Universidade de Aveiro
Departamento de Física

Física Computacional
2019/2020

Trabalho Prático 9

Equação de Schrödinger independente do tempo
Estados ligados

Problema 9.1: Poço de potencial infinito a uma dimensão

Uma partícula de massa reduzida igual a 1 está num poço de potencial infinito a uma dimensão. A equação de Schrödinger independente do tempo é

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

com

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

As condições fronteira são

$$\psi(x \leq -a) = 0, \qquad \psi(x \geq +a) = 0\,.$$

Considere $a = 1$, discretize o domínio entre $-a$ e $+a$ e use o método de shooting para encontrar alguns valores próprios da energia. Repare que este problema é bastante parecido com o Problema 4.1. A principal diferença é que agora o método para integração de problemas de valor inicial a usar deve ser o método de Numerov.

Compare os seus resultados numéricos com os valores exatos:

$$E_n = n^2\frac{\pi^2}{8a^2}\,.$$

O número quântico n pode tomar os valores $n = 1, 2, 3, ...$

Como não sabe à partida qual o valor de $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ em $x = -a$, vai usar um valor arbitrário de $\psi(-a+h)$ para iniciar o método de Numerov. Isto significa que o seu vetor próprio para um dado valor próprio da energia não vai obedecer à condição de normalização da função de onda,

$$\int_{-a}^{+a} \psi_{\mathrm{norm}}(x)^2 \mathrm{d}x = 1\,.$$

Podemos pensar na sua solução $\psi(x)$ como sendo uma função de onda não normalizada, enquanto que $\psi_{\text{norm}}(x)$ é uma estimativa da verdadeira função de onda. Usando a função `trapz` do MATLAB, pode calcular o seguinte integral:

$$C = \int_{-a}^{+a} \psi(x)^2 \mathrm{d}x\,.$$

Dividindo os dois membros por C, vem

$$1 = \int_{-a}^{+a} \left(\frac{\psi(x)}{C^{1/2}}\right)^2 \mathrm{d}x\,.$$

A comparação desta última expressão com a condição de normalização mostra que a função de onda é dada por

$$\psi_{\text{norm}}(x) = \frac{\psi(x)}{C^{1/2}}\,.$$

Problema 9.2: Função de onda radial do átomo de hidrogénio

Neste problema, vai encontrar soluções numéricas para a equação de Schrödinger radial para o átomo de hidrogénio,

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

usando um método de shooting. As condições fronteira são

$$u(0) = 0, \qquad \lim_{r\to+\infty} u(r) = 0\,.$$

Leia os slides 11 a 13 da Apresentação 9 para conhecer os pormenores do algoritmo.

Há uma questão importante a considerar na aplicação do método a este problema[1]: o valor de g_1 (para $r_1 = 0$), vai ser infinito ($+\infty$ para $l = 0$ e $-\infty$ nos outros casos). Mesmo que isto não provocasse erros numéricos no programa, é evidente que neste caso não se pode aplicar o método de Numerov para determinar $u(r = 0)$, porque usando a fórmula do slide 5, obtém-se **sempre** $u(r = 0) = 0$, mesmo quando a nossa estimativa da energia não é um valor próprio, impedindo-nos de aplicar o método de shooting.

Para evitar esse problema, vamos interpolar o valor de $u(r = 0)$ a partir dos valores próximos de $u(r)$, que puderam ser determinados usando o método de Numerov. Essa parte do programa será, por exemplo, do tipo:

```
(···)
g(2:N) = ···
(···)
```

[1]Que não foi discutida na primeira versão deste documento.

```
for k = N-1:-1:3
     u(k-1) = ···
end
u(1) = interp1(r(2:5),u(2:5),0,'spline');
(···)
```

Os valores próprios da energia obtidos podem ser comparados com os valores exatos:

$$E_n = -\frac{1}{2}n^{-2}.$$

O número quântico n pode tomar os valores $n = 1, 2, 3, \ldots$. A energia não depende do número quântico l, que pode tomar valores inteiros de 0 a $n-1$. Encontre as funções de onda radiais $R_{nl}(r)$ para algumas combinações de valores de n e l e compare-as graficamente com as expressões matemáticas exatas que podem facilmente ser encontradas online. Sugere-se:

a) $n = 1$ e $l = 0$,

$$R_{10}(r) = 2\,\mathrm{e}^{-r}\,.$$

b) $n = 3$ e $l = 1$,

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{27\sqrt{3}}\left(1-\frac{r}{6}\right)r\,\mathrm{e}^{-r/3}\,.$$

Note que o valor de l é introduzido na equação, enquanto que o número quântico n da solução encontrada depende dos valores iniciais da energia usados no método de shooting. Para cada solução, é preciso avaliar se o valor de $r_{\max}$ é suficientemente grande.

Problema 9.3: Poço de potencial finito a uma dimensãor

A equação de Schrödinger independente do tempo continua a ser

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

mas agora temos

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

onde V_0 é um real positivo. As condições fronteira são

$$\lim_{x\to-\infty} \psi(x) = 0 \qquad \text{e} \qquad \lim_{x\to+\infty} \psi(x) = 0$$

Leia os slides 14 a 19 da Apresentação 9 para conhecer os pormenores do algoritmo. Para calcular as derivadas em x_{match} da suas soluções ψ_{prog} e ψ_{regr}, use as seguintes aproximações de diferenças finitas:

$$
\begin{aligned}
y'(x) &\approx \frac{1}{h}\left[-\frac{25}{12}y(x) + 4y(x+h) - 3y(x+2h) + \frac{4}{3}y(x+3h) - \frac{1}{4}y(x+4h)\right],\\
y'(x) &\approx \frac{1}{h}\left[+\frac{25}{12}y(x) - 4y(x-h) + 3y(x-2h) - \frac{4}{3}y(x-3h) + \frac{1}{4}y(x-4h)\right].
\end{aligned}
$$

Para o parâmetro que iria a zero se as derivadas fossem iguais e que é usado no algoritmo de shooting, use

$$
\frac{\dfrac{\psi'_{\text{prog}}(x_{\text{match}})}{\psi_{\text{prog}}(x_{\text{match}})} - \dfrac{\psi'_{\text{regr}}(x_{\text{match}})}{\psi_{\text{regr}}(x_{\text{match}})}}{\dfrac{\psi'_{\text{prog}}(x_{\text{match}})}{\psi_{\text{prog}}(x_{\text{match}})} + \dfrac{\psi'_{\text{regr}}(x_{\text{match}})}{\psi_{\text{regr}}(x_{\text{match}})}}.
$$

Tenha em atenção o seguinte:

- Quanto menor for V_0, mais se vai prolongar a função de onda pelas regiões classicamente proibidas. Verifique se a sua escolha de b é apropriada.
- Para encontrar um dado par valor próprio / vetor próprio, pode ser necessário alterar não só as duas primeiras estimativas da energia, mas também x_{match}.

18/05/2020