

APPROX # 1 : HARTREE(-FOCK)

He, stato fondamentale (singoletto), Hartree(Fock)

Parte spaziale: $\Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2)$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$E_T[\psi_{1s}] = \int \Psi_T^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$$

$$F[\psi_{1s}] = E_T[\psi_{1s}] - \lambda N[\psi_{1s}]$$

$$N[\psi_{1s}] = \int |\Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

$$\delta F = 0 \iff \min_{\psi_{1s}} E_T \text{ (vincolato a } N = \text{costante)}$$

Equazione di Hartree o Hartree-Fock

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{1s} - \frac{2}{r} \psi_{1s} + \left[\int \frac{|\psi_{1s}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right] \psi_{1s} = \epsilon_{1s} \psi_{1s}$$

INTERPRETAZIONE ELETTROSTATICA SCHERMO

in questo caso è la stessa cosa, solo da tre elettroni in su e/o con stati eccitati vedere la differenza.

Simboli usati anche dopo:

$$X_{1s}(r) = r R_{1s}(r)$$

$$\begin{aligned} \psi_{1s}(\vec{r}) &= R_{1s}(r) Y_{00}(\hat{r}) = \\ &= \frac{X_{1s}(r)}{\sqrt{4\pi} r} \end{aligned}$$

La peculiarità di questa equazione è che non è una vera eq. di Schrödinger a 1 elettrone: uno dei pezzi dell'hamiltoniana a 1 elettrone dipende ora dalla sua stessa soluzione ψ_{1s} .

per risolverla non posso attaccarla frontalmente, perché si tratta di un'equazione non lineare a causa del termine di Hartree

$$v_H[\psi_{1s}] = v_H(r) = \int \frac{|\psi_{1s}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$$

(quando ho più di tre elettroni e/o stati eccitati ho anche il termine di scambio, che è non lineare come v_H , quindi il discorso resta identico o quasi).

[sperando che questo approccio iterativo converga] mi conviene puntare ad una soluzione numerica così procedendo:

APPROX #2: CAMPO AUTOCONSISTENTE

prendo una $\psi_{1s}^{(0)}$ iniziale che mi ha dato mio zio che sa la fisica (ad esempio quella dell'elio non interagente, cioè dell'idrogeno con $Z=2$)

A) calcolo $v_H^{(0)}(r) = v_H[\psi_{1s}^{(0)}] = \int \frac{|\psi_{1s}^{(0)}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$

B) con $v_H^{(0)}(r)$ fissato risolvo l'eq. di Schrödinger

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{1s}^{(1)} - \frac{Z}{r}\psi_{1s}^{(1)} + v_H^{(0)}(r)\psi_{1s}^{(1)}(r) = E_{1s}^{(1)}\psi_{1s}^{(1)}(r)$$

cioè trovo $\psi_{1s}^{(1)}(\vec{r})$, autofunzione, e $E_{1s}^{(1)}$, autovalore

A) calcolo $v_H^{(1)}(r) = v_H[\psi_{1s}^{(1)}]$

B) con $v_H^{(1)}(r)$ fissato risolvo l'eq. di Schrödinger e trovo $\psi_{1s}^{(2)}(\vec{r})$ e $E_{1s}^{(2)}$.

E COSÌ VIA ITERANDO...

... fintantochè $E_{15}^{(k)}$ ed $E_{15}^{(k+1)}$; oppure $v_H^{(k)}(r)$ e

$v_H^{(k+1)}(r)$, oppure $\psi_{15}^{(k)}(\vec{r})$ e $\psi_{15}^{(k+1)}(\vec{r})$ sono uguali entro la precisione da me prefissata. Potrei anche confrontare $E_T[\psi_{15}^{(k)}]$ ed $E_T[\psi_{15}^{(k+1)}]$, e spesso faccio proprio questo, sia perchè in genere mi interessa l'energia totale, sia perchè essa è una quantità variazionale, quindi stabile una volta che la ψ_{15} si sia avvicinata abbastanza a quella giusta.

DOMANDA

Come si scrive l'energia totale in funzione della ψ_{15} , e come ottenere, ad una data iterazione k , un'espressione veramente variazionale?

OSSERVAZIONE TECNICA

Spesso per accelerare la convergenza del procedimento iterativo si "attenua" il feedback.

Per esempio come potenziale di input all'iterazione k -esima, anzichè usare $v_H[\psi_{15}^{(k-1)}]$, si usa una miscela di più iterazioni precedenti. Se vi interessa ve lo spiego a voce.

Adesso abbiamo ridotto la soluzione del problema ad una sequenza A B A B A B di due problemi diversi da risolvere a turno:

- A) data una ψ_{1s} , trovare il potenziale elettrostatico v_H generato da una distribuzione di carica $|\psi_{1s}|^2$ (risolvere l'eq. di Poisson, vedi sotto).
- B) dato un potenziale elettrostatico v_H , risolvere l'equazione di Schrödinger dell'idrogeno con $z=2$ nella quale, al potenziale ^(attrattivo) del nucleo $-z/r$, è aggiunto un potenziale di schermo v_H .

Il problema A) e il problema B) sono ora ambedue problemi differenziali del 2° ordine. A) si può infatti riformulare (lineare) (vedi Fisica II) con l'eq. di Poisson $\nabla^2 v_H = -4\pi\rho$ dove $\rho(\vec{r}) = |\psi_{1s}(\vec{r})|^2$,

ed è un problema le cui soluzioni sono note (e facilmente calcolabili nel caso sferico) fin dai tempi, appunto, di Fisica II, grazie a Gauss; B) è un'eq. differenziale lineare del 2° ordine agli autovalori, un po' più difficile ma non troppo.

Per ambedue dovremo comunque trovare la soluzione per via numerica; nell'esempio che sto qui sviluppando si tratterà di trasformare derivate in rapporti incrementali e integrali in somme (ovè trasformare il problema integro-differenziale in un calcolo numerico di differenze finite; ma potrei, invece di quest' approssimazione, farne altre (ad esempio lavorare nello spazio di Fourier e troncare a un certo punto lo sviluppo, eccetera).

Il punto importante è che sia per risolvere A che per risolvere B ci serve ~~per~~ forza un'ulteriore

APPROX #3:

RIDURSI AD UN SOTTOSPAZIO FINITO-DIMENSIONALE DELLO SPAZIO DI HILBERT PER RISOLVERE EQ. DIFFERENZIALI

Se in particolare lo facciamo trasformando derivate e integrali in calcoli concretamente fatti utilizzando elementi finiti anziché infinitesimi (vedi la nota sull'integrazione numerica e per approfondire F. Scheid, *Analisi Numerica*, cap. 14, *Etas Libri*), ci restano solo da riformulare con opportuni algoritmi i seguenti passaggi:

passo A) $\psi_{15}(\vec{r}) = R_{15}(r) Y_{00}(\hat{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{15}(r)$

$X_{15}(r) = r R_{15}(r)$

$\rho(\vec{r}) = \rho(r) = |\psi_{15}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{4\pi} R_{15}^2(r) = \frac{X_{15}^2(r)}{4\pi r^2}$

$q(r) = \int_{|\vec{r}'| < r} d^3r' |\psi_{15}(\vec{r}')|^2 = \int_0^r dr' X_{15}^2(r') =$

= carica contenuta in una sfera di raggio r intorno all'origine, cioè al nucleo.

$E(r) = \frac{q(r)}{r^2}$

$v_H(r) = - \int_R^r E(r') dr'$

NB
i segni
sono
ok!
(incredibile)

valido sia che sia $R < r$, sia $R > r$

da ψ_{15}
a v_H :
RISOLVERE
L'EQUAZIONE
DELL'ELETTRICO
STATICA
(equazione di
Poisson)

$$-\frac{dv_{\#}}{dr} = \frac{q(r)}{r^2} = E(r)$$

$$v_{\#}(r) = - \int_R^r E(r') dr' + C_1 = - \int_R^r \frac{q(r')}{r'^2} dr' + C_1$$

R può essere maggiore o minore di r , non importa. Noi però ora lo scegliamo maggiore di tutti gli r di interesse, e tale da racchiudere tutta la carica elettronica dell'atomo ($R =$ molte unità atomiche),

in modo che sia $q(r) = q(r > R) = 1$; e vogliamo imporre che $v(r) = \frac{1}{r}$ per $r \geq R$ (Gauss). A

quale costante C_1 corrisponde questa condizione iniziale sul potenziale? Per vederlo introduco [utilizzando il fatto che $\nabla^2(\frac{1}{r}) = -4\pi\delta(\vec{r})$]

$$\tilde{v}(r) = v_{\#}(r) - \frac{1}{r} = - \int_R^r \frac{q(r') - 1}{r'^2} dr' + C_2$$

Qui vedo a vista che se \tilde{v} voglio che sia $v_{\#}(r) = \frac{1}{r}$ per $r \geq R$ dev'essere $C_2 = 0$,

e quindi $\tilde{v}(r) = \int_R^r \frac{1 - q(r')}{r'^2} dr'$

(No fissato la costante d'integrazione che viene e dunque) posso ottenere $v(r) = \tilde{v}(r) + \frac{1}{r}$

$$= \frac{1}{r} + \int_R^r \frac{1-q(r')}{r'^2} dr' \quad \text{Prima di}$$

passare all'integrale ^(numerico) conviene ancora sfruttare un'integrazione per parti

$$\int_R^r \frac{[1-q(r')]}{r'^2} dr' = \int_R^r [q(r')-1] d\left(\frac{1}{r'}\right) =$$

$$= \left[\frac{q(r')-1}{r'} \right]_R^r - \int_R^r \frac{1}{r'} d[q(r')-1] = \quad \left(\begin{array}{l} \text{ricorre} \\ q(R)=1 \end{array} \right)$$

$$= \left[\frac{q(r)-1}{r} \right] - \int_R^r \frac{1}{r'} \left(\frac{dq}{dr'} \right) dr'$$

In conclusione

$$v(r) = \frac{1}{r} + \int_R^r \frac{1-q(r')}{r'^2} dr' =$$

$$= \cancel{\frac{1}{r}} + \frac{q(r)}{r} - \cancel{\frac{1}{r}} - \int_R^r \frac{1}{r'} \left(\frac{dq}{dr'} \right) dr' =$$

$$= \frac{q(r)}{r} - \int_R^r \frac{1}{r'} \left(\frac{dq}{dr'} \right) dr'$$

Ora per la definizione che abbiamo dato, cioè

$$q(r) = \int_0^r X_{1s}^2(r') dr'$$

$$\bar{e} \quad \frac{dq}{dr} = X_{1s}^2(r), \text{ e quindi}$$

l'integrale numerico che ci tocca fare

$$\bar{e} \quad \boxed{v_{\#}(r) = \frac{q(r)}{r} - \int_R^r \frac{X_{1s}^2(r')}{r'} dr'}$$

con $R \gg$ delle dimensioni dell'atomo,

$$X_{1s}^2 \text{ normalizzata ad } 1 \quad \int_0^R X_{1s}^2(r) dr = 1,$$

$$q(r > R) = 1, \quad X_{1s}(r > R) = 0.$$

DOMANDA:

Qual è stato il vantaggio della
integrazione per parti?

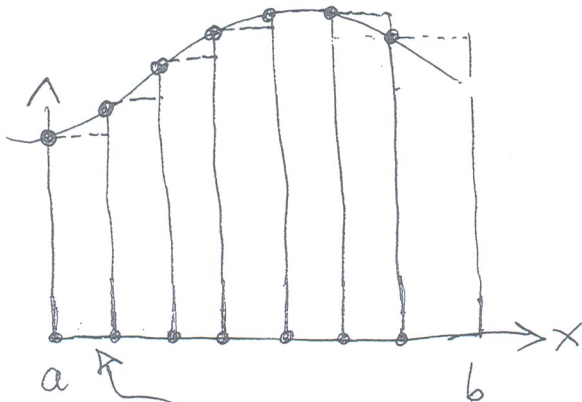
HINTS: $\left\{ \begin{array}{l} \text{integrali doppi e singoli} \\ \text{andamenti integrandi} \\ \text{vicino a } r=0 \end{array} \right.$

CONSIDERAZIONI GENERALI SULLA

INTEGRAZIONE NUMERICA (in 1D)

1

$f(x)$



$$\Delta x = \frac{b-a}{N}$$

$$x_k = a + (k-1) \Delta x, \quad k=1 \dots N$$

$$x_1 = a$$

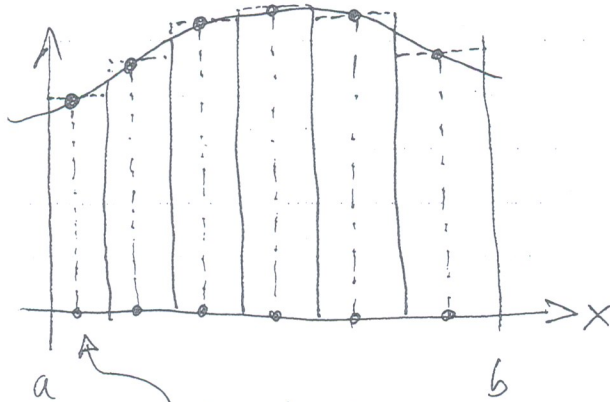
$$x_N = b - \Delta x$$

$$\int_a^b f(x) dx =$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^N f(x_k) \cdot \Delta x$$

2

$f(x)$



$$\Delta x = \frac{b-a}{N}$$

$$x_k = a + (k - \frac{1}{2}) \Delta x, \quad k=1 \dots N$$

$$x_1 = a + \Delta x / 2$$

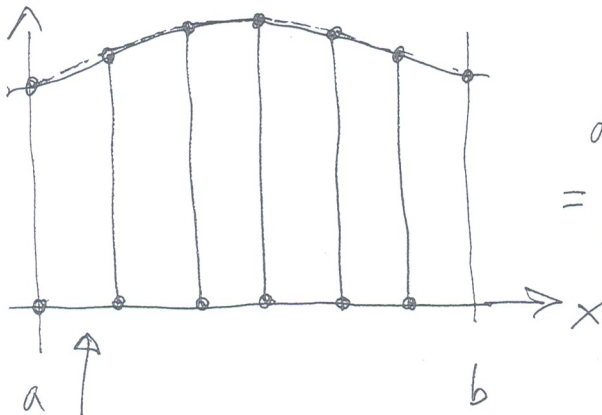
$$x_N = b - \Delta x / 2$$

$$\int_a^b f(x) dx =$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^N f(x_k) \Delta x_k$$

3

$f(x)$



$$\Delta x = \frac{b-a}{N}$$

$$\int_a^b f(x) dx =$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} [f(x_k) + f(x_{k+1})] \Delta x$$

↑
 attn. questa
 usa
 N+1 punti

9

① $\int_a^b f(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\Delta x \sum_{k=1}^N f(x_k) \right]$
 rettangoli con $\Delta x = \frac{b-a}{N}$ e $x_k = a + (k-1)\Delta x$
 $k=1, \dots, N$

② $\int_a^b f(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\Delta x \sum_{k=1}^N f(x_k) \right]$
 rettangoli $\Delta x = \frac{b-a}{N}$ e $x_k = a + (k-\frac{1}{2})\Delta x$

③ $\int_a^b f(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\Delta x}{N} \left[f(x_1) + 2f(x_2) + \dots + 2f(x_N) + f(x_{N+1}) \right] \right\}$
 trapezi

Per $N \rightarrow \infty$ (e $\Delta x = \frac{b-a}{N}$ che tende a zero)

le 3 formule sono tutte buone, e lo sono anche molte altre, come ad esempio:

④ $\int_a^b f(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\Delta x}{3} \left[f(x_1) + 4f(x_2) + 2f(x_3) + 4f(x_4) + \dots + 2f(x_{N-1}) + 4f(x_N) + f(x_{N+1}) \right] \right\}$
 "Simpson"

che è basata su archi di parabole.

Tutte, insomma, tendono all'integrale esatto per $N \rightarrow \infty$.
 Però chi si accinge ad usare una di loro con N finito, per APPROSSIMARE l'integrale, si domanda:
 quale di esse, a parità di N , lo approssima
 meglio? È abbastanza intuitivo che i trapezi
 vadano meglio dei rettangoli e gli archi di
 parabola meglio dei trapezi, ma sapremo rispondere
 alle seguenti domande:

DOMANDE

- a) se l'errore sull'integrale tende a zero
 per $\Delta x \rightarrow 0$ (o per $N \rightarrow \infty$, che è lo stesso),
 con quale legge di potenza Δx^α
 (cioè con quale α) lo farà nei
 vari casi considerati? sappiamo tentare
 una dimostrazione o qualcosa che ci
 somiglia? o qualche stima basata su ipotesi ragionevoli?
- b) siamo in grado di derivare la regola
 di Simpson dall'ipotesi di approssimare
 con archi di parabole la funzione
 originaria da integrare $f(x)$ così
 come abbiamo potuto ricavare e capire
 al volo la regola dei trapezi?
- c) perché in pratica, eseguendo al
 calcolatore simili integrali, non mi
 conviene usare formule con polinomi di
 grado altissimo e/o un numero di punti N
 troppo mostruosamente grande? che cosa
 oltre all'algoritmo può introdurre errori?

NB Per ragioni misteriose tutti i testi di analisi numerica
 chiamano l'intervallo col simbolo h anziché Δx .

25.5. Ordinary Differential Equations⁶**First Order:** $y' = f(x, y)$ **Point Slope Formula**

25.5.1
$$y_{n+1} = y_n + h y'_n + O(h^2)$$

25.5.2
$$y_{n+1} = y_{n-1} + 2h y'_n + O(h^3)$$

Trapezoidal Formula

25.5.3
$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2} (y'_{n+1} + y'_n) + O(h^3)$$

Adams' Extrapolation Formula

25.5.4

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{24} (55y'_n - 59y'_{n-1} + 37y'_{n-2} - 9y'_{n-3}) + O(h^5)$$

Adams' Interpolation Formula

25.5.5

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{24} (9y'_{n+1} + 19y'_n - 5y'_{n-1} + y'_{n-2}) + O(h^5)$$

Runge-Kutta Methods**Second Order**

25.5.6

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{2} (k_1 + k_2) + O(h^3)$$
$$k_1 = hf(x_n, y_n), k_2 = hf(x_n + h, y_n + k_1)$$

25.5.7

$$y_{n+1} = y_n + k_2 + O(h^3)$$
$$k_1 = hf(x_n, y_n), k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right)$$

Third Order

25.5.8

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}k_1 + \frac{2}{3}k_2 + \frac{1}{6}k_3 + O(h^4)$$
$$k_1 = hf(x_n, y_n), k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right)$$
$$k_3 = hf(x_n + h, y_n - k_1 + 2k_2)$$

⁶The reader is cautioned against possible instabilities especially in formulas 25.5.2 and 25.5.13. See, e.g. [25.11], [25.12].

25.5.9

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{4}k_1 + \frac{3}{4}k_3 + O(h^4)$$
$$k_1 = hf(x_n, y_n), k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{3}h, y_n + \frac{1}{3}k_1\right)$$
$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{2}{3}h, y_n + \frac{2}{3}k_2\right)$$

Fourth Order

25.5.10

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}k_1 + \frac{1}{3}k_2 + \frac{1}{3}k_3 + \frac{1}{6}k_4 + O(h^5)$$
$$k_1 = hf(x_n, y_n), k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right)$$
$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2\right), k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3)$$

25.5.11

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{8}k_1 + \frac{3}{8}k_2 + \frac{3}{8}k_3 + \frac{1}{8}k_4 + O(h^5)$$
$$k_1 = hf(x_n, y_n), k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{3}h, y_n + \frac{1}{3}k_1\right)$$
$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{2}{3}h, y_n - \frac{1}{3}k_1 + k_2\right),$$
$$k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_1 - k_2 + k_3)$$

Gill's Method

25.5.12

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6} \left(k_1 + 2 \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}} \right) k_2 \right.$$
$$\left. + 2 \left(1 + \sqrt{\frac{1}{2}} \right) k_3 + k_4 \right) + O(h^5)$$
$$k_1 = hf(x_n, y_n)$$
$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right)$$
$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \left(-\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{2}}\right)k_1 \right.$$
$$\left. + \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)k_2\right)$$

$$k_4 = hf\left(x_n + h, y_n - \sqrt{\frac{1}{2}}k_2 + \left(1 + \sqrt{\frac{1}{2}}\right)k_3\right)$$

Predictor-Corrector Methods**Milne's Methods**

25.5.13

P:
$$y_{n+1} = y_{n-3} + \frac{4h}{3} (2y'_n - y'_{n-1} + 2y'_{n-2}) + O(h^5)$$

C:
$$y_{n+1} = y_{n-1} + \frac{h}{3} (y'_{n-1} + 4y'_n + y'_{n+1}) + O(h^5)$$

INTEGRALI CON ESTREMO VARIABILE

Per scopi di comprensione la
lezione più elementare (rettangoli) è:

$$F(x_i) = \int_a^{x_i} f(x) dx \approx \Delta x \sum_{k=1}^i f(x_k)$$

... E DERIVATE

$$\begin{aligned} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_i} &= F'(x_i) = \frac{F(x_i) - F(x_{i-1})}{\Delta x} = \\ &= \frac{\Delta x \sum_{k=1}^i f(x_k) - \Delta x \sum_{k=1}^{i-1} f(x_k)}{\Delta x} \\ &= f(x_i) \end{aligned}$$

INTEGRAZIONE EQUE. DIFFERENZIALI DEL 2° ORDINE

In realtà si fanno cose più sofisticate,
anche qui con formule di ordine superiore.
Con tecniche simili si possono risolvere
anche eq. differenziali del second'ordine;
del tipo (omogeneo)

$$a \frac{d^2 F}{dx^2} + b \frac{dF}{dx} + cF = 0$$

Parto con una condizione iniziale, ad es $F(a) = F_a$, $F'(a) = f_a$. Poi ad

esempio (di nuovo la tecnica vera è più sofisticata) : dico $F''(a) = -\frac{b}{a} f_a - \frac{c}{a} F_a$

$$F'(a+\Delta x) = F'(a) + F''(a) \Delta x$$

$$F(a+\Delta x) = F(a) + F'(a) \Delta x$$

$$F''(a+\Delta x) = -\frac{b}{a} F'(a+\Delta x) - \frac{c}{a} F(a+\Delta x)$$

⋮
eccetera se ad es. $a=0$ e $b=R$
(integrazione "outwards")

Cosa simile posso fare partendo da b e integrando "inwards")

PASSO B: EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER A 1 ELETTRONE, SIMM. SFERICA, 1D

B) L'equazione differenziale da risolvere al passo B) è diff. 2° ord.

omogenea AGLI AUTOVALORI. Il coeff. c va determinato; non è fissato.

Pero io so integrare numericamente solo con c fissato. Quindi lo

fisso, provo, se non va lo cambio, finché
la "qualità" delle soluzioni risulta accettabile
per il mio criterio quantitativo di convergenza
($\frac{\Delta E_{is}}{E_{is}} < 10^{-5}$ ad esempio). Dunque per
trovare l'autovalore oltre all'integrazione
numerica devo procedere iterando per
tentativi e fermarmi quando la precisione
è quella che voglio io, non infinita.
Per l'eq. agli autovalori devo quindi aver
introdotta anche la

APPROX # 3B SOL. ITERATIVA PER LA PARTE "SCHRODINGER-LIKE".

Ad esempio, come già illustrato:

Si parte, per ogni "orbitale" di particelle
singola, con un'energia di prova, e
poi si migliora con iterazioni
successive. Come?

(segue: come migliorare la stima dell'energia)

AD ESEMPIO:

§ 128 Landau-Lifshitz
Mecc. Q. non relativ.
De Alfaro-Ruffe
"Potential scattering"

(DETAGLIO, però cruciale per la velocità di convergenza all'autovalore dell'eq. di Schrödinger e inoltre utile nel seguito)

$$U = v_H - \frac{2}{r}$$

$$\times \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) \quad X_\varepsilon'' + 2(\varepsilon - U) X_\varepsilon = 0$$

$$\times X_\varepsilon \quad \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)'' + 2(\varepsilon - U) \frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} = -2X_\varepsilon$$

~~$$\left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) X_\varepsilon'' + 2(\varepsilon - U) \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) X_\varepsilon - X_\varepsilon \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)'' - 2(\varepsilon - U) X_\varepsilon \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) = 2X_\varepsilon^2$$~~

$$\boxed{\left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) X_\varepsilon'' - X_\varepsilon \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)'' = 2X_\varepsilon^2}$$

ora

~~$$\left[\left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) X_\varepsilon' - X_\varepsilon \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)' \right]' = \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)' X_\varepsilon' +$$~~
~~$$+ \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) X_\varepsilon'' - X_\varepsilon' \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)' - X_\varepsilon \left(\frac{\partial X_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)''$$~~

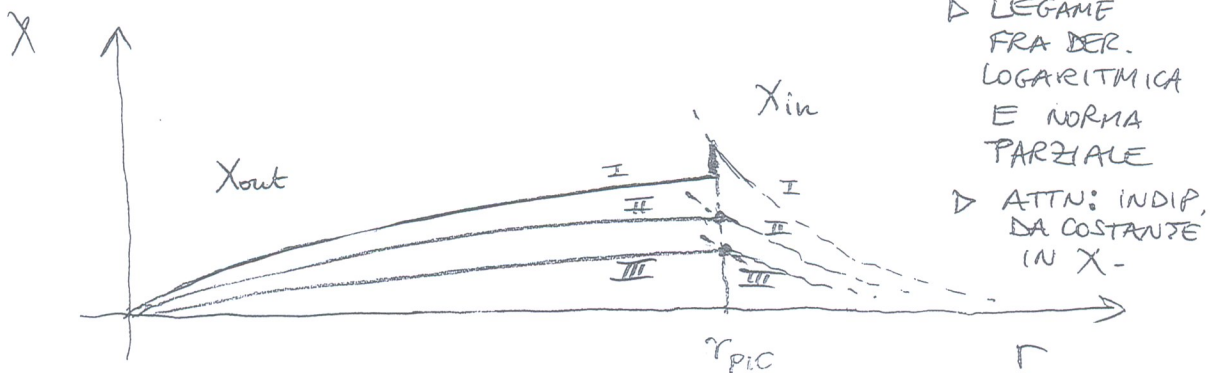
cosicché l'integrale da a a b di entrambi i membri dell'equazione quadrettata dà:

$$\left[\left(\frac{\partial X_E}{\partial E} \right) X'_E - X_E \left(\frac{\partial X_E}{\partial E} \right)' \right]_a^b = 2 \int_a^b X_E^2 dr$$

Questa stessa formula si può riscrivere come

$$\left[-X_E^2 \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{X'_E}{X_E} \right) \right]_a^b = 2 \int_a^b X_E^2 dr$$

in quanto $\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{X'_E}{X_E} \right) = \frac{X_E \frac{\partial X'_E}{\partial E} - X'_E \frac{\partial X_E}{\partial E}}{X_E^2}$



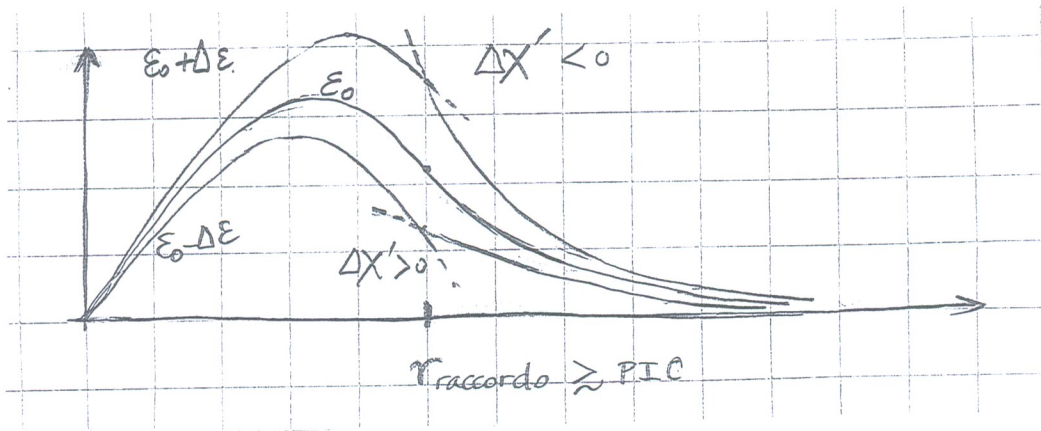
↑
nodi
in numero
preferato per
 $r < r_{PIC}$

↑
niente
nodi per $r > r_{PIC}$

in che modo questo fatto
mi aiuta a risolvere l'eq. radiale
trovando in fretta l'energia giusta?

Come stimare ΔE dal mismatch di χ'

$$\left[-X^E \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\chi^{E'}}{X^E} \right) \right]_a^b = 2 \int_a^b dr X^{E2}$$



Per χ_{out} con
(a,b) = (0,R)

$$-X_{out}^E \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\chi_{out}^{E'}}{X_{out}^E} \right) \Big|_R = 2 \int_0^R dr X_{out}^{E2}$$

(in $r=a=0$
 l'espressione
 fra parentesi
 quadre
 si annulla)

Per χ_{in} con
(a,b) = (R,\infty)

$$-X_{in}^E \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\chi_{in}^{E'}}{X_{in}^E} \right) \Big|_{r=\infty} + X_{in}^E \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\chi_{in}^{E'}}{X_{in}^E} \right) \Big|_{r=R} =$$

anche questo si
 annulla
 perché
 X_{in} è
 regolare
 all'infinito

$$= 2 \int_R^\infty X_{in}^{E2} dr$$

rimane e quindi ne deducendo, sommando:

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\chi_{in}^{E'}}{X_{in}^E} \right) \Big|_R - \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\chi_{out}^{E'}}{X_{out}^E} \right) \Big|_R = \frac{2}{X_{in}^E(R)^2} \int_R^\infty X_{in}^{E2} dr + \frac{2}{X_{out}^E(R)^2} \int_0^R X_{out}^{E2} dr$$

ora osservo che $\chi_{in}^E(R) = \chi_{out}^E(R) = \chi^E(R)$
 e che ho già normalizzato la funzione
 in modo tale che sia proprio

$$\int_0^R dr \chi_{out}^{E^2} + \int_R^\infty dr \chi_{in}^{E^2} = 1$$

Perciò

$$\frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{\chi_{in}^{E'}}{\chi_{in}^E} \Big|_R - \frac{\chi_{out}^{E'}}{\chi_{out}^E} \Big|_R \right] = \frac{2}{\chi^{E^2}(R)}$$

Quindi posso scrivere al 1° ordine in E attorno a $E = E_0$

$$\frac{\chi_{in}^{E'}}{\chi_{in}^E} \Big|_R - \frac{\chi_{out}^{E'}}{\chi_{out}^E} \Big|_R = \left(\frac{\chi_{in}^{E_0'}}{\chi_{in}^{E_0}} \Big|_R - \frac{\chi_{out}^{E_0'}}{\chi_{out}^{E_0}} \Big|_R \right) +$$

$$+ \frac{2}{\chi^{E^2}(R)} (E - E_0) =$$

$$\leftarrow \frac{\partial}{\partial E} \Big|_{E_0} \approx \frac{\partial}{\partial E} \Big|_E$$

questo
per definizione
è zero
per $E = E_0$

$$= \frac{2(E - E_0)}{\chi^{E^2}(R)} \Rightarrow$$

Ergo:

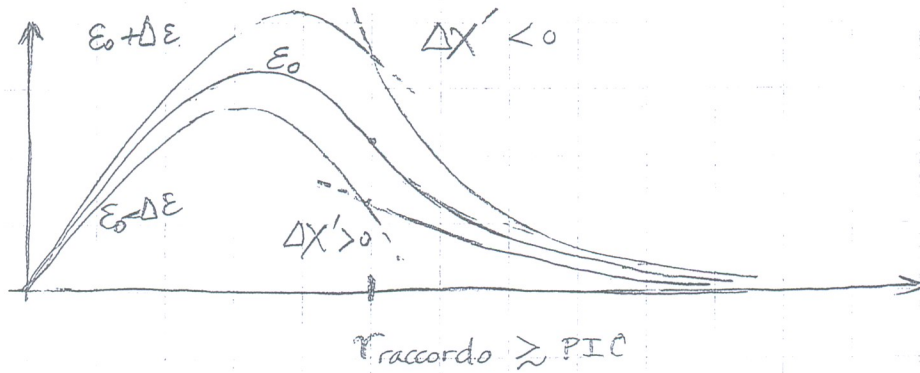
$$E - E_0 = \frac{1}{2} \chi^{E^2}(R) \left[\frac{\chi_{in}^{E'}(R)}{\chi_{in}^E(R)} - \frac{\chi_{out}^{E'}(R)}{\chi_{out}^E(R)} \right]$$

ma poiché
 $\chi_{in}^E(R) = \chi_{out}^E(R) =$
 $= \chi^E(R)$, ho:

$$E - E_0 = \frac{1}{2} X^\varepsilon(R) \left[X_{in}^{\varepsilon'}(R) - X_{out}^{\varepsilon'}(R) \right]$$

$$E_0 \cong E_{old} - \frac{1}{2} X^\varepsilon(R) \left[X_{in}^{\varepsilon'}(R) - X_{out}^{\varepsilon'}(R) \right] = E_{old} + \frac{1}{2} X^\varepsilon(R) \left(X_{out}^{\varepsilon'} - X_{in}^{\varepsilon'} \right)$$

nuova equazione da provare:



$$E^{new} = E^{old} + \frac{1}{2} X^\varepsilon(R) \left[\Delta X_\varepsilon^{\prime out-in}(R) \right]$$

$$\Delta X_\varepsilon^{\prime out-in} < 0$$

$$E^{new} < E^{old}$$

$$\Delta X_\varepsilon^{\prime out-in} > 0$$

$$E^{new} > E^{old}$$

ULTIMO PASSAGGIO: DA UNA GRIGLIA EQUISPAZIATA A UNA

GRIGLIA LOGARITMICA

- (A) La funzione $\chi = rR$ dove $\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ obbedisce alla seguente eq. di Schrödinger:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] \chi = E \chi$$

Overo una volta nota la χ nel punto r_i la sua derivata seconda è data da:

$$\left. \frac{d^2 \chi}{dr^2} \right|_{r_i} = 2 \left[\frac{l(l+1)}{2r_i^2} + V(r_i) - E \right] \chi(r_i)$$

- (B) D'altra parte se ho la funzione χ in un certo numero di punti discreti ed equispaziati del tipo

$$r_n = r_0 + (n-1)h \quad n = 1, 2, \dots, N$$

posso calcolare con vari livelli di accuratezza la derivata ^{prima e} seconda (ad es. interpolando con qualche potenza etc.); così pure se ho invece la derivata prima e la funzione in alcuni punti posso estrapolare, etc. (Keyword: "differenze finite")

Ⓒ) Benchè esistano formule anche per spazature arbitrarie, conviene comunque riportarsi al caso equispaziato, per il quale c'è una varietà di strategie numeriche sperimentate, e l'errore è espresso in funzione di una potenza di h ; per tali mesh ci sono anche formule specifiche per le eq. differenziali.

Ⓓ) Tuttavia il mesh equispaziato non si addice a potenziali divergenti nell'origine (perchè)? e risulta viceversa poco economico per potenziali lentamente variabili lontano dall'origine

Ⓔ) Come fare? Un modo conveniente è scegliere i punti discreti così:

$$r_n = r_0 e^{n\alpha} \quad n = 1, 2, \dots, N$$

Si tratta di un mesh logaritmico, tale che

$$\frac{r_{n+1}}{r_n} = e^\alpha = \text{AMESH} = \text{costante}$$

Ⓕ

Ora dobbiamo solo constatare che mentre nella variabile r il mesh non è equispaziato, nella variabile

$$x = n$$

lo è (e il passo è 1). Possiamo quindi applicare le tecniche di mesh equispaziati purché scriviamo l'eq. differenziale di partenza nella variabile x anziché r

$$r = r_0 e^{\alpha x}$$

$$\frac{dr}{dx} = \alpha r$$

⑥ Otteniamo:

$$\frac{d\chi}{dx} = \alpha r \frac{d\chi}{dr}$$

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \alpha \frac{d\chi}{dx} + (\alpha r)^2 \frac{d^2\chi}{dr^2}$$

Possiamo verificare che la nostra eq. di Schrödinger di pastena prende la forma seguente:

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \alpha \frac{d\chi}{dx} + C_E(x) \chi(x)$$

Con

$$C_E(x) = 2 \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E \right] (\alpha r)^2$$

(H)

A questo punto abbiamo un'eq. diff. del 2° ordine in x per il quale possiamo usare un mesh equispazato.

Per esempio usando le formule di Adams l'integrazione outwards (all'infuori) è semplicemente un do-loop

del tipo: $U \approx \chi, UP = \frac{d\chi}{dx}, UPP = \frac{d^2\chi}{dx^2}$

$AL = \alpha, CF = C(x)$

NODE = 0

DO 70 I = 4, MCH

U(I+1) = U(I) + AEO(UP, I)

UP(I+1) = UP(I) + AEO(UPP, I)

DO 60 IT = 1, 2

UPP(I+1) = AL * UPP(I) + CF(I+1) * U(I+1)

UP(I+1) = UP(I) + AIO(UPP, I)

60 U(I+1) = U(I) + AIO(UP, I)

IF (U(I+1) * U(I). LE. 0.0) NODE = NODE + 1

70 CONTINUE