

Física Computacional

Resolución de ecuaciones en derivadas parciales: la ecuación de Schrödinger

1. Fundamento Teórico

- En **Mecánica cuántica**, el estado físico de un sistema unidimensional de una partícula viene descrito completamente por una **función de onda compleja** $\Phi(x, t)$ que obedece la denominada **ecuación de Schrödinger**

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Phi(x, t) = H\Phi \quad (1)$$

donde $V(x)$ es el potencial al que está sometida la partícula, que supondremos que tiene una masa m independiente del tiempo, \hbar es la constante de Planck reducida y H es el **operador Hamiltoniano, que es hermítico**.

- La **densidad de probabilidad** de encontrar a la partícula en un volumen dV alrededor del punto x y en el instante t es

$$dP = |\Phi(x, t)|^2 dV. \quad (2)$$

- Normalización:** Para un sistema compuesto únicamente por una partícula, como es el nuestro, la probabilidad total de encontrar la partícula en algún punto del espacio, en cualquier instante t , es igual la unidad,

$$\int_V |\Phi(x, t)|^2 dV = 1. \quad (3)$$

- Nótese que **la integral de probabilidad es constante durante la evolución temporal**, lo que habrá que tenerse en cuenta al plantear la resolución numérica del problema.
- Podemos observar que **la ecuación de Schrödinger es lineal** y que se trata de una **ecuación diferencial de primer orden en el tiempo**.
- Para evitar el uso continuado de m y \hbar , haremos el **cambio de variable** $t \rightarrow t\hbar$ en el tiempo y $x \rightarrow x\hbar/\sqrt{2m}$ en el espacio, lo que conduce a una ecuación equivalente a (1) pero en la que $\hbar = 1$ y $m = 1/2$:

$$-H\Phi \equiv \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - V(x) \right] \Phi(x, t) = -i \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \quad (4)$$

- Esta ecuación puede resolverse términos de las autofunciones del hamiltoniano H , que, recordemos, es independiente del tiempo.
- Llamando u_n a los estados acotados y u_k a los estados del continuo, entonces la solución dependiente del tiempo viene dada de forma rigurosa por

$$\Phi(x, t) = \sum_n a_n e^{-iE_n t} u_n(x) + \int dk a(k) e^{-iE(k)t} u_k(x), \quad (5)$$

con

$$a_n = \langle u_n, \phi(x, 0) \rangle, \quad a(k) = \langle u_k, \phi(x, 0) \rangle, \quad (6)$$

donde $\Phi(x, 0)$ es el estado inicial del sistema (y por lo tanto a_n y $a(k)$ son los coeficientes Φ en las bases $\{u_n\}$ y $\{u_k\}$, respectivamente).

- De seguir este procedimiento, toparíamos con los inconvenientes de que:
 - En la mayoría de los casos, las autofunciones y los autovalores del hamiltoniano no se pueden calcular analíticamente y han de determinarse numéricamente.
 - Por motivos numéricos, el estado inicial debe restringirse necesariamente a una combinación lineal finita de autofunciones y, en cualquier caso, el número de éstas debe ser el menor posible para reducir el trabajo computacional. Truncar la base tiene como inconveniente añadido que la evolución deja de ser unitaria.
- Por todo ello, en lugar de seguir el procedimiento anterior integraremos directamente la ecuación (4). Pero hay que ser muy cuidadosos con el método numérico porque, en general, la discretización provoca que no se conserve la normalización de la función de onda (ecuación 3).
- La solución formal de la ecuación de Schrödinger es

$$\Phi(x, t) = e^{-i(t-t_0)H} \Phi(x, t_0) \quad (7)$$

donde el operador e^{-itH} es unitario (su inverso coincide con su adjunto) por ser H hermítico. Esta última propiedad será de utilidad a la hora de hallar la discretización más adecuada para resolver el problema numéricamente como veremos a continuación.

2. Método numérico

- Discretizaremos el espacio y el tiempo tomando $x_j = jh$ y $t_n = ns$, con $j = 0, 1, \dots, N$ y $n = 0, 1, 2, \dots$, donde h es el espaciado en la discretización espacial y s es el espaciado temporal.
- La función de onda viene dada en cada punto del retículo espacio-temporal por:

$$\Phi(x_j, t_n) \rightarrow \Phi(jh, ns) = \Phi_{j,n} \quad \text{con } j = 0, 1, \dots, N \quad \text{y } n = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

- Supondremos que las condiciones de contorno para la función de onda en $j = 0$ y $j = N$ son las correspondientes a la existencia de un potencial infinito en esos puntos, esto es, la densidad de probabilidad de encontrar la partícula en dichos puntos es cero. Así, $\Phi_{0,n} = \Phi_{N,n} = 0$, en cualquier instante.
- Puede definirse de forma inmediata un primer algoritmo a partir de la expresión

$$\Phi_{j,n+1} = e^{-isH} \Phi_{j,n}. \quad (9)$$

Si s es muy pequeño, el operador de evolución $\exp(-isH)$ puede aproximarse por su desarrollo de Taylor a primer orden en t . Si además observamos que el operador Hamiltoniano no es más que la aplicación de una derivada segunda, su discretización espacial es obvia y en total obtenemos el siguiente algoritmo

$$\Phi_{j,n+1} = (1 - isH_D + O(sH_D)^2) \Phi_{j,n}, \quad (10)$$

donde

$$\Phi_j'' \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{h^2}(\Phi_{j+1} - 2\Phi_j + \Phi_{j-1}) + O(h^2) \quad (11)$$

y H_D viene dado por

$$H_D f_j = -\frac{1}{h^2}(f_{j+1} - 2f_j + f_{j-1}) + V_j f_j \quad (12)$$

con $V_j = V(jh)$.

- Este algoritmo tan simple y natural adolece de un grave problema: el operador $(1 - isH)$ no es unitario. Esto implica que durante la iteración del algoritmo para encontrar la evolución de la función de onda, la normalización, $\sum_j h |\Phi_{j,n}|^2$, irá variando con el tiempo, lo que es incompatible con la restricción de normalización a la unidad expresada en (3) y viola la interpretación de Born.
- Así pues, el objetivo será encontrar un operador evolución similar al anterior pero que sea exactamente unitario. Esto se consigue haciendo uso de la aproximación de Cayley para el operador evolución temporal

$$e^{-isH} \approx \frac{1 - isH_D/2}{1 + isH_D/2}, \quad (13)$$

que conduce al algoritmo

$$\Phi_{j,n+1} = \frac{1 - isH_D/2}{1 + isH_D/2} \Phi_{j,n}. \quad (14)$$

- Nótese que además de ser unitario, este operador es exacto hasta orden $(sH_D)^2$.
- Para completar el algoritmo, sólo resta diseñar la estrategia para utilizar eficazmente el operador $1/(1 + isH_D)$. Para ello reescribimos la anterior ecuación como

$$\Phi_{j,n+1} = \left[\frac{2}{1 + isH_D/2} - 1 \right] \Phi_{j,n} = \chi_{j,n} - \Phi_{j,n}, \quad (15)$$

donde

$$\chi_{j,n} \equiv \frac{2}{1 + isH_D/2} \Phi_{j,n}, \quad (16)$$

o lo que es lo mismo, dada $\Phi_{j,n}$, $j = 0, \dots, N$, $\chi_{j,n}$ es la solución de la ecuación

$$[1 + isH_D/2] \chi_{j,n} = 2\Phi_{j,n}, \quad (17)$$

que en forma explícita puede escribirse como

$$\chi_{j+1,n} + \left[-2 + \frac{2i}{\tilde{s}} - \tilde{V}_j \right] \chi_{j,n} + \chi_{j-1,n} = \frac{4i}{\tilde{s}} \Phi_{j,n} \quad (18)$$

donde $\tilde{s} = s/h^2$ y $\tilde{V}_j = h^2 V_j$.

- De esta forma, **el algoritmo de evolución es claro**: dada una función de onda en el instante n para toda posición j se resuelve el conjunto de ecuaciones (18) y se obtiene $\chi_{j,n}$ ($j = 0, \dots, N$). Con esta solución se recurre a la ecuación (15) para **obtener las nuevas** $\Phi_{j,n+1}$ ($j = 0, \dots, N$), iterándose el proceso.
- Sólo falta por conocer cómo resolver ecuaciones del tipo (18), es decir, **cómo invertir matrices tridiagonales**.
- En este caso, hemos de resolver un **conjunto de ecuaciones** del tipo

$$A_j^- \chi_{j-1,n} + A_j^0 \chi_{j,n} + A_j^+ \chi_{j+1,n} = b_{j,n} \quad j = 1, \dots, N - 1 \quad (19)$$

donde $A_j^- = 1$, $A_j^0 = -2 + 2i/\tilde{s} - \tilde{V}_j$, $A_j^+ = 1$ y $b_{j,n} = 4i\Phi_{j,n}/\tilde{s}$.

- **Las condiciones de contorno son** $\chi_0 = \chi_N = 0$ (notemos que estas condiciones de contorno implican que en (15) Φ_0 y Φ_N son nulas en cualquier instante).

- Para resolver la recurrencia (19) suponemos que su solución es del tipo

$$\chi_{j+1,n} = \alpha_j \chi_{j,n} + \beta_{j,n} \quad j = 0, \dots, N - 1 \quad (20)$$

donde, para garantizar que se cumple $\chi_{N,n} = 0$, tomaremos $\alpha_{N-1} = \beta_{N-1,n} = 0$.

- Sustituyendo esta expresión en (19) obtenemos

$$\chi_{j,n} = -\frac{A_j^-}{A_j^0 + A_j^+ \alpha_j} \chi_{j-1} + \frac{b_{j,n} - A_j^+ \beta_{j,n}}{A_j^0 + A_j^+ \alpha_j}. \quad (21)$$

- Si identificamos las ecuaciones (20) y (21) podemos definir las recurrencias para los coeficientes α y β así

$$\alpha_{j-1} = -A_j^- \gamma_j, \quad \beta_{j-1,n} = \gamma_j (b_{j,n} - A_j^+ \beta_{j,n}). \quad (22)$$

donde $\gamma_j^{-1} = A_j^0 + A_j^+ \alpha_j$.

- Estas ecuaciones nos dan la forma de obtener todas las α y β partiendo de $j = N - 1$ y obteniendo en orden decreciente α_j y $\beta_{j,n}$ con $j = N - 2, \dots, 1, 0$.
- Obsérvese que α no depende del tiempo y sólo es necesario calcularlas una vez.
- Una vez obtenidas las α y β , se usa la recurrencia (20) para hallar las χ_j en orden de j crecientes.
- Conocida $\chi_{j,n}$, y con ella $\Phi_{j,n+1}$, queda discutir qué función de onda inicial se usa y con qué potencial. La función de onda inicial que vamos a usar es una onda plana con una amplitud gaussiana, esto es,

$$\Phi(x, 0) = e^{ik_0 x} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}. \quad (23)$$

Notemos que con esta elección, la densidad de probabilidad de encontrar inicialmente la partícula en un punto x es una gaussiana centrada en x_0 y de anchura σ .

- El número de oscilaciones completas que la función de onda tiene sobre la red depende de k_0 . En particular, $k_0Nh = 2\pi n_{ciclos}$. En lugar de dar como parámetro inicial k_0 , daremos n_{ciclos} .
- Obviamente $n_{ciclos} = 0, 1, \dots, N$. Pero físicamente no tendría mucho sentido que se produjese una oscilación completa de la función de onda entre dos puntos del retículo, pues querría decir que la discretización no es suficientemente fina. Así pues, restringiremos el parámetro n_{ciclos} a los valores $1, \dots, N/4$. De esta forma, un ciclo tendrá 4 puntos como mínimo.
- La posición media inicial y la anchura de la gaussiana serán por ejemplo $x_0 = Nh/4$ y $\sigma = Nh/16$, aunque es recomendable escribir la función de onda inicial de manera genérica y jugar con x_0 y σ .
- Por último, el potencial que usaremos tendrá una anchura $N/5$, estará entrado en $N/2$ y su altura será proporcional a la energía de la función de onda incidente: λk_0^2 (puede usarse, por ejemplo, $\lambda = 0,3$).
- En resumen, utilizando las constantes reescaladas, la función de onda en el retículo se tomará

$$\Phi_{j,0} = e^{i\tilde{k}_0 j} e^{-8(4j-N)^2/N^2}, \quad (24)$$

donde $\tilde{k}_0 = k_0 h = 2\pi n_{ciclos}/N$ donde $n_{ciclos} = 1, \dots, N/4$.

- El potencial es

$$\tilde{V}_j = V_j h^2 = \begin{cases} 0 & \text{si } j \notin [2N/5, 3N/5], \\ \lambda \tilde{k}_0^2 & \text{si } j \in [2N/5, 3N/5]. \end{cases} \quad (25)$$

- Sólo queda por fijar el parámetro $\tilde{s} = s/h^2$. Puesto que la energía es proporcional a k_0^2 y el operador dinámico discreto tiende a ser exacto en potencias de Hs , lo óptimo es elegir $\|H\|s < 1$, esto es, $k_0^2 s < 1$. Así deducimos que $\tilde{s} < 1/\tilde{k}_0^2$. En particular tomaremos $\tilde{s} = 1/4\tilde{k}_0^2$.

- Resumiendo, los parámetro que se han de fijar inicialmente son N , n_{ciclos} y λ , pues todos los demás se determinan a partir de ellos.
- Por lo tanto, el algoritmo para resolver la ecuación de Schrödinger unidimensional puede esquematizarse del siguiente modo:
 1. Dar los parámetros iniciales: N , n_{ciclos} y λ . Generar \tilde{s} , \tilde{k}_0 , \tilde{V}_j , $\Phi_{j,0}$ (incluyendo las condiciones de contorno $\Phi_{0,0} = \Phi_{N,0} = 0$) y α .
 2. Calcular β utilizando la recurrencia (22).
 3. Calcular χ a partir de (20).
 4. Calcular $\Phi_{j,n+1}$ de (15).
 5. $n = n + 1$, ir a al paso 2.

3. Problemas

- **Obligatorio:** Resolver la ecuación de Schrödinger unidimensional para un potencial cuadrado. Comprobar que se conserva la norma.
- **Voluntario 1:** Estudiar el coeficiente de transmisión

El coeficiente de transmisión es la probabilidad de encontrar a la partícula al otro lado del obstáculo para tiempos largos. En sistemas clásicos este coeficiente es 1 si la energía de la partícula es mayor que la energía del escalón y 0 si es menor. En sistemas cuánticos esto cambia por la acción del efecto túnel. Para determinar si una partícula es reflejada o transmitida debemos colocar detectores al final del sistema. Como ya hemos visto, la probabilidad de encontrar a la partícula entre los puntos x_1 y x_2 viene dada por

$$P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\Phi(x)|^2 dx \quad (26)$$

Suponemos que tenemos detectores finitos, actuando a derecha e izquierda de la barrera. Si estos detectores tienen un ancho de $N/5$ la probabilidad a tiempo n de detectar la partícula a la derecha vendrá dado por $P_D(n) = \sum_{j=4N/5}^N |\Phi_{j,n}|^2$, y la probabilidad de detectarla a la izquierda sería $P_I(n) = \sum_{j=0}^{N/5} |\Phi_{j,n}|^2$. Después de realizar el experimento m veces el coeficiente de transmisión se calcula como $K = m_T/m$, donde m_T es el número de veces que hemos detectado la partícula a la derecha del potencial.

Si la partícula es detectada no hace falta continuar con la simulación, pero si no se detecta hay que proyectarla. Esto significa que a cada paso que no haya detección hay que hacer los coeficientes $\Phi_j = 0$ para $j \in [4N/5, N]$, si hemos aplicado el detector derecho, y $\Phi_j = 0$ para $j \in [0, N/5]$ si ha sido el izquierdo. Para garantizar la normalización tendremos que calcular tras cada paso el valor

$$k = \sum_{j=0}^N |\Phi_j|^2 \quad (27)$$

y multiplicar todos los elementos de la función de onda de la manera $\Phi_j = \frac{1}{\sqrt{k}}\Phi_j$.

Hay que tener en cuenta que un detector que funcione a cada paso afecta fuertemente la dinámica del sistema (comprobadlo). Así habrá que aplicar los detectores sólo tras un intervalo de tiempo n_D . Este intervalo debe ser lo suficientemente grande para dejar el sistema evoluciona, y lo suficientemente pequeño como para evitar reflexiones en las paredes. Los resultados dependen fuertemente de este parámetro.

Así, el algoritmo quedará:

1. Generar la función de onda inicial.
2. Evolucionar n_D pasos.

3. Calcular P_D .
4. Generar un número aleatorio x . Si $x < P_D$ aumentar m_T e ir a 1.
5. Hacer $\Phi_j = 0$ para $j \in [4N/5, N]$, calcular $k = \sum_{j=0}^N |\Phi_j|^2$ y hacer $\Phi_j = \frac{1}{\sqrt{k}}\Phi_j$ para todo j .
6. Calcular P_I .
7. Generar un número aleatorio x . Si $x < P_I$ e ir a 1.
8. Hacer $\Phi_j = 0$ para $j \in [0, N/5]$, calcular $k = \sum_{j=0}^N |\Phi_j|^2$ y hacer $\Phi_j = \frac{1}{\sqrt{k}}\Phi_j$ para todo j .
9. Ir a 2.

Para obtener una buena estadística habrá que simular el sistema al menos 10^3 veces.

Hay que realizar como mínimo:

- Estudiar la dependencia en N de K realizando simulaciones para $N = 500, 1000, 2000$.
- Estudiar la dependencia en $V(x)$ de K , usando valores $\lambda = 0, 1; 0,3; 0,5; 1; 5; 10$.
- Comparar con resultados teóricos.

Algunas cuestiones extra que se pueden calcular son las siguientes:

- Estudiar la dinámica y el coeficiente de transmisión en función del parámetro m_T . Discutir en base a conceptos tales como **la medida** y el **colapso de la función de onda**.

- Calcular los valores esperados de distintos observables (posición, momento, energía cinética, energía total, ...) con y sin mediciones y discutir los resultados.

Nota: El valor esperado de un observable se puede calcular como

$$\langle O \rangle = \int \phi^*(x) \hat{O} \phi(x) dx,$$

donde \hat{O} es el operador correspondiente al observable ($\hat{x} = x, \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \dots$).

Números complejos en Fortran.

- *Declaración:* implicit double complex (*h*)
- *Asignación de valores constantes:* $h = (1,0d0, 0,3d0)$ (=1+i0.3).
- *Asignación de variables:* $h = \text{complex}(a, b)$ (=a+ib).