

# Universidade de São Paulo

## Instituto de Física de São Carlos

### **Lista 3**

Pedro Calligaris Delbem 5255417

Professor: Attilio Cucchieri

Abril de 2025

# Sumário

<b>1</b>	<b>The Numerov Algorithm</b>	<b>2</b>
1.1	Exercício 1 . . . . .	2
1.1.1	Resolução Analítica . . . . .	3
<b>2</b>	<b>The Matching Method</b>	<b>7</b>
2.1	Exercício 2 . . . . .	7
2.2	Exercício 3 . . . . .	9
2.3	Exercício 4 . . . . .	11

# 1 The Numerov Algorithm

## 1.1 Exercício 1

Tarefa: Reolver a equação de Poisson para  $\hat{\phi}(r)$  definido por  $\frac{\hat{\phi}(r)}{r} := \phi(r)$  onde  $\phi(r)$  é o potencial eletrostático e a densidade de carga é  $\rho(r) = \frac{e^{-r}}{8\pi}$ , considerando simetria esférica.

Deve-se resolver das seguintes maneiras:

- Pelo algoritmo de Numerov
  - Escolhendo  $\hat{\phi}(0)$  e  $\hat{\phi}(\delta r)$ , para  $r \approx 0$
  - Escolhendo  $\hat{\phi}(0)$  e  $\hat{\phi}(\delta r)$ ,  $r$  muito grande (o equivalente numérico a  $r \rightarrow \infty$ )
- Analiticamente

Primeiro deve-se manipular a equação de Poisson de modo a obter uma equação para  $\hat{\phi}(r)$

A equação de Poisson é:

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi \rho(r)$$

Sabemos que  $\nabla^2$  em coordenadas esféricas é:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

Pela simetria radial reduzimos para:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

Substituimos  $\frac{\hat{\phi}(r)}{r} := \phi(r)$ :

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\hat{\phi}(r)}{r} \right) \right)$$

Aplicando as derivadas:

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \hat{\phi}(r)$$

Substituindo na equação de Poisson:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 \hat{\phi}(r)}{dr^2} = -4\pi\rho(r) = -\frac{e^{-r}}{2}$$

Assim, obtemos:

$$\frac{d^2 \hat{\phi}(r)}{dr^2} = -\frac{re^{-r}}{2}$$

As escolhas para  $\hat{\phi}(r)$  para  $r \approx 0$  e  $r \rightarrow \infty$  são arbitrárias, e portanto toma-se  $\hat{\phi}(0) = -1$  e  $\hat{\phi}(\infty) = 0$ , baseando-se nos fatos - primeiro de que a segunda derivada é negativa e segundo de que a densidade de carga tende a zero quando  $r$  tende ao infinito. Já para o primeiro passo do algoritmo de Numerov crescente, temos que expandir  $\hat{\phi}(r)$  em torno de  $r = 0$ :

$$\hat{\phi}(r) = \hat{\phi}(0) + \hat{\phi}'(0)r + O(r^2)$$

Mas como  $\hat{\phi}(0) = -1$ , e para  $r \approx 0$ ,  $\hat{\phi}'(0) = -4\pi\rho(0)\delta r = -\frac{\delta r}{2}$ , temos que:

$$\hat{\phi}(r) = -1 - \frac{r}{2} + O(r^2)$$

Assim, para o primeiro passo do algoritmo de Numerov, temos que:

$$\hat{\phi}(\delta r) = -1 - \frac{\delta r}{2}$$

E para o algoritmo decrescente, temos que expandir em torno de  $r$  muito grande ( $=: R$ ) o que pela mesma lógica nos dará:

$$\hat{\phi}(R - \delta r) = 0$$

Uma vez que  $\hat{\phi}'(R - \delta r) = -4\pi\rho(R - \delta r)\delta r \approx 0$ .

### 1.1.1 Resolução Analítica

Integrando a equação, com relação ao  $r$  duas vezes, obtemos:

$$\hat{\phi}(r) = e^{-r} \left( 1 + \frac{r}{2} \right) + C_1 r + C_2$$

As escolhas para  $\hat{\phi}(r)$  para  $r \approx 0$  e  $r \rightarrow \infty$  são arbitrárias, mas devem ser escolhidas em consonância com as escolhas para as soluções numéricas. Assim, toma-se  $\hat{\phi}(0) = -1$  e  $\hat{\phi}(\infty) = 0$  e obtemos:

$$C_1 = 0 \quad \text{e} \quad C_2 = 0$$

E deste modo a solução analítica é:

$$\hat{\phi}(r) = e^{-r} \left( 1 + \frac{r}{2} \right)$$

Resultados:

Compilou-se o código com:

```
gfortran P1-5255417-ex-1.f90 -Wall -Wextra -pedantic -o P1-5255417-ex-1.exe
```

Plotando os resultados obtidos pelos algoritmos de Numerov crescente, decrescente e pela solução analítica, obtemos os seguintes resultados - para vários valores de  $\delta r$ :

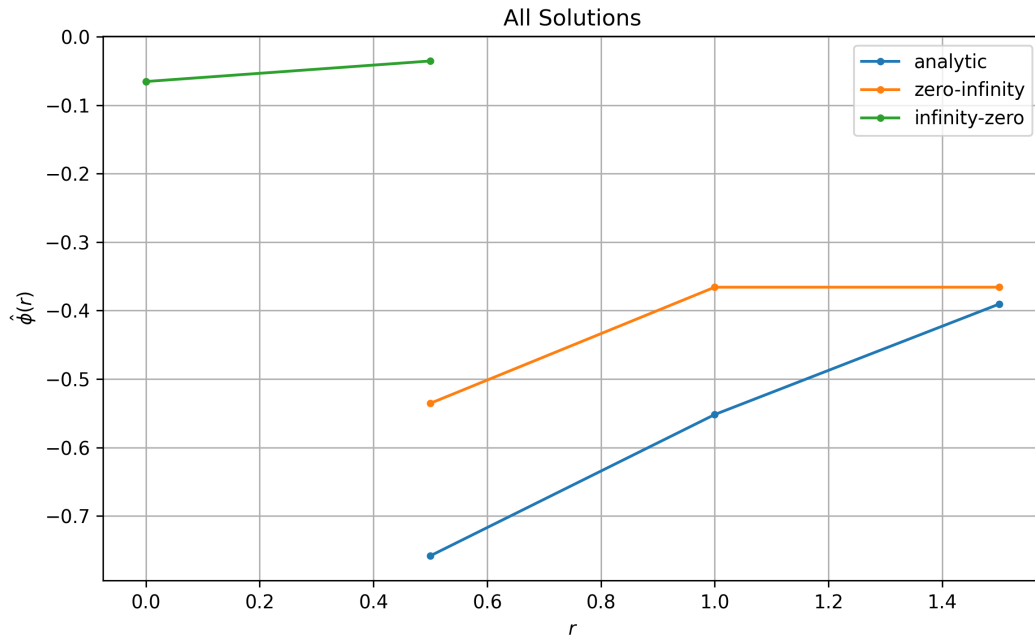


Figura 1: Resultados para  $\delta r = 0.5$

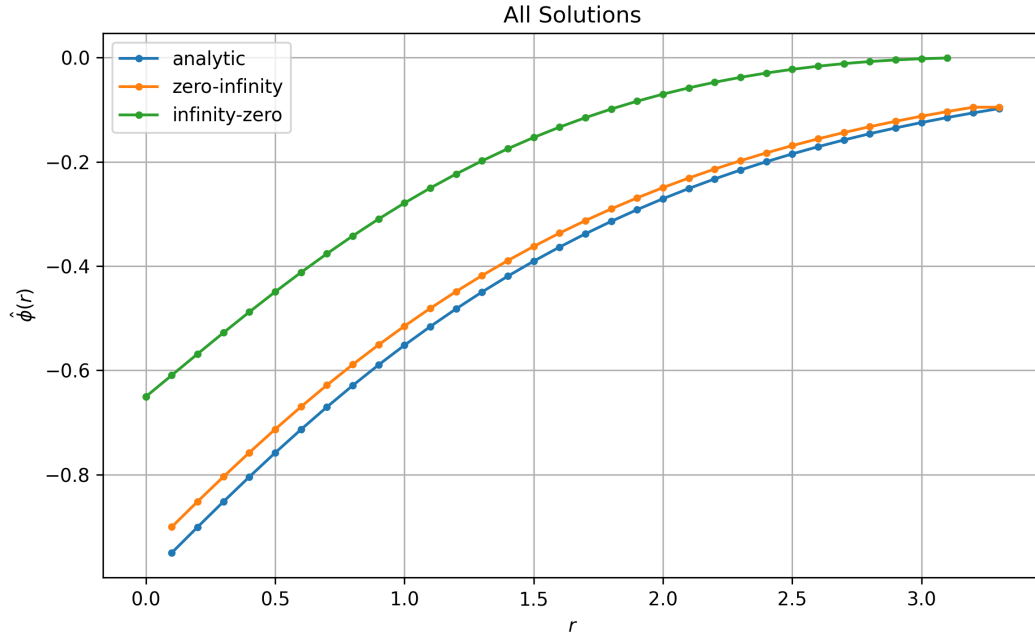


Figura 2: Resultados para  $\delta r = 0.1$

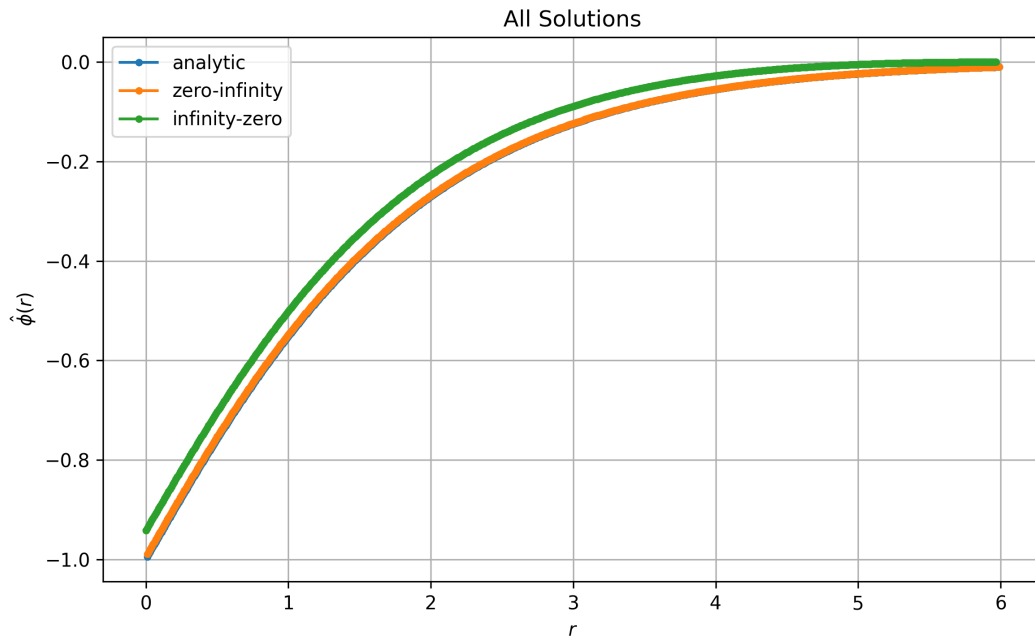


Figura 3: Resultados para  $\delta r = 0.01$

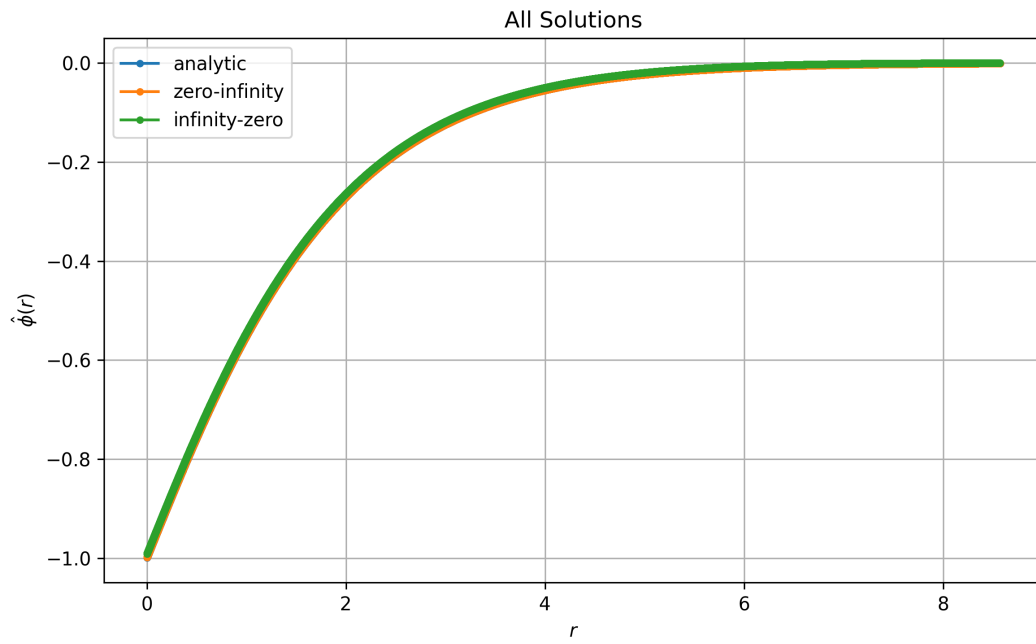


Figura 4: Resultados para  $\delta r = 0.001$

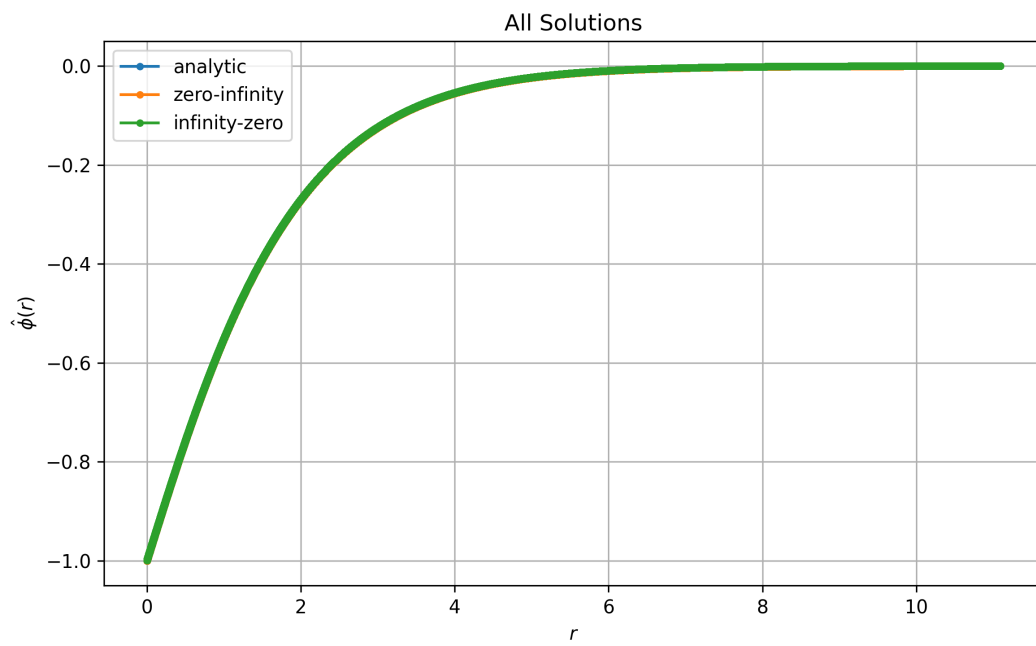


Figura 5: Resultados para  $\delta r = 0.0001$

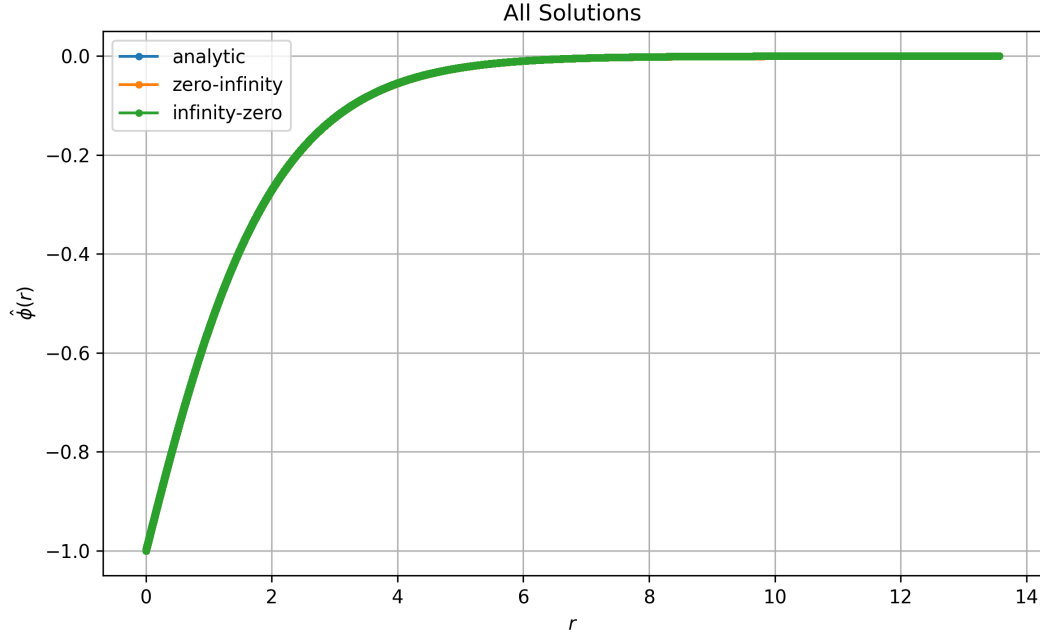


Figura 6: Resultados para  $\delta r = 0.00001$

Analisando os gráficos podemos ver que o método de Numerov crescente converge mais rapidamente, ou seja, para valores maiores de  $\delta r$  o algoritmo crescente se aproxima mais rapidamente da solução analítica. O mesmo não pode ser dito do algoritmo decrescente, que parece convergir apenas para valores muito pequenos de  $\delta r$ .

## 2 The Matching Method

Considerar-se-a o potencial de Lennard-Jones, dado por:

$$V(r) = 4E_0 \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right]$$

que claramente satisfaz  $V(r) \rightarrow 0$  quando  $r \rightarrow \infty$  e  $V(r) \rightarrow +\infty$  quando  $r \rightarrow 0$ . Então, para estado ligado ( $E < 0$ ) a solução da equação de Schrödinger com este potencial deve ser nula em  $r = 0$  e  $r \rightarrow \infty$ . Assim, podemos resolvê-la pelo método de Numerov e pelo Matching Method.

### 2.1 Exercício 2

Tarefa: Encontrar analiticamente o ponto,  $r_0$ , de mínimo do potencial.



Para simplificar a equação, podemos definir  $x = \frac{a}{r}$ , assim temos que:

$$V(x) = 4E_0 [x^{-12} - x^{-6}]$$

Para encontrar o ponto de mínimo do potencial, devemos derivar a equação do potencial e igualar a zero:

$$\frac{dV(x)}{dx} = 0$$

Derivando a equação do potencial, obtemos:

$$\frac{dV(x)}{dx} = 4E_0 [-12x^{-13} + 6x^{-7}]$$

Igualando a zero, obtemos:

$$0 = -12x^{-13} + 6x^{-7}$$

Assim, temos que:

$$2x^{-6} = 1$$

Por fim, isolando x, obtemos:

$$x_0 = 2^{1/6}$$

Devemos verificar se este ponto é realmente um mínimo, para isso devemos derivar a equação do potencial novamente e verificar se o resultado é positivo:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = 4E_0 [156x^{-14} - 42x^{-8}]$$

Calculando a segunda derivada no ponto  $x_0$ , obtemos:

$$\frac{d^2V(x_0)}{dx^2} = 4E_0 [156(2^{1/6})^{-14} - 42(2^{1/6})^{-8}]$$

Assim, temos que:

$$\frac{d^2V(x_0)}{dx^2} = 4E_0 [156(2^{-14/6}) - 42(2^{-8/6})]$$

Que é aproximadamente:

$$\frac{d^2V(x_0)}{dx^2} \approx 57.14E_0$$

Como  $E_0$  é positivo, temos que:

$$\frac{d^2V(x_0)}{dx^2} > 0$$

Portanto, o ponto  $x_0$  é realmente um mínimo do potencial.

## 2.2 Exercício 3

Tarefa: Utilizar o Matching Method para encontrar os autovalores e autoestados da equação de Schrödinger com potencial de Lennard-Jones dado dois valores de  $E_0$  diferentes.

A equação de Schrödinger é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + 4E_0 \left[ \left(\frac{r}{a}\right)^{-12} - \left(\frac{r}{a}\right)^{-6} \right] \psi(r) = E\psi(r)$$

supondo simetria esférica.

Faz-se  $x = \frac{r}{a}$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + 4E_0 [x^{-12} - x^{-6}] \psi(x) = E\psi(x)$$

Note que  $\frac{\hbar^2}{2ma^2}$  tem dimensão de energia, e portanto define-se  $k = \frac{2E_0ma^2}{\hbar^2}$  e  $k' = \frac{8E_0ma^2}{\hbar^2}$ . Assim, temos que:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - k' [x^{-12} - x^{-6}] \psi(x) = -k\psi(x)$$

E por fim, rearranja-se a equação:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = [k' (x^{-12} - x^{-6}) - k] \psi(x)$$

Para simplificar, adota-se  $E_{01} = 750 \frac{\hbar^2}{8ma^2}$  e  $E_{02} = 4000 \frac{\hbar^2}{8ma^2}$  de modo que  $k'_1 = 750$  e  $k'_2 = 4000$ .

Assim, compilou-se o código com:

gfortran P1-5255417-ex-3.f90 -Wall -Wextra -pedantic -o P1-5255417-ex-3.exe

E executou-se o código com os seguintes parâmetros:

```
> $ ./P1-5255417-ex-3.exe
Insert k_line:
750
Insert r_min, r_max:
0.9 3.0
Insert delta_k:
0.01
Insert delta_r:
0.01
Insert tolerance:
0.0001
Insert number of states to find:
3
```

Figura 7: Parâmetros para  $k' = 750$

e também com:

```
> $ ./P1-5255417-ex-3.exe
Insert k_line:
4000
Insert r_min, r_max:
0.9 1.7
Insert delta_k:
0.01
Insert delta_r:
0.01
Insert tolerance:
0.0001
Insert number of states to find:
3
```

Figura 8: Parâmetros para  $k' = 4000$

Abaixo, os gráficos resultantes (com potencial fora de escala e autoestados normalizados - para melhor visualização):

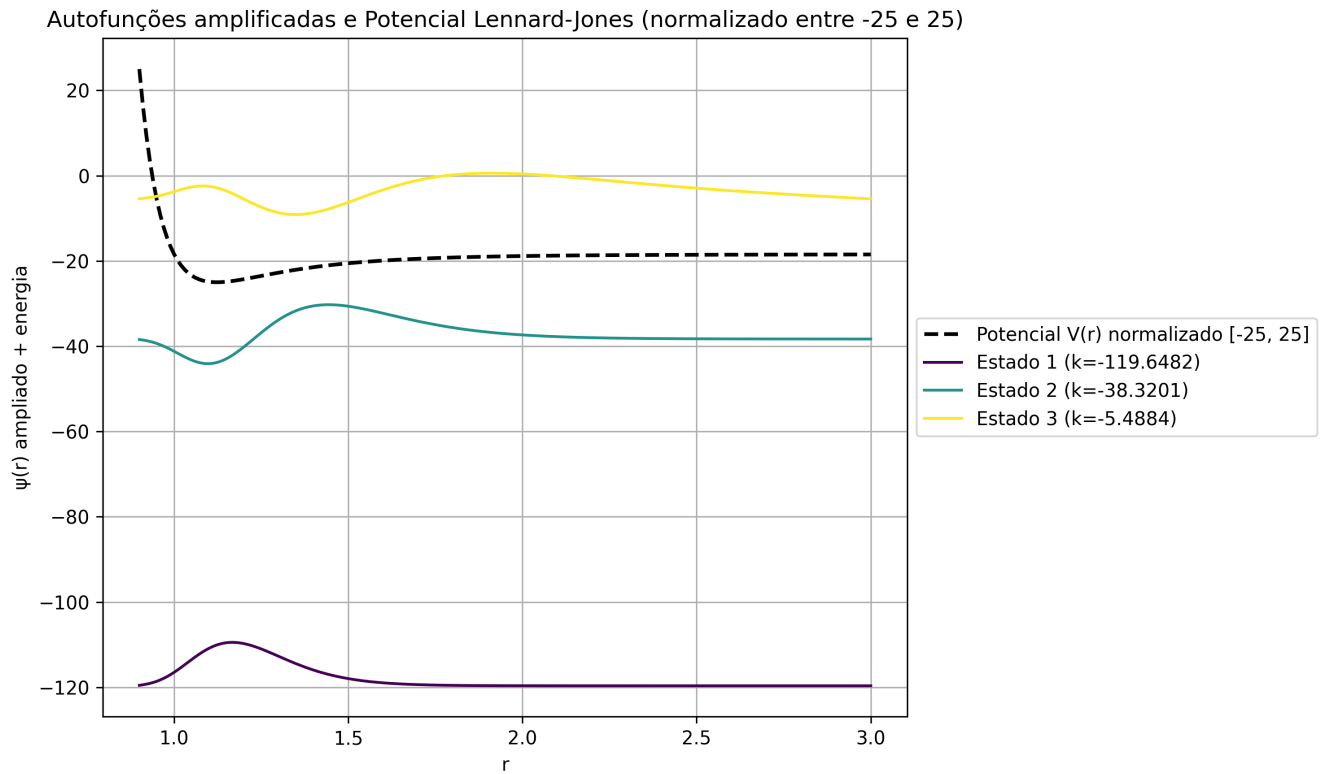


Figura 9: Resultados para  $k' = 750$

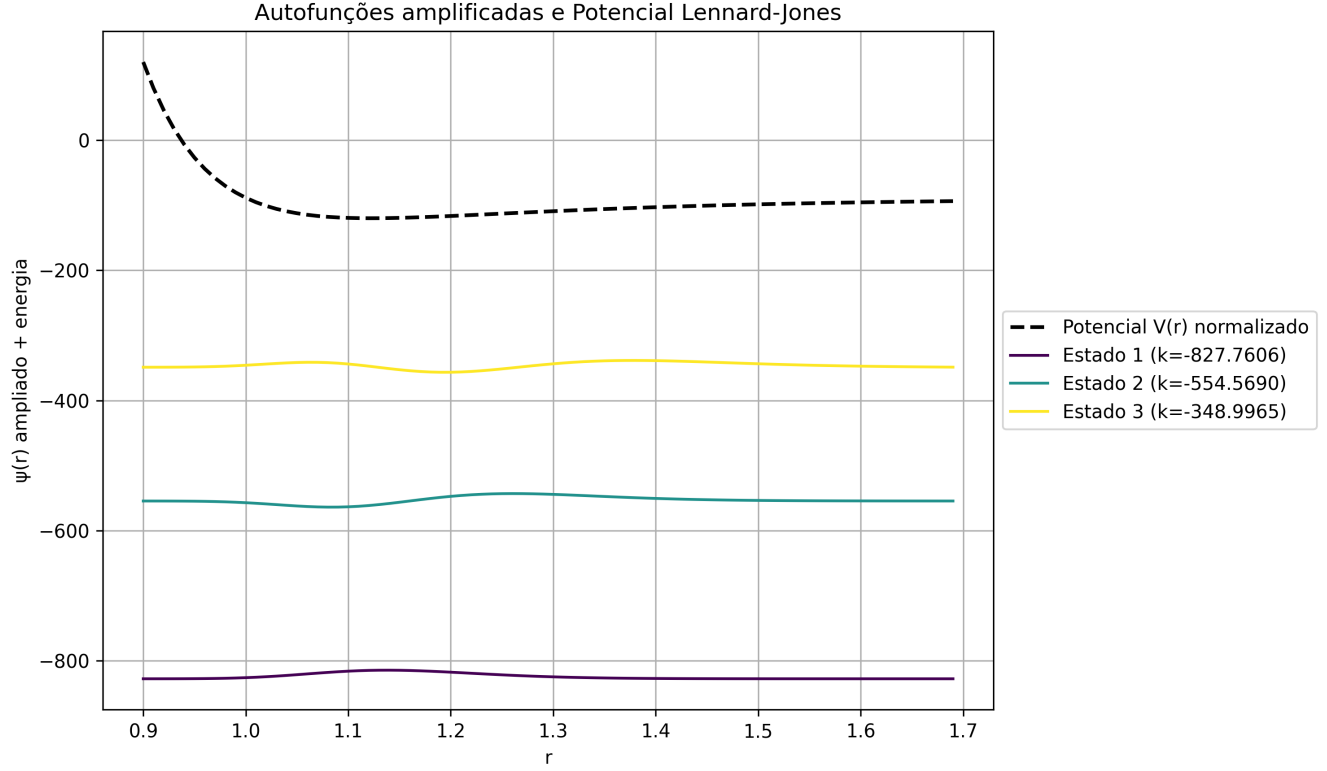


Figura 10: Resultados para  $k' = 4000$

Percebe-se que as autoestados tem caráter senoidal no vale do potencial e após "saírem" do vale decaem exponencialmente.

## 2.3 Exercício 4

Tarefa: Compare a variação de energia entre os autovalores com a variação obtida no caso do oscilador harmônico.

Faz-se a expansão em taylor do potencial ao redor do ponto crítico:

$$V(x) \approx V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 \quad (1)$$

Substituindo o potencial de Lennard-Jones obtemos:

$$V(x) \approx -\frac{1}{2}E_0 + \frac{57.12E_0}{2}(x - x_0)^2 \quad (2)$$

Logo, no vale as energias podem ser aproximadas pelas pela energia de um oscilador harmônico com  $m\omega^2 = 57.12E_0$  shiftadas por  $-\frac{1}{2}E_0$ . Assim, podemos estimar as diferenças de energia por  $\hbar\omega$ , ou seja, as diferenças devem ser constantes.

Comremos a Figura 9 com a Figura 10. Na primeira (onde a profundidade do poço é pequena e as autofunções rapidamente saem do regime onde a aproximação

por oscilador harmônico é válida) a diferença entre os autoestados não é constante. Já na segunda figura (onde a profundidade do poço é maior, mantendo mais autoestados na região onde a aproximação harmônica é válida) as diferenças entre as energias estão bem mais próximas de serem constantes - como esperado.