



# Física Computacional

2023/2024

Universidade de Aveiro

Departamento de Física

## Trabalho Prático 7

### Equação de Schrödinger independente do tempo Estados ligados

#### **Problema 7.1 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

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

Com,

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

As condições fronteira são

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

Considere  $a = 1$ , discretize o domínio entre  $-a$  e  $+a$  e use o método de *shooting* para encontrar alguns valores próprios da energia e as funções próprias correspondentes. 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:

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

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

Sugestão:

**a)** Comece por integrar a equação de Schrödinger pelo método de Numerov progressivo, para o valor da energia  $E_n$  mais baixo ( $n = 1$ ).

Como não sabe à partida qual o valor de  $d\psi/dx$  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,

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

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

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

Dividindo os dois membros por  $C$ , vem

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

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

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

**b)** Obtenha a energia e a solução  $\psi(x)$ , para o mesmo valor de  $n$ , mas agora usando a metodologia do *shooting*.

## **Problema 7.2 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,

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

usando um método de shooting. As condições fronteira são

$$u(0) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow +\infty} u(r) = 0$$

Leia os slides 11 a 13 da Apresentação 8 para conhecer os pormenores do algoritmo. Há uma questão importante a considerar na aplicação do método a este problema: 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) = ...  
(...)  
  
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  $n = 1, 2, 3, \dots$ . 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.

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

$$R_{10}(r) = 2 e^{-r}$$

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

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

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 7.3 Poço de potencial finito a uma dimensão**

A equação de Schrödinger independente do tempo continua a ser

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

Mas agora temos,

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

As condições fronteira são

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \psi(x) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \psi(x) = 0$$

Leia os slides 14 a 19 da Apresentação 8 para conhecer os pormenores do algoritmo. Para calcular as derivadas em  $x_{\text{match}}$  das suas soluções  $\psi_{\text{prog}}$  e  $\psi_{\text{regr}}$ , use as seguintes aproximações de diferenças finitas:

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

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

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

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

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