

SOBRE LA GENERALIZACIÓN DE UN ALGORITMO PARA CALCULAR AUTOENERGÍAS DE SISTEMAS CUÁNTICOS

*Dr. Juan Francisco Rivas-Silva**

Resumen

El método de cálculo del espectro de energías de un sistema unidimensional desarrollado por Palma y Campoy¹ es eficiente cuando se trabaja con recursos computacionales modestos, como pueden ser las computadoras personales. En este trabajo, se plantea su posible generalización a más dimensiones relacionándolo con el trabajo de Handy y Bessis², que también se basa en las propiedades asintóticas de la función de onda y aplicable a sistemas multidimensionales. Mientras que el primero contempla un esquema de Newton-Raphson para encontrar las autoenergías, el segundo enfoca el problema de hallar cotas a las mismas usando técnicas de programación lineal sobre las restricciones asintóticas de los momentos estadísticos del módulo cuadrado de la función de onda del sistema. La descripción de esos métodos es interesante desde el punto de vista de la física, computación y matemáticas aplicadas.

Palabras clave: Eigenvalores, Sistemas Cuánticos, Métodos Numéricos, Ecuaciones Diferenciales, Ecuación de Schrödinger.

Introducción

El problema de eigenvalores del operador hamiltoniano en mecánica cuántica para sistemas de dos o más dimensiones presenta aspectos muy interesantes. La obtención de un método general para resolverlo permitiría el estudio de una

* Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, México. E-mail: rivas@sirio.ifuap.buap.mx

¹ A. Palma and Campoy, *Phys. Lett. A* 121, (1987), 221.

² R. Handy and D. Bessis, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985), 931.

gran cantidad de casos que hasta ahora solamente se habían tratado por métodos variacionales y/o perturbativos, muy ingeniosos pero limitados en su aplicación. Inclusive el método universal de diferencias finitas se muestra incapaz de resolver el problema cuando las condiciones de frontera son muy complejas.

Paradójicamente, el caso de una dimensión ha sido resuelto ya para casi todo tipo de potencial por medio de diversos métodos, con mayor o menor número de ventajas cada uno de ellos. El de Palma y Campoy¹ es muy útil y sencillo para la mayoría de los casos y el de Handy y Bessis² aunque susceptible de generalizarse a más dimensiones, se presenta con un enfoque difícil de aplicarse de manera extensiva a muchos sistemas.

En este trabajo, replantaremos el método de Handy y Bessis en su generalización a más de una dimensión y ubicaremos el problema de calcular los eigenvalores del operador hamiltoniano para sistemas multidimensionales en un contexto que será más claro para hallar su solución general.

Algoritmo de Palma y Campoy

Para describir al sistema formado por una sola partícula moviéndose en un potencial unidimensional se considera a la función de onda $\Psi = \Psi(x, \epsilon)$ como función de la posición x de la partícula y de su energía ϵ , cumpliendo la ecuación de Schrödinger.

$$-\frac{d^2}{dx^2} \Psi + V(x)\Psi = \epsilon\Psi \quad (1)$$

Al exigir la integrabilidad de las soluciones físicas del sistema, i.e. $\Psi \rightarrow 0$ en $x \rightarrow \infty$, se pueden encontrar los eigenvalores buscados por medio de un esquema de Newton-Raphson:

$$\epsilon_n + 1 = \epsilon_n - \frac{\Psi(x, \epsilon_n)}{\dot{\Psi}(x, \epsilon_n)} \quad (2)$$

donde $\dot{\Psi}(x, \epsilon_n)$ denota la derivada parcial de Ψ con respecto a ϵ , que debe iterarse hasta que el valor de $|\Psi|$ resulte menor que un error elegido de antemano. La x se elige dentro de la zona clásicamente prohibida $V(x) > \epsilon$ y el valor de $\dot{\Psi}$, que es la derivada de la función en ϵ , se obtiene de la ecuación que resulta de derivar la de Schrödinger (1) con respecto a ϵ . El eigenvalor ϵ_n será aquel que verifique que para $x' > x$, la función Ψ siga teniendo el mismo comportamiento. Se ha usado fructífera-

¹ A. Palma and G. Campoy, *Phys. Lett. A* 121, (1987), 221.

² R. Handy and D. Bessis, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 931.

mente este método para varios potenciales, desde el clásico $v(x) = x^2$, hasta el potencial de Mitra³, pasando por un potencial óptico⁴, etc. Todos estos potenciales tienen la propiedad de simetría en x , y por lo tanto generan estados cuánticos de paridad definida. Precisamente esta simetría es fundamental para que el algoritmo, así como muchos otros, funcione. Esto se debe a que con ella pueden elegirse de antemano las condiciones iniciales requeridas para inicializarlo:

$$\begin{array}{ll} \text{Estados pares} & \Psi(0)=1, (d/dx\Psi)(0) = 0, \\ \text{Estados impares} & \Psi(0)=0, (d/dx\Psi)(0)=1, \end{array}$$

con las implicaciones obvias en los coeficientes de la serie de potencias para la función.

Algoritmo de Handy y Bessis

En la estadística matemática⁵ se definen los momentos estadísticos de una distribución de probabilidad $D(x)$ como:

$$\mu(n) = \int_{-\infty}^{\infty} x^n D(x) dx \quad (3)$$

Estas cantidades son finitas si $D \rightarrow 0$ más rápido que $|x|^{-(n+1)}$ cuando $|x| \rightarrow \infty$.

Para el estado base de un sistema cuántico, su función de onda Ψ puede considerarse como una función de probabilidad con las condiciones descritas, pues sabemos que no tiene ceros. Para estados excitados (y el mismo base) sirve desde luego su módulo cuadrado $|\Psi|^2$.

Los momentos de la función Ψ pueden obtenerse a partir de una fórmula de recurrencia que resulta de integrar por partes el producto de la ecuación de Schrödinger (1) por x^n de la expresión:

$$-\int_{-\infty}^{\infty} x^n (d^2/dx^2)\Psi dx + \int_{-\infty}^{\infty} x^n V(x)\Psi dx = \epsilon \int_{-\infty}^{\infty} x^n \Psi dx \quad (4)$$

Considerando las características asintóticas de Ψ y de sus derivadas llegamos a

$$-n(n-1)\mu(n-2) + \int_{-\infty}^{\infty} x^n V(x) dx = \epsilon \mu(n) \quad (5)$$

³ J. F. Rivas-Silva, G. Campoy y A. Palma, *J. of Quantum Chem.* 40 (1989) 405.

⁴ G. Campoy, A. Palma and L. Sandoval, *J. of Quantum Chem.*, Sanybel Symp. (1989).

⁵ J.V. Uspensky, *Introduction to Mathematical Probability*, (Mc. Graw-Hill, New York, 1937).

Por otra parte, las desigualdades de Hadamard⁶ son condiciones que deben de cumplirse para que una distribución sea positiva definida $D(x) > 0$, y se expresan en forma de determinantes:

$$\Delta(m,n) = \begin{vmatrix} \mu_m & \mu_{m+1} & \cdots & \mu_{m+n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_{m+n} & \mu_{m+n+1} & \cdots & \mu_{m+2n} \end{vmatrix} > 0 \quad (6)$$

donde $m=0,1$ y $n=1,2,3\dots$

Como se desprende de (5), los momentos de la función Ψ son funciones de la energía ϵ , por lo que al emplear las desigualdades de Hadamard, se obtiene un conjunto de restricciones para ϵ , que al resolverse darán cotas para el valor permitido del eigenvalor del estado base del sistema en estudio. Esto mismo daría cotas para los eigenvalores de los estados excitados si se usara la distribución $|\Psi|^2$.

Handy y Bessis utilizaron satisfactoriamente este algoritmo^{7,8} para los potenciales $x^2, -Z/r + \lambda r^2, gr + \lambda r^2$, etc.

Un problema especial que tiene este método es que la recurrencia no puede iniciarse en general para todo potencial, porque los primeros momentos no se conocen de antemano. A esto, los autores le denominaron el problema de los momentos perdidos y lo resolvieron por técnicas que veremos más adelante.

Equivalencia entre coeficientes

Handy y Bessis desarrollaron su algoritmo alrededor de los momentos estadísticos de la función. Sin embargo, recordando que la función $\Psi(x)$ no es más que una representación en el espacio de configuración del estado cuántico del sistema, podemos indagar cómo varía el método si representamos el estado en el espacio de momentos, i.e. con la función $\Phi(p)$. Ambas funciones están relacionadas por medio de la transformada de Fourier

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{-ipx} dp, \quad (7)$$

⁶ N. I. Akhiezer, *The Classical Moment Problem and some Related Questions in Analysis*, (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1965).

⁷ D. Bessis, E.R. Vrscaj and C.R. Handy, *J. Phys. A*, 20 (1987) 419.

⁸ C.R. Handy, *Phys. Rev. A*, 36 (1987) 4411.

y si le exigimos a $\Psi \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow \infty$, también $\Phi \rightarrow 0$ si $p \rightarrow \infty$; es decir, Φ hereda las propiedades asintóticas de Ψ .

Además de lo anterior, se puede demostrar con⁷ que los momentos de la función Ψ pueden expresarse en la forma:

$$\mu(m) = \frac{1}{i^m} \cdot \frac{d^m \Phi}{dp^m} \quad (8)$$

Por ello, si el desarrollo en serie de potencias de Φ es

$$\Phi(p) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n p^n \quad (9)$$

También se cumplirá la relación entre estos coeficientes y los momentos μ

$$\mu_n = \frac{1}{i^n} n! c_n \quad (10)$$

En palabras: los momentos de la función Ψ son proporcionales a los coeficientes del desarrollo en serie de su transformada Φ y como vimos anteriormente, se encuentran a partir de integraciones por partes de la ecuación de Schrödinger para Ψ .

Asimismo, se cumplirá la siguiente afirmación: los momentos de la función Φ son proporcionales a los coeficientes del desarrollo de Ψ y ellos se encuentran de la relación de recurrencia que resulta de integrar por partes la ecuación de Schrödinger para Φ :

$$-\frac{p^2}{2m} \Phi + V\left(-\frac{\hbar}{i} \nabla_p\right) \Phi = \epsilon \Phi \quad (11)$$

Es claro que por consistencia, la fórmula de recurrencia que se obtenga debe ser la misma que la que se obtiene al sustituir directamente la serie de Ψ en su ecuación. Por lo tanto, se concluye que el método de Handy y Bessis puede usarse directamente con la serie de Ψ y la ecuación que satisface, sin efectuar integraciones por partes ni considerar sus momentos estadísticos, puesto que la exigencia de integrabilidad y no-negatividad de Ψ se le transmite automáticamente a Φ . Esto es importante porque podemos hablar ahora de tratar con los coeficientes de Ψ , esto es, con condiciones iniciales, en lugar de momentos y así aclarar el significado de la mecánica del algoritmo.

Para ilustrar esta equivalencia, podemos aplicar el método al potencial sencillo $V(x) = x^2$: si $\Psi(x) = \sum c_n x^n$, la fórmula de recurrencia resultante es

$$-2(n+1)(2n+1)c_{n+1} + c_{n-1} = \epsilon c_n \quad (12)$$

Al formar los determinantes de Hadamard $\Delta(m, n)$, hasta llegar a dimensiones de 6 x 6 y 8 x 8, obtenemos las cotas para el valor de la energía del estado base:

<i>Dimensión</i>	<i>cotas al valor de la energía</i>
6 x 6	$0.91210198 < \epsilon_0 < 1.041152346$
8 x 8	$0.98511410 < \epsilon_0 < 1.005917550$

y que son bastante aceptables, considerando el orden de los determinantes empleados.

Dimensiones mayores que 1

El problema de eigenvalores para dimensiones mayores que uno, presenta una dificultad fundamental en los métodos tradicionales de solución (por series y por diferencias finitas), ya que en general no se tiene información previa acerca de las condiciones de contorno que cumplen las eigenfunciones, si acaso se sabe que su valor asintótico es cero. Para una dimensión, el problema se resuelve explotando la simetría de las funciones, cosa difícil de hacer a mayores dimensiones. La situación entonces es que el problema no se puede resolver porque falta uno de los elementos primarios del esquema:

condiciones + ecuación \rightarrow eigenvalores + eigenfunciones.

El enfoque a tratar aquí, consiste en ver si es posible hallar una técnica que trabaje el siguiente esquema:

ecuación \rightarrow condiciones + eigenfunciones + eigenvalores.

La respuesta parece que es afirmativa, si nos ubicamos en el contexto de la programación lineal, veamos el caso:

Dada la ecuación de Schrödinger en dos dimensiones, con el potencial $V(x_1, x_2)$, se desarrolla la función

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum c_{ij} x_1^i x_2^j \quad (13)$$

y se sustituye esto en la ecuación. Así obtendremos una fórmula de recurrencia entre los elementos c_{ij} que en general no podremos inicializar, pero que sin embargo vemos que es una forma homogénea si se toma como un conjunto de ecuaciones para la variable c_{ij} .

De allí observamos que es posible que los elementos c_{ij} en general puedan escribirse como combinación lineal de otros, por ejemplo los "diagonales" c_{kk} .

Entonces podemos expresar a c_{ij} por:

$$c_{ij} = \sum_k A_{ijk}(\epsilon) c_{kk} \quad (14)$$

Los coeficientes de la combinación claramente dependen de la energía ϵ y por la homogeneidad, a los coeficientes "independientes" c_{ii} puede exigírseles una condición de normalización, $\sum c_{kk} = 1$ por ejemplo.

Con esto, podemos plantearnos el siguiente problema:

qué valores puede tomar el parámetro ϵ para que se conserven las desigualdades $c_{ii} < 1$ y $\Psi > 0$?

Tal es el problema central de la técnica de programación lineal paramétrica.

En un trabajo en que usan su algoritmo para resolver el problema del cálculo del eigenvalor del estado base del átomo de hidrógeno en el llamado efecto Zeeman fuerte, Handy y Bessis⁹ utilizan el siguiente teorema para contestar la pregunta que aquí nos hemos hecho:

$$\sum_{k=0}^m c_{kk} \left[\sum_{i_p, j_p, i_q, j_q} \binom{(m+1)(m+2)/2}{i_p, j_p} D_{(i_p, j_p)}^{(l)} A_{(l+i_p+i_q)(j_p+j_q)k}(\epsilon) D_{(i_q, j_q)}^{(l)} \right] > 0 \quad (15)$$

donde los números D 's son arbitrarios, los c_{kk} son los elementos diagonales ya referidos, $l=0,1$, y los $i_{p,q}$ y $j_{p,q}$ son enteros que van de 1 a $(M+1)(M+2)/2$. En palabras simples, es una desigualdad que deben cumplir los valores c_{kk} , en relación con los elementos A_{ijk} .

Una idea de procedimiento es la siguiente: eligiendo M y ϵ , las desigualdades $c_{kk} < 1, k=1 \dots M$, generan en el espacio vectorial de vectores $(c_{11}, c_{22}, \dots, c_{MM})$ una cierta región dada. Se analiza cada punto de esa región para ver si se satisface el teorema dado en (15), eliminando de ella las zonas que no lo hagan. Al final, quedará una región nula si es que el ϵ propuesto no es un valor permitido para el eigenvalor que se busca, o una región no nula que será la zona de posibles valores de las condiciones iniciales c_{kk} que hacen que la función dada en (13) sea una solución del problema.

⁹ C.R. Handy, D. Bessis, G. Sigismundi and T. Morley, *Phys. Rev. Let.*, 60 (1988) 253

Discusión y conclusiones

Vemos que una manera posible de resolver el problema de eigenvalores (al menos del estado base) del operador hamiltoniano en más de una dimensión, es la técnica conocida como programación lineal. Esta tiene la ventaja de estar bastante desarrollada debido a su gran uso en áreas no necesariamente teóricas sino más bien aplicadas, como la economía y otras.

Un punto importante es que el tratamiento anterior nos permite enfocar el problema de una manera no convencional en el campo de los métodos numéricos, esto es, que la solución de la ecuación nos lleve a conocer *inclusive* las condiciones iniciales de la solución.

Finalmente se debe mencionar que en la teoría de optimización matemática, ya existen desarrolladas técnicas para la búsqueda de los puntos críticos de una función¹⁰ y que utilizan la generalización a muchas dimensiones de los métodos numéricos tales como el método de Newton. Estas técnicas son utilizadas en programas modernos de cálculo molecular para la solución de la ecuación de Schrödinger correspondiente¹¹. Tales técnicas tienen implícitamente el enfoque referido en este trabajo y su descripción y análisis merecen un trabajo aparte del presente.

¹⁰ D.E.Luenberger, *Programación lineal y no lineal*, (Sistemas Técnicos de Edición, S. A. de C. V., México, 1989).

¹¹ *Gaussian 92, Programmer's Reference*, (Gaussian Inc., Pittsburgh, EUA, 1992).