

Vázané stavy stacionární Schrödingerovy rovnice

Uvažujme stacionární Schrödingerovu rovnici s obecným potenciálem,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}),$$

přičemž se budeme věnovat jejím vázaným stavům: daleko od počátku (do jehož blízkosti umísťujeme podstatnou část systému) pravděpodobnost výskytu částice bude zanedbatelná.

Matematicky podmínku vázanosti formulujeme tak, že anulujeme vlnovou funkci na hranici oblasti Ω , ve které nás řešení Schrödingerovy rovnice zajímá. Vně zvoleného intervalu navazujeme triviální řešení Schrödingerovy rovnice. Chybu takové aproximace můžeme zmenšit zvětšením oblasti Ω .

Tímto způsobem jsme získali potřebné okrajové podmínky (homogenní Dirichletovy) a můžeme rovnici řešit numericky. V některých případech je výhodnější na hranici studované oblasti předepsat pouze nulovou derivaci, pro jemné sítě oba přístupy vedou ke srovnatelným výsledkům. Obecně se uvedenými metodami úloha převede na maticový tvar problému vlastních hodnot.

Jako stupeň volnosti zbývá normalizace vlnové funkce: vzhledem ke tvaru Schrödingerovy rovnice přenásobení konstantou nehraje roli. V praxi vybereme libovolný bod uvnitř Ω a zafixujeme v něm konkrétní hodnotu. Po rozřešení vzniklé soustavy a vyhodnocení normalizačního integrálu

$$U = \int_{\Omega} \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\Omega$$

hodnoty ve všech uzlech dělíme hodnotou U .

V případě jednorozměrné úlohy je zkoumanou oblastí Ω interval I a Laplasián se redukuje na druhou derivaci. Uvažujme v rámci MKD dělení $x[i]$ intervalu I s rovnoměrným krokem ξ , takže Laplasián ve vnitřních bodech I nahradíme centrálními diferencemi

$$\Delta\psi[i] \rightarrow \frac{1}{\xi^2}(\psi[i+1] - 2\psi[i] + \psi[i-1])$$

(stojí za povšimnutí, že máme na mysli $\Delta\psi[i] \equiv \Delta|_{x[i]}\psi$). V okrajových bodech není při použití Dirichletovy podmínky potřeba provádět žádné změny, takže celkem máme

$$i : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\xi^2}(\psi[i+1] - 2\psi[i] + \psi[i-1]) + V[i]\psi[i] = E\psi[i].$$

Celkem skutečně dostáváme homogenní soustavu lineárních rovnic, z nichž je možné určit konstanty E , vlastní hodnoty energie soustavy. Po získání hodnot energie je možné najít jednotlivé vlnové funkce.

Aplikace: 1D nekonečně hluboká potenciálová jáma

Jako příklad uveďme nekonečně hlubokou jednorozměrnou potenciálovou jámu šířky a ($V[i] = 0|x[i] \in I$). Předpokládáme-li na I rovnoměrné dělení $x[0], \dots, x[N]$, dostáváme $\xi = a/N$, a řešená úloha se redukuje na soustavu

$$-\frac{\hbar^2}{2m\xi^2} \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi[1] \\ \psi[2] \\ \vdots \\ \psi[N-2] \\ \psi[N-1] \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi[1] \\ \psi[2] \\ \vdots \\ \psi[N-2] \\ \psi[N-1] \end{pmatrix}.$$

Energie hladin se tedy redukuje na vlastní hodnoty matice Laplasiánu. Zatímco analytický výsledek předpovídá nedegenerované hladiny

$$E_k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} k^2, \quad i = 1, 2, \dots,$$

v přístupu MKD je počet získaných vlastních hodnot konečný (zhruba roven počtu diskretizovaných dílů zkoumaného intervalu). To nutně vnáší do hodnot energie jednotlivých hladin chybu, které se snažíme vyvarovat použitím jemných dělení.

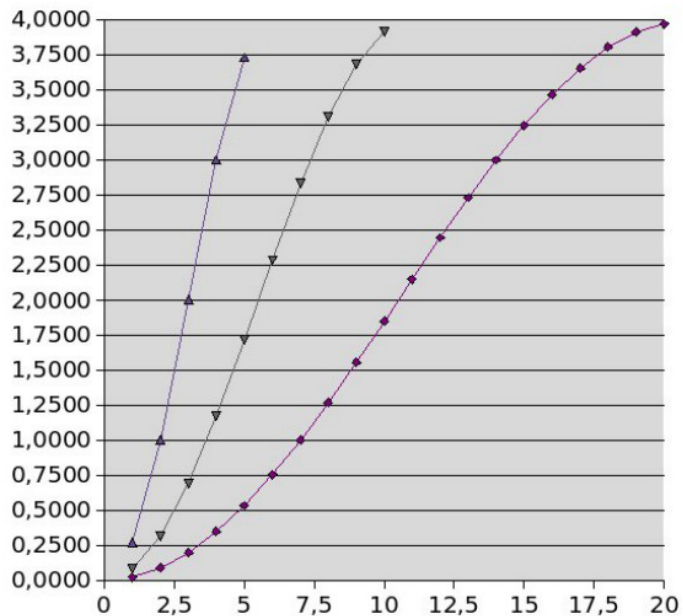
Konkrétně budeme řešit problém vlastních hodnot:

$$\begin{pmatrix} 2 - \lambda & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 - \lambda & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 - \lambda & -1 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & -1 & 2 - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi[1] \\ \psi[2] \\ \vdots \\ \psi[N-2] \\ \psi[N-1] \end{pmatrix} = 0,$$

odkud bud dále platit

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m\xi^2} \lambda_k.$$

Porovnáním s analytickým vztahem zjišťujeme, že očekáváme $\lambda_k = (\pi/N)^2 k^2$, numerická realita je však jiná:



Hladiny λ_i v 1D nekonečně hluboké potenciálové jámě z FD simulace; pro $N=5, 10$ a 20 uzlových bodů uvnitř jámy.

Naštěstí pro nás je matice Laplasiánu kromě tridiagonální také diagonálně konstantní (tzv. Toeplitzova). Jsou-li a hodnoty matice $n \times n$ na hlavní diagonále a b a c pod a nad ní, lze napsat explicitně vlastní hodnoty této matice, jako

$$\lambda_k = a + 2\sqrt{bc} \cos\left(\frac{k\pi}{n+1}\right),$$

čili pro náš případ Laplaciánu očekáváme vlastní hodnoty u dna jámy ve tvaru $\lambda_k = (\pi/N)^2 k^2$.

Všeobecně lze říci, že chyba je nejmenší u nejnižších hladin, a se vzrůstající energií roste.

Odhad hodnoty vlastních hodnot obecné matice lze učinit s pomocí tzv. Gershgorinových kruhů: pro čtvercovou (komplexní) matici $A = (a_{ij})$ stanovíme poloměry

$$R_i = \sum_{i \neq j} |a_{ij}|;$$

Každá vlastní hodnota matice A potom leží uvnitř alespoň jednoho z kruhů $D(a_{ii}, R_i)$. Gershgorinovy kruhy se využívají jako praktický testování konvergence algoritmů.