

## Química Computacional (2021-2022)

**Trabalho Prático 4a.** Expansão de uma função em termos das funções de onda para uma partícula numa caixa

A função de onda, solução da equação de Schrödinger para o problema de uma partícula numa caixa mono-dimensional de comprimento  $L$ , é dada por:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Queremos representar uma função arbitrária  $f(x)$ , no intervalo  $0 \leq x \leq L$  por uma série que tem a seguinte forma:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x) \quad 0 \leq x \leq L \quad (2)$$

1) Verifique que as funções de onda para uma partícula numa caixa são ortonormais, i.e.

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \int_0^L \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \delta_{nm} \quad (3)$$

2) Demonstre que os coeficientes da expansão (2) são dados por:

$$a_n = \int_0^L \psi_n^*(x) f(x) dx \quad (4)$$

3) Considere a seguinte função  $f(x)$ :

$$\begin{cases} f(x) = x & 0 \leq x \leq \frac{L}{2} \\ f(x) = L - x & \frac{L}{2} \leq x \leq L \end{cases} \quad (5)$$

- a) Verifique que  $f(x)$  satisfaz as mesmas condições fronteira de  $\psi_n(x)$ .
- b) Verifique que:

$$a_n = \frac{(2L)^{3/2}}{(n\pi)^2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (6)$$

- c) Escreva a representação para a expansão (2) em termos de um número finito  $n$  de funções base (e.g.  $n = 7$ ). O que se pode concluir?

**Relações úteis:**

$$\operatorname{sen}(nt) \cdot \operatorname{sen}(mt) = \frac{1}{2} \cos[(n-m)t] - \frac{1}{2} \cos[(n+m)t]$$

$$\int \operatorname{sen}(kx) dx = -k^{-1} \cos(kx) \qquad \int \cos(kx) dx = k^{-1} \operatorname{sen}(kx)$$

$$\int x \operatorname{sen}(kx) dx = -\frac{x}{k} \cos(kx) + \frac{1}{k^2} \operatorname{sen}(kx)$$