1 Particella nella scatola

Consideriamo l'equazione di Schrödinger per la particella nella scatola, con estremi $[-1, 1]$, lunghezza $L = 2$. Quindi (in unita' $\hbar = 1, m = 1$)

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}, \quad \psi(-1) = 0 \quad \psi(1) = 0$$

e gli autovalori

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2}{2a^2}$$

$$E_1 = \frac{\pi^2}{8} = 1.23370055$$

$$E_2 = \frac{4\pi^2}{8} = 4.9348002201$$

$$E_3 = \frac{9\pi^2}{8} = 11.10330495$$

Supponiamo di non conoscere le soluzioni esatte del problema, e scegliamo un insieme di funzioni di base $\{\phi_i\}$ con cui approssimare le soluzioni

$$\psi_k = \sum_{i=1}^n \phi_i c_{ik}$$

Le funzioni di base devono comunque soddisfare le condizioni al contorno (cioe' appartenere allo stesso spazio vettoriale in cui sono definite le soluzioni). Scegliamo le funzioni piu' semplici a disposizione, cioe' i polinomi. Definiamo

$$\phi_m = x^m(1 - x^2)$$

dove il fattore $(1 - x^2)$ assicura il soddisfacimento delle condizioni al contorno. Osserviamo anche che le funzioni di base hanno parita' ben definita, uguale alla parita' di m .

Le soluzioni approssimate dell'equazione si ottengono risolvendo l'equazione ad autovalori matriciale

$$Hc_k = E_k S c_k$$

con le matrici date dai prodotti scalari

$$H_{mn} = \langle \phi_m | H | \phi_n \rangle \quad S_{mn} = \langle \phi_m | \phi_n \rangle$$

e ricordando

$$\int_{-1}^1 x^m dx = \left[\frac{1}{m+1} x^{m+1} \right]_{-1}^1 = \begin{cases} \frac{2}{m+1} & m \text{ pari} \\ 0 & m \text{ dispari} \end{cases}$$

e'

$$S_{mn} = \int_{-1}^1 x^m (1-x^2) x^n (1-x^2) dx = \int_{-1}^1 x^{m+n} - 2x^{m+n+2} + x^{m+n+4} dx =$$

$$2 \left[\frac{1}{m+n+1} - 2 \frac{1}{m+n+3} + \frac{1}{m+n+5} \right] \quad m \text{ pari}$$

Analogamente

$$H_{mn} = -\frac{1}{2} \int_{-1}^1 x^m (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} x^n (1-x^2) dx = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \frac{d}{dx} x^m (1-x^2) \frac{d}{dx} x^n (1-x^2) dx =$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 (mx^{m-1} - (m+2)x^{m+1})(nx^{n-1} - (n+2)x^{n+1}) =$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 mnx^{m+n-2} + (m(n+2) + n(m+2))x^{m+n} + (m+2)(n+2)x^{m+n+2}$$

$$H_{mn} = \frac{mn}{m+n-1} - \frac{m(n+2) + n(m+2)}{m+n+1} + \frac{(m+2)(n+2)}{m+n+3} \quad m \text{ pari}$$

vediamo quindi che sia S_{mn} che H_{mn} sono zero tra funzioni di parità diversa, come deve essere per la simmetria del problema. basterà quindi trattarle separatamente. Consideriamo le funzioni pari, $n=0, 2, 4, \dots$

$$S_{00} = 2 \left[1 - \frac{2}{3} + \frac{1}{5} \right] = 2 \frac{15-10+3}{3 \cdot 5} = \frac{16}{3 \cdot 5}$$

$$S_{02} = 2 \left[\frac{1}{3} - \frac{2}{5} + \frac{1}{7} \right] = 2 \frac{35-42+15}{3 \cdot 5 \cdot 7} = \frac{16}{3 \cdot 5 \cdot 7}$$

$$S_{22} = 2 \left[\frac{1}{5} - \frac{2}{7} + \frac{1}{9} \right] = 2 \frac{35-42+15}{5 \cdot 7 \cdot 9} = \frac{16}{5 \cdot 7 \cdot 9}$$

$$H_{00} = 0 + 0 + \frac{4}{3} = \frac{4}{3}$$

$$H_{02} = 0 - \frac{4}{3} + \frac{8}{5} = \frac{-20+24}{3 \cdot 5} = \frac{4}{3 \cdot 5}$$

$$H_{22} = \frac{4}{3} - \frac{16}{5} + \frac{16}{7} = 4 \frac{5 \cdot 7 - 3 \cdot 4 \cdot (-7+5) \cdot 3}{3 \cdot 5 \cdot 7} = \frac{4 \cdot 11}{3 \cdot 5 \cdot 7}$$

ecc.

Se ci limitiamo a una sola funzione di base, otteniamo

$$H_{00} - ES_{00} \quad E_1^{(1)} = \frac{4}{3} / \frac{16}{3 \cdot 5} = \frac{5}{4} = 1.25$$

che rappresenta il valore medio dell'hamiltoniano rispetto alla prima funzione di base, ed è già un'ottima approssimazione al primo autovalore. Il buon risultato ottenuto si spiega col fatto che

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{S_{00}}}(1 - x^2) = \frac{\sqrt{15}}{4}(1 - x^2) \simeq 0.9682(1 - x^2)$$

è già molto simile a

$$\psi_1 = \cos \frac{\pi}{2} x = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} x \right)^2 + \dots \simeq 1 - 1.2337 x^2$$

Possiamo ottenere un'approssimazione migliore a E_1 , e anche una stima del secondo autovalore pari E_3 , prendendo anche ϕ_2

$$\begin{pmatrix} H_{00} - ES_{00} & H_{02} - ES_{02} \\ H_{20} - ES_{20} & H_{22} - ES_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{4}{3} - \frac{16}{3 \cdot 5} E & \frac{4}{3 \cdot 5} - \frac{16}{3 \cdot 5 \cdot 7} E \\ \frac{4}{3 \cdot 5} - \frac{16}{3 \cdot 5 \cdot 7} E & \frac{4 \cdot 11}{3 \cdot 5 \cdot 7} - \frac{16}{5 \cdot 7 \cdot 9} E \end{pmatrix} = 0$$

$$\left(\frac{4}{3} - \frac{16}{3 \cdot 5} E \right) \left(\frac{4 \cdot 11}{3 \cdot 5 \cdot 7} - \frac{16}{5 \cdot 7 \cdot 9} E \right) - \left(\frac{4}{3 \cdot 5} - \frac{16}{3 \cdot 5 \cdot 7} E \right)^2 = 0$$

Raccogliamo i fattori comuni per semplificare

$$\frac{4}{3 \cdot 5} (5 - 4E) \frac{4}{5 \cdot 7 \cdot 9} (3 \cdot 11 - 4E) - \left(\frac{4}{3 \cdot 5 \cdot 7} \right)^2 (7 - 4E)^2 = 0$$

e moltiplichiamo per $\frac{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 7 \cdot 9}{4 \cdot 4}$

$$7(5 - 4E)(33 - 4E) - 3(7 - 4E)^2 = 0$$

$$7(5 \cdot 33 - 4E(5 + 33) + 16E^2) - 3(7 \cdot 7 - 7 \cdot 8E + 16E^2) = 0$$

$$7 \cdot 3(5 \cdot 11 - 7) - 7 \cdot 8E(19 - 3) + 16E^2(7 - 3) = 0$$

$$16 \cdot 4E^2 - 16 \cdot 7 \cdot 8E + 7 \cdot 3 \cdot 48 = 0$$

$$4E^2 - 56E + 63 = 0$$

$$E_{12} = \frac{28 \pm \sqrt{28^2 - 4 \cdot 63}}{4} = \begin{cases} E_1^2 = 1.233718 > E_1 \\ E_3^2 = 12.7662813 > E_3 \end{cases}$$

Come si vede, adesso E_1^2 e' molto accurato, ed E_3^2 e' cosi' cosi'.
Allo stesso modo per gli stati dispari

$$S_{11} = \left[\frac{2}{3} - \frac{4}{5} + \frac{2}{7} \right] = \frac{16}{3 \cdot 5 \cdot 7}$$

$$H_{11} = 1 - \frac{6}{3} + \frac{9}{5} = \frac{4}{5}$$

$$E_2^1 = \frac{H_{11}}{S_{11}} = \frac{4}{5} / \frac{16}{3 \cdot 5 \cdot 7} = \frac{21}{4} = 5.25$$

gia' una discreta approssimazione

In generale gli autovalori piu' bassi sono quelli che convergono piu' rapidamente. E' facile costruire un piccolo programma per ottenere gli autovalori per ogni dimensione della base adoperata. Ad esempio, usando un numero di funzioni di base da 1 a 5 si ottiene (per gli autovalori pari)

EIGEVAlUES			
state,	exact,	variational,	difference
1	1.2337005501	1.2500000000	0.163E-01
1	1.2337005501	1.2337187027	0.182E-04
2	11.1033049512	12.7662812973	0.166E+01
1	1.2337005501	1.2337005544	0.424E-08
2	11.1033049512	11.1467029562	0.434E-01
3	30.8425137534	43.8695964895	0.130E+02
1	1.2337005501	1.2337005501	0.325E-12
2	11.1033049512	11.1036835218	0.379E-03
3	30.8425137534	31.8022302180	0.960E+00
4	60.4513269567	109.8603857101	0.494E+02
1	1.2337005501	1.2337005501	0.000E+00
2	11.1033049512	11.1033061721	0.122E-05
3	30.8425137534	30.8803396448	0.378E-01
4	60.4513269567	66.4589819498	0.601E+01
5	99.9297445610	231.5736716788	0.132E+03

e per quelli dispari

EIGEVVALUES			
state,	exact,	variational,	difference
1	4.9348022005	5.2500000000	0.315E+00
1	4.9348022005	4.9376941013	0.289E-02
2	19.7392088022	25.0623058987	0.532E+01
1	4.9348022005	4.9348091743	0.697E-05
2	19.7392088022	19.9989894428	0.260E+00
3	44.4132198049	71.3162013828	0.269E+02
1	4.9348022005	4.9348022065	0.595E-08
2	19.7392088022	19.7446205174	0.541E-02
3	44.4132198049	47.0593092532	0.265E+01
4	78.9568352087	162.2612680233	0.833E+02
1	4.9348022005	4.9348022005	0.226E-11
2	19.7392088022	19.7392522947	0.435E-04
3	44.4132198049	44.5821888925	0.169E+00
4	78.9568352087	90.8435613049	0.119E+02
5	123.3700550136	321.1501953402	0.198E+03

In questo esempio gli autovalori erano noti esattamente. Pero' lo stesso procedimento puo' essere adoperato per trovare un'approssimazione ai primi stati di una scatola perturbata, ad esempio col fondo inclinato, oppure ad es. parabolico, all'interno della scatola.

$$V(x) = a(1 + x)$$

e

$$V_{mn} = \int (1+x)(1-x^2)^2 x^{m+n} dx = S_{mn} + S_{mn+1}$$

dove il primo termine si ha per $m+n$ pari e il secondo per $m+n$ dispari. Per

$$V(x) = b(1 - x^2)$$

$$V_{mn} = \int (1-x^2)^3 x^{m+n} dx = \int (1 - 3x + 3x^2 - x^3) x^{m+n} dx$$

$$V_{mn} = 2 \left[\frac{1}{m+n+1} - 3 \frac{1}{m+n+3} + \frac{3}{m+n+5} - \frac{1}{m+n+7} \right] \quad m \text{ pari}$$

che si aggiungono agli elementi di matrice dell'hamiltoniano imperturbato. Osserviamo che nel primo caso la simmetria della scatola e' rotta, e si avra' un mescolamento delle funzioni pari e dispari. Ancora, nel caso della scatola perturbata, un'altra base naturale e' quella delle autofunzioni della scatola originaria (imperturbata). Questa e' una situazione generale, se si ha un problema che assomiglia ad un altro di cui sono note le autofunzioni, l'impiego di queste come base in un calcolo variazionale produrra' normalmente una rapida convergenza. Da qui anche l'utilita' dello studio di sistemi modello, che permettono sia di visualizzare l'andamento qualitativo delle soluzioni, sia di fornire basi di funzioni per un approccio variazionale.