

Programowanie i metody numeryczne

Projekt *Twierdzenie Ehrenfesta*

Bartłomiej Zglinicki
Bartlomiej.Zglinicki@fuw.edu.pl

1. Wprowadzenie

Przewidywania liczbowe mechaniki kwantowej muszą być zgodne z wynikami uzyskiwanymi w mechanice klasycznej dla układów, które należą do zakresu stosowalności tej drugiej – czyli dla układów makroskopowych. Ta kardynalna zgodność między mechaniką klasyczną i kwantową jest treścią twierdzenia Ehrenfesta [1], zgodnie z którym klasycznym związkom między zmiennymi dynamicznymi (np. położeniem, pędem) odpowiadają w mechanice kwantowej analogiczne związki między wartościami oczekiwanymi operatorów tych wielkości.

W ramach projektu potwierdzimy, że twierdzenie Ehrenfesta rzeczywiście jest spełnione w przypadku konkretnego układu. Zbadamy cząstkę w przestrzeni jednowymiarowej, umieszczoną w potencjale liniowym i „spadającą” na nieskończoną ścianę potencjału. Porównamy przewidywaną przez mechanikę kwantową zależność od czasu wartości oczekiwanej położenia tej cząstki z zależnością czasową jej położenia w mechanice klasycznej. Cel ten zrealizujemy korzystając z dobrodziejstw analizy numerycznej.

2. Sformułowanie problemu i metoda rozwiązania numerycznego

Zacniemy od ścisłego sformułowania badanego zagadnienia na gruncie mechaniki kwantowej. W sekcji 2.1. zapiszemy równanie Schrödingera, które w mechanice kwantowej opisuje ewolucję czasową układu, w postaci odpowiadającej problemowi opisanemu we wprowadzeniu oraz narzucimy odpowiednie warunki na jego rozwiązania. Zawarte tam rozważania są oparte na [1].

Następnie, w sekcji 2.2. zastosujemy odpowiednie narzędzia numeryczne, które pozwolą nam obliczać wartości przybliżonego rozwiązania tego równania. Przedstawione w tej części informacje pochodzą z [2, 3, 4, 5].

2.1. Równanie Schrödingera

Niech $\Psi = \Psi(t, \mathbf{r})$ będzie funkcją falową pewnego układu kwantowego w reprezentacji położeniowej. Funkcja ta zadaje stan układu, a jej zmienność w czasie opisywana jest przez zależne od czasu równanie Schrödingera, które w reprezentacji położeniowej przyjmuje postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, \mathbf{r}) = \hat{H} \Psi(t, \mathbf{r}). \quad (1)$$

\hat{H} jest hamiltonianem układu. Będziemy się zajmowali pojedynczą cząstką o masie m umieszczoną w niezależnym od czasu potencjale $V = V(\mathbf{r})$, zatem

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}), \quad (2)$$

gdzie $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ to operator pędu, zaś $\Delta = \nabla^2$ – laplasjan. Wprowadzimy dla wygody jednostki, w których $m = \frac{1}{2}$ oraz $\hbar = 1$. Równanie Schrödingera (1) z hamiltonianem (2) będzie wówczas postaci

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t, \mathbf{r}) = \left(-\Delta + V(\mathbf{r})\right)\Psi(t, \mathbf{r}). \quad (3)$$

Będziemy posługiwali się współrzędnymi kartezjańskimi i rozważali wyłącznie przypadek jednowymiarowy – założymy, że funkcja falowa określona jest w $(1+1)$ -wymiarowej czasoprzestrzeni:

$$\Psi: \mathbb{R} \times \mathbb{R} \supseteq \Omega \ni (t, x) \mapsto \Psi(t, x) \in \mathbb{C}. \quad (4)$$

Równanie Schrödingera (3) przyjmie zatem ostatecznie postać

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t, x) = \left(-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\Psi(t, x). \quad (5)$$

Jest to zespolone równanie różniczkowe cząstkowe drugiego rzędu. Rozwiązując je przy ustalonym potencjale $V(x)$ oraz warunkach brzegowych i warunku początkowym wyznaczymy funkcję falową $\Psi(t, x)$ na całym obszarze Ω . Znając funkcję falową, będziemy mogli łatwo obliczyć wartość oczekiwaną położenia rozważanej cząstki w chwili t :

$$\langle \hat{x} \rangle_{\Psi}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{x} | \Psi(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi(t) | x \rangle \langle x | \hat{x} | \Psi(t) \rangle dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(t, x)|^2 x dx. \quad (6)$$

Powyższy wzór jest poprawny tylko wtedy, gdy wektor stanu jest unormowany, czyli gdy $\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = 1$. Równanie Schrödingera zachowuje normę wektora stanu, wystarczy więc, że zadbamy o jego unormowanie w chwili początkowej. Zajmiemy się tym poniżej, ustalając warunek początkowy.

2.1.1. Potencjał

Przyjmijmy w równaniu (5) potencjał w postaci

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & \text{gd } x < 0 \text{ lub } x > L, \\ fx, & \text{gd } 0 \leq x \leq L, \end{cases} \quad (7)$$

gdzie f i L są pewnymi dodatnimi liczbami rzeczywistymi. Potencjał ten odpowiada nieskończonej studni z „pochyłym dnem”. Klasycznie cząstka umieszczona wewnątrz takiej studni doznaje stałego przyspieszenia o wartości $a_{cl} = -2f$ (pamiętajmy, że $m = \frac{1}{2}$) w kierunku malejących wartości współrzędnej x .

2.1.2. Warunki brzegowe i warunek początkowy

Będziemy śledzić ewolucję cząstki od chwili $t = 0$ do chwili $t = T > 0$. Z (7) wynika, że $\Psi(t, x) \equiv 0$ poza odcinkiem opisanym nierównością $0 \leq x \leq L$. Możemy się zatem ograniczyć do badania funkcji falowej (4) na obszarze

$$\Omega = [0, T] \times [0, L], \quad (8)$$

przyjmując warunki brzegowe

$$\Psi(t, x = 0) = \Psi(t, x = L) = 0. \quad (9)$$

Założymy, że w chwili początkowej $t = 0$ funkcja falowa ma postać unormowanej paczki gaussowskiej (pamiętajmy, że $\hbar = 1$):

$$\Psi(t = 0, x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}\sqrt{\sigma}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(x-x_0)^2}, \quad (10)$$

gdzie $0 \ll x_0 < L$ oraz $\sigma > 0$. Wartości oczekiwane położenia i pędu w tym stanie to:

$$\langle \hat{x} \rangle = x_0, \quad \langle \hat{p} \rangle = 0. \quad (11)$$

Paczka ta odpowiada więc cząstce spoczywającej w dużej odległości od „lewej” krawędzi studni ($x = 0$).

2.2. Rozwiązanie numeryczne metodą różnic skończonych

Problem sformułowany w poprzedniej sekcji nie daje się rozwiązać analitycznie, z pomocą przychodzi nam jednak analiza numeryczna. Posłużymy się metodą różnic skończonych: zastąpimy ciągłą czasoprzestrzeń dyskretną siatką punktów, a różniczkowe równanie Schrödingera (5) – odpowiadającym mu równaniem różnicowym określonym na tej siatce. Pozwoli nam to obliczać wartości funkcji falowej w kolejnych chwilach, wyznaczonych przez czasowe współrzędne punktów siatki.

2.2.1. Dyskretyzacja czasoprzestrzeni i pochodnych przestrzennych

Zacniemy od dyskretyzacji czasoprzestrzeni: pokryjemy obszar Ω prostokątną siatką punktów, które będziemy nazywać węzłami, o współrzędnych

$$\begin{cases} t = k \Delta t, \\ x = m \Delta x, \end{cases} \quad k, m \in \mathbb{Z}, \quad (12)$$

gdzie Δt i Δx są ustalonymi interwałami. Dla wygody, zamiast posługiwać się bezpośrednio wartościami tych interwałów, wprowadzimy dwie liczby naturalne K i M takie, że $K + 1$ i $M + 1$ będą liczbami węzłów w kierunku osi, odpowiednio, Ot i Ox , oraz przyjmiemy

$$\Delta t = \frac{T}{K}, \quad \Delta x = \frac{L}{M}. \quad (13)$$

Wówczas

$$k \in \{0, 1, \dots, K\}, \quad m \in \{0, 1, \dots, M\}. \quad (14)$$

Od tej pory będziemy rozważali wartości funkcji określonych na Ω wyłącznie w węzłach. W równaniu (5) dokonamy więc podstawień

$$\Psi(t, x) \longrightarrow \Psi(k\Delta t, m\Delta x) \equiv \Psi_m^k, \quad (15)$$

$$V(x) \longrightarrow V(m\Delta x) \equiv V_m. \quad (16)$$

Wartość oczekiwana położenia (6) również podlega dyskretyzacji:

$$\langle \hat{x} \rangle_\Psi(t) \longrightarrow \langle \hat{x} \rangle_\Psi(k\Delta t) \equiv \langle \hat{x} \rangle_\Psi^k. \quad (17)$$

Warunki brzegowe (9) i warunek początkowy (10) przyjmą po dyskretyzacji postać

$$\Psi_0^k = \Psi_M^k = 0, \quad (18)$$

$$\Psi_m^0 = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}\sqrt{\sigma}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(m\Delta x - x_0)^2}. \quad (19)$$

W celu dyskretyzacji występującej po prawej stronie równania (5) drugiej pochodnej posłużymy się standardowym wzorem:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(t, x) \longrightarrow \frac{\Psi_{m+1}^k - 2\Psi_m^k + \Psi_{m-1}^k}{\Delta x^2}. \quad (20)$$

2.2.2. Dyskretyzacja pochodnej czasowej – schemat Cranka–Nicolson

Zajmiemy się teraz lewą stroną równania Schrödingera (5), zawierającą wyłącznie pierwszą pochodną funkcji falowej po czasie. Zauważmy na początku, że wykorzystując podstawienia (15), (16) i (20) możemy już zapisać prawą stronę tego równania w postaci dyskretnej – oznaczmy ją symbolem F_m^k :

$$F_m^k \equiv -\frac{\Psi_{m+1}^k - 2\Psi_m^k + \Psi_{m-1}^k}{\Delta x^2} + V_m \Psi_m^k. \quad (21)$$

Równanie Schrödingera (5) po dyskretyzacji przyjmie zatem postać

$$i \left[\frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, x) \right]_m^k = F_m^k, \quad (22)$$

gdzie symbolem $\left[\frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, x) \right]_m^k$ oznaczyliśmy dyskretną formę pochodnej czasowej funkcji falowej. Wyznamy ją teraz.

Mamy do dyspozycji kilka sposobów różnicowego przybliżenia pierwszej pochodnej. Możemy na przykład posłużyć się podstawieniem określanym niekiedy jako schemat Eulera:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, x) \longrightarrow \frac{\Psi_m^{k+1} - \Psi_m^k}{\Delta t}. \quad (23)$$

Równanie (22) przyjmie wówczas postać

$$i \frac{\Psi_m^{k+1} - \Psi_m^k}{\Delta t} = F_m^k. \quad (24)$$

Inny sposób to wsteczny schemat Eulera:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, x) \longrightarrow \frac{\Psi_m^k - \Psi_m^{k-1}}{\Delta t}, \quad (25)$$

prowadzący do równania (22) w postaci

$$i \frac{\Psi_m^k - \Psi_m^{k-1}}{\Delta t} = F_m^k \quad (26)$$

lub, po przenumerowaniu $k \rightarrow k+1$,

$$i \frac{\Psi_m^{k+1} - \Psi_m^k}{\Delta t} = F_m^{k+1}. \quad (27)$$

Istnieją jeszcze inne wzory tego typu, nie wykorzystamy jednak bezpośrednio żadnego z nich. Zamiast tego posłużymy się nieco zaskakującą metodą określaną jako schemat Cranka–Nicolson: dodamy do siebie stronami równania (24) i (27), a następnie podzielimy otrzymane w ten sposób równanie stronami przez 2. W wyniku otrzymamy dyskretne równanie Schrödingera w postaci

$$i \frac{\Psi_m^{k+1} - \Psi_m^k}{\Delta t} = \frac{1}{2} (F_m^{k+1} + F_m^k). \quad (28)$$

Po prawej stronie tego równania, oprócz wielkości z indeksem czasowym k występują też wielkości z indeksem czasowym $(k+1)$, schemat Cranka–Nicolson jest zatem schematem niejawnym – oznacza to, że nie doprowadzi on nas do jawnego wzoru na wartość funkcji falowej w danym węźle w kolejnym kroku czasowym $(k+1)$, lecz do układu równań zawierających wartości funkcji falowej w kolejnym kroku czasowym w różnych węzłach. Jest przez to bardziej złożony obliczeniowo niż prostsze, jawne schematy, na przykład (24), ma jednak kluczowe zalety: można wykazać, że jest bezwarunkowo numerycznie stabilny oraz że zachowuje normę wektora stanu, czyli że wielkość $\langle \Psi^k | \Psi^k \rangle$ nie zmienia się wraz ze zmianą k – jest to w przypadku równania Schrödingera niezbędne.

2.2.3. Równanie Schrödingera w postaci dyskretnej

Podstawiając (21) do (28) otrzymamy ostatecznie różnicową postać równania Schrödingera (5):

$$i \frac{\Psi_m^{k+1} - \Psi_m^k}{\Delta t} = -\frac{1}{2\Delta x^2} \left(\Psi_{m+1}^{k+1} - 2\Psi_m^{k+1} + \Psi_{m-1}^{k+1} + \Psi_{m+1}^k - 2\Psi_m^k + \Psi_{m-1}^k \right) + \frac{1}{2} \left(V_m \Psi_m^{k+1} + V_m \Psi_m^k \right). \quad (29)$$

Pomnożymy teraz obie strony tego równania przez $(-i\Delta t)$, przeniesiemy wszystkie wyrazy ze wskaźnikiem czasowym $(k+1)$ na lewą stronę, zaś wszystkie wyrazy ze wskaźnikiem czasowym k – na prawą stronę oraz wprowadzimy oznaczenia

$$r = -\frac{i\Delta t}{2\Delta x^2}, \quad a_{ij} = \left(1 - 2r + i\frac{\Delta t}{2}V_m\right), \quad b_{ij} = \left(1 + 2r - i\frac{\Delta t}{2}V_m\right). \quad (30)$$

Otrzymamy wówczas

$$r\Psi_{m+1}^{k+1} + a_{i,j}\Psi_m^{k+1} + r\Psi_{m-1}^{k+1} = -r\Psi_{m+1}^k + b_{i,j}\Psi_m^k - r\Psi_{m-1}^k. \quad (31)$$

Właśnie z takiej dyskretnej postaci równania Schrödingera będziemy korzystać.

Jak posługiwać się równaniem (31)? Musimy zapisać nie jedno, ale układ takich równań dla *ustalonego* $k \in \{0, 1, \dots, K-1\}$ oraz dla *wszystkich* $m \in \{1, \dots, M-1\}$; nie bierzemy tu pod uwagę $m=0$ ani $m=M$, ponieważ warunki brzegowe (18) zmuszają nas do traktowania wartości Ψ_m^k o takich wskaźnikach jako stałych; nie rozważamy także $k=K$, bo wówczas wskaźnik $(k+1)$ byłby poza zakresem. Znając wartości Ψ_m^k funkcji falowej dla wszystkich wartości wskaźnika przestrzennego m w chwili odpowiadającej wskaźnikowi czasowemu k , z tego układu równań wyznaczymy wartości Ψ_m^{k+1} funkcji falowej dla wszystkich wartości wskaźnika m w chwili następnej, odpowiadającej wskaźnikowi czasowemu $(k+1)$. Warunek początkowy (19) zadaje wartości funkcji falowej dla $k=0$, zatem zaczynając od $k=0$ możemy krok po kroku wyznaczać funkcję falową w kolejnych chwilach.

Znając wartości Ψ_m^k funkcji falowej dla konkretnego k i wszystkich m możemy obliczyć wartość oczekiwaną położenia $\langle \hat{x} \rangle_\Psi^k$, określoną jako (17), w chwili odpowiadającej wskaźnikowi k . Wymaga to numerycznego obliczenia całki (6). Na mocy (8) wystarczy całkować w granicach od 0 do L , otrzymujemy więc

$$\langle \hat{x} \rangle_\Psi^k = \left[\int_0^L |\Psi(t, x)|^2 x dx \right]^k, \quad (32)$$

gdzie symbol $[\dots]^k$ po prawej stronie oznacza numeryczne przybliżenie wartości całki dla danego k . Funkcja podcałkowa $g(x) = |\Psi(t, x)|^2 x$ nie jest dana wzorem, znamy jedynie zbiór jej wartości w $M+1$ równoodległych punktach:

$$x_m = m\Delta x, \quad y_m = g(x_m) = \left| \Psi(k\Delta t, m\Delta x) \right|^2 m\Delta x = |\Psi_m^k|^2 m\Delta x, \quad m \in \{0, 1, \dots, M\}. \quad (33)$$

Właściwym narzędziem do obliczenia numerycznego przybliżenia wartości całki (32) będą zatem kwadratury Newtona–Cotesa [3] – możemy na przykład posłużyć się złożonym wzorem Simpsona.

2.2.4. Formalizm macierzowy i algorytm rozwiązania

Najprostszym sposobem na poradzenie sobie z układem równań typu (31) będzie zapisanie go w postaci macierzowej:

$$\mathbf{G}\Psi^{k+1} = \mathbf{H}\Psi^k, \quad (34)$$

gdzie

$$\Psi^{k+1} = \begin{bmatrix} \Psi_1^{k+1} \\ \Psi_2^{k+1} \\ \vdots \\ \Psi_m^{k+1} \\ \vdots \\ \Psi_{M-1}^{k+1} \end{bmatrix} \quad \text{oraz} \quad \Psi^k = \begin{bmatrix} \Psi_1^k \\ \Psi_2^k \\ \vdots \\ \Psi_m^k \\ \vdots \\ \Psi_{M-1}^k \end{bmatrix}, \quad (35)$$

zaś \mathbf{G} i \mathbf{H} są macierzami, których elementy macierzowe łatwo odczytać z (31). Macierze te będą miały dosyć regularną postać, wiele spośród ich elementów macierzowych będzie równych 0, ponieważ równanie (31) wiąże ze sobą tylko trzy sąsiednie składowe wektorów Ψ^{k+1} i Ψ^k . Warto podkreślić, że macierze \mathbf{G} i \mathbf{H} nie zależą od k – należy je więc wyznaczyć tylko raz i stosować w tej samej postaci dla wszystkich k .

Rozwiązaniem równania (34) jest wektor

$$\Psi^{k+1} = \mathbf{U}\Psi^k, \quad \text{gdzie „macierz ewolucji”} \quad \mathbf{U} = \mathbf{G}^{-1}\mathbf{H}. \quad (36)$$

Formalizm macierzowy daje nam zatem prosty algorytm numerycznego rozwiązania naszego problemu:

- 1) wyznaczamy macierze \mathbf{G} i \mathbf{H} z (34) na podstawie (31) i (35), a następnie obliczamy macierz $\mathbf{U} = \mathbf{G}^{-1}\mathbf{H}$,
- 2) dla kolejnych $k = 0, 1, \dots, K-1$ obliczamy wektor Ψ^{k+1} posługując się wzorem (36) i interpretujemy jego składowe jako Ψ_m^{k+1} ; w pierwszym kroku ($k = 0$) po prawej stronie (36) pojawi się wektor Ψ^0 , którego składowe dane są wzorem (19).

Wyznamy w ten sposób wielkości Ψ_m^k dla wszystkich wartości k i m , co pozwoli nam obliczyć wartości oczekiwane położenia (17) dla każdego k na podstawie wzoru (32).

3. Opis projektu

Celem projektu jest przygotowanie programu komputerowego, który posługując się metodą różnic skończonych w sposób omówiony w sekcji 2.2. rozwiąże problem postawiony w sekcji 2.1. Wynikiem działania programu powinny być trzy rysunki: wykres kwantowej wartości oczekiwanej położenia cząstki jako funkcji czasu, przygotowany na podstawie numerycznej zależności (32), wykres klasycznej zależności położenia tej cząstki od czasu oraz wykres różnicy kwantowej wartości oczekiwanej położenia i jego klasycznej wartości, również jako funkcji czasu.

Projekt może zostać wykonany przy użyciu wybranego przez Ciebie narzędzia: któregoś z pakietów obliczeń naukowych (np. *Wolfram Mathematica*) lub dowolnego języka programowania. Wedle uznania możesz nawet wykorzystać więcej takich narzędzi (np. jedno do wykonania obliczeń, drugie do wizualizacji wyników). Możesz także swobodnie korzystać ze specjalistycznego oprogramowania do analizy numerycznej, zarówno wbudowanego w narzędzie, które wybrałeś do wykonania projektu, jak i rozpowszechnianego w postaci zewnętrznych bibliotek.

Użytkownik programu powinien mieć możliwość określenia wartości wszystkich parametrów (K , N_x , N_y , parametrów potencjału i stanu początkowego etc.) z wyjątkiem T – wartość tego ostatniego powinna odpowiadać chwili, w której według opisu klasycznego cząstka osiągnie położenie $x = 0$. Jeśli przygotujesz projekt w formie, która zakłada pracę bezpośrednio z kodem źródłowym (np. jako notatnik *Wolfram Mathematica* lub *Jupyter Notebook*), parametry muszą być reprezentowane przez zmienne zdefiniowane w pobliżu początku kodu. Gdy zaś projekt zostanie wykonany w postaci skryptu (np. w języku Python) lub kodu przeznaczonego do kompilacji (np. w języku C++), parametry powinny być pobierane ze standardowego wejścia, z pliku lub jako argumenty wywołania.

Gotowy projekt ma zawierać wyłącznie pliki z kodem źródłowym – w przypadku programu przeznaczonego do kompilacji nie trzeba dołączać już skompilowanych plików wykonywalnych. W bardziej skomplikowanych przypadkach należy dołączyć do projektu krótką informację (np. w postaci zwykłego pliku tekstowego) o tym, jak uruchomić lub skompilować projekt i jakie zewnętrzne zależności (np. biblioteki do analizy numerycznej) są do tego potrzebne oraz w jaki sposób przekazać programowi wartości parametrów.

Powodzenia!

Literatura

- [1] Shankar R., *Mechanika kwantowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2020.

- [2] *Programowanie i metody numeryczne – Wykład 12. Równania różniczkowe cząstkowe.*
- [3] *Programowanie i metody numeryczne – Wykład 8. Całkowanie.*
- [4] Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery, B.P., *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Third Edition, Cambridge University Press 2007.
- [5] Boudreau J.F., Swanson E.S., *Applied Computational Physics*, Oxford University Press 2018.