Universidad Nacional Autónoma de Honduras

Tesis presentada previo a obtener el grado de Master en Física



Cálculo de niveles de energía para los potenciales de Lennard Jones, Morse y Coseno Hiperbólico con el método matricial y de emparejamiento.

Presentada por: Fernando Rafael Andino Fuentes

> Asesor de Tesis: Alejandro Galo, Ms.C.

San Pedro Sula, Honduras octubre, 2018

Autoridades de la Universidad Nacional Autónoma de Honduras

Rectoría UNAH:

Dr. Francisco Herrera

Vicerrectoría Académica UNAH:

Master Belinda Flores Padilla

Vicerrectoría Asuntos Estudiantiles UNAH:

Abg. Ayax Lempira Irías Coello

Secretaría General UNAH:

Abg. Emma Virginia Rivera

Directora a. i. UNAH-VS

Master Isbela Orellana

Secretaría a. i. UNAH-VS

Master Ada Cantarero

Director De Investigación científica y de Posgrado

Dr. Armando Euceda

Dedicada a

Mi mentora Master Brenda Hulse.

Cálculo de niveles de energía para los potenciales de Lennard Jones, Morse y coseno Hiperbólico con el método matricial y de emparejamiento.

Por: Fernando Rafael Andino Fuentes Asesor de tesis: Alejandro Galo, Ms.C.

Presentada para obtener el grado de Master en Física Agosto del 2018

Resumen

En este trabajo se calculan los niveles de energía para los potenciales de Lennard Jones, Morse y coseno hiperbólico, hay muy pocos potenciales con los cuales podemos resolver la ecuación de Schrodinger de forma exacta, una alternativa a esto es utilizar métodos aproximados, existen una gran variedad de estos métodos, en esta tesis se utilizo el método matricial y de emparejamiento los cuales son muy estables y confiables, la programación de los algoritmos se hizo en Octave.

Se investiga como cambian los niveles de energía al variar los parámetros que caracterizan a los potenciales y se grafican las funciones de onda asociadas a cada uno de los niveles. Los dos métodos generan resultados parecidos, sin embargo el método matricial genera todos los niveles en una sola corrida a diferencia del método del emparejamiento que calcula un nivel de energía en cada corrida.

Palabras clave: niveles de energía, funciones de onda, potenciales, métodos aproximados.

Declaración

El trabajo en esta tesis se basa en la investigación llevada por mi persona, para la acreditación del grado de Master en Física. Ninguna parte de esta tesis se ha presentado en otro lugar para cualquier otro grado o título y todo es mi propio trabajo, a menos que se haga referencia de lo contrario en el texto.

Derechos Reservados © 2018 por Fernando Andino.

"Los derechos de autor de esta tesis descansan sobre el autor. No se debe hacer citas de la misma sin el consentimiento previo y por escrito del autor y la información derivada de ella debe ser reconocida".

Reconocimientos

A cada una de las personas que ayudo en el desarrollo de este trabajo; aportando información, ideas, mejoras, apoyo moral, innovación y guía.

Índice general

	Res	umen		IV
	Dec	laració	ón	\mathbf{v}
	Rec	conocir	nientos	VI
	Índ	ice de	figuras	IX
	Índ	ice de	tablas	XII
1	Rev	visión o	le literatura	1
	1.1	Conce	ptos de mecánica cuántica	1
	1.2	Soluci	ón exacta con el potencial de pozo infinito $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	5
2	Téc	nicas 1	numéricas	9
	2.1	Métod	lo matricial	9
		2.1.1	Método de potencias	11
		2.1.2	Método de Potencias Inversa	11
		2.1.3	Programa en Octave del método matricial	12
	2.2	Métod	lo de emparejamiento (matching)	16
		2.2.1	Programa en octave del método de emparejamiento	19
3	Res	ultado	s y conclusiones.	28
	3.1	Nivele	s de energía	28
	3.2	Nivele	s de energía con el potencial de Lennard-Jones	29

Bibliografía		67
3.5	Conclusiones	66
3.4	Potencial coseno hiperbólico	54
3.3	Niveles de energía con el potencial de Morse	42

Índice de figuras

Figura 1.1	Potencial pozo infinito	5
Figura 1.2	Funciones de onda para el potencial de pozo infinito	8
Figura 2.1	Ilustración esquemática del método de emparejamiento	17
Figura 2.2	Función de onda para el potencial de Lennard-Jones	24
Figura 3.1	Potencial Grafica tipica del potencial de Lennard Jones	29
Figura 3.2	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=1~{\rm con}~\epsilon=100~{\rm y}$	
$\sigma = 1$.		30
Figura 3.3	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=2\ {\rm con}\ \epsilon=100\ {\rm y}$	
$\sigma = 1$.		31
Figura 3.4	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=3~{\rm con}~\epsilon=100~{\rm y}$	
$\sigma = 1$.		31
Figura 3.5	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=4\ {\rm con}\ \epsilon=100\ {\rm y}$	
$\sigma = 1$.		32
Figura 3.6	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=1$ con $\epsilon=75$ y $\sigma=1$	33
Figura 3.7	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=2\ {\rm con}\ \epsilon=75\ {\rm y}\ \sigma=1$	34
Figura 3.8	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=3\ {\rm con}\ \epsilon=75\ {\rm y}\ \sigma=1$	34
Figura 3.9	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=4\ {\rm con}\ \epsilon=75\ {\rm y}\ \sigma=1$	35
Figura 3.10	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=1\ {\rm con}\ \epsilon=50\ {\rm y}\ \sigma=1$	36
Figura 3.11	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=2\ {\rm con}\ \epsilon=50\ {\rm y}\ \sigma=1$	37
Figura 3.12	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=3\ {\rm con}\ \epsilon=50\ {\rm y}\ \sigma=1$	37
Figura 3.13	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=4\ {\rm con}\ \epsilon=50\ {\rm y}\ \sigma=1$	38
Figura 3.14	Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=1\ {\rm con}\ \epsilon=25\ {\rm y}\ \sigma=1$	39

Figura 3.15 Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=2\ {\rm con}\ \epsilon=25\ {\rm y}\ \sigma=1$	40
Figura 3.16 Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=3$ con $\epsilon=25$ y $\sigma=1$	40
Figura 3.17 Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=4\ {\rm con}\ \epsilon=25\ {\rm y}\ \sigma=1$	41
Figura 3.18 Potencial de Morse en unidades universales	42
Figura 3.19 Potencial de Morse con diferentes parámetros	43
Figura 3.20 Potencial de Morse, nivel de energía $n=1$ con $D_e=1.5,r_e=0.06$	
$\mathbf{y} \ a = 1 \ \dots \$	44
Figura 3.21 Potencial de Morse, nivel de energía $n=2$ con $D_e=1.5,r_e=0.06$	
$\mathbf{y} \ a = 1 \ \dots \$	44
Figura 3.22 Potencial de Morse, nivel de energía $n=3$ con $D_e=1.5,r_e=0.06$	
y $a = 1$	45
Figura 3.23 Potencial de Morse, nivel de energía $n=4~{\rm con}~D_e=1.5,r_e=0.06$	
y $a = 1$	45
Figura 3.24 Potencial de Morse, nivel de energía $n=1$ con $D_e=1.0,r_e=0.06$	
y $a = 1$	46
Figura 3.25 Potencial de Morse, nivel de energía $n=2$ con $D_e=1.0,r_e=0.06$	
y $a = 1$	47
Figura 3.26 Potencial de Morse, nivel de energía $n=3$ con $D_e=1.0,r_e=0.06$	
y $a = 1 \dots \dots$	47
Figura 3.27 Potencial de Morse, nivel de energía $n=4~{\rm con}~D_e=1.0,r_e=0.06$	
y $a = 1 \dots \dots$	48
Figura 3.28 Potencial de Morse, nivel de energía $n=4~{\rm con}~D_e=1.0,~r_e=0.06$	
y $a = 1 \dots \dots$	49
Figura 3.29 Potencial de Morse, nivel de energía $n=1$ con $D_e=0.5,r_e=0.06$	
y $a = 1 \dots \dots$	50
Figura 3.30 Potencial de Morse, nivel de energía $n=2$ con $D_e=0.5,r_e=0.06$	
y $a = 1 \dots \dots$	50
Figura 3.31 Potencial de Morse, nivel de energía $n=3$ con $D_e=0.5,r_e=0.06$	
$\mathbf{y} \ a = 1 \ \dots \$	51

Figura 3.32 Potencial de Morse, nivel de energía $n=4$ con $D_e=0.5,r_e=0.06$	
$\mathbf{y} \ a = 1 \ \dots \$	51
Figura 3.33 Potencial de Morse, nivel de energía $n = 1$ con $D_e = 1.7, r_e = 0.06$	
y $a = 1 \dots \dots \dots \dots \dots$	52
Figura 3.34 Potencial de Morse, nivel de energía $n=2$ con $D_e=1.7,r_e=0.06$	
y $a = 1 \dots \dots$	53
Figura 3.35 Potencial de Morse, nivel de energía $n=3$ con $D_e=1.7,r_e=0.06$	
y $a = 1 \dots \dots$	53
Figura 3.36 Potencial de Morse, nivel de energía $n=4$ con $D_e=1.7,r_e=0.06$	
y $a = 1$	54
Figura 3.37 Potencial de coseno hiperbólico con diferentes lambdas	55
Figura 3.38 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=0,\mathrm{con}\lambda=4$	57
Figura 3.39 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=1,\mathrm{con}~\lambda=4$	58
Figura 3.40 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=2,\mathrm{con}~\lambda=4$	58
Figura 3.41 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=3,\mathrm{con}\lambda=4$	59
Figura 3.42 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=0,\mathrm{con}\lambda=5$	60
Figura 3.43 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=1,\mathrm{con}~\lambda=5$	61
Figura 3.44 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=2,\mathrm{con}~\lambda=5$	61
Figura 3.45 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=3,\mathrm{con}\lambda=5$	62
Figura 3.46 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=0,\mathrm{con}\lambda=6$	63
Figura 3.47 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=1,\mathrm{con}~\lambda=6$	64
Figura 3.48 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n=2,\mathrm{con}~\lambda=6$	64
Figura 3.49 Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía $n = 3$, con $\lambda = 6$	65

Índice de tablas

Tabla 3.1	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de LJ, con	
$\epsilon = 1$	00 y $\sigma = 1$	30
Tabla 3.2	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de LJ, con	
$\epsilon = 7$	5 y $\sigma = 1$	33
Tabla 3.3	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de LJ, con	
$\epsilon = 5$	0 y $\sigma = 1$	36
Tabla 3.4	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de LJ, con	
$\epsilon = 2$	5 y $\sigma = 1$	39
Tabla 3.5	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de Morse,	
$\cos h$	$D_e = 1.5 \text{ y } r_e = 0.06, a = 1 \dots \dots$	43
Tabla 3.6	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de Morse,	
$\cos h$	$D_e = 1.0 \text{ y } r_e = 0.06, a = 1 \dots \dots$	46
Tabla 3.7	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de Morse,	
$\cos l$	$D_e = 0.5 \text{ y } r_e = 0.06, a = 1 \dots \dots$	49
Tabla 3.8	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de Morse,	
$\cos l$	$D_e = 1.7 \text{ y } r_e = 0.06, a = 1 \dots \dots$	52
Tabla 3.9	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial coseno	
hiper	bólico, con $\lambda = 4$	57
Tabla 3.10) Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial coseno	
hiper	bólico, con $\lambda = 5$	60
Tabla 3.11	Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial coseno	
hiper	bólico, con $\lambda = 6$	63

Capítulo 1

Revisión de literatura

1.1. Conceptos de mecánica cuántica

Para describir el movimiento de una partícula sometida a una fuerza aplicamos la segunda ley de Newton y resolvemos las ecuaciones respectivas, lo anterior es considerando que la partícula se comporta de forma clásica [4], [1].

La mecánica cuántica proporciona un enfoque muy diferente para el mismo problema, en este caso buscamos la función de onda de la partícula $\Psi(x,t)$, la cual la obtenemos resolviendo la ecuación de Schrodinger

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi$$
(1.1.1)

donde *i* es la unidad imaginaria y \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π . La ecuación de Schrodinger juega un papel análogo a la segunda ley de Newton.

Ahora bien que es la función de onda y una vez que la tenemos para que sirve, estas son preguntas que surgen de inmediato.

La función de onda $\Psi(x,t)$ tiene un carácter inherentemente complejo. No existen instrumentos que midan el valor de la función de onda, ya que es imposible medir con un instrumento físico y real el valor de una cantidad compleja [5].

No se debe considerar un punto débil de la teoría de la mecánica cuántica el hecho que las

funciones de onda sean funciones complejas. De hecho lo anterior es deseable ya que nos impide darle a las funciones de onda una interpretación física análoga a las ondas en una cuerda u ondas que se propagan en el agua. Esto nos evita formular preguntas como que es lo que ondula? y donde ondula? [1], [4].

Las funciones de onda son instrumentos de cómputo que solo tienen significado en el contexto de la teoría de Schrodinger de la que son parte. La función de onda contienen toda la información compatible con el principio de incertidumbre.

Para obtener toda esta información debemos relacionar cuantitativamente $\Psi(x, t)$ con las cantidades dinámicas en la región de la coordenada x en el tiempo t y la probabilidad por unidad de longitud, o densidad de probabilidad P(x, t), ya que la densidad de probabilidad es una cantidad real, mientras que la función de onda es una función compleja [5]. Born hizo la asociación en 1928 en la forma de un postulado:

Si, al tiempo t se efectuá una medida para ubicar la partícula asociada con la función de onda $\Psi(x,t)$, entonces la probabilidad P(x,t) dx de que el valor de la coordenada se encuentre entre x y x + dx es

$$P(x,t) \, dx = \Psi^*(x,t) \, \Psi(x,t) \, dx \tag{1.1.2}$$

El símbolo $\Psi^{*}(x,t)$ es el complejo conjugado de $\Psi(x,t)$. Es claro que se debe cumplir que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) \,\Psi(x,t) \, dx = 1$$
 (1.1.3)

de la estadística sabemos que al integrar la densidad de probabilidad en todo el espacio esto da uno, lo cual es cierto para todo tiempo t, [2], [4].

Consideremos los estados estacionarios, utilicemos separación de variables para abordar el problema

$$\Psi = \psi(x)\phi(t) \tag{1.1.4}$$

al reemplazar en la ecuación (1) se obtiene

$$i\hbar\psi\frac{d\phi}{dx} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}\phi + V\phi\psi$$

Dividiendo la ecuación anterior entre $\psi \phi$

$$i\hbar\frac{1}{\phi}\frac{d\phi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V \tag{1.1.5}$$

Puede observarse que ambos lados de la ecuación (1.1.5) son independientes entre sí, el lado derecho depende de x y el izquierdo de t. Lo cual significa que se logró la separación de variables y dado eso cada término se iguala a una constante, que precisamente es la energía total, E. Así obtenemos dos ecuaciones diferenciales ordinarias una que depende sólo de t y la otra que depende sólo de x.

$$i\hbar\frac{1}{\phi}\frac{d\phi}{dt} = E$$

la cual puede escribirse como

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{-iE}{\hbar}\phi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V = E$$
(1.1.6)

multiplicando por ψ la ecuación anterior se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \tag{1.1.7}$$

la ecuación (1.1.6) se resuelve fácilmente por separación de variables

$$\int \frac{d\phi}{\phi} = -\frac{iE}{\hbar} \int dt + c_1$$
$$\ln \phi = -\frac{iE}{\hbar}t + c_1$$

tomando exponenciales en ambos lados de la ecuación anterior se tiene

$$e^{\ln\phi} = e^{-iEt/\hbar}e^{c_1}$$

donde e^{c_1} es una constante, la cual vamos a darle el valor de 1, así la solución de la ecuación (6) es:

$$\phi\left(t\right) = e^{-iEt/\hbar} \tag{1.1.8}$$

La ecuación (1.1.7) es la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo. Al especificar V(x) y resolver la ecuación diferencial obtenemos los valores de $\psi(x)$, al hacerlo podemos escribir la función de onda

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iE/\hbar}$$
(1.1.9)

la cual depende de x y t, calculemos la densidad de probabilidad

$$\Psi^* \Psi = \psi^* e^{iE/\hbar} \psi e^{-iE/\hbar} = |\psi(x)|^2$$
(1.1.10)

la ecuación (1.1.10) es independiente del tiempo, y lo mismo pasa al calcular los valores esperados de cualquier cantidad dinámica, como posición, momento lineal u otra cantidad.

En mecánica clásica la energía total, la cinética mas potencial en algunos casos se le llama el Hamiltoniano

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$
(1.1.11)

el correspondiente operador Hamiltoniano en mecánica cuántica se obtiene sustituyendo $p = (\hbar/i) \left(\partial/\partial x \right)$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$
(1.1.12)

Entonces la ecuación (1.1.7) también puede escribirse como

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1.1.13}$$

La solución general se puede escribir como una combinación lineal de todas las soluciones

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi(x) e^{-iE/\hbar}$$
(1.1.14)

Ahora bien las funciones ψ deben tener las siguientes características para que sean funciones aceptables de la ecuación de Schrödinger [4].

- 1. $\psi(x)$ debe ser finita.
- 2. $\psi(x)$ debe ser continua.
- 3. $\frac{d\psi(x)}{dx}$ debe ser finita.

4. $\frac{d\psi(x)}{dx}$ debe ser continua.

La versión final de la ecuación (1.1.7) es

$$\frac{d^{2}\psi}{dx^{2}} = \frac{2m}{\hbar^{2}} \left[V(x) - E \right] \psi(x)$$
(1.1.15)

La cuantización de la energía se presenta al observar que la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo (1.1.15) tienen soluciones aceptables sólo para ciertos valores de energía total E, [1], [2].

Es instructivo resolver la ecuación (1.1.15) de forma analítica para un potencial sencillo.

1.2. Solución exacta con el potencial de pozo infinito

Consideremos el potencial de pozo infinito

$$V(x) = \begin{cases} 0 & si \ 0 \le x \le a \\ \infty & si \ x < 0, \ x > a \end{cases}$$
(1.2.16)

La gráfica del potencial es



Figura 1.1: Potencial pozo infinito

Al reemplazar el potencial dado por la ecuación (1.2.16) en la ecuación (1.1.15) se tiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{1.2.17}$$

la ecuación (1.2.17) se puede escribir en una forma conocida

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \tag{1.2.18}$$

 ${\rm donde}$

$$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

La solución general de la ecuación (18) es

$$\psi\left(x\right) = c_1 senkx + c_2 coskx \tag{1.2.19}$$

Donde c_1 y c_2 son constantes arbitrarias, estas constantes las determinamos por las condiciones de frontera del problema. La continuidad de $\psi(x)$ requiere que

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \tag{1.2.20}$$

Al evaluar $\psi(0) = 0$ se tiene

$$\psi(0) = c_1 sen(0) + c_2 cos(0) = 0$$

de lo anterior se llega a la conclusión que $c_2=0$ y llegamos a

$$\psi\left(x\right) = c_1 sen\left(kx\right) \tag{1.2.21}$$

al evaluar $\psi(a) = 0$ en la ecuación (21) tenemos

$$\psi\left(a\right) = c_1 sen\left(ka\right) = 0$$

ya que c_1 no es cero, sen (ka) es cero, y eso va ocurrir solamente en múltiplos enteros de π

$$ka = 0, \pm \pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots$$

7

pero k = 0 no lo tomamos ya que eso implicaría que $\psi(x) = 0$ para toda x, y los valores de k negativos no aportan soluciones nuevas, ya que $sen(-\gamma) = -sen(\gamma)$ y el signo negativo puede ser absorbido por la constante c_1 , así las soluciones distintas son

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \tag{1.2.22}$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$

Reemplazando la definición de k en la ecuación (22) obtenemos los posibles valores de E

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$
(1.2.23)

Al normalizar la función de onda, podemos encontrar la constante arbitraria c_1

$$\int_0^a |c_1|^2 \, sen^2 \, (kx) \, dx = |c_1|^2 \, \frac{a}{2} = 1$$

de lo anterior obtenemos

$$c_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Las soluciones son

$$\psi\left(x\right) = \sqrt{\frac{2}{a}} sen\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{1.2.24}$$

Al graficar las primeras tres funciones asociadas con la Ecuación (1.2.24) nos damos cuenta que la paridad de estas funciones cambia de forma alternante con respecto al centro del pozo (ver Figura 1.2).

Para poder verlo, imagine que traza una recta vertical que pasa por x = 1/2, para ψ_1 la recta divide en partes idénticas la función y claramente es una función par, para ψ_2 la recta vertical nos muestra que la función es impar y así sucesivamente [1], [2].

La energía base cuando tenemos paridad par es

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \tag{1.2.25}$$

La energía base cuando tenemos paridad impar es

$$E_2 = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \tag{1.2.26}$$



Figura 1.2: Funciones de onda para el potencial de pozo infinito

Para realizar la comparación de los valores exactos de energía con la simulación numérica, las energías base de las ecuaciones (1.2.25) y (1.2.26) las vamos a calcular en unidades reducidas, haciendo que $\hbar = m = 1$. Al ancho del pozo le podemos asignar cualquier valor, hagamos a = 2, con lo anterior obtenemos $E_1 = 1.2337$ $E_2 = 4.9348$

Capítulo 2

Técnicas numéricas

2.1. Método matricial

Al escribir la ecuación de Schrodinger en diferencias finitas se obtiene [5], [7], [3]:

$$-\frac{1}{2}\frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{(\Delta x)^2} + V_i\psi_i \approx E\psi_i$$
(2.1.1)

al despejar para ψ_{i+1} , se obtiene

$$\psi_{i+1} = 2\psi_i - \psi_{i-1} - 2(\Delta x)^2 (E - V_i) \psi_i$$
(2.1.2)

La Ecuación (2.1.1) la vamos a reescribir como

$$\left(\frac{1}{(\Delta x)^2} + V_i - E\right)\psi_i - \frac{1}{2(\Delta x)^2}\psi_{i-1} - \frac{1}{2(\Delta x)^2}\psi_{i+1} = 0$$
(2.1.3)

Al evaluar nos quedan matrices que cada vez se vuelven más grandes, veamos un par de ellas:

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{(\Delta x)^2} + V_2 - E & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2(\Delta x)^2} & -\frac{1}{(\Delta x)^2} + V_3 - E & -\frac{1}{2(\Delta x)^2} \\ 0 & -\frac{1}{2(\Delta x)^2} & -\frac{1}{(\Delta x)^2} + V_4 - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ \psi_4 \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{(\Delta x)^2} + V_2 - E & -\frac{1}{2(\Delta x)^2} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2(\Delta x)^2} & -\frac{1}{(\Delta x)^2} + V_3 - E & -\frac{1}{2(\Delta x)^2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2(\Delta x)^2} & -\frac{1}{(\Delta x)^2} + V_4 - E & -\frac{1}{2(\Delta x)^2} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2(\Delta x)^2} & -\frac{1}{(\Delta x)^2} + V_5 - E \\ \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \\ \psi_5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ \psi_4 \\ \psi_5 \end{vmatrix}$$

El problema se convierte en un problema de valores propios, para calcular estos valores propios existen varias técnicas numéricas, veamos brevemente la teoría al respecto. Dada una matriz cuadrada A, nos preguntamos como obtener los valores propios, básicamente estamos interesados en las soluciones de la ecuación $A\vec{x} = \lambda \vec{x}$, la cual es equivalente $(A - \lambda I)\vec{x} = \vec{0}$, ya que estamos interesados en las soluciones distintas de cero de esta ecuación, la matriz $A - \lambda I$, debe ser singular y por lo tanto, $det (A - \lambda I) = 0$.

En principio podemos hallar los valores propios de A, se construye

$$P(\lambda) = det (A - \lambda I) \tag{2.1.4}$$

y se hayan los ceros de P. La función $P(\lambda)$ se llama el polinomio característico de A. En general una matriz de $n \times n$ tendrá un polinomio característico de grado n y sus raíces son los valores propios de A.

El cálculo de ceros de un polinomio es numéricamente desafiante, así que este sencillo procedimiento no es recomendable.

2.1.1. Método de potencias

La motivación atrás de este método iterativo es que la multiplicación de la matriz por un vector tiende a mover los vectores directo al vector propio dominante, [7]. El método iterativo de potencias es esencialmente el método de punto fijo iterativo con normalización en cada paso. El algoritmo es el siguiente:

Paso 1:	Dado el vector inicial \vec{x}_0
Paso 2:	Para $j = 1, 2, 3,$
Paso 2.1	$u_{j-1} = x_{j-1} / \parallel x_{j-1} \parallel$
Paso 2.2	$x_j = Au_{j-1}$
Paso 2.3	$\lambda = u_{j-1}^T A u_{j-1}$
Paso 2.4	Fin del ciclo
Paso 3	$u_j = x_j / \parallel x_j \parallel$

Donde $|| x_j ||$, representa la norma de un vector.

2.1.2. Método de Potencias Inversa

El método de potencias inversa localiza el vector propio con el valor absoluto más grande, al aplicar el método de potencias a la matriz inversa [7]. Consideremos el siguiente lema. Sean los valores propios de la matriz A^{-1} , λ_1^{-1} , λ_2^{-1} ,..., λ_m^{-1} , asumiendo que la inversa existe, los vectores propios son los mismos de A. Los valores propios de la matriz con corrimiento A - sI, son $\lambda_1 - s$, $\lambda_1 - s$,..., $\lambda_m - s$, y los vectores propios son los mismos de A, la prueba se puede encontrar en el libro de Sauer. El algoritmo es el siguiente:

Paso 1: Dado el vector inicial \vec{x}_0 y el corrimiento s

Paso 2: Para j = 1, 2, 3, ...

Paso 2.1	$u_{j-1} = x_{j-1} / \parallel x_{j-1} \parallel_2$
Paso 2.2	Resolver $(A - sI) x_j = u_{j-1}$
Paso 2.3	$\lambda_j = u_{j-1}^T x_j$
Paso 2.4	Fin del ciclo
Paso 3	$u_j = x_j / \parallel x_j \parallel_2$

2.1.3. Programa en Octave del método matricial

El siguiente programa en Octave, primera genera las matrices, evaluando la ecuación (3), luego calcula los valores propios y funciones de onda y finalmente gráfica las funciones de onda asociadas, [5], [3].

```
V= inline('40*((1/x<sup>12</sup>)-(1/x<sup>6</sup>))'); % el potencial
```

```
L = 1.0;
               % ancho
               % numero de partes
n = 1000;
                % lado izquierdo, donde psi(xL)=0
xL= 0.25*L;
xR= +5.50*L;
                 % lado derecho, donde psi(xR)=0
dx= (xR-xL)/n;
x = xL;
A = zeros(n-1); % matriz de elementos
for i=1:n-1
   for j=1:n-1
     if (i==j+1 || i==j-1)
         A(i,j) = -0.5/dx^{2};
     end
   end
   x = x + dx;
```

```
A(i,i) = 1.0/dx<sup>2</sup> + V(x);
end
[wfn E] = eig(A); % se obtienen los valores propios
x = xL+dx:dx:xR-dx;
fprintf('*** Nivel de energia ***\n',n);
for i=1:2
    energia(i) = E(i,i);
    wfn(:,i) = wfn(:,i)/max(wfn(:,i)); % se normaliza la funcion de onda
    fprintf('n=%2d --> E=%15.4f\n',i,energia(i));
    plot(x,wfn(:,i).*wfn(:,i),'*-');
    axis([xL xR 0.0 3.0]);
    pause(1);
end
```

Podemos calcular el tiempo que tarda el programa en realizar los cálculos con la función tic toc, la cuál forma parte de las librerías de Octave.

El siguiente programa calcula los primeros dos niveles de energía para el potencial de Lennard Jones

%V = inline('0.5*x^2'); % el potencial V = inline ('400*(1/x.^12)-400*(1/x.^6)'); L = 1.0; % ancho n = 1200; tic % numero de partes xL= -5.00*L; % lado izquierdo, donde psi(xL)=0 xR= +5.00*L; % lado derecho, donde psi(xR)=0 dx= (xR-xL)/n; x = xL;A = zeros(n-1); % matriz de elementos for i=1:n-1for j=1:n-1if (i==j+1 || i==j-1) $A(i,j) = -0.5/dx^{2};$ end end x = x + dx; $A(i,i) = 1.0/dx^2 + V(x);$ end [wfn E] = eig(A); % se obtienen los valores propios x = xL+dx:dx:xR-dx;fprintf('*** Nivel de energia ***\n',n); for i=1:4energia(i) = E(i,i); wfn(:,i) = wfn(:,i)/max(wfn(:,i)); % se normaliza la funcion de onda $fprintf('n=\%2d \longrightarrow E=\%15.4f(n',i,energia(i));$ plot(x,wfn(:,i).*wfn(:,i),'*-'); axis([xL xR 0.0 3.0]); print energialc.pdf pause(1); end

toc

al correr el programa anterior se obtiene

n=1, E=-66.2784
n=2, E=-22.9965
elapsed time 20.03 seg

Como se puede observar el tiempo de 20.03 seg es para dos niveles de energía. El error asociado al método, proviene del método utilizado para calcular los valores propios, de acuerdo a Giourdano y Tao Pang, el error es de orden dos con respecto al numero de operaciones. El principal inconveniente del método es el tiempo de computo que tiende a ser muy grande al resolver la ecuación de Schrodinger en dos o tres dimensiones.

Los valores propios y por tanto los niveles de energía, el programa los calcula con la librería eig(A), esta parte se puede hacer con los métodos de potencia, potencia inversa y cociente de Rayleigth.

2.2. Método de emparejamiento (matching)

El método de emparejamiento (matching) es útil en los casos de potenciales no simétricos, como el que se muestra en la figura 2.1, el cual es el potencial de Lennard-Jones, que es lo esperado para un sistema que consta de dos átomos, con uno localizado en x = 0. Se espera encontrar de los estados fundamentales los estados ligados en el cual el átomo tiene la más alta probabilidad de ser encontrado cerca del mínimo potencial. La función de onda para este estado desaparecerá para valores pequeños y grandes de x y será significativamente diferente de cero para la región donde V es grande en magnitud y negativa [5], [3].

Recordemos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula en tres dimensiones

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi \qquad (2.2.1)$$

donde \hbar es la constante de Plack, m es la masa de la partícula, V es el potencial, E es la energía de la partícula y ψ es la función de onda. Ahora consideremos, por simplicidad que la partícula se mueve en una dimensión, así $\psi = \psi(x)$ y el operador ∇^2 se reduce a la segunda derivada d^2/dx^2 . La ecuación de Schrödinger (independiente del tiempo) queda como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$
 (2.2.2)

Ahora aproximando a una forma diferencial finita, y por simplicidad se usará el método de Verlet, obtendremos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n}{(\Delta x)^2}\right] \approx (E - V_n)\psi$$
(2.2.3)

Resolviendo para ψ_{n+1} , tomando $\hbar = 1$ y m = 1,

$$\psi_{n+1} = 2\psi_n - \psi_{n-1} - 2(\Delta x)^2 (E - V_n)\psi_n$$
(2.2.4)

Para comenzar, consideremos el calculo de ψ usando el método de Verlet, comenzando en la región donde ψ es muy pequeña y siguiendo hacia el medio. Por lo que realizaremos dos integraciones. Una comenzando en el punto más a la izquierda de la figura 2.1, en el punto $x = x_I$. En este punto se asigna $\psi = 0$ y un valor de $d\psi/dx$ muy pequeño. Entonces



Figura 2.1: Ilustración esquemática del método de emparejamiento para resolver la ecuación de Schrödinger. La curva sólida muestra el potencial, mientras que las curvas discontinuas muestran funciones de onda (hipotéticas) calculadas usando la ecuación 2.2.4, iniciando la integración desde la izquierda (ψ_I) y desde la derecha (ψ_D). En este caso, las dos funciones de prueba no coinciden con suavidad, y por lo tanto no se pueden combinar para dar una solución aceptable de la ecuación de Schrödinger.

al usar la ecuación 2.2.4 se obtiene ψ en $x_I + \Delta x$, $x_I + 2\Delta x$, etc., así se determina ψ con cada incremento del valor de x. A esta función se le llama ψ_I , porque se obtiene por integración desde la región más a la izquierda. Este procedimiento se repite comenzando en el punto $x = x_D$, el más alejado a la derecha de la figura 2.1. Nuevamente, en este punto se asigna $\psi = 0$ y un valor de $d\psi/dx$ pequeño, antes de usar la ecuación 2.2.4 otra vez. Entonces se integra hacia valores decrecientes de x, y así obtener la función llamada ψ_D . La idea es combinar las funciones ψ_I y ψ_D para obtener la función de onda en todo el rango.

La función válida debe ser suave y continua. Esto es, ψ y sus derivadas deben ser continuas. Esto significa que si la combinación de las dos funciones ψ_I y ψ_D es para formar una función de onda aceptable, ellas se deben intersectar en algún punto (entonces la función es continua) y deben tener la misma pendiente en el punto que se intersectan (entonces $d\psi/dx$ es continua). Siempre podemos organizar que ψ_I y ψ_D se intersecten ya que, podemos escalar la función calculada ψ por un factor constante y aún obtener una solución a la ecuación de Schrödinger. Es generalmente conveniente y numéricamente aconsejable escoger un punto en algún lugar cercano al mínimo del potencial como el punto de coincidencia, ya que la función de onda tendrá un valor grande allí, y luego escalar ψ_I o ψ_D o ambas para que sus valores se
an iguales en ese punto. Esto todavía nos deja con el requisito de que las derivadas sean iguales en el punto de coincidencia. El único parámetro ajustable restante en el cálculo es la energía. Para la mayoría de los valores de E encontramos la situación representada en la figura 2.1, donde las derivadas $d\psi_I/dx$ y $d\psi_D/dx$ no coinciden. Sin embargo, normalmente es posible ajustar el valor de E para hacer coincidir estas derivadas. Cuando esto ocurre, la de combinación ψ_I e ψ_I nos da la función de onda correcta, y el valor asociado de E es la energía del nivel, [5], [3], [6].

Entonces este es el método de emparejamiento (matching), por obvias razones. La rutina de búsqueda a utilizarse es para obtener una correspondencia cada vez más exacta de las derivadas $d\psi_I/dx$ y $d\psi_D/dx$, y por lo tanto mejores y mejores estimaciones para la función de onda y la energía. En primer lugar, puesto que se empezará a calcular $\psi(x)$ desde ambos extremos del sistema, debemos tener valores iniciales de las funciones de onda y sus derivadas en ambos extremos. Es decir, necesitamos comenzar con $\psi_I(x_I - \Delta x)$, $\psi_I(x_I)$, $\psi_D(x_D)$ y $\psi_D(x_D + \Delta x)$; donde los dos valores fuera del intervalo (x_I, x_D) son necesarios para empezar con la iteración de la ecuación 2.2.4. Estos valores se escogen generalmente de tal forma que las pendientes iniciales sean muy pequeñas, por ejemplo se puede tomar $\psi_I(x_I - \Delta x) = -0.0001\Delta x$. Por conveniencia podemos elegir el mismo valor en ambos extremos ya que se aplicará el factor de escala de manera diferente para coincidir con los valores de ψ_I y ψ_D en el punto central de todos modos. En segundo lugar y más importante, debemos tener una estrategia eficiente de variar el valor de E para que

las derivadas $d\psi_I/dx$ y $d\psi_D/dx$ se aproximen una a la otra. El método que se uso es el siguiente:

- 1. Inicialmente asignar un valor inicial a E, ΔE y definir una variable de comparación de las pendientes, por ejemplo *flag*, con valor de cero.
- 2. Asignar un valor de ±1 a flag, dependiendo si $d\psi_I/dx > d\psi_D/dx$ o viceversa.
- 3. Si el signo de *flag* es diferente al valor de la prueba anterior, entonces asignar un nuevo valor a $\Delta E = -\Delta E/2$.
- 4. Incrementar la E en un valor ΔE .

La salida del programa puede darse cuando se alcance un umbral para un valor pequeño de ΔE o después de un número de iteraciones considerable. Además la normalización se realizó en ambas funciones, ψ_I y ψ_D , para tomar el valor de la unidad en el punto x de emparejamiento.

2.2.1. Programa en octave del método de emparejamiento

A continuación se presenta el programa utilizado en octave. Primero se presentará la aproximación finita utilizando el método de Verlet, luego se indicará el cambio utilizando el método de Numerov.

```
1 #! /usr/bin/octave -qf
2
3 clear all;
4 L = 1.0; # ancho
5 N = 2500; # numero de partes
6 e = 10.0; # profundidad del
\rightarrow potencial
7 s = 1.0; # distancia
\rightarrow potencial cero
```

```
8 V = inline ("4*e*((s./x).^{12}-(s./x).^{6})"); \# potencial de
       \hookrightarrow Lennard-Jones
9 hr = 1.0;
                                                        \# constante de plack
       \hookrightarrow reducida
10 m = 1.0;
                                                        # masa
11 E = -6;
                                                        # valor de energia
       \hookrightarrow inicial
12 dE = 0.5;
                                                        # cambio de energia
13 t = 1e-6;
                                                         # tolerancia de
      \hookrightarrow energia
14 xl = 0.5 * L;
                                                        # lado izquierdo,
      \hookrightarrow donde psi(xL)=0
15 xr = 5.0 * L;
                                                        # lado derecho,
      \hookrightarrow donde psi(xR)=0
16 xm = 1.4 * L;
17 dx = (xm-xl)/(N-1);
18
  xlm = xl-dx:dx:xm;
19
   xrm = xr+dx:-dx:xm;
   \mathbf{flag} = 0;
20
21
   n = 0;
22
23
   function psi = fun_psi(len, dx, En, fun_V, s, xsm, m, hr)
24
      psi = zeros(1, len);
25
      psi(1) = -0.0001 * dx;
      psi(2) = 0;
26
27
      for i=3:len
28
        fe = 2*m/hr^2*(En - fun_V(s, xsm(i-1))); #factor de energia
29
        psi(i) = 2*psi(i-1) - psi(i-2) - fe*dx^2*psi(i-1);
30
      end
```

```
endfunction
31
32
33
   while (abs(dE) > t)
34
35
     psil = fun_psi(length(xlm), dx, E, V, s, xlm, m, hr);
36
     psir = fun_psi(length(xrm), dx, E, V, s, xrm, m, hr);
37
     psil = abs(psil)/abs(psil(length(xlm)));
38
     psir = abs(psir)/abs(psir(length(xrm)));
     dpl = (psil(length(xlm)) - psil(length(xlm) - 2))/(2*dx);
39
40
     dpr = -(psir(length(xrm))) - psir(length(xrm)-2))/(2*dx);
41
     if (n = 200)
42
       break;
43
     elseif (dpl > dpr \&\& flag != 0)
        if (flag = 1)
44
         dE = -dE / 2;
45
          flag = -1;
46
        endif
47
     elseif (dpl < dpr \&\& flag != 0)
48
        if (flag = -1)
49
         dE = -dE / 2;
50
          flag = 1;
51
        endif
52
     elseif (flag == 0)
53
        if (dpl > dpr)
54
          flag = -1;
55
        elseif (dpl < dpr)
56
57
          flag = 1;
58
        endif
59
     else
```

```
60 break;
```

```
61 endif
```

```
62 \qquad \mathbf{E} = \mathbf{E} + \mathbf{d}\mathbf{E};
```

```
63 n++;
```

64 endwhile

- 65 $printf('El_valor_de_energia_es: \ \% \ n', E);$
- 66 **printf**('El_valor_del_delta_de_energia_es:_%d n', dE);
- 67 $printf('El_numero_de_iteraciones_es: _%l\n', n);$

70

- 71 **plot**(xlm, psil, '*-', xrm, psir, '*-');
- 72 **xlabel**('Eje_x');
- 73 **ylabel**('Funcion_de_onda');
- 75 str2 = ' epsilon=';
- 77 $\operatorname{axis}([\operatorname{xl} \operatorname{xr} \min(\min(\operatorname{psil}), \min(\operatorname{psir})) \max(\max(\operatorname{psil}), \max(\operatorname{psir})))$ $\hookrightarrow +0.2]);$

Además, como se mencionó anteriormente, también se puede utilizar la aproximación por el método de Numerov. Bastará con cambiar las líneas 28 y 29 del script anterior por las líneas siguientes:

- 28 $k0 = 2*m/hr^2*(En fun_V(s, xsm(i-2)));$ 29 $k1 = 2*m/hr^2*(En - fun_V(s, xsm(i-1)));$
- 30 $k2 = 2*m/hr^2*(En fun_V(s, xsm(i)));$

31	$f0 = (1 + 1/12 * k0 * dx^2) * psi(i-2);$
32	$f1 = 2*(1 - 5/12*k1*dx^2)*psi(i-1);$
33	$f2 = 1 + 1/12 * k2 * dx^2;$
34	psi(i) = (f1 - f0)/f2;

Para cambiar el potencial a analizar, se cambiará la línea 8 por el potencial de interés. En ambas situaciones el print de pantalla obtenido es el siguiente:

El valor de energ\'{i}a es: -1.8871 El valor del delta de energ\'{i}a es: -9.53674e-07 El numero de iteraciones es: 39 El valor de la pendiente de la funci\'{o}n por la izquierda es: -0.531143 El valor de la pendiente de la funci\'{o}n por la derecha es: -0.531142

La imágen se presenta en la Figura 2.2.

En la figura se puede observar el color azul de la línea que correspondería a la función de onda ψ_I , y la línea de color verde corresponde a ψ_D . En el punto de intersección de estas dos curvas la función es continua, así como sus derivadas, obteniendose la función deseada con el correspondiente valor de energía. El error asociado al integrar es de orden cuatro con el método de Numerov, se puede integrar con el método de Euler el cuál tiene un error de orden 1 con respeto a Δx y obtener los mismos resultados pero con mas iteraciones. Es interesante obtener el tiempo de corrida, esto lo podemos calcular con la función, tic , que tiene incorporada Octave, a continuación el programa incluyendo la función tic-toc.

- #! /usr/bin/octave -qf
 #n= 1 --> E=-66.2713
 #n= 2 --> E=-22.9846
 #n= 3 --> E= -4.1363
 #n= 4 --> E= 0.1445
 #n= 5 --> E= 1.5989
- #n= 6 --> E= 3.9763



Figura 2.2: Función de onda para el potencial de Lennard-Jones. Primer nivel de energía

clear all; L = 1.0;# ancho N = 1000;tic # numero de partes e = 100;# profundidad del potencial s = 1.0;%V=inline('0.5*x.^2'); # distancia potencial cero $V = inline ("4*e*((s./x).^{12}-(s./x).^{6})"); # potencial$ hr = 1.0;# constante de plack reducida m = 1.0;# masa E = -70.0;# valor de energia inicial
```
dE = 0.5;
                                            # cambio de energia
t = 1e-6;
                                            # tolerancia de energia
xl = 0.5*L;
                                            # lado izquierdo, donde psi(xL)=0
xr = 5.0*L;
                                            # lado derecho, donde psi(xR)=0
xm = 1.4*L;
dx = (xm-x1)/(N-1);
xlm = xl-dx:dx:xm;
xrm = xr+dx:-dx:xm;
flag = 0;
n = 0;
function psi = fun_psi(len,dx,En,fun_V,s,xsm)
  psi = zeros(1,len);
  psi(1) = -0.0001 * dx;
  psi(2) = 0;
  for i=3:len
    psi(i) = 2*psi(i-1) - psi(i-2) - 2*(En - fun_V(s,xsm(i-1)))*dx^2*psi(i-1);
  end
endfunction
while (abs(dE) > t)
  psil = fun_psi(length(xlm),dx,E,V,s,xlm);
  psir = fun_psi(length(xrm),dx,E,V,s,xrm);
  psil = abs(psil)/abs(psil(length(xlm)));
  psir = abs(psir)/abs(psir(length(xrm)));
  dpl = (psil(length(xlm)) - psil(length(xlm)-2))/(2*dx);
  dpr = -(psir(length(xrm)) - psir(length(xrm)-2))/(2*dx);
  if (n == 200)
```

```
break;
  elseif (dpl > dpr)
    if (flag == 1)
      dE = -dE / 2;
    endif
    flag = -1;
  elseif (dpl < dpr)</pre>
    if (flag == -1)
      dE = -dE / 2;
    endif
    flag = 1;
  else
    break;
  endif
  E = E + dE;
  n++;
endwhile
Е
dE
n
dpl
dpr
plot(xlm,psil,'*-',xrm,psir,'*-');
axis([xl xr min(min(psil),min(psir)) max(max(psil),max(psir))+0.2]);
toc
```

Al calcular el nivel de energía base con el potencial de Lennard Jones, con $\epsilon = 100$ y sigma = 1 se obtiene un tiempo de corrida de 10.99 seg con energía de -66.288. El error asociado depende del método de integración, el método mas eficiente es el de Numerov que es de orden cinco con respecto al tamaño de paso.

Capítulo 3

Resultados y conclusiones.

3.1. Niveles de energía

Ahora se reportan los resultados obtenidos para cada potencial, se calculan los niveles de energía con los dos métodos numéricos variando los valores de los parámetros que caracterizan los potenciales, en cada caso se presentan las gráficas de las funciones de onda correspondientes.

3.2. Niveles de energía con el potencial de Lennard-Jones

Como ya sabemos el potencial de Lennard Jones esta caracterizado por los dos parámetros ϵ y σ . Una gráfica típica de este potencial es:



Figura 3.1: Potencial Grafica tipica del potencial de Lennard Jones

Tabla 3.1: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de LJ, con $\epsilon=100$ y $\sigma=1$

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento
$ \begin{array}{c c} 1\\ 2\\ 3\\ 4 \end{array} $	-66.2729 -22.9872 -4.1377 0.0790	-66.288 -22.8720 -4.1065 0.1474



Figura 3.2: Potencial de Lennard Jones, nivel de energía n=1 con $\epsilon=100$ y $\sigma=1$



Figura 3.3: Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n = 2 \operatorname{con} \epsilon = 100 \operatorname{y} \sigma = 1$



Figura 3.4: Potencial de Lennard Jones, nivel de energía n=3 con $\epsilon=100$ y $\sigma=1$



Figura 3.5: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=4 con $\epsilon=100$ y $\sigma=1$

Tabla 3.2: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de LJ, con $\epsilon=75$ y $\sigma=1$

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento
$ \begin{array}{c c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} $	-46.3201 -12.5234 -1.0229 0.4637	-46.3330 -12.4490 -1.0025 0.6620



Figura 3.6: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=1 con $\epsilon=75$ y $\sigma=1$



Figura 3.7: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=2 con $\epsilon=75$ y $\sigma=1$



Figura 3.8: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=3 con $\epsilon=75$ y $\sigma=1$



Figura 3.9: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=4 con $\epsilon=75$ y $\sigma=1$

Tabla 3.3: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de LJ, con $\epsilon=50$ y $\sigma=1$

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento
$ \begin{array}{c c} 1\\ 2\\ 3\\ 4 \end{array} $	-27.2994 -4.4129 0.1247 1.0674	-27.3060 -4.3907 0.1866 1.4497



Figura 3.10: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=1 con $\epsilon=50$ y $\sigma=1$



Figura 3.11: Potencial de Lennard Jones, nivel de energía n=2 con $\epsilon=50$ y $\sigma=1$



Figura 3.12: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=3 con $\epsilon=50$ y $\sigma=1$



Figura 3.13: Potencial de Lennard Jones, nivel de energía $n=4~{\rm con}~\epsilon=50$ y $\sigma=1$

Tabla 3.4: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de LJ, con $\epsilon=25$ y $\sigma=1$

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento
$ \begin{array}{c c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} $	-1.8901 0.3004 1.2341 2.7300	-1.8801 0.3961 1.2924 2.7206



Figura 3.14: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=1 con $\epsilon=25$ y $\sigma=1$



Figura 3.15: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=2 con $\epsilon=25$ y $\sigma=1$



Figura 3.16: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=3 con $\epsilon=25$ y $\sigma=1$



Figura 3.17: Potencial de Lennard Jones, nivel de energían=4 con $\epsilon=25$ y $\sigma=1$

3.3. Niveles de energía con el potencial de Morse

El potencial de Morse se puede escribir:

$$V(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$$
(3.3.1)

Un gráfico típico de este potencial en unidades universales es:



Figura 3.18: Potencial de Morse en unidades universales

Al variar los parámetros el potencial cambia, a continuación se muestran algunas gráficas con diferentes D_e .

Los niveles de energía son



Figura 3.19: Potencial de Morse con diferentes parámetros

Tabla 3.5: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de Morse, con $D_e = 1.5$ y $r_e = 0.06, \, a = 1$

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento
$ \begin{array}{c c} 1\\ 2\\ 3\\ 4 \end{array} $	$\begin{array}{c} 0.7410 \\ 1.4777 \\ 1.6548 \\ 1.9352 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.7758 \\ 1.4326 \\ 2.053 \\ 2.8669 \end{array}$



Figura 3.20: Potencial de Morse, nivel de energía $n=1\ {\rm con}\ D_e=1.5,\, r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.21: Potencial de Morse, nivel de energía n=2 con $D_e=1.5,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.22: Potencial de Morse, nivel de energían=3 con $D_e=1.5,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.23: Potencial de Morse, nivel de energía $n=4\ {\rm con}\ D_e=1.5,\, r_e=0.06$ y a=1

Tabla 3.6: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de Morse, con $D_e = 1.0$ y $r_e = 0.06$, a = 1

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento
$\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix}$	0.5821 1.0378 1.2133	0.5868 0.9289 1.2434



Figura 3.24: Potencial de Morse, nivel de energía n = 1 con $D_e = 1.0, r_e = 0.06$ y a = 1



Figura 3.25: Potencial de Morse, nivel de energía n=2 con $D_e=1.0,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.26: Potencial de Morse, nivel de energía n=3 con $D_e=1.0,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.27: Potencial de Morse, nivel de energían=4 con $D_e=1.0,\,r_e=0.06$ y a=1

Tabla 3.7: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de Morse, con $D_e=0.5$ y $r_e=0.06,\,a=1$

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento
$ \begin{array}{c c} 1\\ 2\\ 3\\ 4 \end{array} $	0.3751 0.5786 0.7785 1.0734	0.3889 0.6008 0.8892 1.3211



Figura 3.28: Potencial de Morse, nivel de energía n = 4 con $D_e = 1.0, r_e = 0.06$ y a = 1



Figura 3.29: Potencial de Morse, nivel de energían=1 con $D_e=0.5,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.30: Potencial de Morse, nivel de energía n=2 con $D_e=0.5,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.31: Potencial de Morse, nivel de energía n=3 con $D_e=0.5,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.32: Potencial de Morse, nivel de energían=4 con $D_e=0.5,\,r_e=0.06$ y a=1

Tabla 3.8: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial de Morse, con $D_e = 1.7$ y $r_e = 0.06, \, a = 1$

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento
$ \begin{array}{c c} 1\\ 2\\ 3\\ 4 \end{array} $	$\begin{array}{c} 0.7969 \\ 1.6426 \\ 1.8351 \\ 2.1097 \end{array}$	08021 1.7319 2.1718 2.5046

		Funcion	de onda, n=1, con el	potencial de Morse,	D _e =1.7			
		1						
								_
								_
				Λ				_
				(λ)				
			4					
			Į	1				_
			#	1				
-8 -	-6	-4 -	2 Ei	0 2 ex	2	4 6	i I	3

Figura 3.33: Potencial de Morse, nivel de energía n=1 con $D_e=1.7,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.34: Potencial de Morse, nivel de energían=2 con $D_e=1.7,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.35: Potencial de Morse, nivel de energía n=3 con $D_e=1.7,\,r_e=0.06$ y a=1



Figura 3.36: Potencial de Morse, nivel de energía n = 4 con $D_e = 1.7$, $r_e = 0.06$ y a = 1

3.4. Potencial coseno hiperbólico

El potencial coseno hiperbólico es

$$V(x) = \frac{\hbar^2 \alpha^2 \lambda \left(\lambda - 1\right)}{2m} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\cosh^2\left(x\right)}\right]$$
(3.4.2)

La siguiente gráfica muestra como se comporta este potencial al variar la profundidad del pozo



Figura 3.37: Potencial de coseno hiperbólico con diferentes lambdas.

De acuerdo a Tao Pang [6], este potencial tiene solución analítica, la ecuación para los niveles de energía son:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \left[\frac{\lambda \left(\lambda - 1\right)}{2} - \left(\lambda - 1 - n\right)^2 \right]$$
(3.4.3)

En las siguientes tablas están los niveles de energía para el potencial coseno hiperbólico, con m = 1 $\hbar = 1$, $\alpha = 1$ y el valor de λ se va variar.

Niveles de energía para $\lambda=4$

Tabla 3.9: Niveles de energía, en unidades reducidas, con el potencial cos
eno hiperbólico, con $\lambda=4$

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento	E_n teórico
$ \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} $	-1.5001 0.9997 2.4997 3.0184	-1.4679 1.0834 2.5230 3.0349	$\begin{array}{c} -1.5000\\ 1.0000\\ 2.5000\\ 3.0000\end{array}$



Figura 3.38: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía n = 0, con $\lambda = 4$



Figura 3.39: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía n = 1, con $\lambda = 4$



Figura 3.40: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energían=2, con $\lambda=4$



Figura 3.41: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energían=3, con $\lambda=4$

Tabla	3.10:	Niveles	s de	energía,	en	unidades	reducio	las,	con el	potencial	coseno	hiperból	ico,
$\cos \lambda$	= 5												

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento	E_n teórico
$ \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} $	-3.00021 0.4994 2.9991 4.4994	-2.9499 0.6467 3.0560 4.5608	$\begin{array}{c} -3.0000\\ 0.5000\\ 3.0000\\ 4.5000\end{array}$

Las gráficas de las funciones de onda son



Figura 3.42: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía n = 0, con $\lambda = 5$


Figura 3.43: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energían=1, con $\lambda=5$



Figura 3.44: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía n=2, con $\lambda=5$



Figura 3.45: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía n=3, con $\lambda=5$

Tabla 3.11:	Niveles d	le energía, e	en unidade	s reducidas,	con el	potencial	coseno	hiperbólico,
$ con \lambda = 6 $								

n,	E_n matricial,	E_n emparejamiento	E_n teórico
$\begin{bmatrix} 0\\1\\2\\3 \end{bmatrix}$	-5.0003	-4.9295	-5.0000
	-0.5010	-0.2792	-0.5000
	2.9982	3.0966	3.0000
	5.4981	5.6441	5.5000



Figura 3.46: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energían=0, con $\lambda=6$



Figura 3.47: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía n = 1, con $\lambda = 6$



Figura 3.48: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energían=2, con $\lambda=6$



Figura 3.49: Potencial Coseno hiperbólico, nivel de energía n=3, con $\lambda=6$

3.5. Conclusiones

En base a los cálculos realizados se llega a las siguientes conclusiones

- En todos los casos al aumentar el parámetro que caracteriza la profundidad del pozo, se obtienen valores de energía ligados más grandes.
- Los métodos numéricos seleccionados nos dan resultados muy buenos, se pudo comparar el resultado analítico conocido del potencial coseno hiperbólico con los numéricos y son muy parecidos.
- 3. El método matricial presenta algunas ventajas sobre el método de emparejamiento uno de ellos que genera todos los niveles de energía deseados en una sola corrida a diferencia del método de emparejamiento que calcula un nivel de energía a la vez. Además el método matricial es mas preciso, los resultados obtenidos con este método son casi idénticos a los valores exactos obtenidos de manera analítica.
- 4. El método matricial muestra mayor exactitud, como se observó con el potencial coseno hiperbólico, para n = 0, el método matricial presenta un error porcentual de 0.00066 % y el de emparejamiento 2.14 %.
- 5. El error numérico asociado depende del método de integración, en la técnica de emparejamiento. Se integro con dos métodos, el método de Euler que es de orden 1 y el método de Numerov que es de orden 4 respecto al paso de integración. Por mucho se prefiere el método de Numerov.

Bibliografía

- [1] Fundamentos de física moderna. Limusa, NY, 1996.
- [2] David Griffith. Introduction to quantum mechanics. Cambridge University Press, New York, 2d ed edition, ©2006.
- [3] Jan Tobochnik Harvey Gould. An introduction to computer simulation methods applications to physical systems. Pearson Addison Wesley, New York, 3d ed edition, ©2007.
- [4] Kenneth Krane. Modern Physics. New York, 3d ed edition, ©2012.
- [5] Hisao Nakanishi Nicholas Giordano. An introduction to computational physics. Pearson Addison Wesley, New York, 2d ed edition, ©2006.
- [6] Tao Pang. An introduction to computational physics. Cambridge University Press, New York, 2d ed edition, ©2006.
- [7] Timothy Sauer. Numerical analysis. Pearson, New York, 2d ed edition, ©2012.