

Estados quânticos ligados

Método de Numerov

Apresentação 9

Física Computacional

Departamento de Física
Universidade de Aveiro

18 de maio de 2020

Método de Numerov

Equações do tipo

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + g(x)y(x) = S(x)$$

são frequentes em muitos problemas físicos. Como estas equações são lineares e não têm nenhum termo em $y^{(1)}$, é possível desenvolver métodos simples e eficientes para resolver numericamente problemas de valor inicial em que elas aparecem. No Trabalho 9, vamos usar o método de Numerov. Para o introduzir, partimos das expansões em série de Taylor

$$\begin{aligned} y(x+h) = & y(x) + y^{(1)}(x) \cdot h + \frac{1}{2!} y^{(2)}(x) \cdot h^2 + \frac{1}{3!} y^{(3)}(x) \cdot h^3 \\ & + \frac{1}{4!} y^{(4)}(x) \cdot h^4 + \frac{1}{5!} y^{(5)}(x) \cdot h^5 + \mathcal{O}(h^6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y(x-h) = & y(x) - y^{(1)}(x) \cdot h + \frac{1}{2!} y^{(2)}(x) \cdot h^2 - \frac{1}{3!} y^{(3)}(x) \cdot h^3 \\ & + \frac{1}{4!} y^{(4)}(x) \cdot h^4 - \frac{1}{5!} y^{(5)}(x) \cdot h^5 + \mathcal{O}(h^6) \end{aligned}$$

Método de Numerov

Somando as duas equações, obtemos

$$\frac{y(x-h) - 2y(x) + y(x+h)}{h^2} = y^{(2)}(x) + \frac{h^2}{12}y^{(4)}(x) + \mathcal{O}(h^4)$$

Se não fosse o termo em $y^{(4)}(x)$, teríamos uma aproximação de quarta ordem para $y^{(2)}(x)$. O passo seguinte é usar uma aproximação de diferenças finitas centradas, aplicada ao caso concreto do tipo de equações diferenciais que queremos estudar, para substituir $y^{(4)}(x)$.

$$\begin{aligned}y^{(4)}(x) &= \frac{d^2}{dx^2} \left[\frac{d^2 y(x)}{dx^2} \right] \\&= \frac{d^2}{dx^2} \left[-g(x)y(x) + S(x) \right] \\&= -\frac{g(x-h)y(x-h) - 2g(x)y(x) + g(x+h)y(x+h)}{h^2} \\&\quad + \frac{S(x-h) - 2S(x) + S(x+h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2)\end{aligned}$$

Método de Numerov

Fazendo esta substituição, substituindo também $y^{(2)}(x)$ por $-g(x)y(x) + S(x)$, e rearranjando a equação, ficamos com

$$\begin{aligned} \left[1 + \frac{h^2}{12}g(x-h)\right]y(x-h) - 2\left[1 - \frac{5h^2}{12}g(x)\right]y(x) + \left[1 + \frac{h^2}{12}g(x+h)\right]y(x+h) \\ = \frac{h^2}{12}\left[S(x-h) + 10S(x) + S(x+h)\right] + \mathcal{O}(h^6) \end{aligned}$$

O método é explícito e pode ser aplicado progressivamente, calculando y_{k+1} a partir de y_{k-1} e de y_k :

$$\begin{aligned} y_{k+1} = \left(1 + \frac{h^2}{12}g_{k+1}\right)^{-1} \left[-\left(1 + \frac{h^2}{12}g_{k-1}\right)y_{k-1} + 2\left(1 - \frac{5h^2}{12}g_k\right)y_k \right. \\ \left. + \frac{h^2}{12}(S_{k-1} + 10S_k + S_{k+1}) \right] \end{aligned}$$

Método de Numerov

O método também pode ser aplicado regressivamente, calculando y_{k-1} a partir de y_{k+1} e de y_k :

$$y_{k-1} = \left(1 + \frac{h^2}{12}g_{k-1}\right)^{-1} \left[2\left(1 - \frac{5h^2}{12}g_k\right)y_k - \left(1 + \frac{h^2}{12}g_{k+1}\right)y_{k+1} + \frac{h^2}{12}(S_{k-1} + 10S_k + S_{k+1}) \right]$$

O método é muito eficiente porque o erro local é de ordem $\mathcal{O}(h^6)$ e exige menos cálculos por passo que um método de Runge-Kutta.

Método de Numerov

A aplicação do método ao problema de teste

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\lambda^2 y,$$

com λ real, revela que o método é estável para

$$0 \leq \lambda^2 h^2 \leq 6$$

Esta relação pode ser confirmada usando o código do Problema 9.1, em que se estuda o caso de uma partícula numa caixa a uma dimensão e se tem $\lambda^2 = 2E$. Também pode verificar que a condição de estabilidade é pouco restritiva.

Unidades reduzidas

Nos problemas que vamos discutir em seguida, serão usadas unidades atômicas reduzidas.

- Os comprimentos reduzidos são $x^* = x/a_0$, onde a_0 é o raio de Bohr.
- As cargas reduzidas são $q^* = q/e$, onde e é o valor absoluto da carga do elétron.
- As massas reduzidas são $m^* = m/m_e$, onde m_e é a massa do elétron.
- As energias reduzidas E^* são expressas em Hartree (símbolo Ha ou E_h). Um Hartree é igual a $2R_\infty hc$, onde R_∞ é a constante de Rydberg.

Note que nos slides seguintes vai ser seguida a (má) tradição de omitir os símbolos $*$ na escrita das unidades reduzidas.

Em unidades atômicas reduzidas, $\hbar^2 = 1$ e $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$.

Poço de potencial infinito

No Problema 9.1, vai estudar o caso de uma partícula numa caixa a uma dimensão. O problema é descrito por

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x).$$

com

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{para } |r| \leq a \\ +\infty, & \text{para } |r| > a \end{cases}$$

As condições fronteira são $\psi(x \leq -a) = 0$ e $\psi(x \geq a) = 0$. Este problema de valores e vetores próprios pode ser resolvido facilmente discretizando o intervalo $[-a, +a]$ e usando um método de shooting. Partindo de $x = -a$, obtém-se a solução numérica usando o método de Numerov. O valor de E vai sendo ajustado até que a condição fronteira $\psi(a) = 0$ seja satisfeita dentro de uma dada tolerância.

Poço de potencial infinito

O valor da derivada de ψ no ponto de partida $x = -a$ não é importante, apenas determina um fator multiplicativo de $\psi(x)$. Assim, arbitra-se um valor muito pequeno para $\psi(h)$ e, no fim do programa, a solução numérica para $\psi(x)$ tem que ser multiplicada por uma constante, de maneira a que a condição de normalização

$$\int_{-a}^{+a} \psi(x)^2 dx = 1$$

seja satisfeita.

Os valores da energia obtidos podem ser comparados diretamente com os exatos.

Equação de Schrödinger radial

A equação de Schrödinger independente do tempo para o átomo de hidrogénio é

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

O potencial $V(\mathbf{r}) = -1/r$ tem simetria esférica. As funções próprias podem ser escritas, em coordenadas esféricas, como

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

e a ODE separada para a função de onda radial $R(r)$ é

$$-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} [rR(r)] + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} \right] R(r) = ER(r)$$

Equação de Schrödinger radial

Definindo

$$u(r) = rR(r),$$

chegamos à equação de Schrödinger radial,

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

Esta equação de valores próprios já está numa forma que nos permite, à partida, fazer um shooting usando o método de Numerov. No entanto, enquanto uma das condições fronteira é simples, $u(0) = 0$, porque $u(r) = rR(r)$, a outra condição fronteira, que resulta de estarmos à procura de estados ligados,

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} R(r) = 0$$

não pode ser aplicada diretamente.

Equação de Schrödinger radial

É necessário arbitrar um valor de r_{\max} para o qual o valor absoluto da função de onda já seja muito pequeno e tomar alguma decisão sobre o valor de $u(r)$ nesse ponto (e, eventualmente, como vamos ver, em $r_{\max} - h$).

Na realidade, verifica-se que, começando em r_{\max} e aplicando o método de Numerov no sentido regressivo, se obtêm melhores resultados e se evitam alguns problemas numéricos que poderiam surgir. A condição a usar para o método de shooting é simples: $u(0) = 0$. Poderíamos tentar usar alguma informação sobre o que se espera da função de onda próximo de r_{\max} , mas, na prática, vamos verificar que é razoável usar $u(r_{\max}) = 0$ e atribuir um valor muito pequeno a $u(r_{\max} - h)$ (este valor é necessário para iniciar o método de Numerov).

Equação de Schrödinger radial

Assim que o shooting tiver convergido, procede-se à normalização de $u(r)$ através da condição

$$\int_0^{r_{\max}} u(r)^2 dr = 1$$

A função de onda radial $R(r)$ pode ser obtida a partir de $R(r) = u(r)/r$ para todos os pontos, com exceção de $R(0)$.

No entanto, uma vez conhecidos $R(h), R(2h), R(3h), \dots$, é imediato obter $R(0)$ por interpolação.

Os valores próprios da energia e os vetores próprios podem ser comparados com os valores exatos.

Poço de potencial finito

No Problema 9.3, vai estudar o poço de potencial finito a uma dimensão. O problema é descrito por

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x).$$

com

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{para } |r| \leq a, \\ V_0, & \text{para } |r| > a, \end{cases}$$

onde V_0 é um real positivo.

Sabe que para estados ligados (tais que $E < V_0$), existe uma probabilidade finita de encontrar a partícula na zona classicamente proibida. Para começar, isso significa que temos que encontrar a solução num intervalo $[-b, b]$, onde o número positivo b é suficientemente maior que a para que $|\psi(b)|$ seja muito pequeno.

Poço de potencial finito

O valor absoluto da função de onda decresce exponencialmente na região proibida. As condições fronteira são

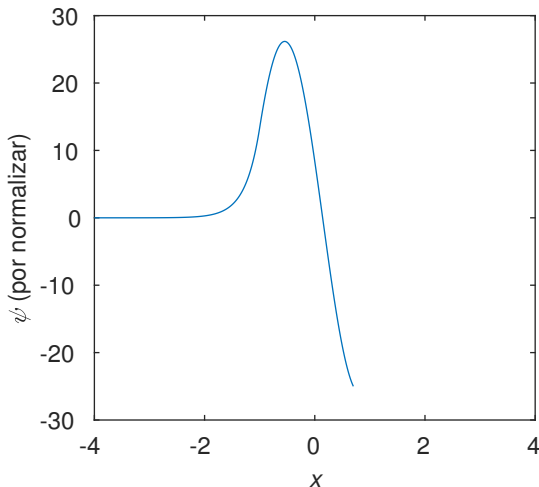
$$\lim_{r \rightarrow -\infty} \psi(r) = 0 \quad \text{e} \quad \lim_{r \rightarrow +\infty} \psi(r) = 0$$

Podemos começar o método de shooting em $x = -b$ ou em $x = +b$, mas sabemos que como a solução decresce exponencialmente nas zonas onde se encontram estes pontos, nenhum deles é apropriado para ser o ponto final do shooting.

A abordagem que vamos usar para resolver esta dificuldade é escolher um valor de x_{match} na zona central, usar o método de Numerov progressivamente a partir de $x = -b$ e regressivamente a partir de $x = +b$, e ir variando E até que a função $\phi(x)$ e sua derivada $\phi'(x) = d\phi/dx$ sejam contínuas em x_{match} .

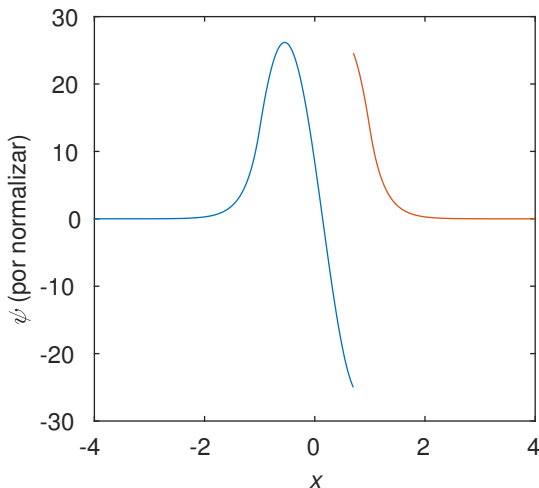
Poço de potencial finito

Na figura da direita, mostra-se o resultado da aplicação progressiva do método de valor inicial para um primeiro valor de E . Neste caso, está a tentar encontrar-se o primeiro estado excitado e escolheu-se um valor inicial de E que já se sabe ser próximo do procurado. Usou-se $a = 1$ e $b = 4a$.



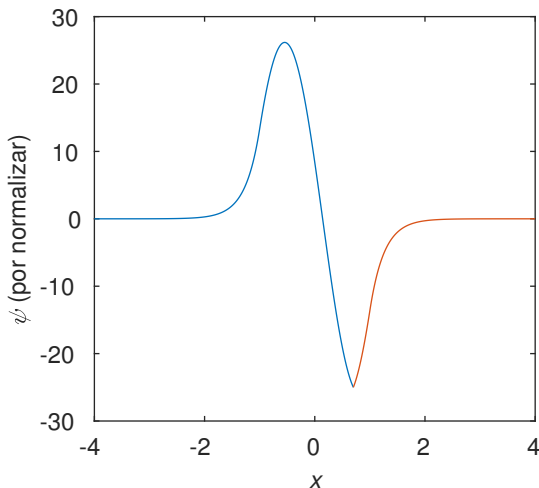
Poço de potencial finito

A solução regressiva, iniciada em $x = b$, para o mesmo valor inicial de E , tem como resultado um valor diferente de ϕ em x_{match} . Uma das maneiras mais simples de forçar a igualdade é multiplicar a solução regressiva por $\psi_{\text{prog}}(x_{\text{match}})/\psi_{\text{regr}}(x_{\text{match}})$. O resultado está representado no slide seguinte.



Poço de potencial finito

É evidente que a derivada da função não é contínua em x_{match} . A ideia é calcular um parâmetro que nos dê a diferença relativa entre as duas derivadas estimadas e prosseguir o método de shooting, variando os valores da energia até que o valor absoluto desse parâmetro seja suficientemente pequeno ou que o valor de E convirja.



Poço de potencial finito

Na figura da direita está representado o resultado final do método de shooting. Note que a função de onda foi normalizada.

