

AUTOFUNCIÓN-ANSATZ PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL DE LA ECUACIÓN DE COFFEY-EVANS

Flego, Silvana P. y Uriona, Hugo N.

Grupo de Investigación Teórica y Aplicada en Teoría de la Información (GTyATI).
Área Departamental de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería,
Universidad Nacional de La Plata (UNLP).
1 y 115 s/n, (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina.
flego@fisica.unlp.edu.ar

Resumen

La conexión existente entre la medida de Información de Fisher (FIM) y la ecuación de Schrödinger (SE) permite formular un ansatz, libre de parámetros, para la solución del estado fundamental de aquellas SE que incorporan *potenciales convexos pares*. En la presente comunicación mostramos que, entre otras posibles aplicaciones, esa técnica proporciona un método eficaz para tratar con problemas definidos en dominios finitos. Específicamente, obtenemos una solución-ansatz, libre de parámetros, para el estado fundamental de la Ecuación de Coffey-Evans, la cual está en muy buena concordancia con los resultados existentes en la literatura.

Palabras claves: Teoría de la Información, Medida de Fisher, Ecuación de Coffey-Evans.

1. Introducción

Uno de los trabajos pioneros para tratar, a escala microscópica, la interacción dipolo-dipolo en líquidos polares o cristales plásticos, fue presentado por Budó [1] en 1949. Él investigó el efecto de interacciones dipolo-dipolo sobre la polarizabilidad compleja microscópica de moléculas consistentes con dos grupos dipolares, $\vec{\mu}_1$ y $\vec{\mu}_2$, con libertad para rotar intra-molecularmente. Las expresiones que elegantemente obtuvo, eran sumas de autovalores del problema de Sturn-Lioville emergente de su modelo. Ante las dificultades para obtener esos autovalores, utilizó potenciales muy simples como el del oscilador armónico. Las expresiones resultantes no reproducían las resonancias en el infrarrojo lejano observadas experimentalmente. Coffey incluye correcciones inerciales al modelo de Budó, pero esto no resuelve el problema de las resonancias. Coffey y Evans, haciendo uso de un algoritmo desarrollado por Price [2] para resolver el problema de autovalores, consideran una expresión más realística del potencial y lo modelan como $V(x) = -V_0 \cos 2x$, con $(2x)$ siendo el ángulo entre las proyecciones de $\vec{\mu}_1$ y $\vec{\mu}_2$ sobre un plano perpendicular al eje de la molécula (eje determinado por el movimiento browniano). Introduciendo este V en la ecuación de Sturn-Lioville del modelo propuesto por Budó, son conducidos a una ecuación de Schrödinger (SE), actualmente conocida como la ecuación de Coffey-Evans (CEE), la cual contiene un potencial de la forma

$$U(x) = -\beta \cos 2x + \frac{1}{2} \beta^2 \sin^2 2x$$

donde $\beta = V_0 / (k_B T)$ (T denota la temperatura absoluta de la muestra y k_B la constante de Boltzmann). Actualmente, la CEE es uno de los modelos utilizados para tratar con cristales líquidos polarizables (tales como los displays de cristal líquido (LCD)) debido al hecho que en estos sistemas predominan las oscilaciones longitudinales permitiendo tratar al sistema como unidimensional.

Es de destacar que la CEE es una de las SE 'difíciles' de resolver y por tanto, cuando es propuesto un método (perturbativo o numérico-computacional) para abordar la resolución de una SE, la CEE es una de las ecuaciones habitualmente utilizada para testar el rendimiento numérico del mismo.

Por otra parte, la conexión existente entre la Medida de Fisher (FIM) y la ecuación de onda de Schrödinger (SE) [3-8], solidificada por una subyacente estructura de Legendre [9], ha permitido introducir en la literatura una serie de importantes resultados [10-16]. En particular, fue presentado un procedimiento, el cual permite obtener, en forma simple y elegante, un ansatz para la función de onda del estado fundamental de aquellas SE que incorporan potenciales convexos pares [16]. En esta comunicación, utilizando esa técnica [16] hallamos una solución-ansatz para el estado fundamental de la CEE. En otras palabras, testamos la potencialidad del procedimiento en un problema definido en un dominio finito con un potencial convexo par catalogado en la literatura computacional como 'difícil'.

2. Conexión Fisher-Schrödinger. Ideas Básicas

2.1. La ecuación de Schrödinger para estados estacionarios

El hamiltoniano \hat{H} de un sistema cerrado (o en un sistema que no se encuentra en un sistema exterior variable) no contiene el tiempo explícitamente [17],

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U(\vec{x}) \quad (1)$$

En estos sistemas, \hat{H} se conserva, es decir su valor medio (valor de expectación) es constante y a este valor se le llama energía. Los estados en los cuales la energía tiene valores determinados se llaman estados estacionarios del sistema. Estos estados se describen por medio de funciones de onda que son funciones propias del operador de Hamilton, es decir, satisfacen la ecuación conocida como Ecuación de Schrödinger (SE) para estados estacionarios,

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (2)$$

donde E_n son los valores propios de energía (autoenergías). El estado que posee el menor de todos los posibles estados de energía es llamado el estado fundamental del sistema.

La distribución de las probabilidades de las coordenadas en un estado estacionario viene determinada por $|\psi_n|^2$ y los valores de expectación de cualquier magnitud A (cuyo operador no dependa explícitamente del tiempo) se obtienen como

$$\langle A \rangle = \int \psi_n^* \hat{A} \psi_n dv \quad (3)$$

donde dv indica que la integral es extendida a todo el espacio.

El espectro de los valores propios de la energía puede ser tanto discreto como continuo. Un estado estacionario del espectro discreto corresponde siempre a un movimiento finito del sistema, o como suele decirse, el sistema se encuentra en un estado ligado. En este caso, la probabilidad de que las coordenadas tomen valores infinitos es nula. Luego, para las funciones propias de un espectro discreto, la integral de las distribuciones de probabilidad extendida a todo el espacio, es finita. Luego, *normalizando* las autofunciones se tiene

$$\int |\psi_n|^2 dv = 1 \quad (4)$$

El Teorema del Virial Cuántico

Para cualquier sistema cuántico en estado estacionario, el teorema del Virial establece que [17]

$$\left\langle -\frac{\hbar^2}{m} \vec{\nabla} \right\rangle = \langle \vec{x} \cdot \vec{\nabla} U(\vec{x}) \rangle \quad (5)$$

donde los valores de expectación son tomados entre estados estacionarios del hamiltoniano.

2.2. La medida de Fisher

En lo que sigue, se trata con sistemas invariantes por traslación. Sea x una variable estocástica y sea $f(x) = |\psi(x)|^2$ la función densidad de probabilidad (PDF) para esta variable. En este contexto, la expresión de la FIM es dada por [3]

$$I = \int f(x) \left[\frac{\partial \ln f(x)}{\partial x} \right]^2 dx = 4 \int \left| \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right|^2 dx ; \quad f = |\psi|^2. \quad (6)$$

Consideremos un sistema especificado por un conjunto de M parámetros físicos μ_k .

$$\mu_k = \langle A_k \rangle = \int dx A_k(x) f(x), \quad k = 1, \dots, M. \quad (7)$$

El conjunto de los valores μ_k es considerado como el primer conocimiento (información empírica disponible). La PDF físicamente relevante minimiza la FIM condicionada al "primer conocimiento" (7) y a la condición de normalización $\int dx f(x) = 1$. Consecuentemente, introduciendo $(M+1)$ -multiplicadores de Lagrange λ_k ($\lambda_0 = \alpha$), el problema de optimización

$$\delta \left(I - \alpha \int dx f(x) - \sum_{k=1}^M \lambda_k \int dx A_k(x) f(x) \right) = 0, \quad (8)$$

conduce a una ecuación diferencial para la deseada $f(x)$ la cual, escrita en términos de la amplitud $\psi(x)$ es de la forma [3-5]

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \psi(x) = \frac{\alpha}{8} \psi(x), \quad f(x) = |\psi(x)|^2, \quad U(x) = -\frac{1}{8} \sum_{k=1}^M \lambda_k A_k(x), \quad (9)$$

y es interpretada como una SE (2) para una partícula de masa unidad ($\hbar = 1$) moviéndose en un "pseudo-potencial informacional" efectivo $U(x)$ en el cual el multiplicador de Lagrange asociado a la normalización juega el rol de un autovalor de energía ($E = \alpha / 8$) y los λ_k son determinados por medio de la información disponible [5,7].

Para escenarios unidimensionales, $\psi(x)$ es real [17] y se tiene

$$I = \int \psi^2 \left(\frac{\partial \ln \psi^2}{\partial x} \right)^2 dx = 4 \int \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 dx = -4 \int \psi \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi dx \quad (10)$$

Luego, usando las expresiones (9) y (10) se encuentra una simple y conveniente expresión para la FIM,

$$I = \alpha + \sum_{k=1}^M \lambda_k \langle A_k \rangle. \quad (11)$$

La conexión entre la solución variacional y la termodinámica fue establecida en términos de las típicas relaciones de reciprocidad (RR) de Legendre [3]. Estas constituyen el formal y esencial ingrediente termodinámico [18] y pueden ser re-derivadas 'a la Fisher' escribiendo (11) en una forma que enfatice el rol de las variables independientes relevantes,

$$I(\langle A_1 \rangle, \dots, \langle A_M \rangle) = \alpha + \sum_{k=1}^M \lambda_k \langle A_k \rangle. \quad (12)$$

La transformada de Legendre cambia la identidad de las variables independientes relevantes. Así, para el multiplicador de Lagrange α , que juega el rol de una autoenergía en (9), tenemos

$$\alpha(\lambda_1, \dots, \lambda_M) = I - \sum_{k=1}^M \lambda_k \langle A_k \rangle. \quad (13)$$

Luego, desde estas preliminares, se encuentran de forma trivial, las tres RR [3]

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \lambda_k} = -\langle A_k \rangle ; \quad \frac{\partial I}{\partial \langle A_k \rangle} = \lambda_k ; \quad \frac{\partial I}{\partial \lambda_i} = \sum_k \lambda_k \frac{\partial \langle A_k \rangle}{\partial \lambda_i}, \quad (14)$$

siendo la última una generalización del teorema de Euler.

Resulta muy interesante el hecho que las RR pueden ser re-derivadas a partir de fundamentos puramente cuánticos [10] a partir del teorema del Virial y del teorema de Hellmann-Feynman, mostrando que una estructura de Legendre subyace la unidimensional SE [10].

Una serie de importantes resultados han sido derivados a partir de este resultado, (ver por ejemplo [11-16]). Es nuestro interés actual hacer referencia a la inmediata consecuencia de poder inferir, para una amplia variedad de potenciales, un ansatz para la PDF y por tanto, para la función de onda del estado fundamental de la SE [16].

Ansatz para inferir la PDF de potenciales convexos pares

Cuando el potencial informacional es una función convexa par, una solución ansatz para la PDF puede ser derivada conectando la definición de la FIM (10) con el teorema del Virial (5) [16]. El procedimiento es el siguiente. La FIM puede ser expresada “virialmente” como

$$I = -4 \left\langle \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\rangle = 4 \left\langle x \frac{\partial U}{\partial x} \right\rangle, \quad (15)$$

Esta relación, en el escenario Fisher, es dada por

$$\int dx f(x) \left(\frac{\partial \ln f(x)}{\partial x} \right)^2 = 4 \int dx f(x) x \frac{\partial}{\partial x} U(x), \quad (16)$$

Luego,

$$\int dx f(x) \left[\left(\frac{\partial \ln f(x)}{\partial x} \right)^2 - 4x \frac{\partial}{\partial x} U(x) \right] = 0. \quad (17)$$

Dado que para potenciales convexos pares se verifica que

$$\forall x \in \text{Dom}(U), \quad x \frac{\partial}{\partial x} U(x) \geq 0. \quad (18)$$

se puede inferir, para tales potenciales, un ansatz f_A que, por construcción verifica (17). Simplemente se pide que

$$\left(\frac{\partial \ln f_A(x)}{\partial x} \right)^2 - 4x \frac{\partial}{\partial x} U(x) = 0. \quad (19)$$

de donde se obtienen dos soluciones independientes

$$f_A^\pm(x) = A \exp \left(\pm 2 \int dx \sqrt{x \frac{\partial}{\partial x} U(x)} \right), \quad (20)$$

siendo A una constante de integración. La ec. (20) proporciona una herramienta para construir un ansatz para la PDF.

En Ref.[16] este ansatz fue utilizado para tratar al oscilador armónico y al oscilador anarmónico cuántico. En el primer caso la solución-ansatz coincide con la solución exacta y en el segundo caso la aproximación es “muy buena”.

3. Autofunción-Ansatz para el estado fundamental de la CEE

La Ecuación de Coffey-Evans (CEE) es una SE unidimensional, dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \beta \cos 2x + \frac{1}{2} \beta^2 \sin^2 2x \right] \psi_n(x) = E_n \psi_n(x), \quad \begin{cases} -\pi/2 \leq x \leq \pi/2 \\ \psi(-\pi/2) = \psi(\pi/2) \end{cases} \quad (21)$$

Como ya fue comentado antes, no existe en la literatura una expresión explícita de las autofunciones de esta ecuación. Siguiendo de cerca ref.[16], mostramos como obtener una autofunción-ansatz para el estado fundamental $\psi_o(x)$ de esta SE. Comenzamos asociando a la SE (21) una FIM [10] y establecemos que el estado fundamental tiene asociada una PDF, tal que $f(x) = \psi_o^2(x)$. Dado que el potencial,

$$U(x) = -\beta \cos 2x + \frac{1}{2} \beta^2 \sin^2 2x \quad (22)$$

en el rango de definición, satisface que

$$\forall x \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right] \quad x \frac{\partial}{\partial x} U(x) \geq 0. \quad (23)$$

podemos utilizar (20) para inferir un ansatz para $\psi_o(x)$. Obtenemos así

$$\psi_{\pm A}(x) = A \exp\left(\pm \int dx \sqrt{x \frac{\partial}{\partial x} U(x)}\right), \quad -\frac{\pi}{2} \leq x \leq \frac{\pi}{2} \quad (24)$$

Substituyendo (22) en (24) y operando, tenemos

$$\psi_{\pm A}(x) = A \exp\left[\pm \int \sqrt{2\beta x \sin 2x (1 + \beta \cos 2x)} dx\right], \quad -\frac{\pi}{2} \leq x \leq \frac{\pi}{2} \quad (25)$$

La integral definida contenida en (25) no es trivial y no conocemos su primitiva. Dado que el interés es disponer de una expresión analítica explícita, es necesario expandir el potencial en la base $\{x, x^2, x^3, \dots\} \in \mathcal{L}_2$ y asumir que los primeros términos de la serie conducen satisfactoriamente a la representación de $U(x)$. Considerando una aproximación del potencial hasta el cuarto orden y con un poco de álgebra, obtenemos

$$x \frac{\partial}{\partial x} U(x) \approx x \frac{\partial}{\partial x} U_{\text{aprox}}(x) = 4\beta(1 + \beta)x^2 \left[1 - \frac{2(1 + 4\beta)}{3(1 + \beta)}x^2\right] \quad (26)$$

Note que, la aproximación del potencial no nos permitirá obtener un ansatz para todo el dominio de definición original, ya que U_{aprox} satisface ser una función convexa par en el intervalo $[-\eta, \eta]$, donde η es determinado a partir de la condición que

$$\forall x \in [-\eta, \eta] \quad x \frac{\partial}{\partial x} U_{\text{aprox}}(x) \geq 0. \quad (27)$$

de donde se obtiene

$$\eta = \sqrt{\frac{3(1 + \beta)}{2(1 + 4\beta)}} \approx 0.6 \quad \text{para } \beta = 10, \dots, 50 \quad (28)$$

Finalmente, substituyendo (26) en (24) y realizando una integración elemental, la autofunción-ansatz es dada por

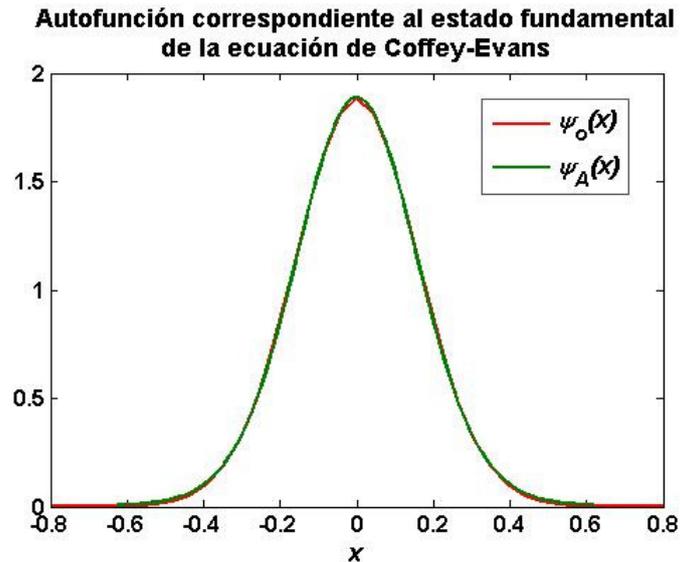
$$\psi_A(x) = N \exp\left[\frac{1 + \beta}{1 + 4\beta} \sqrt{\beta(1 + \beta)} \left(1 - \frac{2(1 + 4\beta)}{3(1 + \beta)}x^2\right)^{3/2}\right], \quad -\eta \leq x \leq \eta \quad (29)$$

donde el signo de la exponencial fue elegido de manera de satisfacer condiciones de contorno y N es la constante de normalización, determinada a partir de la condición

$$\int_{-\eta}^{\eta} |\psi_A|^2 dx = 1 \quad (30)$$

Para valores de β del orden de los utilizados en la literatura, el ansatz, libre de parámetros, esta en muy buena concordancia con los resultados existentes en la literatura.

En la figura son graficadas la autofunción del estado fundamental de la CCE, obtenida por cálculo numérico-computacional (se utilizó el programa Matslise) y la autofunción-ansatz (29) para $\beta = 20$. Como el lector puede observar, las gráficas se confunden, por lo que podemos concluir que estamos frente a un excelente ansatz.



4. Conclusiones

A partir de la conexión Fisher-Schrödinger es posible obtener un ansatz para la PDF con potenciales convexos pares [16], los cuales constituyen una amplia familia de potenciales. Mostramos en esta comunicación que, el ansatz, el cual no incorpora ningún parámetro libre, da muy buenos resultados, no solo en el caso de potenciales pares definidos en un rango infinito [16] sino también en situaciones de rango finito como es el caso de la ecuación de Coffey-Evans. Por otra parte, una vez que disponemos de un ansatz para el estado fundamental es posible construir las autofunciones de los estados excitados y calcular las correspondientes autoenergías. Luego, es de esperar que se puedan inferir nuevos resultados teóricos que contribuyan al desarrollo tecnológico de dispositivos donde la interacción dipolo-dipolo desempeña un rol importante. Estamos trabajando en esta línea.

Bibliografía

1. A. Budó. Phys. Z. **39** (1938) 706; J. Chem. Phys. **17** (1949) 686.
2. M. W. Evans, W. T. Coffey and J. D. Price,. Chem. Phys. Lett. **63** (1979) 133.
3. B. R. Frieden, *Science from Fisher Information: A Unification* (Cambridge, University Press; Cambridge,2004).
4. M. Reginatto, Phys. Rev. E **58** (1998)1775.
5. B. R. Frieden, A. Plastino, A. R. Plastino, B. H. Soffer, Phys. Rev. E **60** (1999) 48.
6. S. P. Flego, A. Plastino and A.R. Plastino: Condensed Matter Theories 18. Nova Science Publishers. Inc.USA.(2003) 245-258, and ref. cited therein.
7. S. P. Flego, B. R. Frieden, A. Plastino, A. R. Plastino, B. H. Soffer, Phys. Rev. E **68** (2003) 016105.
8. S. P. Flego, F. Olivares, A. Plastino and M. Casas. Entropy, **13** (2011) 184
9. S. P. Flego, A. Plastino and A. R. Plastino, Physica A **390** (2011) 2276-2282.
10. S. P. Flego, A. Plastino and A.R. Plastino, Ann. Phys. (N.Y.) **326** (2011) 2533-2543.
11. S. P. Flego, A. Plastino and A. R. Plastino, Physica A **390** (2011) 4702-4712.
12. S. P. Flego, A. Plastino and A. R. Plastino, J. Math. Phys. **52** 082103 (2011).
13. S. P. Flego, A. Plastino and A. R. Plastino, J. Modern Phys. **2** (2011) 1390.
14. S. P. Flego, A. Plastino and A. R. Plastino. Entropy, **13** (2011)2049-2058.
15. S. P. Flego, A. Plastino and A. R. Plastino: Cent. Eur. J. Phys. **10**(2) (2012) 390-397.
16. S. P. Flego, A. Plastino and A. R. Plastino, Phys. Scr. **85** (2012) 055002(7pp)
17. W. Greiner and B. Müller, *Quantum mechanics. An Introduction*. (Springer, Berlin, 1988).
18. A. Desloge, *Thermal Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1968).