi + S_0(x,y,t)\Psi(x,y,t)$$

Krok czasowy dzielimy na dwa półkroki:

1) explicite y + implicit x – pierwszy półkrok
2) explicite x + implicite y – drugi półkrok
(jawny) (niejawny)

1)
$$\frac{\Psi_{ij}^{k+\frac12}-\Psi_{ij}^k}{\Delta t/2} = \underbrace{S_{2,ij}^{k+\frac12}\frac{\Psi_{i+1,j}^{k+\frac12}-2\Psi_{ij}^{k+\frac12}+\Psi_{i-1,j}^{k+\frac12}}{\Delta x^2}}_{\frac{\partial^2}{\partial x^2}\text{ implicite}} + \underbrace{S_{2,ij}^{k}\frac{\Psi_{i,j+1}^{k}-2\Psi_{ij}^{k}+\Psi_{i,j-1}^{k}}{\Delta y^2}}_{\frac{\partial^2}{\partial y^2}\text{ explicite}}$$

$$+ \underbrace{S_{1,ij}^{k+\frac12}\frac{\Psi_{i+1,j}^{k+\frac12}-\Psi_{i-1,j}^{k+\frac12}}{2\Delta x}}_{\frac{\partial}{\partial x}\text{ implicite}} + \underbrace{S_{1,ij}^{k}\frac{\Psi_{i,j+1}^{k}-\Psi_{i,j-1}^{k}}{2\Delta y}}_{\frac{\partial}{\partial y}\text{ explicite}} + \underbrace{S_{0,ij}^k\Psi_{ij}^k}_{\text{to można rozbić}}$$

$\frac12 S_{0,ij}^{k+\frac12}\Psi_{ij}^{k+\frac12} + \frac12 S_{0,ij}^{k}\Psi_{ij}^{k}$

To doprowadzamy do postaci

$$A_i\Psi_{i+1,j}^{k+\frac12} + B_i\Psi_{ij}^{k+\frac12} + C_i\Psi_{i-1,j}^{k+\frac12} = D_i$$

i rozwiązujemy

Duża zaleta – znowu macierze trójprzekątniowe!

Tu wchodzi $\psi_{ij}^{k+\frac{1}{2}}$ z wyliczonych w pierwszym półkroku

2)
$$\frac{\psi_{ij}^{k+1}-\psi_{ij}^{k+\frac{1}{2}}}{\Delta t/2} = S_{2,ij}^{k+1/2}\underbrace{\frac{\psi_{i+1,j}^{k+\frac{1}{2}}-2\psi_{ij}^{k+\frac{1}{2}}+\psi_{i-1,j}^{k+\frac{1}{2}}}{\Delta x^2}}_{\text{explicite } \frac{\partial^2}{\partial x^2}} + S_{2,ij}^{k+1}\underbrace{\frac{\psi_{i,j+1}^{k+1}-2\psi_{ij}^{k+1}+\psi_{i,j-1}^{k+1}}{\Delta y^2}}_{\text{implicite } \frac{\partial^2}{\partial y^2}}$$

$$+S_{1,ij}^{k+\frac{1}{2}}\underbrace{\frac{\psi_{i+1,j}^{k+\frac{1}{2}}-\psi_{i-1,j}^{k+\frac{1}{2}}}{2\Delta x}}_{\frac{\partial}{\partial x} \text{ explicite}} + S_{1,ij}^{k+1}\underbrace{\frac{\psi_{i,j+1}^{k+1}-\psi_{i,j-1}^{k+1}}{2\Delta y}}_{\text{implicite } \frac{\partial}{\partial y}} + S_{0,ij}^{k+\frac{1}{2}}\psi_{ij}^{k+\frac{1}{2}}$$

To trzeba doprowadzić do systemu trójprzekątniowego:

$$A_i\psi_{i,j+1}^{k+1}+B_i\psi_{ij}^{k+1}+C_i\psi_{i,j-1}^{k+1}=D_i$$

W przypadku 3D dzielimy krok na 3 części

	x	y	z
1)	i	e	e
2)	e	i	e
3)	e	e	i

Tylko liniowy wzrost ilości obliczeń wraz ze zwiększeniem wymiarów ale zwiększa się ilość węzłów z kwadratowej do sześciennej.

Metoda FFT + wielomiany Czebyszewa (1D-3D) i więcej

TDSE: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = \hat{H}(t)\Psi(x,t)$

Formalne rozwiązanie – operator ewolucji w czasie

$$\Psi(x,t) = \hat{U}(t)\Psi(x,0) = \hat{T} e^{\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H(t')dt'}\Psi(x,0)$$

Rozwiązywanie na kroki: $\hat{U}(t) = \prod_{n=1}^{N} \hat{U}_n(\Delta t)$ stąd czasowe obliczeń

W przedziałach Δt $H_n(t')$ jest stałe. Wówczas $U_n(\Delta t) \approx e^{\frac{1}{i\hbar}H_n \Delta t}$

Metoda opiera się na jawnym jednym rozwinięciu funkcji eksponencjalnej na szereg:

$$e^{i\alpha z} = \sum_{m=0}^{\infty} a_m(\alpha)\,\underline{\Phi_m(z)}$$

zespolone wielomiany Czebyszewa

$$\Phi_m(z) = \underline{T_m(-iz)} = (-i)^m T_m(iz) \quad iz \in R \quad z \in [-i, i]$$

„zwykłe" wielomiany Czebyszewa

Wielomiany Czebyszewa są ortogonalne z uwagi na następujący iloczyn wewnętrzny

$$\langle \Phi_k, \Phi_m \rangle = -i\int_{-i}^{i} \frac{\Phi_k(z)\Phi_m(z)}{\sqrt{1-|z|^2}}\,dz = \frac{\pi}{2}(\delta_{m0}+1)\delta_{km}$$

Zaleta wielom. Czebyszewa – obliczane rekurencyjnie

$$\Phi_{m+1}(z) = 2iz\,\Phi_m(z) + \Phi_{m-1}(z)$$

$\Phi_0 = 1$

$\Phi_1 = iz$ zadane war. pocz

$$\phi_0(z) = 1$$

$$\phi_1(z) = iz \qquad \boxed{\phi_{m+1}(z) = 2iz\,\phi_m(z) - \phi_{m-1}(z)}$$

$$\phi_2(z) = 2iz\,\phi_1(z) - \phi_0(z) = 2iz\,iz - 1 = -2z^2 - 1$$

$$\phi_3(z) = 2iz\,\phi_2(z) - \phi_1(z) = 2iz\cdot(-2z^2-1) - iz =$$
$$= 4iz^3 - 2iz - iz = 4iz^3 - 3iz$$

itd.

Zalety i własności wiel. Czebyszewa zachowuje się przy uogólnieniu do przypadku operatorowego:

$$U_n(\Delta t) = e^{\frac{1}{i\hbar}\hat{H}_n\Delta t} \approx \sum_{m=0}^{\infty} a_m\,\phi_m\left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}_n^{norm}\right)$$

$$\hat{H}_n^{norm} = 2\,\frac{\hat{H}_n - \hat{I}\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right)}{\Delta E} \Rightarrow H_n^{norm} \in [-i, i]$$

zespolone

czego wymagają wielomiany Czebyszewa

Jawne formuła rekurencyjna

$$\phi_{m+1}\left(-\frac{i}{\hbar}H_n^{norm}\right) = 2i\left(-\frac{i}{\hbar}H_n^{nm}\right)\phi_m\left(-\frac{i}{\hbar}H_n^{nm}\right) - \phi_{m-1}(\;)$$
$$= 2\frac{1}{\hbar}H_n^{nm}\,\phi_m - \phi_{m-1}$$

Współczynniki rozwinięcia to funkcje Bessela $a_m = (2-\delta_{0m})\,J_m\left(\frac{\Delta E\Delta t}{2\hbar}\right)$

! Funkcje Bessela wygaszone zanikają dla argumentów większych niż stopień funkcji

⇓

łatwo można dobrać ilość wyrazów rozwinięcia, bo argument stały

$$m_{max} = \frac{\Delta E\Delta t}{2\hbar} + \underbrace{60}_{np.}$$

– – – – – –

Część kinetyczną hamiltonianu może być obliczona korzystając z tr. Fouriera (FFT)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{F}^{-1}\Big(p^2\underbrace{\hat{F}\Psi(x,t)}_{\Psi(p,t)}\Big)$$

jednowymiarowy wektor falowy $\vec{p}=\hbar\vec{k}$

$$\hat{F}(\hat{p}\Psi(x)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx}(\hat{p}\Psi(x))\,dx =$$

wynik tr. $\tilde{\Psi}(p)$ w przestrzeni pędów

definicja transformaty Fouriera

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x)\right)dx =$$

całkowanie przez części

$$= \underbrace{-\frac{i\hbar}{\sqrt{2\pi}}\left[e^{-ikx}\Psi(x)\right]_{-\infty}^{\infty}}_{0} + \frac{i\hbar}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial x}\left(e^{-ikx}\right)\Psi(x)\,dx =$$

bo $\Psi(\pm\infty)=0$
znika na brzegu świata!

$$= \frac{i\hbar}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}(-ik)e^{-ikx}\Psi(x)\,dx = \frac{-i^2\overset{p}{\hbar k}}{\sqrt{2\pi}}\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ikx}\Psi(x)\,dx}_{\hat{F}(\Psi(x))} =$$

$$= \underset{\text{liczba}}{p}\,\underbrace{\hat{F}(\Psi(x))}_{\tilde{\Psi}(p)}$$

Przy okazji: $\underbrace{\hat{p}e^{ikx}=\hbar k e^{ikx}}$
f. własne op. pędu
baza = fale płaskie

$$\Downarrow$$

$$\hat{F}(\hat{p}\Psi(x)) = p\hat{F}(\Psi(x)) \quad / \hat{F}^{-1}\cdot$$

$$\hat{p}\Psi(x) = \hat{F}^{-1}(p\hat{F}\Psi(x))$$

Przygotować program obliczający FFT dowolnej funkcji jednej zmiennej. FFT na sieci! (wziąć kody z sieci!)