NOTAS DE MATEMATICA

Nº 66

ON THE NUMERICAL SOLUTION OF A MINIMIZATION PROBLEM IN QUANTUM MECHANICS.

BY

CRISTINA TREVISAN

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE MATEMATICAS
MERIDA-VENEZUELA

1984

ON THE NUMERICAL SOLUTION OF A MINIMIZATION PROBLEM IN QUANTUM MECHANICS

ABSTRACT

We deal with the numerical solution of the Thomas-Fermi optimization problem for an ion. A discretization is defined such that a nonlinear programming problem subject to one linear constraint and non negatives variables is solved at each stage.

RESOLUCION NUMERICA DE UN PROBLEMA DE MINIMIZACION DE LA MECANICA CUANTICA

MARIA CRISTINA TREVISAN

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE MATEMATICAS

MERIDA-VENEZUELA

RESUMEN

Nos ocupamos de la resolución numérica del problema de optimización de Thomas-Fermi para el caso de un ión. Se define una discretización que nos lleva a resolver, en cada etapa, un problema de programación no lineal con una restricción lineal y variables no negativas.

1. INTRODUCCION.

La energía total de un sistema de c electrones (o de Fermiones) que se desplazan entre las cargas positivas $z_1,\ldots,z_n$ situadas en los puntos $r_1,\ldots,r_n$ del espacio está descrita por:

$$\varepsilon(\rho) = \frac{3}{5}\int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3}(x)dx - \int_{\mathbb{R}^3} V(x)\rho(x)dx + \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|}dx\, dy \tag{1.1}$$

donde $\rho(x)$ es una función de $\mathbb{R}^3$ en $[0,+\infty)$ que representa la densidad de electrones en el punto x y $V(x)$ es el potencial de Coulomb:

$$V(x) = \sum_{i=1}^{n} \frac{z_i}{|x-r_i|} . \tag{1.2}$$

En $L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$ introducimos el subconjunto

$$K_c = \{\rho \geq 0,\ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3),\ \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x)\ dx = c\}$$

siendo c una constante positiva.

Entonces, el problema de optimización de Thomas- Fermi se define como

$$(P)\ \min_{\rho\in K_c} \varepsilon(\rho) .$$

Un primer resultado sobre la existencia y la unicidad de la solución de (P) se encuentra en [1]. Enunciamos brevemente dicho resultado.

TEOREMA 1. Si $Z = \sum_{i=1}^{n} z_i$ entonces

(i) Si $0 < c \leq Z$, (P) tiene una única solución. Más aún, si $c < Z$, la solución tiene soporte compacto.

(ii) Si $c > Z$, (P) no tiene solución.

La demostración se hace en dos etapas. Primero se relaja el problema, esto es, se busca $\rho \in \tilde{K}_c = \{\rho \geq 0,\ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x)dx \leq c\}$ solución de $\min_{\rho \in \tilde{K}_c} \varepsilon(\rho)$. El funcional de Thomas-Fermi es semi-continuo inferiormente (s.c.i) sobre $\tilde{K}_c$ para la topología débil de $L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$, es coercivo (i.e. $\lim_{|\rho|_{5/3} \to +\infty} \varepsilon(\rho) = +\infty$), estrictamente convexo y $\tilde{K}_c$ es un convexo debilmente cerrado. A posteriori se muestra que si $c \leq Z$, la solución ρ satisface $\int_{\mathbb{R}^3} \rho(x)\ dx = c$.

2. EL CASO DE UN ION DE THOMAS-FERMI

Nos interesamos particularmente en la energía de un ión de Thomas-Fermi. En este caso el potencial de Coulomb está dado por

$$V(x) = \frac{Z}{|x|} \tag{2.1}$$

la densidad $\rho(x)$ satisface una condición de simetría esférica

$$\rho(x) = \rho(r, \sigma, \phi) = \rho(r) \tag{2.2}$$

siendo (r, σ, ϕ) las coordenadas esféricas de $x \in \mathbb{R}^3$ y la constante c es tal que

$$c < Z \tag{2.3}$$

Las hipótesis (2.1) y (2.2) reducen el problema planteado en $\mathbb{R}^3$, al caso unidimensional. Según el Teorema 1, (2.3) nos dice que existe $R > 0$ tal que $\rho(r) = 0$ si $r \geq R$. Entonces, el problema (P) para el caso de un ión se escribe:

$$(P) \quad \min_{\rho \in K_c} \varepsilon(\rho)$$

con

$$\varepsilon(\rho) = \frac{3}{5} \int_0^R \rho^{5/3}(r)\,d\mu - Z \int_0^R \frac{\rho(r)}{r}\,d\mu + \frac{1}{2} \int_0^R \int_0^R \rho(r)\rho(r')g(r,r')\,d\mu\,d\mu'$$

siendo

$$g(r,r') = \begin{cases} \dfrac{1}{r} & \text{si} \quad 0 < r' \leq r \\[2ex] \dfrac{1}{r'} & \text{si} \quad r \leq r \end{cases}$$

$$K_c = \{\rho \geq 0,\ \rho \in L^{5/3}([0,R],\mu),\ \int_0^R \rho(r)\,d\mu = c\}$$

con μ: medida de densidad $4\pi\, r^2$ con respecto a la medida de Lebesgue.

3. ESTIMACION DEL SOPORTE R:

Una primera estimación del soporte R, ha sido dada en [2] y es la siguiente:

$$R < \left[\frac{8\ \lambda_2}{\pi^2(Z-c)}\right]^{1/3} \quad \text{con} \quad \lambda_2 = \frac{7 + \sqrt{73}}{2} \tag{3.1}$$

A partir de una propiedad del multiplicador de Lagrange asociado a la restricción de (P) obtuvimos el siguiente resultado:

PROPOSICION 1: Si $0 < c < \frac{Z}{6}$ entonces

$$R < \frac{1}{(Z-6c)} \cdot \left(\frac{4c}{\pi^2} \right)^{2/3} . \tag{3.2}$$

PRUEBA. La solución de Thomas-Fermi para un ión satisface las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\rho(r) = \max\{\Phi(r) - \lambda, 0\}^{3/2}$$

con $\lambda > 0$ y $\Phi(r) = \frac{Z}{r} - \int_0^R \rho(r') \, g(r,r') d\mu'$.

Si r es tal que $\rho(r) > 0$, se tiene $\Phi(r) > \lambda$ y por lo tanto $\frac{Z}{r} > \lambda$. Se sigue, pues, que el soporte de ρ está contenido en

$$\{r/r < \frac{Z}{\lambda}\} . \tag{3.3}$$

El multiplicador λ satisface (c.f. Lieb-Simon [1])

$$Z^2 \left(1 - \frac{6c}{Z}\right) \left(\frac{4c}{\pi^2} \right)^{-2/3} \leq \lambda \leq Z^2 \left(1 - \frac{c}{Z}\right) \left(\frac{4c}{\pi^2} \right)^{-2/3}. \tag{3.4}$$

De (3.3) y (3.4) resulta (3.2).

4. RESOLUCION APROXIMADA DE (P).

Nos interesamos en la resolución numérica del problema:

"Hallar $\rho \in V = L^{5/3}([0,R],\mu)$ solución de

$$\text{(P)} \qquad \min_{\rho \in K_c} \varepsilon(\rho) \text{ ".}$$

Sabemos que (P) posee una única solución ya que K_c es debilmente cerrado en V.

Utilizaremos el método de Galerkin [5] para obtener aproximaciones de la solución ρ de V en la topología fuerte de V. Estas aproximaciones serán las soluciones de programas convexos con una sóla restricción lineal.

4.1. APROXIMACION DE V.

Sea $n \in \mathbb{N}$. Denotamos por $\rho_j^{(n)}$ la función característica del intervalo $[j \frac{R}{n}, (j+1) \frac{R}{n})$ de $[0,R]$, $j=0,\ldots,n-1$.

Entonces:

$$V_n = \{ \sum_{j=0}^{n-1} x_j \rho_j^{(n)} / x_j \in \mathbb{R},\ j=0,\ldots,n-1\}$$

es un espacio vectorial de dimensión finita incluído en V. Es sabido que este espacio de funciones en escalera es denso en V; esto es, para todo $\rho \in V$, $\lim_{n\to\infty} \rho_n = \rho$ en V con

$$\rho_n = \sum_{j=0}^{n-1} \left[\left(\int_0^R \rho_j^{(n)} d\mu\right)^{-1} \int_{\frac{R}{n} j}^{\frac{R}{n}(j+1)} \rho d\mu \right] . \qquad (4.1)$$

4.2. APROXIMACION DE K_c.

Definimos $\qquad K_c^{(n)} = V_n \cap K_c$

PROPOSICION 2.

(i) $K_c^{(n)}$ es un convexo cerrado de V.

(ii) Para todo ρ de K_c, existe ρ_n de $K_c^{(n)}$ tal que $\lim_{n\to\infty} \rho_n = \rho$

(iii) $K_c^{(n)}$ es isomorfo a $\{x \in \mathbb{R}^n \;/\; x \geq 0, < x, \alpha^{(n)} > = c\}$

con $\alpha_j^{(n)} = \int_0^R \rho_j^{(n)} du$

PRUEBA. (i) sale de la definición de $K_c^{(n)}$ y (ii) del hecho que para toda función $\rho \in K_c$, la función ρ_n definida por (4.1) pertenece a $K_c^{(n)}$.

4.3. APROXIMACION DEL PROBLEMA (P)

El problema discretizado se escribe

$$(P_n) \qquad \min_{\rho \in K_c^{(n)}} \varepsilon(\rho)$$

PROPOSICION 3. (P_n) posee una única solución.

En efecto, siendo $\varepsilon(\rho)$ s.c.i. en la topología débil de V sobre cada $K_c^{(n)}$, coercivo y estrictamente convexo y siendo $K_c^{(n)}$ un convexo cerrado de un espacio de Banach reflexivo, las hipótesis del teorema de existencia y unicidad de una solución para el problema de minimización de un funcional son satisfechas.

Como consecuencia de que K_c es debilmente cerrado y $K_c^{(n)}$ está contenido en K_c se tiene:

PROPOSICION 4. Si $\rho_n \in K_c^{(n)}$, $\rho \in V$ y $\lim \rho_n = \rho$ en V débil, entonces $\rho \in K_c$.

Además:

PROPOSICION 5. El funcional $\varepsilon(\rho)$ es continuo.

Para detalles ver [3].

TEOREMA 3. (convergencia). Sean ρ y ρ_n las soluciones de los problemas (P) y (P_n) respectivamente. Entonces

$$\lim_{n\to\infty} \rho_n = \rho \quad \text{en} \quad V.$$

PRUEBA. Sea $\gamma_n \in K_c^{(n)}$ tal que $\lim\limits_{n\to\infty} \gamma_n = \rho$.

Siendo $\varepsilon(\rho)$ continua, entonces $\lim\limits_{n\to\infty} \varepsilon(\gamma_n) = \varepsilon(\rho)$. Como ρ_n es la solución de (P_n), $\varepsilon(\rho_n) \leq \varepsilon(\gamma_n)$ implicando que $\varepsilon(\rho_n) \leq c < +\infty$, para todo n. Siendo $\varepsilon(\rho)$ coerciva, $\{\rho_n\}$ está acotada y existe así una subsucesión $\{\rho_{n'}\}$ convergente a $\rho^* \in V$ en la topología débil. Según la proposición 4, y la semicontinuidad inferior de $\varepsilon(\rho)$ en V débil, se tiene:

$$\rho^* \in K_c \quad \text{y} \quad \varepsilon(\rho^*) \leq \lim \varepsilon(\rho_{n'})$$

y en consecuencia $\rho^* = \rho$.

Siendo V un Banach reflexivo, $\{\rho_n\}$ acotada con un único punto de acumulación débil se tiene que $\lim\limits_{n\to\infty} \rho_n = \rho$ en V débil.

Por último,

$$\varepsilon(\rho) \leq \lim_{n\to\infty} \varepsilon(\rho_n) \leq \lim_{n\to\infty} \varepsilon(\gamma_n) = \varepsilon(\rho),$$

o sea

$$\varepsilon(\rho) = \lim_{n\to\infty} \varepsilon(\rho_n) \tag{4.2}$$

La igualdad (4.2) y el hecho de que cada término de $\varepsilon(\rho)$ es s.c.i. débil implican

$$\lim_{n\to\infty} |\rho_n|_{5/3} = |\rho|_{5/3} .$$

Como $V = L^{5/3}$ es un espacio uniformemente convexo, la convergencia débil y la convergencia de las normas implican la convergencia fuerte.

5. RESOLUCION DEL PROBLEMA (P_n).

Con las aproximaciones $K_c^{(n)}$ y V_n, el problema (P_n) se escribe

$$(P_n) \begin{cases} \min \frac{3}{5} < x^{5/3}, \alpha^{(n)} > - Z < x, \beta^{(n)} > + \frac{1}{2} < Q^{(n)}x, x > \\ < x, \alpha^{(n)} > = c \\ x \geqq 0, \quad x \in \mathbb{R}^n \end{cases}$$

siendo $x = (x_j^{(n)})_{j=0}^{n-1}$, $x^{5/3} = (x_j^{5/3})_{j=0}^{n-1}$

$$\alpha^{(n)} = (\alpha_j^{(n)})_{j=0}^{n-1} \qquad \text{con} \qquad \alpha_j^{(n)} = \int_0^R \rho_j^{(n)}\, d\mu$$

$$\beta^{(n)} = (\beta_j^{(n)})_{j=0}^{n-1} \qquad \text{con} \qquad \beta_j^{(n)} = \int_0^R \rho_j^{(n)}\, d\mu$$

$Q^{(n)} = (Q_{ij}^{(n)})_{i,j=0}^{n-1}$ la matriz simétrica nxn de elementos

$$Q_{ij}^{(n)} = \int_0^R \int_0^R \rho_i^{(n)} (r') \; \rho_j^{(n)} (r) \; g(r,r') \; d\mu \; d\mu$$

$< . \, , \, . >$ denota el producto escalar en $\mathbb{R}^n$.

La función costo es convexa y diferenciable y el conjunto de restricciones está definido por una sola restricción lineal y variables no negativas.

Teniendo en cuenta la estructura específica del problema de optimización (P_n), un algoritmo de primer orden propuesto en [3], es utilizado para la resolución de (P_n).

El algoritmo es del tipo gradiente proyectado en donde a cada iteración, la dirección de descenso definida como la solución de un programa cuadrático, se obtiene con un método directo gracias a la única restricción lineal.

6. RESULTADOS NUMERICOS.

Los cálculos han sido realizados en una computadora 3033 IBM, modelo U8 con el programa N3CL1, [4]. En particular para Z=1, c=0.1 y la estimación R = 0.3 dada por (3.1), obtuvimos la siguiente tabla:

n	$\varepsilon(\rho_o)$	$\varepsilon(\rho^*)$	ITER	ε	R*
11	1.41	-1.5321	7	10^{-13}	0.136
21	14.3	-1.7606	8	10^{-10}	0.129
42	77.34	-1.9495	11	1^{-07}	0.129
84	349.7	-2.0888	20	10^{-8}	0.129
100	504.7	-2.1174	25	10^{-6}	0.126

n : dimensión

ρ_o: vector inicial

ρ^*: vector solución

ITER: número de iteraciones para alcanzar ρ^*

ε : la restricción lineal es satisfecha a menos de ε

R*: soporte de la solución ρ^*, es decir el mayor intervalo en donde ρ^* es no nulo. Se ve que $R^* < R$. Una estimación más precisa de R se puede obtener con (3.2) R = 1.36 y aún así $R^* < R$.

Los tiempos de cálculo con N3CL1 son despreciables y más aún si se los compara con los dados por otros programas, tales como N3GR1 de la biblioteca Modulopt, INRIA, correpondiente al algoritmo del gradiente reducido, o por ejemplo VEφ1A de la biblioteca Harwell que utiliza el método de Davidon con técnicas de proyección para el tratamiento de las restricciones.

7. REFERENCIAS

[1] E. Lieb, B. Simon. "The Thomas-Fermi Theory of Atoms, Molecules and Solid". Advance in Math. 23, 22-116 (1977).

[2] A. Sommerfeld. "Asymtotische Integration der Differential - gleichumg der Thomas-Fermischen Atoms" Z. Phys. 78 (1932), 283-308.

[3] M.C. Trevisan. "Résolution Numérique de problémes d'optimisation á une seule contrainte linéaire. Application au probléme de Thomas-Fermi", Tesis, Montpellier, 1980.

[4] M.C. Trevisan, Module N3CL1, Club MODULOPT, INRIA, FRANCIA.

[5] J. Céa, "Optimisation: Théorie et algorithmes", Dunod, 1971.