Química Computacional (2019-2020)

Trabalho Prático 3. 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:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad \text{n} = 1, 2, 3, \ldots \tag{1}$$

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

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x) \qquad 0 \le x \le L \tag{2}$$

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

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

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

$$a_n = \int_0^L \psi_n^*(x) f(x)\ dx \tag{4}$$

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

$$\begin{cases} f(x) = x & 0 \le x \le \dfrac{L}{2} \\ f(x) = L - x & \dfrac{L}{2} \le x \le L \end{cases} \qquad (5)$$

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

b) Verifique que

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

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?

4) Considere uma caixa mono-dimensional unitária, i.e., *L*=1.

a) Contrua uma folha de Excel que permite a representação gráfica de $f(x)$ data pela equação 2, para diferentes valores de *n*.

b) Compare os gráficos para $f(x)$ exata (equação 5), com as representações aproximadas do item 4a. O que concluí à medida que aumenta o número de termos no somatório da equação 2.

c) Estabeleça critérios para uma representação aceitável de $f(x)$, ou o valor de *n* adequado a uma boa representação.

Relações úteis:

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

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

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