

# Mecânica Quântica

Métodos computacionais II  
2015

# Equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi = E \psi ,$$

$$\int \psi^* \psi dx = 1 .$$

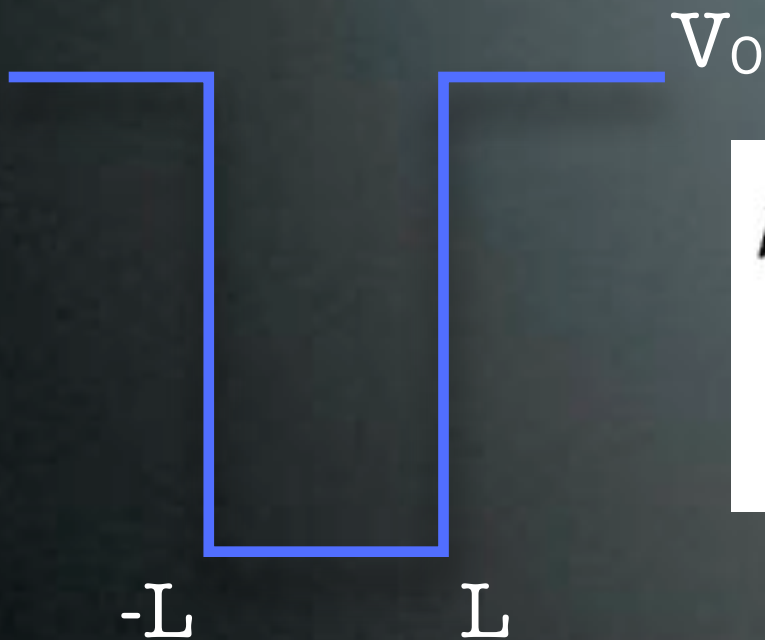
# Partícula livre

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E \psi ,$$

$$\psi = A \exp(ikx) ,$$

$$E = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

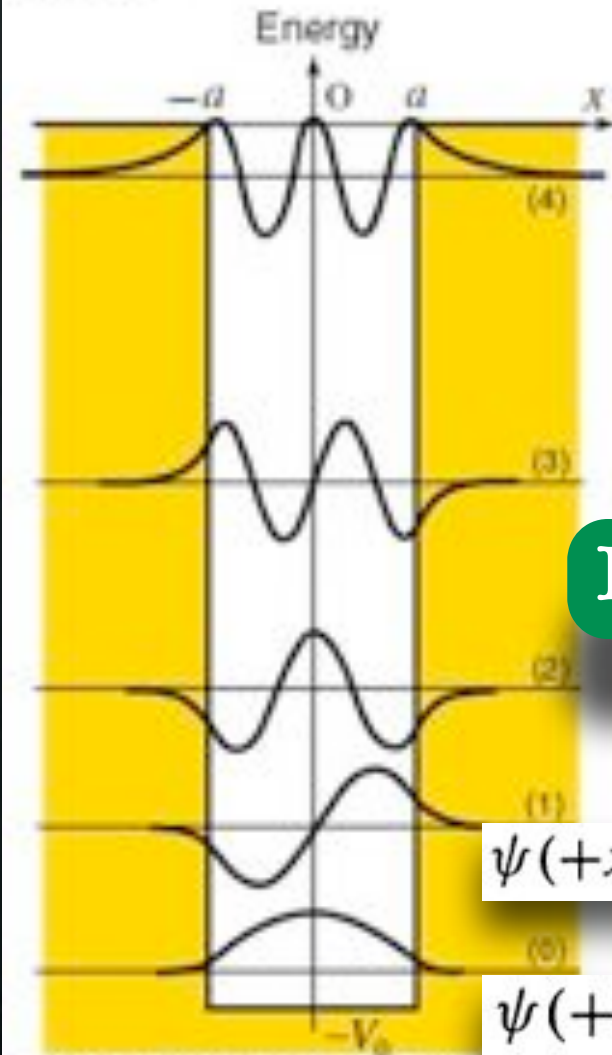
# Poço quadrado



$$k_+ = \frac{\pi}{2L}, \frac{3\pi}{2L}, \dots = \frac{(2n-1)\pi}{2L}$$
$$k_- = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \dots = \frac{n\pi}{L}.$$

$$\psi_+ = \frac{A}{2} [\exp(ik_+ x) + \exp(-ik_+ x)] = A \cos(k_+ x),$$
$$\psi_- = \frac{A}{2} [\exp(ik_- x) - \exp(-ik_- x)] = A \sin(k_- x).$$

Fig. (B)

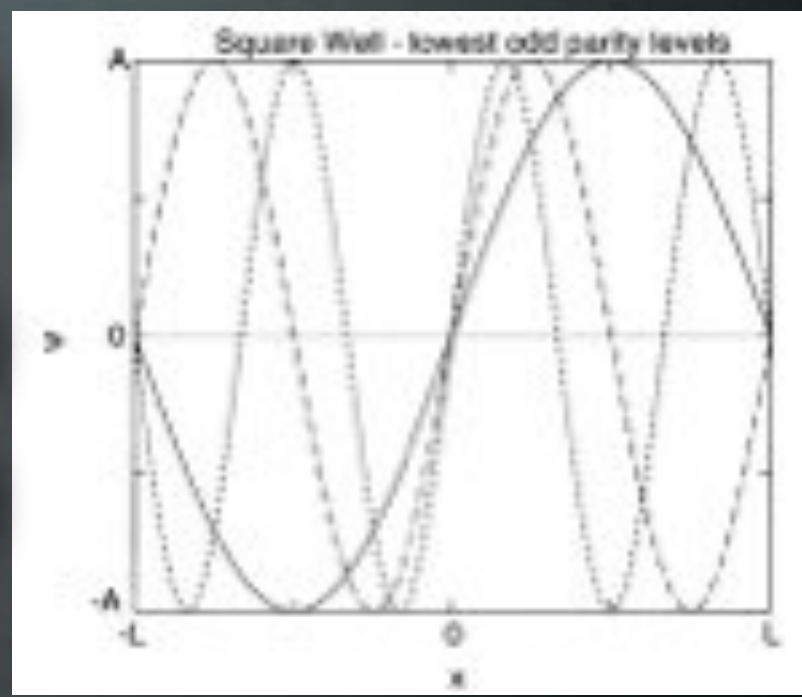
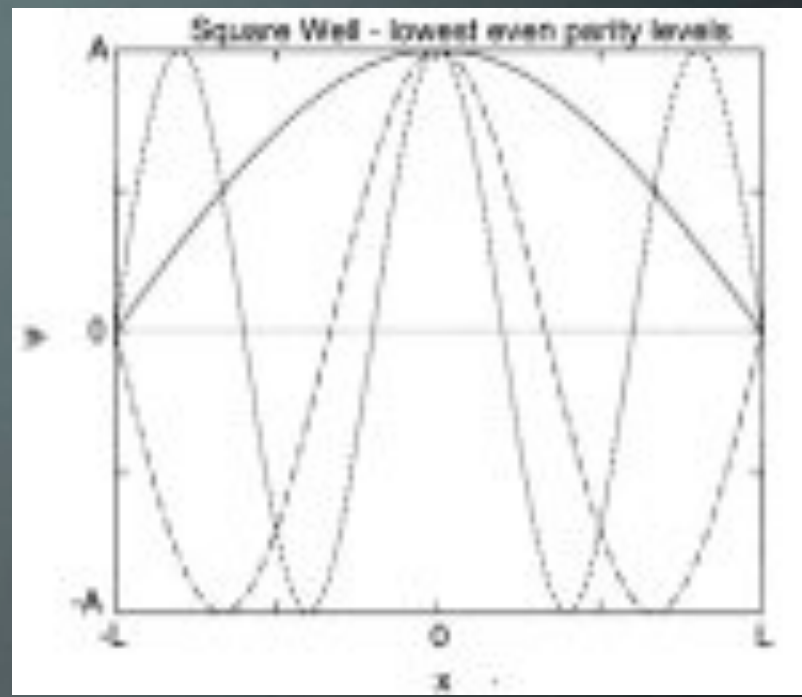


Paridade

$$\psi(+x) = -\psi(-x),$$

$$\psi(+x) = \psi(-x),$$

The thick solid curves are the wave functions.  
 (0) : the ground state  
 (1) (2) (3) ... : the excited states



# Shooting I

- Integração da função de onda lembra ao caso do pêndulo ou projétil.
  - Para encontrar  $d^2x/dt^2$ , tínhamos  $x(t)$  e  $dx/dt(t)$
  - Queremos  $d^2\psi/dx^2$  e usamos  $\psi(x)$  e  $d\psi/dx(x)$
  - Precisavamos das condições iniciais quando  $t=0$  e agora usaremos condições de contorno para  $x=0$  por exemplo
    - Paridade das funções de onda:
      - Na função par,  $d\psi/dx(x=0)=0$  e  $\psi(x=0)\neq 0$
      - Na função ímpar,  $d\psi/dx(x=0)\neq 0$  e  $\psi(x=0)=0$

# Shooting II

- Discretização da equação diferencial

$$\psi_n \equiv \psi(n\Delta x).$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} \approx \frac{\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n}{(\Delta x)^2},$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n}{(\Delta x)^2} \right] \approx (E - V_n) \psi_n,$$

$$V_n = V(n\Delta x)$$

$$\psi_{n+1} = 2\psi_n - \psi_{n-1} - 2(\Delta x)^2 (E - V_n) \psi_n.$$

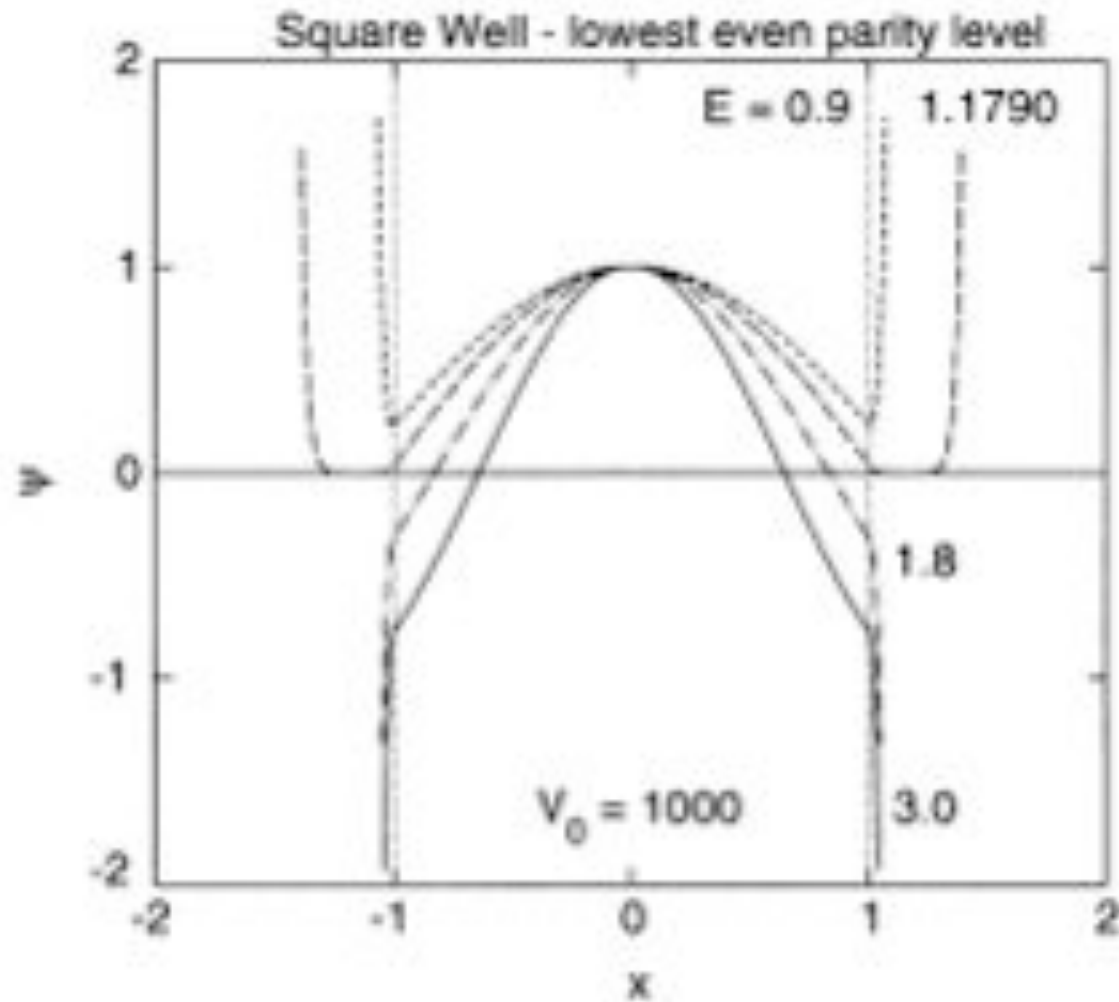
$$\hbar = 1$$

7

$$m = 1$$

- Usamos então as condições em  $x=0$  para começar a iteração.
- Devido às condições de contorno nas paredes, equação só é satisfeita para alguns valores discretos de  $E$ .
- O que acontece se tentarmos resolver a equação para outros valores de  $E$ ?
  - Condições de contorno não são satisfeitas!

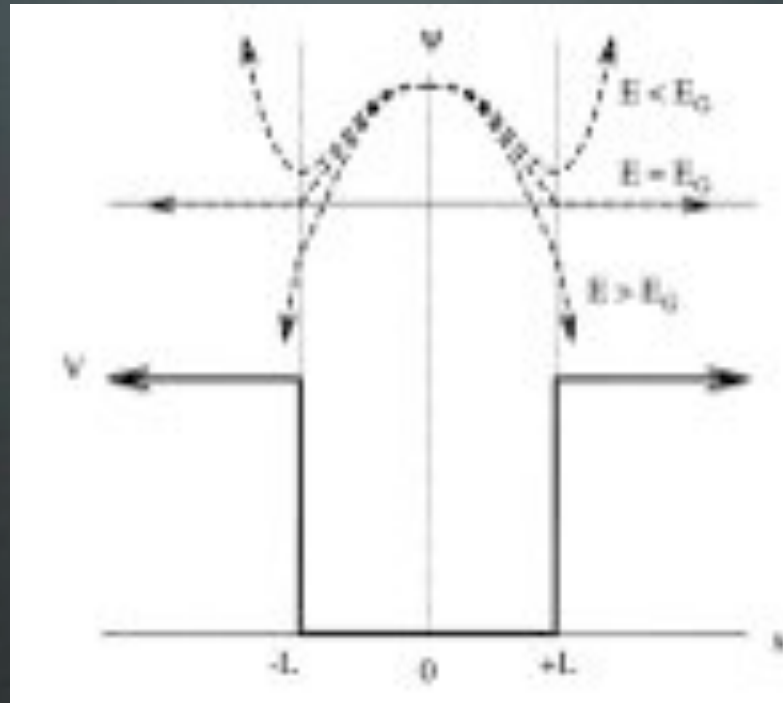




**Figure 10.4:** Trial ground-state wave functions calculated for a box, that is, a square well, with the shooting method for several values of the energy. The potential was  $V = 0$  inside the box ( $|x| \leq 1$ ) and  $V = 1000$  outside. The dotted lines show the positions of the walls of the box. The spatial step size was  $\Delta x = 0.01$ . The calculation assumed  $\psi(0) = 1$ , so the wave functions are not normalized.

# Shooting III

- Temos que construir um programa que teste várias dessas energias e escolha a que mais se aproxima de satisfazer a condição de contorno na parede.



- Energia que faz função de onda mudar de sinal em  $x=L$
- Usar método de Bisseção

# Como vai funcionar?

- Faremos primeiro programa paridade par  $\psi_{-1} = \psi_0 = 1$
- Inicialização:  $E$  inicial,  $dx$  etc
- Chamamos programa calcula
  - programa integra de  $i=0$  a valores grandes, parando quando a função começa a divergir
  - Se divergência é positiva,  $E=E-dE$ , repete integração
  - Se divergência é negativa,  $E=E+dE$ , repete integração
    - Temos que ajustar  $dE!$

- $\psi(0)=\psi(-1)=0$
- for  $i=0,N-1$ 
  - $\psi(i+1)=2 * \psi(i)-\psi(i-1)-2 * dx * dx * (E-V(i)) * \psi(i)$
  - if  $\psi(i+1) > 2$  STOP
- if  $(\psi(i+1) > 0)$ ,  $diverge = +1$
- if  $(\psi(i+1) \leq 0)$ ,  $diverge = -1$
- if  $(diverge * last\_diverge < 0)$   $de = -de/2$
- $E = E + de$
- $last\_diverge = diverge$
- Termina quando  $de$  atinge algum valor estipulado

# Alguns detalhes

- Outros níveis (funções de onda par) : Chute  $E$  inicial mais alto
- Funções ímpares: usar  $\psi(0)=0$  e  $\psi(-1)=-dx$

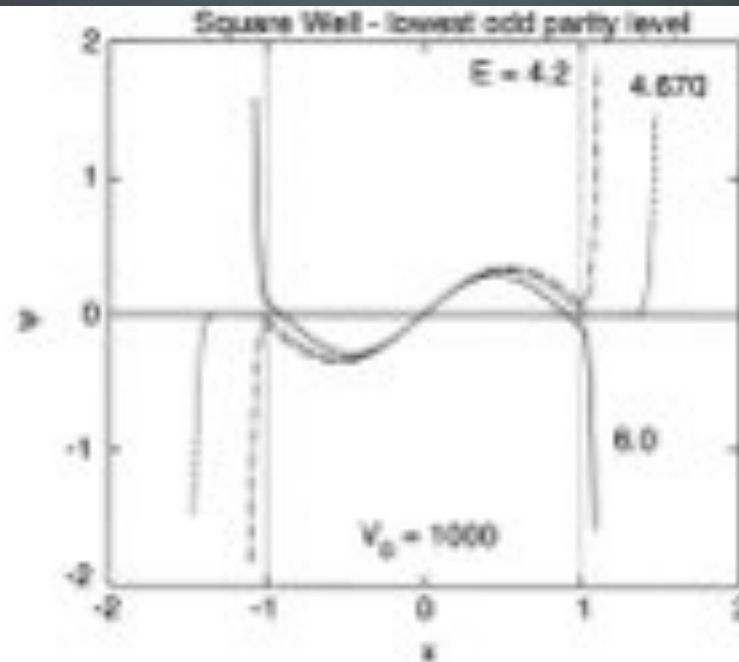
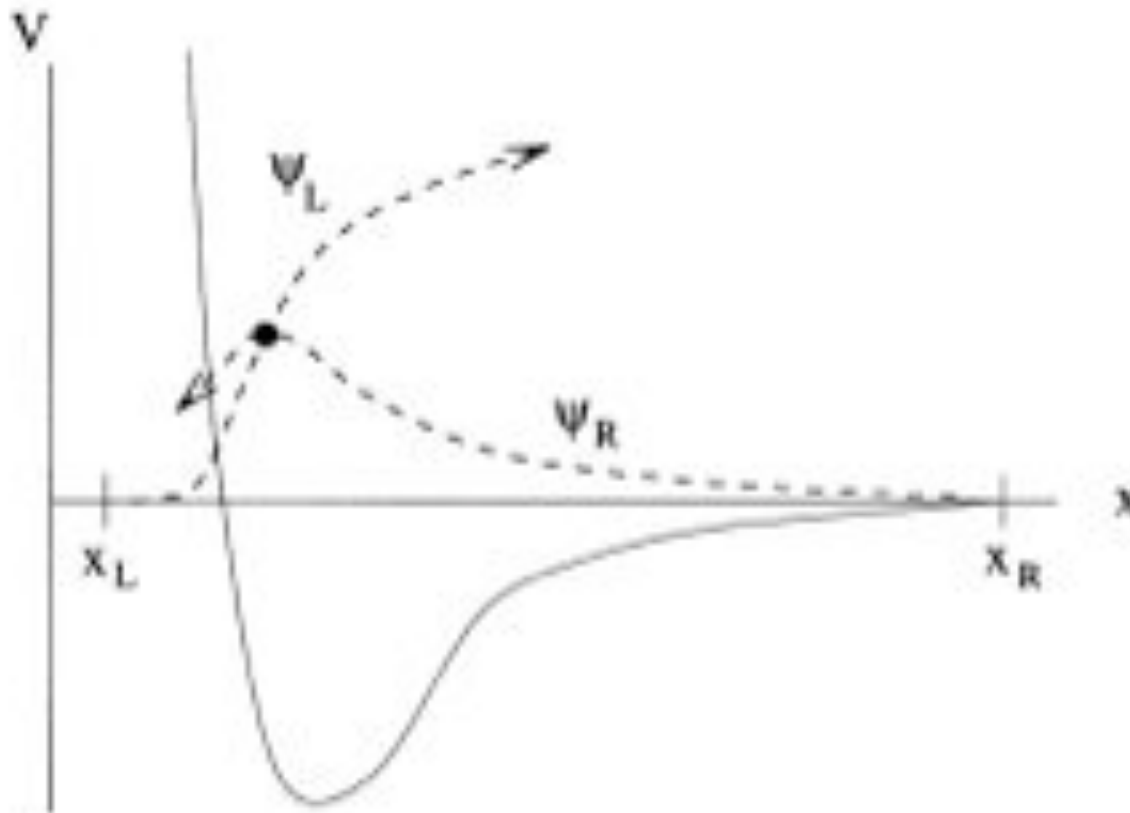


Figure 10.5: Trial wave functions for a square well with  $V_0 = 1000$ . All of the parameters are the same as in Figure 10.4, except that here we consider the lowest odd-parity level.

# Shooting and Matching

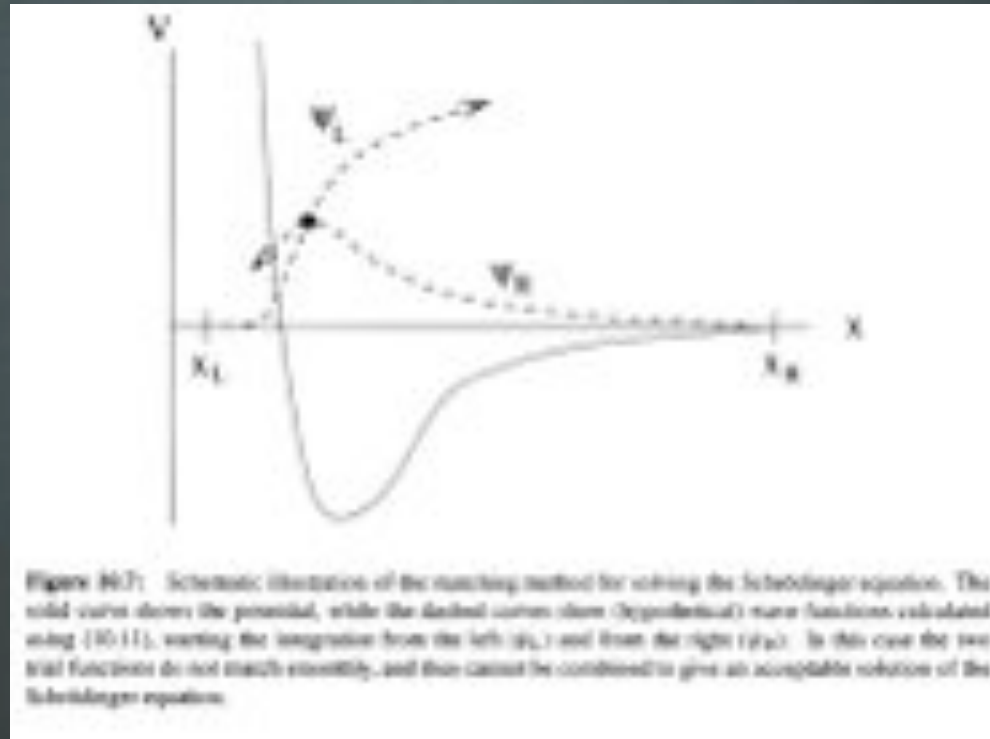
Potenciais não simétricos?



**Figure 10.7:** Schematic illustration of the matching method for solving the Schrödinger equation. The solid curve shows the potential, while the dashed curves show (hypothetical) wave functions calculated using (10.11), starting the integration from the left ( $\psi_L$ ) and from the right ( $\psi_R$ ). In this case the two trial functions do not match smoothly, and thus cannot be combined to give an acceptable solution of the Schrödinger equation.

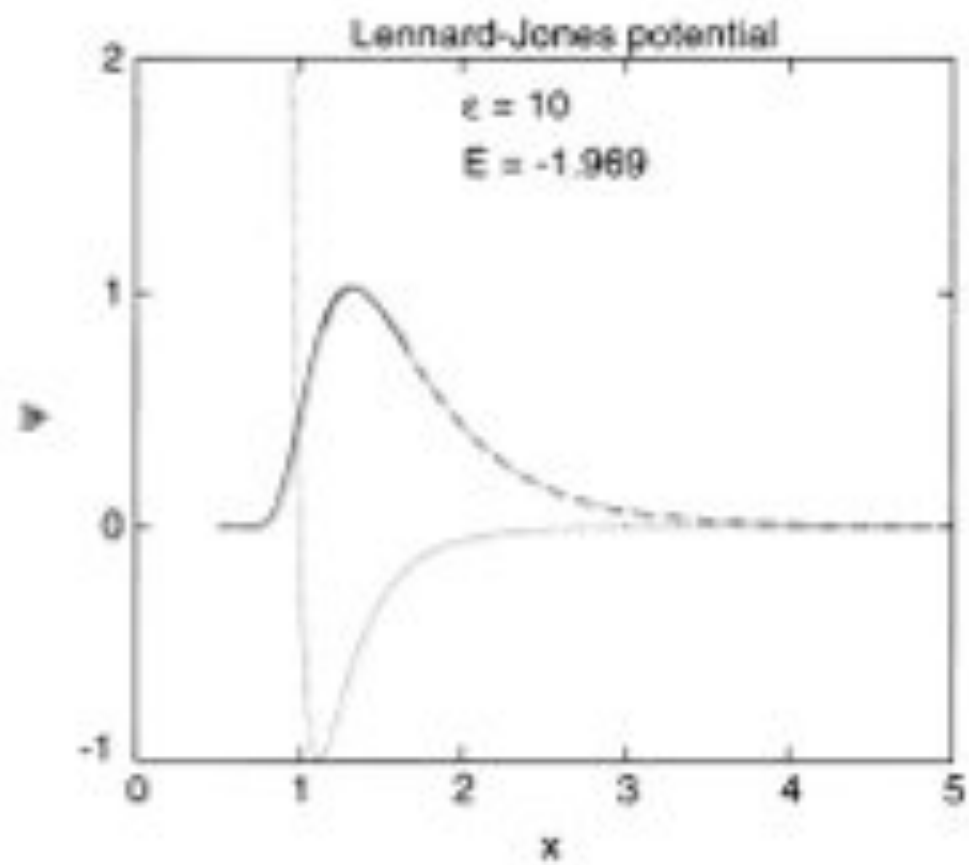
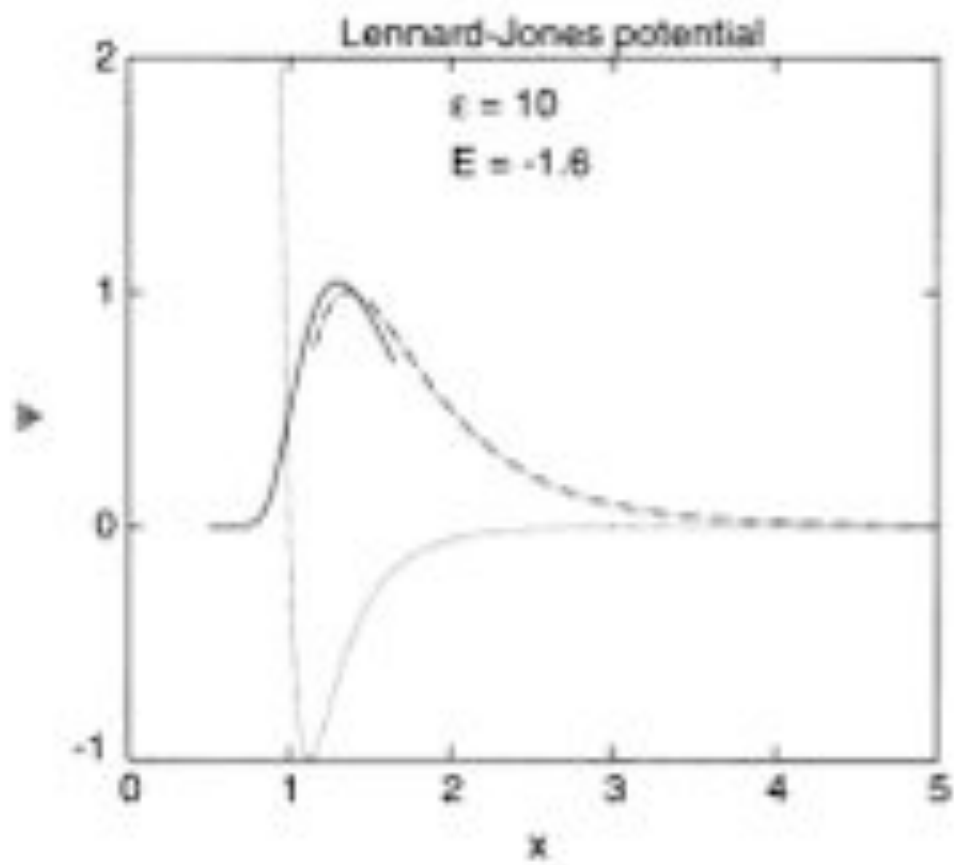
# Shooting and Matching II

- Temos que usar a mesma equação discretizada mas em duas regiões distintas com condições de contorno distintas
  - Regiões L e R
  - Integração começa onde  $\psi(x)$  é pequena
    - Em  $x_L=0$  para L e  $x_R$  grande para R
    - $\psi(x_{R/L})=0$  e  $d\psi(x_{R/L})/dx$  pequeno



- Escolhemos um ponto  $x_m$  onde as funções  $\psi_R(x)$  e  $\psi_L(x)$  devem se interceptar
  - $\psi_R(x_m) = C \psi_L(x_m)$
- E  $d\psi_R(x_m)/dx$  e  $d\psi_L(x_m)/dx$  ?
  - Só tem o mesmo valor para alguns valores de  $E$





- $d\psi_L(\mathbf{x}_m)/d\mathbf{x} = [\psi_L(\mathbf{x}_m) - \psi_L(\mathbf{x}_m - d\mathbf{x})]/d\mathbf{x}$
- $d\psi_R(\mathbf{x}_m)/d\mathbf{x} = [\psi_R(\mathbf{x}_m + d\mathbf{x}) - \psi_R(\mathbf{x}_m)]/d\mathbf{x}$
- Condição:
- $\psi_R(\mathbf{x}_m + d\mathbf{x}) - \psi_L(\mathbf{x}_m - d\mathbf{x}) = 0$
- Lembrando que funções devem estar normalizadas