

O método numérico Numerov via computação algébrica

Lia Benati e E. S. Bernardes *
L.I.A. – LABORATÓRIO DE INSTRUMENTAÇÃO ALGÉBRICA
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo
Av. do Trabalhador São-carlense, 400 CP 369
13560.970 São Carlos, SP
Brasil

6 de Dezembro de 2004

Resumo

Neste trabalho, apresentamos em detalhes o esquema numérico Numerov para a resolução de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem sem a derivada primeira, bem como vários detalhes importantes para a sua implementação em qualquer plataforma computacional. Desenvolvemos também aplicações envolvendo quatro potenciais unidimensionais fundamentais em Mecânica Quântica e Física Molecular. O método numérico Numerov e todas as aplicações foram implementados num ambiente de computação algébrica por razões didáticas.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	O método numérico Numerov	2
2.1	A equação de Schrödinger	2
2.2	A técnica numérica Numerov	4
2.3	O pacote algébrico Numerov	7
3	Aplicações	11
3.1	Potencial harmônico	11
3.2	Potencial retangular	13
3.3	Potencial de Pöschl-Teller	15
3.4	Potencial de Morse	16
4	Conclusões	18
A	Integração Gaussiana	19

1 Introdução

Ao construirmos este pacote de rotinas algébricas para implementar o método numérico Numerov, esperamos fornecer mais uma ferramenta a ser usada, principalmente, na disciplina de Mecânica Quântica dos cursos de Física com o intuito de adicionar oportunidades ao estudante interessado em tornar-se familiar com as diversas técnicas numéricas para a resolução da equação de Schrödinger. Entretanto, este trabalho também é voltado para aqueles com interesse em métodos numéricos e

*email: sousa@if.sc.usp.br

computação algébrica. Do ponto de vista computacional, nenhum conhecimento prévio de Mecânica Quântica é necessário, apenas conhecimentos básicos sobre as Leis de Newton, cálculo diferencial e integral e álgebra linear.

Embora sendo o método Numerov um método tipicamente numérico, não é totalmente estranho implementá-lo em um ambiente de computação algébrica (ou simbólica, como alguns preferem). De fato, perdemos em velocidade de cálculo no ambiente algébrico, mas ganhamos muito nos aspectos pedagógicos. Como veremos adiante, a implementação será feita de forma direta, simples e transparente. Como consequência, cada rotina pode ser modificada e integrada a rotinas novas de forma rápida e fácil. Desta forma, idéias e algoritmos novos podem ser testados rapidamente antes de serem implementados em um ambiente puramente numérico. Em outras palavras, estamos usando computação algébrica como um pré-estágio para a implementação numérica do método Numerov. Além disto, o manuseio deste pacote possibilitará uma oportunidade importante para o desenvolvimento de habilidades em computação algébrica. Naturalmente, não tivemos a pretensão de produzir um pacote que fosse a palavra final sobre a implementação do método Numerov. Ao contrário, ele é somente uma possibilidade, um guia chamando a atenção para aspectos importantes durante e após a implementação. Como em qualquer processo de aprendizagem, o ideal é que você entenda muito bem os detalhes envolvidos na implementação do método e desenvolva suas próprias rotinas no ambiente computacional de sua preferência e necessidade.

Acreditamos também que este pacote algébrico possa servir para afastar definitivamente qualquer temor, caso ainda exista algum, sobre a resolução numérica da parte radial da equação de Schrödinger. De fato, a simplicidade do método, juntamente com a facilidade de sua implementação, principalmente via computação algébrica, impressiona até mesmo os profissionais mais experientes em métodos numéricos.

Este texto está organizado da seguinte forma: a essência do Método Numerov e a sua implementação algébrica é apresentada na Seção 2; na Seção 3, apresentamos discussões detalhadas do método aplicado a quatro potenciais unidimensionais, de importância fundamental em Mecânica Quântica e Física Molecular; na Seção 4, apresentamos nossas conclusões.

2 O método numérico Numerov

Tendo em vista que todas as aplicações feitas aqui envolverão a parte radial da equação de Schrödinger, é necessário apresentar seus aspectos fundamentais para que o problema numérico fique bem estabelecido. Vale ressaltar que a nossa intenção não é ensinar Mecânica Quântica. No entanto, por comodidade, faremos uso da linguagem e da notação desenvolvida em Mecânica Quântica. Aqueles que desejarem mais informações sobre a equação de Schrödinger, devem consultar qualquer texto clássico sobre Mecânica Quântica [1, 2]. Conhecimentos gerais sobre a Física Quântica podem ser obtidos em leituras de textos de divulgação sobre o assunto [3, 4]. Após a apresentação da equação de Schrödinger na Seção 2.1, apresentaremos o método numérico Numerov na Seção 2.2.

2.1 A equação de Schrödinger

Em geral, do ponto de vista da Física Quântica, as propriedades de um sistema sujeito ao potencial real $V(x)$ dependem das soluções da equação de Schrödinger,

$$H\psi(x) = E\psi(x), \quad H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (1)$$

onde $h = 6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $\hbar = h/2\pi$, é a constante de Planck e μ é a massa do sistema. Como a equação (1) não envolve o tempo explicitamente, as soluções $\psi(x)$ também são denominadas de soluções estacionárias.

Há dois aspectos importantes na equação (1) que precisam ser enfatizados para podermos prosseguir. Primeiro, a equação (1) é uma equação de autovalores para o operador H , conhecido como Hamiltoniano. As energias E são os autovalores e as funções de onda $\psi(x)$ são as respectivas autofunções (ou, simplesmente, autovetores). Então o problema a ser resolvido pode ser colocado da

seguinte forma: dado um potencial real $V(x)$, queremos determinar todos os possíveis valores para o autovalor E e as respectivas autofunções $\psi(x)$ satisfazendo a equação diferencial (1) e, possivelmente, outras condições particulares a serem definidas. Segundo, a equação diferencial (1) é um caso particular de uma família de equações diferenciais de segunda ordem da forma [5]

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = g(x, \psi(x)), \quad a < x < b, \quad \psi(a) = \alpha, \psi(b) = \beta. \quad (2)$$

Para o nosso caso, g é uma função linear na autofunção ψ ,

$$g(x, \psi(x)) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(x)]\psi(x). \quad (3)$$

Como a função $\psi(x)$ deve satisfazer duas condições de contorno (valores pré-determinados nos extremos do intervalo da variável independente x), a tarefa de resolver a equação (2) é conhecida por um problema de contorno com dois valores (fixos), o qual aparece naturalmente em diversas áreas do conhecimento.

Embora muitas condições sobre $g(x, \psi(x))$ sejam conhecidas para que a equação diferencial (2) tenha soluções analíticas, mesmo para o caso mais simples (3), por ser linear em ψ , soluções analíticas podem não ser encontradas para alguns potenciais $V(x)$. Desta forma, técnicas numéricas devem ser utilizadas para encontrarmos aproximações razoáveis das soluções de (2). O método numérico Numerov, muito bem conhecido, é uma destas técnicas numéricas. Porém, antes de entrarmos em detalhes sobre ele, precisamos salientar algumas características gerais sobre os potenciais que iremos tratar aqui e suas respectivas funções de onda.

Em termos práticos, queremos resolver a equação diferencial linear de segunda ordem

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = f(x)\psi(x), \quad f(x) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(x)], \quad (4)$$

onde a energia E e o potencial V são reais, cujas soluções ψ estão sujeitas às condições de contorno

$$\psi(a) = 0, \quad \psi(b) = 0, \quad a < x < b. \quad (5)$$

As condições de contorno (5) são necessárias para garantir que o nosso sistema esteja confinado em uma região finita do espaço e que as funções de onda encontradas tenham uma norma finita,

$$N^2 = \int_a^b dx |\psi(x)|^2. \quad (6)$$

Nos restringiremos a potenciais reais finitos (contínuos ou não) pelos seguintes motivos. As autofunções $\psi(x)$ destes potenciais reais são também reais. Além disto, a derivada primeira das autofunções $\psi(x)$ é contínua no intervalo de integração $a < x < b$. Isto implica que o potencial $V(x)$ apresenta, simultaneamente, regiões onde as forças ($-dV/dx$) produzidas são repulsivas e regiões onde elas são atrativas, ou seja, o potencial precisa apresentar pelo menos um ponto extremo (de máximo ou de mínimo) no intervalo de integração $a < x < b$.

Para cada valor da energia E em (4), autovalor ou não, vamos admitir que haja dois valores $x_1 < x_2$ onde $f(x_i) = 0$. Estes pontos x_i são conhecidos como pontos de retorno clássicos. Classicamente, eles indicam que o sistema está localizado somente no intervalo $[x_1, x_2]$, com uma energia podendo variar continuamente dentro de um certo intervalo real. Quanticamente, eles indicam que o sistema está confinado (ou ligado, como alguns preferem) na região $x_1 < x < x_2$. Quando esse confinamento ocorre, e ele ocorre somente quando há pelo menos dois pontos de retorno, surge então dois fenômenos tipicamente quânticos: (1) as possíveis energias do sistema tornam-se discretas (quantizadas). Isto significa que a equação (4) admite soluções somente para determinados valores da energia. As autofunções correspondentes são denominadas de estados ligados do sistema confinado (ou ligado); (2) o sistema exibe uma probabilidade (pequena) de ser encontrado também fora do intervalo definido pelos pontos de retorno. Sob estas duas condições, tendo em vista as condições de contorno (5), o valor absoluto das funções de onda desejadas apresentam um comportamento

crescente exponencialmente na região $x < x_1$ e um comportamento decrescente exponencialmente na região $x > x_2$ quando caminhamos no sentido $x_1 \rightarrow x_2$. Sabemos também que cada função de onda deve apresentar um comportamento oscilatório na região de confinamento $x_1 < x < x_2$ com um determinado número v de zeros (ou nós). Em geral, este número de nós é usado para caracterizar (ou etiquetar, rotular) os autovalores E_v , bem como as respectivas autofunções $\psi_v(x)$. Também é importante mencionar que a energia E é sempre maior que o mínimo absoluto do potencial V . Todas estas propriedades são bem conhecidas em Mecânica Quântica [1, 2].

2.2 A técnica numérica Numerov

A essência do método Numerov é a mesma de qualquer técnica numérica desenvolvida para integrar uma determinada equação diferencial: determinar o valor da solução em um ponto novo a partir do conhecimento prévio dos valores da solução em outros pontos. No entanto, o método Numerov [6, 7, 8, 9] tira proveitos da forma linear e da ausência da primeira derivada em (4) para produzir um esquema numérico de resolução da equação diferencial (4) muito superior a todos os demais.

Suponha que a solução $\psi(x)$ seja conhecida em dois pontos subseqüentes no intervalo $[a, b]$, digamos, $\psi(x-h)$ e $\psi(x)$, onde h é uma quantidade pequena, denominada de passo da integração. Então, queremos estabelecer um esquema numérico para determinar a solução no ponto seguinte, $\psi(x+h)$. Este esquema pode ser revelado simplesmente expandindo as funções $\psi(x \pm h)$ em uma série de potências positivas (Taylor) em torno de x ,

$$\psi(x \pm h) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\pm h)^k}{k!} \psi^{(k)}(x), \quad \psi^{(k)}(x) = \frac{d^k \psi(x)}{dx^k}. \quad (7)$$

Desta forma, podemos construir as quantidades

$$A_1 = \frac{1}{2} [\psi(x+h) + \psi(x-h)] = \psi(x) + \frac{1}{2} h^2 \psi^{(2)}(x) + \frac{1}{4!} h^4 \psi^{(4)}(x) + \mathcal{O}(h^6), \quad (8)$$

$$B_1 = \frac{1}{2} [\psi(x+h) - \psi(x-h)] = h \psi^{(1)}(x) + \frac{1}{3!} h^3 \psi^{(3)}(x) + \mathcal{O}(h^5). \quad (9)$$

Diferenciando duas vezes estas quantidades, obteremos

$$A_2 = \frac{1}{2} [\psi^{(2)}(x+h) + \psi^{(2)}(x-h)] = \psi^{(2)}(x) + \frac{1}{2} h^2 \psi^{(4)}(x) + \mathcal{O}(h^4), \quad (10)$$

$$B_2 = \frac{1}{2} [\psi^{(2)}(x+h) - \psi^{(2)}(x-h)] = h \psi^{(3)}(x) + \mathcal{O}(h^3). \quad (11)$$

Podemos observar que as derivadas de ordem diferente de dois são indesejáveis nestas quantidades, uma vez que elas não aparecem explicitamente na equação diferencial (4) e nem nas definições de A_1 e B_1 . Portanto, as derivadas de ordem três e quatro devem ser eliminadas nas quantidades A_2 e B_2 . Isto pode ser feito escolhendo os valores convenientes de α e β em

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 = \alpha_1 \psi(x) + \left(\alpha_1 \frac{h^2}{2} + \alpha_2 \right) \psi^{(2)}(x) + \left(\alpha_1 \frac{h^4}{4!} + \alpha_2 \frac{h^2}{2} \right) \psi^{(4)}(x), \quad (12)$$

$$\beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 = \beta_1 h \psi^{(1)}(x) + \left(\beta_1 \frac{1}{3!} h^3 + \beta_2 h \right) \psi^{(3)}(x), \quad (13)$$

de tal forma a eliminarem as derivadas indesejáveis,

$$\alpha_2 = -\alpha_1 \frac{h^2}{12}, \quad \beta_2 = -\beta_1 \frac{h^2}{6}. \quad (14)$$

Por conveniência, escolhemos $\alpha_1 = \beta_1 = 1$. Finalmente, o esquema numérico que estamos procurando é obtido substituindo as quantidades A e B e as constantes α e β nas combinações lineares (12)–(13) e efetuando a troca das derivadas segunda pela própria equação diferencial (4). Após algumas simplificações, obtemos um esquema numérico de sexta ordem para calcular as autofunções:

$$\psi(x \pm h) = \frac{2[1 + 5F(x)]\psi(x) - [1 - F(x \mp h)]\psi(x \mp h)}{1 - F(x \pm h)}, \quad F(x) = -\frac{h^2}{12} f(x), \quad (15)$$

onde $f(x)$ é a derivada segunda definida em (4). Procedendo de maneira análoga, obtemos também um esquema numérico de quinta ordem para calcular a derivada primeira das autofunções:

$$\psi^{(1)}(x) = \frac{1}{2h} \left\{ [1 - 2F(x+h)]\psi(x+h) - [1 - 2F(x-h)]\psi(x-h) \right\}. \quad (16)$$

Duas observações são indispensáveis. Primeira: os esquemas numéricos (15) e (16) usam apenas três valores adjacentes (três pontos) da autofunção procurada. Esta é a situação mais confortável possível e a mais almejada em qualquer esquema numérico. Esquemas numéricos com mais de três pontos devem ser usados quando for absolutamente necessário e com muita cautela, pois eles podem gerar instabilidades na solução numérica. Segunda: o erro cometido no esquema numérico (15) é proporcional a $h^6\psi^{(6)}$ (sexta ordem), o qual é o menor dos erros entre todos os esquemas numéricos de três pontos para resolver a equação diferencial (4). Estas duas observações fazem com que o método Numerov torne-se em um padrão para a resolução numérica da equação (4) com as condições de contorno (5). Se os esquemas (15) e (16) não fornecerem a precisão desejada, a solução é diminuir o passo h ao invés de mudar de esquema. Observações feitas, podemos prosseguir estabelecendo estratégias para usarmos os esquemas numéricos (15) e (16).

A principal estratégia é iniciar a integração pelos extremos $x = a$ e $x = b$ ($a < b$) e terminá-la em algum ponto médio $x = x_m$, intermediário ao intervalo definido pelos dois pontos de retorno $x_1 \leq x_m \leq x_2$. A justificativa para efetuarmos a integração (15) em duas etapas é muito simples: na região à esquerda do primeiro ponto de retorno $a < x < x_1$, o módulo da autofunção $\psi(x)$ cresce exponencialmente a cada passo quando caminhamos da esquerda para a direita ($x_1 \rightarrow x_2$). Isto faz com que o erro cometido diminua exponencialmente em relação ao módulo da autofunção a cada passo em direção ao primeiro ponto de retorno x_1 . Esta mesma situação é encontrada quando iniciamos a integração na região $x_2 < x < b$ no sentido oposto $x_2 \rightarrow x_1$. Caso a integração seja feita somente em um sentido, encontraríamos uma situação indesejada onde o erro cometido aumentasse exponencialmente em relação ao módulo da autofunção a cada passo em uma das duas regiões externas aos pontos de retorno. Desta forma, para evitar instabilidades numéricas, a integração deve ser feita em duas partes e em sentidos opostos. Além de evitar instabilidades numéricas, esta estratégia fornece também um mecanismo simples para determinarmos a melhor aproximação para o autovalor E em (4). A função de onda e sua derivada primeira devem ser contínuas no ponto médio x_m . Considerando a situação onde há somente estados ligados, esta condição de continuidade somente será obtida se o autovalor encontrado estiver próximo do autovalor verdadeiro, dentro de uma tolerância permitida. Comumente, sempre que a equação diferencial sendo considerada é linear nas funções procuradas, esta condição de continuidade é expressa através da igualdade das derivadas logarítmicas no ponto médio,

$$\left. \frac{d}{dx} \ln(\psi_e) \right|_{x=x_m} = \left. \frac{d}{dx} \ln(\psi_d) \right|_{x=x_m}, \quad (17)$$

onde $\psi_e(x)$ é a função de onda obtida pela integração no sentido $x_1 \rightarrow x_2$ (lado esquerdo) e $\psi_d(x)$ é a função de onda obtida pela integração no sentido oposto $x_2 \rightarrow x_1$ (lado direito). Na prática, as funções $\psi(x)$ e $\psi^{(1)}(x)$ são calculadas com erros de sexta e quinta ordem, os quais são proporcionais a h^6 e h^5 , respectivamente. Portanto, mesmo sabendo o valor exato do autovalor E , a condição (17) fornece uma diferença, a qual denotaremos por

$$\Delta\Upsilon(E) = \frac{\psi_e^{(1)}(x_m)}{\psi_e(x_m)} - \frac{\psi_d^{(1)}(x_m)}{\psi_d(x_m)}. \quad (18)$$

Assim, quando esta quantidade $\Delta\Upsilon(E)$ for menor que um valor previamente estabelecido, nós aceitamos o valor de E como próximo o suficiente do valor procurado.

Até aqui, exploramos a continuidade da autofunção e de sua derivada primeira, bem como o caráter monotônico (sem oscilações) da autofunção nas regiões externas à região de confinamento. Entretanto há espaço para explorarmos um pouco mais o caráter monotônico, o qual é decorrente das condições de contorno. O caráter monotônico é essencial para podermos iniciar o processo de

integração. Por razões práticas, o início da integração geralmente não ocorre exatamente nos pontos extremos, mas em um ponto intermediário entre um extremo e um dos pontos de retorno. Há dois bons motivos para que isto seja feito desta forma: (1) pode ocorrer que um ou os dois extremos estejam no infinito; (2) as funções de onda de um sistema confinado vão a zero rapidamente nas regiões externas à região de confinamento. Desta forma, não precisamos (e não devemos, para não perder tempo calculando uma função praticamente nula) iniciar a integração realmente nos extremos mesmo quando estes são finitos. Conseqüentemente, estas considerações práticas nos impede de usar as condições de contorno (5) como pontos iniciais, por mais contraditório que possa parecer. No entanto, precisaremos conhecer a função procurada nos dois pontos iniciais de ambos os intervalos de integração, $x = a'$ e $x = a' + h$ para a integração iniciada no lado esquerdo e $x = b'$ e $x = b' - h$ para a integração iniciada no lado direito, onde a' e b' são de fato os pontos iniciais de integração. O caráter monotônico da função $\psi(x)$ nestas regiões nos fornece a solução: podemos escolher livremente os valores iniciais $\psi_e(a')$ e $\psi_d(b')$, de preferência pequenos, pois qualquer erro cometido nesta região irá diminuir exponencialmente, terminando por desaparecer após alguns poucos passos. Os valores no segundo ponto podem ser estimados a partir da própria equação diferencial (4). Se a função $f(x)$ em (4) fosse constante, então

$$\psi(x) = \psi(x_0) \exp(\phi(x)), \quad \phi(x) = \int_{x_0}^x dx \sqrt{f(x)} \quad (19)$$

seria uma solução exata. No entanto, embora $f(x)$ não seja constante, ela é monótona nos intervalos $[a', a' + h]$ e $[b' - h, b']$. Neste caso, as estimativas

$$\psi_e(a' + h) = \psi_e(a') \exp(+\sqrt{12F(a')} + \sqrt{12F(a' + h)}), \quad (20)$$

$$\psi_d(b' - h) = \psi_d(b') \exp(-\sqrt{12F(b')} - \sqrt{12F(a' - h)}), \quad (21)$$

são boas aproximações nestas regiões, pois os erros serão aniquilados em poucos passos. Note que usamos a função $F(x)$ definida em (15) e a definição da integral considerando $F(x)$ variando lentamente. Resta agora apenas uma consideração sobre o valor da função ψ no ponto médio x_m . A propriedade de linearidade da equação diferencial (4) nos permite multiplicar a solução ψ por uma constante arbitrária. Então, podemos fazer a seguinte escolha,

$$\psi_e(x_m) = \psi_d(x_m) = 1, \quad (22)$$

a qual é extremamente conveniente, pois torna a função ψ contínua no ponto médio. Note que esta escolha não modifica a quantidade $\Delta Y(E)$ em (18).

Em muitos casos, não saberemos fornecer um intervalo preciso contendo o autovalor procurado. Mesmo que conhecêssemos este intervalo, digamos $E_1 < E < E_2$, como poderíamos avaliar o quão perto estaríamos do autovalor procurado? De fato, é possível estabelecer uma correção para o autovalor calculado. Caso a condição (17) não seja satisfeita, devemos modificar o autovalor E por uma quantidade ΔE , a qual irá produzir uma modificação na autofunção $\psi(x)$ e na sua derivada primeira $\psi^{(1)}(x)$, de tal forma que uma condição nova seja satisfeita no ponto médio,

$$\frac{\psi_e^{(1)}(x_m)}{\psi_e(x_m)} + \Delta \left(\frac{\psi_e^{(1)}(x_m)}{\psi_e(x)} \right) = \frac{\psi_d^{(1)}(x_m)}{\psi_d(x_m)} + \Delta \left(\frac{\psi_d^{(1)}(x_m)}{\psi_d(x_m)} \right). \quad (23)$$

Estas variações da derivada logarítmica podem ser reescritas numa forma mais conveniente,

$$\Delta \left(\frac{\psi^{(1)}(x)}{\psi(x)} \right) = \frac{\psi(x) \Delta \psi^{(1)}(x) - \psi^{(1)}(x) \Delta \psi(x)}{\psi^2(x)}. \quad (24)$$

As variações na autofunção podem ser calculadas através da equação de Schrödinger (4). Antes e após as variações, as respectivas equações diferenciais podem ser escritas como

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - 2\beta V(x) + 2\beta E \right] \psi(x) = 0, \quad \beta = \frac{\mu}{\hbar^2}, \quad (25)$$

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - 2\beta V + 2\beta(E + \Delta E) \right] (\psi(x) + \Delta \psi(x)) = 0. \quad (26)$$

Esta última equação pode ser simplificada se admitirmos que a correção ΔE é pequena. Neste caso, podemos supor que (25) seja aproximadamente válida. Assim, desprezando o termo quadrático nas variações, a equação (26) pode ser reescrita na forma

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - 2\beta V(x) + 2\beta E \right] \Delta\psi(x) = -2\beta\Delta E \psi(x). \quad (27)$$

Multiplicando esta equação (27) por ψ e subtraindo a equação (25) multiplicada por $\Delta\psi$, obteremos

$$\psi(x)\Delta\psi^{(2)}(x) - \psi^{(2)}(x)\Delta\psi(x) = \frac{d}{dx} [\psi(x)\Delta\psi^{(1)}(x) - \psi^{(1)}(x)\Delta\psi(x)] = -2\beta\psi^2(x)\Delta E. \quad (28)$$

Integrando esta expressão, obteremos as variações das derivadas logarítmicas que aparecem na condição (23). As integrações nos dois intervalos $[a, x_m]$ e $[b, x_m]$ fornecem

$$\psi_e^2(x_m) \Delta \left(\frac{\psi_e^{(1)}(x_m)}{\psi_e(x)} \right) = -2\beta\Delta E \int_a^{x_m} \psi_e^2(x) dx, \quad (29)$$

$$\psi_d^2(x_m) \Delta \left(\frac{\psi_d^{(1)}(x_m)}{\psi_d(x)} \right) = +2\beta\Delta E \int_{x_m}^b \psi_d^2(x) dx, \quad (30)$$

respectivamente, onde as condições de contorno (5) também foram utilizadas. Note que é razoável usarmos também $\psi^{(1)}(a) = \psi^{(1)}(b) = 0$ devido ao caráter monotônico de $\psi(x)$ nos extremos $x = a$ e $x = b$. Levando estes dois resultados de volta à condição (23), a correção para o autovalor pode ser avaliada por

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\frac{\psi_e^{(1)}(x_m)}{\psi_e(x_m)} - \frac{\psi_d^{(1)}(x_m)}{\psi_d(x_m)}}{\frac{1}{\psi_e^2(x_m)} \int_a^{x_m} \psi_e^2(x) dx + \frac{1}{\psi_d^2(x_m)} \int_b^{x_m} \psi_d^2(x) dx}. \quad (31)$$

Aqui, podemos ver claramente a conveniência de normalizar a função de onda no ponto médio, como em (22). Vale adiantar que o sinal da correção (31), mesmo quando ela não é pequena, está sempre correto. Como veremos adiante, isto será muito útil para chegarmos perto do autovalor correto. Note que a correção (31) é diretamente proporcional à $\Delta\Upsilon$ em (18). Portanto, ΔE também pode ser usada como um teste para a condição (17).

Sumariando: sabemos que cada autovalor E é caracterizado por um determinado número de nós presentes na autofunção correspondente. Também sabemos estimar a correção ΔE para um determinado autovalor E através de (31), a qual é também um teste para sabermos se estamos no caminho correto. Por fim, sabemos que o processo de integração (15) para a equação diferencial (4)–(5) deve ser feito em duas etapas e estabelecemos as condições iniciais (20)–(21) e finais (22) destas integrações. O próximo passo é a construção de um conjunto de rotinas para implementar o método Numerov.

2.3 O pacote algébrico Numerov

Escolhemos um ambiente de computação algébrica para implementar o método Numerov pelos seguintes motivos: (1) este ambiente evita a necessidade de compilação das rotinas antes de serem utilizadas, trazendo agilidade para experimentarmos modificações de naturezas diversas com esforços mínimos na preparação de rotinas novas; (2) nosso objetivo é apresentar o método Numerov numa forma em que o leitor o compreenda de forma clara ao ponto de sentir-se seguro para construir sua própria implementação no ambiente computacional de sua preferência ou necessidade; e (3) o controle total sobre a precisão dos cálculos numéricos e a facilidade de interpretarmos graficamente os resultados obtidos. Escolhemos também a plataforma algébrica *Maple*, mas todas as rotinas deste pacote são simples o suficiente para serem transportadas imediatamente para outras plataformas algébricas, como, por exemplo, a plataforma *Mathematica*. As rotinas apresentadas abaixo estão na seção “Rotinas” no arquivo “numerov.mws”.

Antes de apresentarmos um algoritmo para implementar completamente o método Numerov, vamos nos deter um pouco sobre uma etapa inicial, fundamental para qualquer algoritmo Numerov:

o esquema numérico de integração (15). Este processo inicial está implementado na rotina NumerovF0. Esta rotina foi desenhada, principalmente, para o caso onde as soluções analíticas de (4) são conhecidas. Ela é útil para compararmos as soluções analíticas com as soluções numéricas bem como para estudarmos o comportamento da correção ΔE , estabelecida em (31), em função do ponto médio x_m . Estes estudos estão comentados na Seção 3.

Rotina 1 (NumerovF0)

Esta rotina possui dois argumentos de entrada e a saída é uma seqüência também com dois elementos: $\text{NumerovF0}(v, X) \rightarrow [\Delta Y, \Delta E], \psi$. O primeiro argumento da entrada, v , é o número de nós associado ao autovalor desejado. O segundo argumento da entrada, $X = [a, x_m, b, h]$, é uma lista contendo o início (a), o ponto médio (x_m) e o final (b) do intervalo de integração, bem como o passo h da integração. Nesta rotina, o passo h é fixo e a , b e x_m devem ser um múltiplos de h . Todas as operações aritméticas são efetuadas numericamente via *software* com uma precisão controlada internamente pela variável `Digits`. O primeiro elemento da seqüência de saída é uma lista $[\Delta Y, \Delta E]$ contendo a diferença entre as derivadas logarítmicas (18) e a correção (31). O segundo elemento da seqüência de saída é a autofunção calculada no intervalo $[a, b]$ na forma de uma lista de listas, $\psi = [[x(a + k_e h), \psi(a + k_e h)], [x(a + (k_e + 1)h), \psi(a + (k_e + 1)h)], \dots, [x(a + k_d h), \psi(a + k_d h)]]$. Note que os k_e primeiros pontos foram suprimidos no início do intervalo, bem como os últimos k_d pontos no final. Isto é necessário, pois existem oscilações espúrias em torno de $\psi(x) = 0$ no início dos intervalos (esquerdo e direito) de integração. Esta rotina inicia estabelecendo o número de passos `ne` (`nd`) da integração pela esquerda (direita). Em seguida, ela calcula todos os pontos da abscissa x guardando-os em duas tabelas unidimensionais, `re` e `rd`. Na etapa seguinte, o esquema numérico (15) é usado, juntamente com os valores iniciais estimados em (20)–(21), para calcular a função de onda no lado esquerdo e no lado direito. Os resultados são guardados nas tabelas unidimensionais `Ue` e `Ud`, respectivamente. Note que a função de onda é calculada também um ponto além do ponto médio, nos dois sentidos. Isto é necessário para que o esquema numérico (16) seja empregado subsequente para calcular a derivada primeira no ponto médio. Ao término das integrações, a função de onda é normalizada no ponto médio, conforme mencionado em (22). Em seguida, a derivada primeira (16) é calculada no ponto médio nos dois sentidos, `DUme` e `DUmd`. Aqui deve ser tomado o cuidado de inverter o sinal da derivada `DUmd`, pois estamos caminhando da direita para esquerda, isto é, no sentido oposto da outra integração. Note que as integrais em (16) foram trocadas por somas. Isto torna a rotina mais rápida. No entanto, também há a possibilidade de usarmos uma integração Gaussiana (veja o Apêndice A) como indicado nas linhas subseqüentes (comentadas pelo símbolo #). Também incluímos uma correção construída por Cooley [7], por completeza.

□

Podemos agora apresentar uma rotina mais geral, semi-automática, para determinar uma energia desconhecida e sua respectiva função de onda para um potencial conhecido. O algoritmo é muito simples. Inicialmente, é determinado um intervalo seguro contendo os limites superior e inferior para o autovalor E associado a um determinado número de nós v . Em seguida, a correção (31) é aplicada sucessivamente até que uma determinada tolerância ou um número máximo de iterações seja atingido. Este algoritmo está implementado na rotina `Numerov`. Esta rotina é uma interface para as rotinas `NumerovF1`, `NumerovF2` e `NumerovF3`. O desempenho destas rotinas é comentado na Seção 3.

Rotina 2 (Numerov)

Esta rotina possui três argumentos na seqüência de entrada e dois elementos na seqüência de saída: $\text{Numerov}(v, E, X) \rightarrow E, \psi$. O primeiro argumento v na entrada é o número de nós, um inteiro positivo ou nulo (estado fundamental). O segundo argumento na entrada $E = [E_i, E_s, tol]$ é uma lista contendo os limites inferior E_i e superior E_s para o intervalo contendo o autovalor (energia) procurado e a tolerância `tol` na determinação do autovalor. O terceiro argumento $X = [a, b, h]$ na seqüência de entrada é uma lista contendo os limites de integração $a < x < b$ e o passo h do processo de integração, o qual é mantido fixo. Inicialmente, Fase 2, um valor para a energia procurada é determinado como o ponto médio de um intervalo cujos extremos produzem funções de onda com

o número de nós desejado. Em seguida, a correção ΔE é calculada para a energia determinada na Fase 1. Pode ocorrer que esta energia satisfaça $\Delta E < tol$ e seja a energia procurada. Neste caso a rotina termina. Caso contrário, ela continua, Fase 3, aplicando a correção (31) sucessivamente. A Fase 3 termina quando a condição $\Delta E < tol$ é atingida. Para evitar que a rotina continue o processo de iterações da Fase 3 indefinidamente, caso algo saia errado, ela termina após N_{passos} iterações. Caso haja um quarto argumento, *info*, na seqüência de entrada, então os valores da correção ΔE e da energia E encontrada são exibidos em cada passo da Fase 3. As etapas Fase 2 e Fase 3 são executadas pelas rotinas NumerovF2 (Rotina 4) e NumerovF3 (Rotina 5), respectivamente.

□

Rotina 3 (NumerovF1)

Esta rotina possui quatro argumentos na seqüência de entrada e uma seqüência de seis elementos na saída: NumerovF1(a, b, h, E) $\rightarrow ne, nd, re, rd, \psi_e, \psi_d$. Na seqüência de entrada, o primeiro argumento a é o início do intervalo de integração, b é o final do intervalo de integração, h o passo da integração e E é o autovalor. Na seqüência de saída, ne (nd) é o número de passos na integração pelo lado esquerdo (direito), re (rd) é uma tabela unidimensional contendo os valores da abscissa x nos pontos de integração pelo lado esquerdo (direito) e ψ_e (ψ_d) é uma tabela unidimensional contendo os valores da função de onda nos pontos de integração pelo lado esquerdo (direito). Nesta rotina, o esquema numérico (16) é usado de forma idêntica à rotina NumerovF0 (Rotina 1). Há uma única diferença: o ponto médio aqui não é fixo. Ele é determinado como sendo o primeiro ponto de máximo ou de mínimo da autofunção sendo calculada. Isto é necessário, pois, como veremos na Seção 3, a correção (31) é melhor avaliada próximo aos pontos de máximos ou de mínimos. Caso a função de onda não apresente qualquer extremo, o ponto médio é escolhido como o meio do intervalo de integração.

□

Rotina 4 (NumerovF2)

Esta rotina é usada durante a Fase 2 na rotina Numerov (Rotina 2). Ela possui cinco argumentos na seqüência de entrada, NumerovF2(a, b, h, v, E). Os dois primeiros argumentos, a e b , indicam o início e o final do intervalo de integração. O terceiro argumento, h , indica o passo da integração. O quarto argumento, v , indica o número de nós associado ao autovalor procurado. O último argumento, $E = [E_i, E_s]$, é uma lista contendo os limites inferior e superior para o autovalor procurado. A saída é uma seqüência com dois elementos, NumerovF2(...) $\rightarrow t, Q$. O primeiro elemento da saída é um inteiro assumindo apenas dois valores: $t = 0$ ou $t = 1$. O valor $t = 0$ indica o fim da Fase 2 na rotina Numerov (Rotina 2). Neste caso, o segundo argumento Q é o valor médio do autovalor no intervalo E , $Q = (E_i + E_s)/2$. No caso contrário, quando $t = 1$, o segundo argumento Q pode assumir quatro valores: (1) se o número de nós da autofunção calculada com o limite inferior E_i para o autovalor procurado for maior que o número de nós desejado, então o limite inferior E_i é diminuído pela metade, $Q = [E_i - |E_i|/2, E_i]$; (2) se o número de nós da autofunção calculada com o limite superior E_s para o autovalor procurado for menor que o número de nós desejado, então o limite superior E_s é aumentado pela metade, $Q = [E_s, E_s + |E_s|/2]$; (3) se o número de nós da autofunção calculada com o valor médio $Q_m = (E_i + E_s)/2$ para o autovalor procurado for menor que o número de nós desejado, então o limite inferior E_i é substituído pelo valor médio Q_m , $Q = [Q_m, E_s]$; (4) se o número de nós da autofunção calculada com o valor médio $Q_m = (E_i + E_s)/2$ para o autovalor procurado for maior que o número de nós desejado, então o limite superior E_s é substituído pelo valor médio Q_m , $Q = [E_i, Q_m]$. Este processo garante que um autovalor seja encontrado no final da Fase 2 da rotina Numerov (Rotina 2) próximo o suficiente do valor procurado para que a Fase 3 seja iniciada. Note que o número de nós é calculado pela rotina auxiliar NosL (Rotina 6), cujo o único argumento de entrada é uma lista contendo os valores da autofunção sem os k_e primeiros valores e sem os k_d últimos. Isto evita as pequenas oscilações espúrias advindas das instabilidades numéricas criadas no início dos dois intervalos de integração, as quais podem produzir nós espúrios na rotina NosL.

□

Rotina 5 (NumerovF3)

Esta rotina é usada durante a Fase 3 na rotina Numerov (Rotina 2). Ela possui quatro argumentos na seqüência de entrada, NumerovF3(a, b, h, E). Os dois primeiros argumentos, a e b , indicam o início e o final do intervalo de integração. O terceiro argumento, h , indica o passo da integração. O último argumento, E , é um possível candidato para o autovalor procurado. A saída é uma seqüência com sete elementos, NumerovF3(\dots) $\rightarrow \Delta E, ne, nd, re, rd, \psi_e, \psi_d$. O primeiro elemento da seqüência de saída é a correção (31) que deve ser aplicada ao autovalor E , $E \rightarrow E + \Delta E$. As derivadas são calculadas pelo esquema numérico (16) de quinta ordem. No restante da seqüência de saída, ne (nd) é o número de passos na integração pelo lado esquerdo (direito), re (rd) é uma tabela unidimensional contendo os valores da abscissa x nos pontos de integração pelo lado esquerdo (direito) e ψ_e (ψ_d) é uma tabela unidimensional contendo os valores da função de onda nos pontos de integração pelo lado esquerdo (direito), calculadas pela rotina NumerovF1 (Rotina 3). Note que a correção ΔE pode ser calculada por duas maneiras: usando-se somas ou a integração Gaussiana para calcular as integrais. A integração Gaussiana (veja o Apêndice A) torna a rotina muito mais lenta. Ela deve ser usada somente se necessário, ou então em um ambiente de computação numérica como Fortran ou C. Neste ambiente de computação algébrica, compensa muito mais diminuir o passo h para aproximar melhor o valor da integral pela soma do que usar a integração Gaussiana. Note também que o número de nós não é re-calculado na Fase 3 da rotina Numerov (Rotina 2).

□

Há quatro rotinas auxiliares, as quais podem ser úteis em alguns casos de estudo e, por isso, serão também comentadas brevemente aqui. As rotinas para a integração Gaussiana serão comentadas no Apêndice A.

Rotina 6 (NosL)

Esta rotina calcula o número de nós v presentes em uma dada função de onda (real) ψ . Ela possui um único argumento de entrada, NosL(Ψ) $\rightarrow v$, onde $\Psi = [\psi(a), \psi(a+h), \dots, \psi(b)]$ é uma lista contendo os valores da função de onda. Ela determina o número de nós contando quantas vezes os valores da função ψ mudam de sinal. Por isto é importante desprezar os valores de ψ calculados próximos do início dos intervalos de integração, para evitar oscilações espúrias. Também, para garantir que não estamos calculando nós nas regiões fora do intervalo de confinamento, devido às oscilações espúrias, toda vez que uma mudança de sinal é encontrada, indicando a presença de um possível nó, os valores absolutos da autofunção a cinco pontos anteriores, bem como a cinco pontos posteriores, são comparados com um valor baixo, por exemplo, $1/1000$.

□

Rotina 7 (Extremos)

Esta rotina possui um único argumento de entrada, Extremos(Ψ) $\rightarrow Nos, MaxMin$, onde Ψ é a função de onda calculada numericamente, escrita na forma de uma lista de listas, $\Psi = [[a, \psi(a)], [a+h, \psi(a+h)], \dots, [b, \psi(b)]]$. A saída é uma seqüência de duas listas: a primeira Nos contém as posições aproximadas de todos os nós; a segunda $MaxMin$ contém as posições aproximadas de todos os máximos e mínimos, bem como os valores da função de onda nestes extremos. Esta rotina deve ser usada somente com funções de onda calculadas pela rotina NumerovF0 (Rotina 1) com autovalores exatos e pela rotina Numerov (Rotina 2).

□

Rotina 8 (Norma)

Esta rotina calcula o quadrado da norma de uma função de onda ψ , Norma(n, Ψ) $\rightarrow N^2$, onde $\Psi = [[a, \psi(a)], [a+h, \psi(a+h)], \dots, [b, \psi(b)]]$ e N é a norma definida em (6). A integração Gaussiana com n pontos é utilizada (Veja o Apêndice A).

□

Rotina 9 (Normaliza)

Esta rotina normaliza uma determinada função de onda ψ , $\text{Normaliza}(n, \Psi) \rightarrow \bar{\Psi}$, onde $\Psi = [[a, \psi(a)], [a+h, \psi(a+h)], \dots, [b, \psi(b)]]$ e $\bar{\Psi} = [[a, \psi(a)/N], [a+h, \psi(a+h)/N], \dots, [b, \psi(b)/N]]$. N é a norma definida em (6). A integração Gaussiana com n pontos é utilizada (Veja o Apêndice A). Esta rotina é necessária para normalizarmos a função de onda calculada pela rotina Numerov (Rotina 2). □

3 Aplicações

3.1 Potencial harmônico

O sistema quântico denominado de oscilador harmônico linear é caracterizado pela função potencial

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 = \frac{1}{2}\varepsilon(\sigma x)^2, \quad \sigma^2 = \frac{\mu\omega}{\hbar}, \quad \varepsilon = \hbar\omega, \quad (32)$$

onde μ é a massa do sistema e ω é frequência de oscilação. A equação de Schrödinger (1) poder ser resolvida analiticamente para o potencial harmônico (32). As energias vibracionais (autovalores) e suas respectivas funções de onda normalizadas (autovetores ou auto-estados ou autofunções) são [2, Cap. 5]

$$E_v = \varepsilon\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad \psi_v(x) = \sqrt{\frac{\sigma}{2^v v! \sqrt{\pi}}} H_v(\sigma x) \exp\left(-\frac{1}{2}(\sigma x)^2\right), \quad (33)$$

onde H_v são os polinômios de Hermite [10] e $v = 0, 1, 2, \dots$ indica o número de nós de cada autofunção.

O oscilador harmônico tem uma importância fundamental em muitas áreas da Física. Primeiro, qualquer potencial pode ser aproximado por um potencial harmônico na vizinhança de um de seus pontos de equilíbrio estável. Por exemplo, os átomos em uma molécula diatômica vibram de forma harmônica nas proximidades de suas posições de equilíbrio. Segundo, o comportamento de muitos sistemas físicos contínuos pode ser descrito por uma superposição de diferentes osciladores harmônicos. Isto acontece, por exemplo, com as vibrações de um meio elástico e com as vibrações de um campo eletromagnético em uma cavidade. Desta forma, devida à relevância deste sistema em Física e ao completo conhecimento analítico da equação Schrödinger (1), o oscilador harmônico é um sistema físico obrigatório para ser usado como teste para o método Numerov.

Antes de realizarmos qualquer ensaio, precisamos definir um sistema de unidades adequado. Podemos observar que as quantidades $\hbar\omega = \varepsilon$ e $\sqrt{\hbar/(\mu\omega)} = 1/\sigma$ possuem dimensões de energia e comprimento, respectivamente. Assim, elas serão usadas como unidades, $\varepsilon = 1$ e $\sigma = 1$ nas expressões (1), (4), (32) e (33). Desta forma, nosso problema numérico consiste em resolver a equação diferencial (adimensional)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = f(x)\psi, \quad f(x) = 2[V(x) - E], \quad V(x) = \frac{1}{2}x^2. \quad (34)$$

Também sabemos que

$$E_v = v + \frac{1}{2}, \quad \psi_v(x) = \sqrt{\frac{1}{2^v v! \sqrt{\pi}}} H_v(x). \quad (35)$$

Não devemos esquecer que x , E e V são agora quantidades adimensionais. Tendo o problema numérico sido estabelecido claramente, podemos realizar uma série de ensaios numéricos com o objetivo de conhecer melhor a capacidade do método Numerov, bem como suas limitações.

Todos os ensaios numéricos seguintes estão contidos na Subseção “Potencial harmônico” da Seção “Aplicações” no arquivo “numerov.mws”.

Inicialmente, antes que qualquer ensaio possa ser realizado, algumas rotinas auxiliares devem ser carregadas. Estas rotinas servem para calcular as energias adimensionais exatas (35), o potencial (34) e as autofunções normalizadas (35), nesta ordem. Caso seja de interesse, a normalização (6) das autofunções (35) pode ser verificada (na variável adimensional x).

A primeira seção, “Energias”, exibe um gráfico contendo o potencial harmônico, bem como as respectivas energias para todos os possíveis estados ligados. Note na Figura 1 que este espectro de energia é igualmente espaçado. Como este potencial é simétrico, esperamos obter funções de onda com paridade bem definida (pares ou ímpares).

A segunda seção, “Teste para a rotina NumerovF0”, contém um teste direto para a rotina NumerovF0 (Rotina 1). Este teste consiste em calcular numericamente a função de onda com $v = 5$ (cinco nós) do oscilador harmônico. Inicialmente, construímos uma rotina simples para calcular a função $f(x)$ (derivada segunda), definida em (34), com os autovalores exatos em (35). Em seguida, escolhemos o intervalo de integração, $a = -10$ e $b = 10$, o passo da integração, $h = 1/10$, usado no método Numerov (15). Note que escolhemos um valor moderado para o passo, nem muito pequeno, nem muito grande. Em seguida, calculamos os pontos de retorno $f(x_i) = 0$, $x_1 = -3.3166$ e $x_2 = +3.3166$. Escolhemos o ponto médio, onde as integrações pela esquerda e pela direita se encontram, $x_0 = -3.3$, próximo ao primeiro ponto de retorno $x_1 = -3.3166$. Note que estamos também usando um ponto (.) para indicar os decimais. Em seguida, escolhemos o número de nós desejado, $v = 5$. Na seqüência, a rotina NumerovF0 é usada com os seguintes argumentos:

$$\text{NumerovF0}(v, [a, x_0, b, h]) \rightarrow \text{Match}, \psi. \quad (36)$$

O valor de *Match* é uma lista contendo a diferença (18) entre as derivadas primeira calculadas em x_0 e a correção (31) para o autovalor, $\text{Match} = [\Delta Y \approx -10^{-3}, \Delta E \approx -10^{-4}]$. Note que $\Delta E \approx -10^{-4}$ é o melhor que podemos conseguir com $h = 1/10$, uma vez que estamos usando o autovalor exato (35) em (34). Experimente diminuindo o valor do passo, por exemplo, $h = 1/20$. A função de onda calculada numericamente pode ser normalizada pela rotina Normaliza (Rotina 9). Em seguida, calculamos as posições aproximadas de todos os extremos através da rotina Extremos (Rotina 7). A saída é uma seqüência de duas listas: a primeira (*Nos*) contém os nós e a segunda (*MaxMin*) contém os máximos e mínimos juntos. Finalmente, o gráfico da função de onda calculada numericamente e da função de onda calculada analiticamente são feitos. A Figura 2 mostra estes dois gráficos. A linha cheia representa a função de onda analítica (35). Evidentemente, o método Numerov funciona muito bem. Uma superposição de outros gráficos como estes, para qualquer número v de nós, também mostra nenhuma discrepância visual, mesmo com um passo moderado como $h = 1/10$.

A terceira seção, “Ensaio sobre o comportamento da correção ΔE ”, contém um outro ensaio muito importante. Vamos usar a rotina NumerovF0, novamente, mas desta vez, para estudar o comportamento da correção (31) para o autovalor em função da posição do ponto médio x_0 quando um determinado erro δ é introduzido na expressão exata do autovalor (35). Isto pode ser feito da seguinte maneira: iremos introduzir um erro δ pequeno no valor exato da energia (35) do oscilador harmônico. Assim, a segunda derivada em (34) deve ser re-escrita como

$$f(x) = x^2 - 2\left(v + \frac{1}{2} + \delta\right). \quad (37)$$

Desta forma, a correção (31) tem de ser próxima a δ , $\Delta E \approx \delta$, para valores pequenos do erro δ . Escolhemos $\delta = 1/10$. O Figura 3 mostra o comportamento típico da correção (31) em função da posição do ponto médio. Podemos ver claramente que a correção aproxima-se de forma acentuada do valor devido $-\delta$ (linha horizontal) somente com o ponto médio na vizinhança dos pontos de máximos ou de mínimos (linhas verticais pontilhadas). Note que os nós (linhas verticais tracejadas) devem ser evitados a qualquer custo. Este é um comportamento geral. Isto justifica o procedimento usado para determinar o ponto médio na rotina NumerovF1 (Rotina 3). Experimente diminuindo o valor do passo h . Experimente também outros valores para o erro δ .

Na quarta seção, “Teste para a rotina Numerov”, vamos usar a rotina Numerov (Rotina 2) para determinar numericamente a autofunção com cinco nós ($v = 5$) e a sua energia correspondente. Usaremos o mesmo intervalo de integração $a = -10$ e $b = 10$ e o mesmo passo $h = 1/10$. Forneceremos o intervalo $[E_1 = 0, E_2 = 10]$ para que a busca pelo autovalor (energia) correto possa ser iniciada com uma tolerância $\text{tol} = 10^{-4}$, da mesma ordem da correção produzida pela rotina NumerovF0 (36) para o autovalor exato,

$$\text{Numerov}(v, [E_1, E_2, \text{tol}], [a, b, h], \text{info}) \rightarrow E, \psi. \quad (38)$$

A Tabela 1 mostra os valores da correção (31) e do autovalor E em cada passo da Fase 3 na rotina Numerov até que a condição $|\Delta E| < tol$ seja atingida. Podemos ver que a convergência é alcançada rapidamente, em apenas seis passos. Deve ser verificado que o valor $E = 5.49991$, o qual concorda com o valor exato 5.5 em uma parte em dez mil, é o melhor valor que podemos conseguir com o passo $h = 1/10$. Caso seja necessário um valor mais acurado para a energia, então a solução não é diminuir a tolerância tol , mas diminuir o passo h . Experimente diminuindo a tolerância, mas mantendo o passo constante. Note que não adianta em nada diminuir o valor $tol = 10^{-4}$, pois as correções resultam muito pequenas. Experimente também fornecendo um intervalo inicial $[E_1, E_2]$ o qual não contenha o autovalor procurado. Mesmo neste caso, o autovalor correto é encontrado rapidamente.

A quinta seção, “Ensaio sobre a convergência do autovalor E ”, contém um ensaio sobre o processo de convergência do autovalor E em função do passo h . Naturalmente, o autovalor procurado torna-se mais acurado para valores menores do passo h . Este é um teste decisivo para termos a certeza de termos encontrado o autovalor correto, dentro de uma certa precisão, quando desconhecemos o autovalor procurado. Comentaremos um pouco mais este último tipo de ensaio nas próximas seções.

3.2 Potencial retangular

O potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } |x| \geq a, \\ -V_0, & \text{se } |x| < a, \end{cases} \quad (39)$$

é conhecido como poço retangular. Note que ele apresenta descontinuidades em $x = \pm a$. Este potencial admite estados ligados para energias satisfazendo a condição $-V_0 < E < 0$. Como este potencial é constante em todo o espaço, a segunda derivada (4) também é constante. Esta constante é positiva nas duas regiões fora do poço e negativa no interior do poço,

$$f(x) = \begin{cases} +2(a\bar{k})^2, & \text{se } |x| \geq a, \quad (a\bar{k})^2 = -\varepsilon E, \\ -2(ak)^2, & \text{se } |x| < a, \quad (ak)^2 = \varepsilon(E + V_0), \end{cases} \quad (40)$$

onde

$$\sigma = a, \quad \frac{1}{\varepsilon} = \frac{\hbar^2}{\mu a^2} \quad (41)$$

serão as nossas unidades de comprimento e energia, respectivamente. Veja também [2, Cap. 6] para uma escolha ligeiramente diferente destas unidades. Desta forma, as soluções da equação diferencial (4) podem ser escritas na forma

$$\psi(x) = \begin{cases} A \exp[-\sqrt{2}(a\bar{k})|(x/a)|], & \text{se } |x| \geq a, \\ B \cos[\sqrt{2}(ak)(x/a)], & \text{se } |x| < a \text{ e } v \text{ par}, \\ C \sin[\sqrt{2}(ak)(x/a)], & \text{se } |x| < a \text{ e } v \text{ ímpar}, \end{cases} \quad (42)$$

onde v é o número de nós da autofunção ψ . Em palavras, a solução ψ é uma função exponencial decrescente fora do poço e uma função oscilante (harmonicamente) no interior do poço. As energias correspondentes são obtidas impondo que as autofunções e suas derivadas primeira sejam contínuas em $x = \pm a$. Assim, requerendo que as derivadas logarítmicas em (18) sejam iguais em $x = a$, por exemplo, obteremos

$$k \tan(\sqrt{2}ak) = \bar{k} \quad (v \text{ par}), \quad -\bar{k} \tan(\sqrt{2}ak) = k \quad (v \text{ ímpar}). \quad (43)$$

As constantes k e \bar{k} , definidas em (40), satisfazem a seguinte relação:

$$(ak)^2 + (a\bar{k})^2 = \lambda^2, \quad \lambda^2 = \varepsilon V_0. \quad (44)$$

A energia E é determinada pela substituição das soluções das equações transcendentais (43) nas definições de k e \bar{k} em (40),

$$E = (a\bar{k})^2 = (ak)^2 - \lambda^2. \quad (45)$$

Fazendo a escolha natural de unidades, $a = 1$ e $1/\varepsilon = 1$, para comprimentos e energias, respectivamente, o nosso presente problema numérico consiste em resolver a equação diferencial (adimensional)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = f(x)\psi, \quad f(x) = 2[V(x) - E], \quad V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } |x| \geq 1, \\ -\lambda^2, & \text{se } |x| < 1. \end{cases} \quad (46)$$

Também sabemos que

$$E_v = k^2 - \lambda^2, \quad (47)$$

onde k é solução das equações transcendentais

$$k \tan(\sqrt{2}k) = \bar{k} \quad (v \text{ par}), \quad -\bar{k} \tan(\sqrt{2}k) = k \quad (v \text{ ímpar}), \quad k^2 + \bar{k}^2 = \lambda^2, \quad \lambda^2 = V_0. \quad (48)$$

Todos os ensaios numéricos seguintes devem ser acompanhados na Subseção “Potencial retangular” da Seção “Aplicações” no arquivo “numerov.mws”.

A rotina `Epr`, localizada na Sub-subseção “Rotinas auxiliares”, foi construída para calcular as energias (47) para um determinado valor da constante adimensional λ . A saída é uma lista contendo as energias ordenadas, $Epr(\lambda) \rightarrow [E_0, E_1, \dots, E_{[\lambda]-1}]$, onde $[x]$ é o menor inteiro próximo de x . Podemos verificar por inspeção que λ inteiro positivo coincide com o total de energias. Também podemos observar que há apenas uma energia para cada função de onda, como no caso do oscilador harmônico. No entanto, diferentemente do oscilador harmônico, os níveis de energia (valores dos autovalores) não são igualmente espaçados. A Sub-subseção “Energias” ilustra bem estas observações. A Figura 4 mostra o poço retangular $\lambda = 6$, juntamente com os seus seis níveis de energia. Note também que há uma suavização ($\omega = 1/10$) sobre o potencial retangular. Esta suavização torna o potencial contínuo, bem comportado. Como resultado, seus níveis de energia podem ser calculados com menos dificuldade. No parágrafo seguinte, há mais comentários sobre esta suavização.

Mencionamos na seção anterior que discutiríamos a questão da convergência do autovalor determinado pela rotina `Numerov` em mais detalhes nesta seção. De fato, o oscilador harmônico oferece nenhuma dificuldade ao método `Numerov`. Ele é um extremo de facilidade, ideal para checar o algoritmo. Por outro lado, o poço retangular (39) é um extremo de dificuldade para o método `Numerov` (e qualquer outro). Assim, reservamos esta seção para concentrarmos nossas discussões sobre o comportamento da convergência do método `Numerov`. Este ensaio está contido na Sub-subseção “Ensaio sobre a convergência do autovalor E ”. A idéia central aqui é expor a dificuldade do método `Numerov` em lidar com o potencial retangular, dificuldade esta que pode ser diminuída consideravelmente substituindo o potencial retangular descontínuo (39) por um potencial retangular suavizado, como aquele exibido na Figura 4. A suavização que estamos usando é a função peso g_0 da ortogonalização das funções de Legendre deformadas [11] com $m = 0$,

$$g_m^2(\theta|\omega) = \begin{cases} \sqrt{\kappa} \operatorname{sn}(2K\theta/\pi|\kappa), & m \text{ par}, \\ [\sqrt{\kappa} \operatorname{sn}(2K\theta/\pi|\kappa)]^{-1}, & m \text{ ímpar}, \end{cases} \quad (49)$$

onde sn é a função seno elíptico, κ é a função módulo elíptico e $K = K(\kappa)$ é a integral elíptica de primeira espécie,

$$\kappa = \frac{\vartheta_2^2(0|e^{-2\omega})}{\vartheta_3^2(0|e^{-2\omega})}, \quad K(\kappa) = \frac{\pi}{2} \vartheta_3^2(0|e^{-2\omega}). \quad (50)$$

ϑ_k são as funções tetas de Jacobi. Todas estas funções elípticas [12] estão definidas nas principais plataformas de computação algébrica de forma muito eficiente. A função suavização g_m está definida na rotina `gm` na Sub-subseção “Rotinas auxiliares”. O potencial retangular com suavização é calculado pela rotina `Vcs(x)`. Esta rotina usa dois parâmetros externos (globais): a profundidade do potencial λ e a suavização ω . Como o ângulo θ na função suavizadora (49) é expresso em radianos, devemos tomar o cuidado de transformar o intervalo $[-\pi/2, 3\pi/2]$ em $[-2, 2]$ através da expressão

$\theta = \pi(x + 1)/2$. Fora do intervalo $[-2, 2]$, o potencial suavizado é anulado automaticamente. O potencial sem suavização, adimensional, (46) é calculado pela rotina `Vss(x)`. Escolhemos o potencial com seis níveis de energia, $\lambda = 6$, e a última função de onda, $v = 5$ para desenvolver o presente ensaio. Em geral, quanto maior o número de nós v , maior a dificuldade numérica em determinar o autovalor e sua autofunção. Um detalhe técnico muito importante: dada a complexidade da função suavizadora (49), tomamos o cuidado de pré-calcular o potencial nos pontos utilizados pela rotina `Numerov`. Este cuidado evita que o potencial seja calculado repetidamente. Isto não é necessário ser feito com o potencial harmônico devido à sua simplicidade, no entanto, a função (49) oferece uma dificuldade em ser calculada numericamente superada apenas em um ambiente de computação algébrica. Por exemplo, quando a suavização é muito pequena, $\omega = 1/50$, tivemos que usar 125 dígitos de precisão! Isto é muito difícil de ser feito em um ambiente de computação numérica. A Figura 5 mostra o comportamento da convergência do autovalor E_5 calculado pela rotina `Numerov` em função do passo h para duas situações: uma onde o potencial retangular não apresenta qualquer tipo de suavização e a outra onde o potencial sofreu uma suavização com $\omega = 1/50$. Indiscutivelmente, podemos ver que a suavização oferece uma ajuda indispensável para que o autovalor encontrado convirja rapidamente para o valor esperado $E_5 = -2.8688$. A Tabela 3 mostra os valores numéricos para os autovalores calculados nestas duas condições. Enquanto a energia calculada sem a suavização difere do valor exato por somente duas partes em dez, a energia calculada com a suavização difere do valor exato por apenas cinco partes em mil, como pode ser visto na Tabela 3. Isto significa um ganho de 40 vezes! Experimente outros valores para o parâmetro de suavização ω .

Também deve ser frisado que embora o potencial retangular seja de extrema importância, principalmente em áreas da física de estado sólido, ele é produzido nos laboratórios, bem como nos equipamentos eletrônicos ao nosso redor, numa forma suavizada. Desta forma, a suavização oferece um processo eficaz de otimização para os cálculos numéricos e uma idealização mais realista dos potenciais retangulares usados na indústria eletrônica.

3.3 Potencial de Pöschl-Teller

O potencial

$$V(x) = -\frac{D_e}{\cosh^2(\alpha x)}, \quad \tanh(\alpha x) = \cos(\theta), \quad -\infty < x < \infty, \quad (51)$$

é conhecido como potencial de Pöschl-Teller [13, 14]. Ele é um modelo para as vibrações nucleares numa molécula não-linear com mais de dois átomos, onde θ representa o ângulo entre duas ligações químicas, como em uma molécula de água. A constante D_e é a profundidade do potencial. As autofunções dos estados ligados ($-D_e < E < 0$) deste potencial e suas respectivas energias podem ser determinadas analiticamente [13, 14, 15],

$$\psi_v(x) = C_v P_{\lambda-1}^{\lambda-v-1}(z), \quad z(x) = \tanh(\alpha x), \quad (52)$$

$$E_v = -\frac{1}{2}\varepsilon(\lambda - v - 1)^2, \quad v = 0, 1, \dots, [\lambda - 1] - 1, \quad (53)$$

onde $P_a^b(z)$ são as funções de Legendre de primeira espécie [10], $[x]$ é o menor inteiro próximo de x e

$$\varepsilon\lambda(\lambda - 1) = 2D_e, \quad \varepsilon = \frac{(\alpha\hbar)^2}{\mu}, \quad C_v^2 = \alpha \frac{(\lambda - 1/2)v!}{\Gamma(2\lambda - v - 1)}. \quad (54)$$

Vale observar que iremos calcular a norma (6) das autofunções (52) na variável adimensional x , $z = \cos(\theta) = \tanh(x)$. Usando a propriedade de ortogonalidade das funções de Legendre, então teremos

$$\int_{-1}^1 dz \psi_v(z)\psi_{v'}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dx (1 - \tanh^2 x)\psi_v(x)\psi_{v'}(x) = \delta_{v,v'}. \quad (55)$$

Fazendo a escolha natural de unidades, $1/\alpha = 1$ e $\varepsilon = 1$, para comprimentos e energias, respectivamente, o nosso presente problema numérico consiste em resolver a equação diferencial (adimensional)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = f(x)\psi, \quad f(x) = 2[V(x) - E], \quad V(x) = -\frac{1}{2} \frac{\lambda(\lambda - 1)}{\cosh^2(\alpha x)}. \quad (56)$$

Como fizemos nas aplicações anteriores, os ensaios numéricos comentados abaixo estão contidos na Subseção “Potencial de Pöschl-Teller” da Seção “Aplicações” no arquivo “numerov.mws”.

Inicialmente, antes que qualquer ensaio possa ser realizado, algumas rotinas auxiliares devem ser carregadas. Estas rotinas servem para calcular as energias adimensionais exatas (53), o potencial (56) e as autofunções normalizadas (52), nesta ordem. Caso seja de interesse, a normalização (55) das autofunções (52) pode ser verificada (na variável adimensional x).

A primeira seção, “Energias”, exibe um gráfico contendo o potencial de Pöschl-Teller, caracterizado pelo valor da constante λ , relacionada à profundidade do potencial, bem como as respectivas energias para todos os possíveis estados ligados. Note na Figura 6 que este espectro de energia também não é igualmente espaçado e que, ao contrário do espectro de energia do potencial retangular, os espaçamentos entre os níveis de energia diminuem quando a energia é aumentada. Como os outros dois potenciais apresentados anteriormente, este potencial também é simétrico. Desta forma, devemos obter também funções de onda com paridade bem definida (pares ou ímpares).

A segunda seção, “Energias e funções de onda via Numerov”, nos permite determinar as autofunções e as respectivas energias via o método Numerov. No final, podemos efetuar uma comparação visual entre as funções determinadas numericamente e aquelas determinadas analiticamente em (53). Novamente, podemos confirmar que o método Numerov (de sexta ordem) fornece resultados excelentes. Experimente a vontade, mas não use o limite superior $E_2 = 0$ para o intervalo contendo a energia procurada, pois isto poderá produzir valores complexos para a autofunção nos pontos próximos ao início do intervalo de integração. Note que as autofunções com um número par (ímpar) de nós são funções pares (ímpares), $\psi(-x) = \psi(x)$, $(\psi(-x) = -\psi(x))$.

A terceira seção, “Ensaio sobre a convergência do autovalor E ”, apresenta um ensaio sobre a convergência do autovalor E em função do passo h . Considerando que o método Numerov que estamos usando é de sexta ordem, não esperamos determinar autovalores com mais de seis dígitos decimais de precisão. Desta forma, este ensaio exibe uma situação típica para este potencial: uma convergência muito rápida terminando em $h = 1/50$ para o último nível de energia, em geral, o mais difícil de ser obtido. No entanto, o processo de convergência dos autovalores do potencial de Pöschl-Teller é mais rápido que o processo de convergência do potencial retangular ligeiramente suavizado, Figura 5. Este resultado é esperado, pois o potencial de Pöschl-Teller é uma suavização exagerada ($\omega > 1$) do potencial retangular, tornando-o mais fácil de ser tratado numericamente. Este ensaio também mostra claramente a importância do intervalo de integração, como podemos observar na Figura 7. Nesta figura, exibimos os resultados decorrentes de três intervalos de integração diferentes, valores de a e b , mantendo a tolerância tol fixa. Conclui-se que um intervalo de integração pequeno pode ser insuficiente para que a convergência correta seja atingida.

A quarta seção, “Ensaio sobre o comportamento da correção ΔE ”, apresenta um ensaio sobre o comportamento da correção ΔE , (31), em função da posição do ponto médio x_0 do intervalo de integração no método Numerov. Este ensaio também mostra um comportamento típico do método Numerov: o ponto médio x_0 deve estar próximo aos pontos de máximos ou de mínimos, nunca próximo a um nó.

3.4 Potencial de Morse

O potencial

$$V(x) = -D_e(2 - e^{-\alpha x})e^{-\alpha x}, \quad x = r - r_e, \quad (57)$$

é conhecido como potencial de Morse [16]. Ele é um modelo para as vibrações nucleares numa molécula diatômica de distância internuclear r_e e massa reduzida μ . A constante D_e é a profundidade do potencial. Na aproximação unidimensional, $-\infty < x < \infty$, as autofunções dos estados ligados ($-D_e < E < 0$) deste potencial e suas respectivas energias podem ser determinadas analiticamente [16, 14, 15, 17],

$$\psi_v(x) = C_v z^{\epsilon/2} e^{-z/2} L_v^\epsilon(z), \quad z(x) = 2\lambda e^{-\alpha x}, \quad (58)$$

$$E_v = -\frac{1}{2}\epsilon\left(\lambda - v - \frac{1}{2}\right)^2, \quad v = 0, 1, \dots, [\lambda - 1/2] - 1, \quad (59)$$

onde $L_v^\epsilon(z)$ são as funções de Laguerre [10], $[x]$ é o menor inteiro próximo de x e

$$\varepsilon\lambda^2 = 2D_e, \quad \varepsilon\epsilon^2 = -8E_v, \quad \varepsilon = \frac{(\alpha\hbar)^2}{\mu}, \quad C_v^2 = \alpha \frac{(2\lambda - 2v - 1)v!}{\Gamma(2\lambda - v)}. \quad (60)$$

A norma das autofunções (58) será calculada exatamente como definida em (6), na variável adimensional x .

A condição $-\infty < x < \infty$ é de fato uma aproximação, pois a distância internuclear r é sempre positiva, $0 < r < \infty$. No entanto, como o potencial (57) cresce exponencialmente e muito rapidamente para valores negativos de r , esta aproximação é válida, pois esperamos uma barreira infinita de potencial quando os dois núcleos estão muito próximos ($r = 0$).

Fazendo a escolha natural de unidades, $1/\alpha = 1$ e $\varepsilon = 1$, para comprimentos e energias, respectivamente, o nosso presente problema numérico consiste em resolver a equação diferencial (adimensional)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = f(x)\psi, \quad f(x) = 2[V(x) - E], \quad V(x) = -\frac{1}{2}\lambda^2(2 - e^{-x})e^{-x}. \quad (61)$$

Os ensaios numéricos desta seção estão contidos na Subseção “Potencial de Morse” da Seção “Aplicações” no arquivo “numerov.mws”.

Inicialmente, antes que qualquer ensaio possa ser realizado, algumas rotinas auxiliares devem ser carregadas. Estas rotinas servem para calcular as energias adimensionais exatas (59), o potencial (61) e as autofunções normalizadas (58), nesta ordem. Caso seja de interesse, a normalização (6) das autofunções (58) pode ser verificada.

A primeira seção em seguida, “Energias”, exhibe um gráfico contendo o potencial de Morse, caracterizado pelo valor da constante λ , relacionada à profundidade do potencial, bem como as respectivas energias para todos os possíveis estados ligados. Novamente, note na Figura 8 que este espectro de energia também não é igualmente espaçado e que, igualmente ao espectro de energia do potencial de Pöschl-Teller, os espaçamentos entre os níveis de energia diminuem quando a energia é aumentada. Diferentemente dos demais potenciais apresentados anteriormente, este potencial não é simétrico. Desta forma, devemos obter funções de onda sem paridade bem definida.

A segunda seção, “Energias e funções de onda via Numerov”, nos permite determinar as autofunções e as respectivas energias via o método Numerov. No final, podemos efetuar uma comparação visual entre as funções determinadas numericamente e aquelas determinadas analiticamente em (59). Novamente, o método Numerov de sexta ordem fornece resultados excelentes. Como no caso do potencial de Pöschl-Teller, aconselhamos a não usar o limite superior $E_2 = 0$ para o intervalo contendo a energia procurada, pois isto poderá produzir valores complexos para a autofunção nos pontos próximos ao início do intervalo de integração. Note que as autofunções não possuem uma paridade bem definida.

A terceira seção, “Ensaio sobre a convergência do autovalor E ”, apresenta um ensaio sobre a convergência do autovalor E em função do passo h . Podemos concluir neste ensaio que o potencial de Morse oferece nenhuma dificuldade para obtermos uma convergência rápida para todos os autovalores procurados, exceto uma ligeira dificuldade para o último deles. Como observado em todos os outros casos, a última energia é sempre a mais difícil de ser obtida numericamente. Em geral, a energia mais alta requer uma tolerância, argumento tol na Rotina Numerov, muito menor do que a tolerância necessária para se obter as demais energias com a mesma precisão. O tamanho do intervalo de integração também é muito importante para que a convergência correta seja obtida. O fato do intervalo de integração ser bem maior neste caso também acrescenta uma ligeira dificuldade, há mais operações numéricas a serem efetuadas.

A quarta seção, “Ensaio sobre o comportamento da correção ΔE ”, apresenta um ensaio sobre o comportamento da correção ΔE , (31), em função da posição do ponto médio x_0 do intervalo de integração no método Numerov. Como podemos ver, este ensaio também confirma o comportamento típico do método Numerov: enquanto o ponto médio x_0 deve estar próximo aos pontos de máximos ou de mínimos, os nós devem ser evitados a qualquer custo.

4 Conclusões

Aplicamos o método Numerov, como apresentado na Seção 2.2, a quatro importantes potenciais unidimensionais. Dois deles, o potencial harmônico e o potencial retangular fazem parte de qualquer livro texto sobre Mecânica Quântica. Os outros dois, o potencial de Pöschl-Teller e o potencial de Morse, são indispensáveis para que se entenda os fundamentos da Física Molecular ou Química Quântica. Entre eles, apenas o potencial de Morse é não-simétrico, isto é, não exibe a propriedade de simetria por inversão espacial, $x \rightarrow -x$. Conseqüentemente, as autofunções de Morse são as únicas a não exibirem uma paridade bem definida. Três deles são contínuos. Apenas o potencial retangular (sem suavização) é descontínuo. Vimos também que apenas o espectro de energia do potencial harmônico é igualmente espaçado, ou seja, harmônico. Todos os demais são não-harmônicos. É esta característica não-harmônica dos potenciais de Pöschl-Teller e de Morse que os tornam importantes em Física Molecular. Além disto, eles exibem soluções analíticas via métodos algébricos, possibilitando assim a construção de novos modelos para a descrição de vibrações moleculares. Estes quatro potenciais funcionam como um laboratório essencial para uma plena compreensão, desenvolvimento e implementação do método Numerov.

Os ensaios numéricos realizados na Seção 3 nos revelaram várias características universais do método Numerov. Com o potencial harmônico aprendemos que o esquema numérico (15) realmente funciona e, o melhor de tudo, exibe simplicidade e elegância insuperáveis, pois é o único método de sexta ordem com três pontos. Também aprendemos com o potencial harmônico que o ponto médio do intervalo de integração deve estar sempre próximo a um ponto de máximo ou de mínimo para garantir uma eficácia máxima da correção (31). Os nós devem ser evitados a qualquer custo. O potencial retangular nos revelou parte da essência do processo de convergência do autovalor (ou energia) determinado pelo método Numerov, a dependência com o passo da integração (ou esquema numérico) (15). A outra parte do processo de convergência foi revelada pelo potencial de Pöschl-Teller: uma dependência forte com o intervalo de integração, além daquela com o passo. Estes dois tipos de ensaio são cruciais para termos a certeza do valor correto e do erro cometido na determinação do autovalor procurado. O potencial de Morse confirma todas estas características.

Em termos de dificuldades computacionais, podemos classificar estes potenciais da seguinte forma. Em um extremo está o potencial harmônico: ele oferece nenhuma dificuldade. No outro extremo está o potencial retangular: ele oferece o máximo de dificuldades. De fato, esta é uma característica dos potenciais descontínuos. Felizmente, a natureza exibe potenciais levemente suavizados. A função suavizadora (49) fornece uma ajuda indispensável para reduzir as dificuldades inerentes ao potencial retangular. Os potenciais de Pöschl-Teller e de Morse estão entre estes dois extremos. Concluindo, podemos afirmar com base nas quatro aplicações apresentadas que o método Numerov funciona muito bem.

Procuramos neste trabalho apresentar o método Numerov e detalhes importantes para a sua implementação em qualquer plataforma computacional de forma aberta, sem ter a pretensão de oferecer um produto acabado, fechado hermeticamente. Muito pelo contrário, há muitos aspectos importantes os quais devem ser implementados para que o método torne-se ainda mais competitivo. Por exemplo, o esquema de convergência do autovalor precisa ser incorporado numa forma automática. Outro aspecto que pode ser muito útil: implementar um esquema onde o passo possa ser variável. Até os pontos de retorno, não há necessidade de caminhar com passos pequenos. Passos pequenos são necessários na região entre os pontos de retorno (região de confinamento) onde existem as oscilações em qualquer função de onda. Foram estes os motivos que nos levaram a desenvolver este trabalho num ambiente de computação algébrica, uma plataforma que nos permite testar todas estas idéias e visualizar os resultados numa forma relativamente simples.

Finalmente, esperamos estar incentivando o uso racional de técnicas numéricas. Devido ao avanço sempre crescente do nosso poder computacional, corremos o risco de usar métodos numéricos de forma pouco eficiente. O objetivo é conseguir o máximo de eficiência com o mínimo de esforço computacional. Para isto, contamos sempre com nossa inteligência.

Agradecimentos

Nossos agradecimentos à FAPESP e ao CNPq pelos financiamentos. Nossos agradecimentos também aos diversos estudantes dos cursos de Física do Instituto de Física de São Carlos–USP e do Departamento de Física da UNESP de Rio Claro pelos comentários valiosos.

A Integração Gaussiana

A integração Gaussiana com n pontos, intervalos arbitrários, que estamos utilizando neste pacote é efetuada pela fórmula de Gauss [18, Cap. 25],

$$IG = \int_a^b f(y)dy = \frac{b-a}{2} \sum_{k=1}^n w_k f(y_k), \quad y_k = \frac{b-a}{2} x_k + \frac{b+a}{2}, \quad (62)$$

onde x_k é o k -ésimo zero do polinômio de Legendre [10] de grau n , $P_n(x_k) = 0$, e w_k é o k -ésimo peso,

$$w_k = \frac{2}{1-x_k^2} [P_n^{(1)}(x_k)]^{-2}, \quad P_n^{(1)}(x) = \frac{dP_n(x)}{dx}, \quad P_n(x_k) = 0. \quad (63)$$

Este esquema numérico pode ser aplicado para qualquer função contínua com resultados muito bons. Ele é implementado na rotina `IntegralGaussiana` (Rotina 10), com uma subdivisão de intervalo pré-definida. As rotinas apresentadas abaixo estão na seção “Rotinas auxiliares” no arquivo “numerov.mws”.

Rotina 10 (`IntegralGaussiana`)

Esta rotina possui três parâmetros de entrada, `IntegralGaussiana`(n, X, F) $\rightarrow IG$, onde IG é o valor da integral Gaussiana (62). O primeiro argumento, n , é a quantidade de pontos usada na integração, a qual é igual à ordem do polinômio de Legendre utilizado. Os valores de n estão limitados a 3, 4 ou 5. Para valores de n menores que 3, a integração Gaussiana resulta um valor muito ruim. Para n maior que 5, as raízes dos polinômios de Legendre não são calculadas de forma analítica pelo Maple. O segundo argumento de entrada é uma lista contendo os valores da abscissa do intervalo de integração: $X = [x_1, x_2, \dots, x_N]$. O último argumento é uma lista contendo os valores do integrando calculados nos pontos da abscissa, $F = [f(x_1), \dots, f(x_N)]$. Esta rotina inicia calculando o polinômio de Legendre $P_n(x)$ de grau n . Em seguida, uma função é criada contendo a derivada primeira de $P_n(x)$. Estes dois passos são executados analiticamente. No próximo passo, os zeros de $P_n(x)$ são determinados analiticamente ($n \leq 5$), transformados em ponto flutuante e então ordenados. Em seguida, os pesos (63) são calculados. Todas as operações aritméticas de ponto flutuante são realizadas via *software* com uma precisão de 40 dígitos (controlada internamente pela variável `Digits`). A próxima etapa consiste em sub-dividir o intervalo de integração contendo N pontos em $s = \lfloor (N-1)/m \rfloor$ sub-intervalos menores, onde $m = n+1$ e os colchetes indicam o menor inteiro. O primeiro sub-intervalo terá $m+1+r$ pontos, onde r é o maior inteiro próximo do resto da divisão $(N-1)/m$. Todos os demais sub-intervalos terão $m+1$ pontos. Finalmente, a fórmula de Gauss (62) é aplicada a cada sub-intervalo pela rotina `FGauss` (Rotina 11). Esta subdivisão de intervalo é crucial para um bom desempenho da integração Gaussiana. Durante a subdivisão, é preciso tomar o cuidado para superpor o final e o início dos sub-intervalos adjacentes.

□

Rotina 11 (`FGauss`)

Esta rotina possui sete argumentos de entrada, `FGauss`(n, a, b, X, F, Lx, Lw) $\rightarrow IG$, onde IG é o valor da integral Gaussiana (62). X e F são listas contendo a abscissa e o integrando de um determinado sub-intervalo, respectivamente, com o ponto inicial em a e final em b . As listas Lx e Lw contêm os zeros do polinômio de Legendre de grau $n+1$ e seus respectivos pesos (63). O primeiro argumento, n , indica a ordem da interpolação polinomial a ser usada para calcular os valores do integrando nos zeros do polinômio de Legendre contidos em Lx . Um detalhe muito importante: a interpolação é

feita por um polinômio de grau $n - 1$. Isto significa que será necessário escolher um sub-intervalo ainda menor contendo n pontos, o qual contenha o zero, sendo usado, do polinômio de Legendre na sua região central, para gerar os coeficientes da interpolação. O polinômio usado na interpolação polinomial é gerado pela rotina IP (Rotina 12). Uma vez que as $n + 1$ interpolações polinomiais são feitas, a fórmula de Gauss (62) é aplicada. Note que a interpolação, polinomial ou não, é absolutamente necessária, pois precisamos conhecer os valores do integrando nos zeros do polinômio de Legendre de grau $n + 1$ a partir de alguns valores previamente conhecidos do integrando. Todas as operações aritméticas de ponto flutuante são realizadas via *software* com uma precisão de 40 dígitos (controlada internamente pela variável Digits).

□

Rotina 12 (IP)

Esta rotina possui quatro argumentos de entrada, $\text{IP}(n, t, x, y) \rightarrow p(t)$, onde $p(t)$ é um polinômio em t de grau $n - 1$. Este polinômio é gerado analiticamente, com coeficientes determinados pelas listas x (abscissa) e y (integrando) de tamanho n .

□

Todos os detalhes computacionais envolvidos aqui podem ser reproduzidos na subseção “Integração Gaussiana” da seção “Aplicações” no arquivo “numerov.mws”. Para testar a integração Gaussiana, vamos usar a função de onda com dez nós, normalizada, para o oscilador harmônico,

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{7}}{7!\pi^{1/4}}(32x^{10} - 720x^8 + 5040x^6 - 12600x^4 + 9450x^2 - 945) \exp(-x^2/2). \quad (64)$$

Como esta função está normalizada, então

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^2 dx = 1. \quad (65)$$

O nosso objetivo aqui é efetuar esta integral usando o esquema numérico (62) implementado na rotina IntegralGaussiana (Rotina 10). Como podemos ver na Figura 9, a integração Gaussiana pode ser efetuada com segurança no intervalo $[-8, 8]$, devido ao decaimento exponencial forte nas demais regiões. O passo utilizado foi $h = 1/10$, totalizando $N = 161$ pontos. Por exemplo, $\psi(\pm 8) = 1.176 \times 10^{-6}$. A Tabela 2 mostra o resultado da integração Gaussiana para diversos valores de n e $m = n + k$, $k = 2, 1, 0, -1$, nas duas primeiras colunas, respectivamente. O parâmetro n indica o número de pontos a ser usado na integração Gaussiana, bem como a ordem, $n - 1$, da interpolação polinomial utilizada. O número s de subdivisões, controlado pelo parâmetro m na rotina IntegralGaussiana (Rotina 10), também é mostrado na terceira coluna. Comparando o tempo de execução (em segundos, quarta coluna) com o resultado da integração com dez dígitos de precisão (última coluna), percebemos claramente que o bloco $m = n + 1$ apresenta o melhor custo/benefício. A opção feita neste pacote é $n = 3$ e $m = n + 1$. Deve ser lembrado que atrelamos a ordem $n - 1$ da interpolação polinomial com o número n de pontos da integração Gaussiana. Recomendamos ao leitor que estes parâmetros sejam modificados para que outros estudos comparativos possam ser feitos com a finalidade de consolidar a confiança na integração Gaussiana antes de transportá-la a um outro ambiente computacional.

Referências

- [1] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. John Wiley, 1976. 2, 4
- [2] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley, 1998. 2, 4, 11, 13
- [3] R. Gilmore. *Alice no País do Quantum*. Zahar, 2002. 2
- [4] R. Gilmore. *O Mágico dos Quarks*. Zahar, 2002. 2

- [5] R. P. Agarwal and Y. M. Wang. Some recent developments of Numerov's method. *Comp. Math. App.*, 0:561, 2001. [3](#)
- [6] B. V. Numerov. A method of extrapolation of perturbations. *Roy. Ast. Soc. Monthly Notices*, 84:592, 1924. [4](#)
- [7] J. W. Cooley. An improved eigenvalue corrector formula for solving the Schrödinger equation for central fields. *Math Comp.*, 15(73-76):363, 1961. [4](#), [8](#)
- [8] J. M. Blatt. Practical points concerning the solution of the Schrödinger equation. *J. Comp. Phys.*, 1:382, 1967. [4](#)
- [9] P. C. Show. Computer solutions to the Schrödinger equation. *Am. J. Phys.*, 40(5):730, 1972. [4](#)
- [10] G. B. Arfken and H. J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic, 1995. [11](#), [15](#), [17](#), [19](#)
- [11] M. Novaes, J. E. M. Hornos, and E. S. Bernardes. Harmonic functions of $su_q(2)$ for $q \in \mathbb{R}$ and $q \rightarrow S^1$. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 36(24):6733, 2003. [14](#)
- [12] E. T. Whittaker and G. N. Watson. *A Course of Modern Analysis*. Cambridge, 1969. [14](#)
- [13] G. Pöschl and S. Teller. Bemerkungen zur quantenmechanik des anharmonischen oszillators. *Z. Physik*, 83(143), 1933. [15](#)
- [14] S. Flügge. *Practical Quantum Mechanics*. Springer-Verlag, 1974. [15](#), [16](#)
- [15] Y. Alhassid, F. Gürsey, and F. Iachello. Group theory approach to scattering. *Ann. Phys.*, 148:346, 1983. [15](#), [16](#)
- [16] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics II: Vibrational levels. *Phys. Rev.*, 34:57, 1929. [16](#)
- [17] A. Matsumoto. Generalised matrix elements in discrete and continuum states for the Morse potential. *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.*, 21:2863, 1988. [16](#)
- [18] L. J. Slater. Confluent hypergeometric functions. In M. Abramowitz and I. A. Stegun, editors, *Handbook of Mathematical Functions*, page 503. Dover, 1964. [19](#)

Iterações	ΔE	E
1	+0.06825012	5.06825012
2	+0.13106025	5.19931037
3	+0.22939485	5.42870522
4	+0.07147237	5.50017760
5	-0.00026815	5.49990945
6	-0.00000005	5.49990939

Tabela 1: Processo de convergência na Fase 3 da rotina Numerov (38) para a função de onda $v = 5$ do oscilador harmônico. As energias são adimensionais.

n	m	s	Δt	IG
3	5	32	0,501	1,0000002716
4	6	26	0,931	0,9994533810
5	7	22	3,845	0,9918322371
3	4	40	0,591	1.0000000000
4	5	32	1,102	1.0000011068
5	6	26	4,537	0.9988449580
3	3	53	0,731	1.0000000000
4	4	40	1,483	1.0000000000
5	5	32	5,548	1.0000011352
3	2	80	1,011	1.0000000000
4	3	53	1,802	1.0000000000
5	4	40	6,900	1.0000000000

Tabela 2: Estudo comparativo do valor da norma (65) calculada pela integração Gaussiana IG em função do número n de pontos da integração e do parâmetro $m = n + k$, $k = 2, 1, 0, -1$, controlando o número s de subdivisões do intervalo de integração. O número total de pontos no intervalo de integração $[-8, 8]$ é $N = 161$. A função de onda utilizada é a função (64). A quarta coluna mostra o tempo de execução em segundos.

h	$E_5, \omega = 0$	$E_5, \omega = 1/50$
1/10	-5.3477	-2.7882
1/20	-4.0662	-2.8332
1/30	-3.6602	-2.8511
1/40	-3.4600	-2.8580
1/50	-3.3407	-2.8610
1/60	-3.2614	-2.8623
1/70	-3.2050	-2.8629
1/80	-3.1627	-2.8631
1/90	-3.1299	-2.8632
1/100	-3.1037	-2.8633
0	-2.8688	-2.8688

Tabela 3: Convergência do autovalor E_5 , calculado pela rotina Numerov, para o potencial retangular $\lambda = 6$. As energias na segunda coluna foram obtidas com o potencial sem suavização $\omega = 0$. O autovalor exato ($h \rightarrow 0$) é $E_5 = -2.8688$. Estes valores estão mostrados também na Figura 5. Unidades adimensionais.

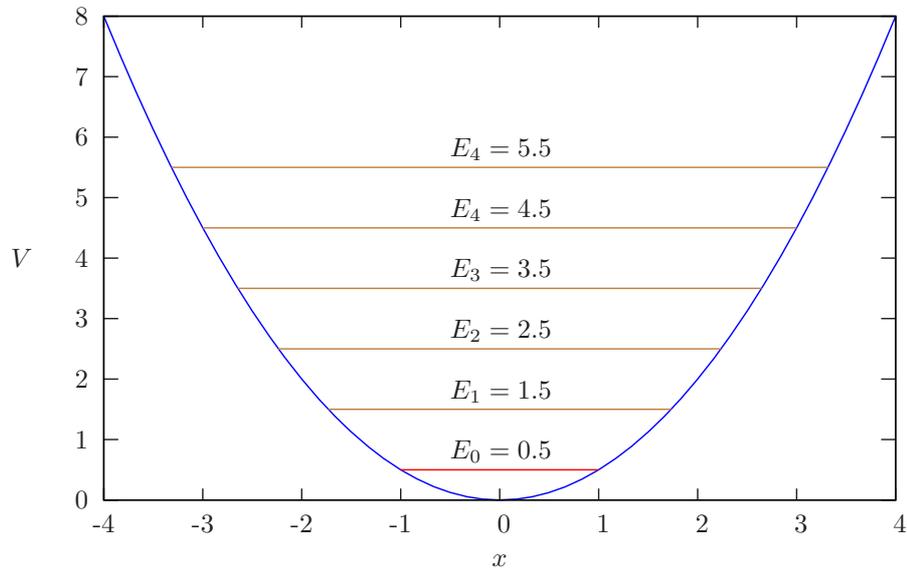


Figura 1: Potencial harmônico. As linhas horizontais representam os primeiros seis níveis de energia (valores exatos). Unidades adimensionais.

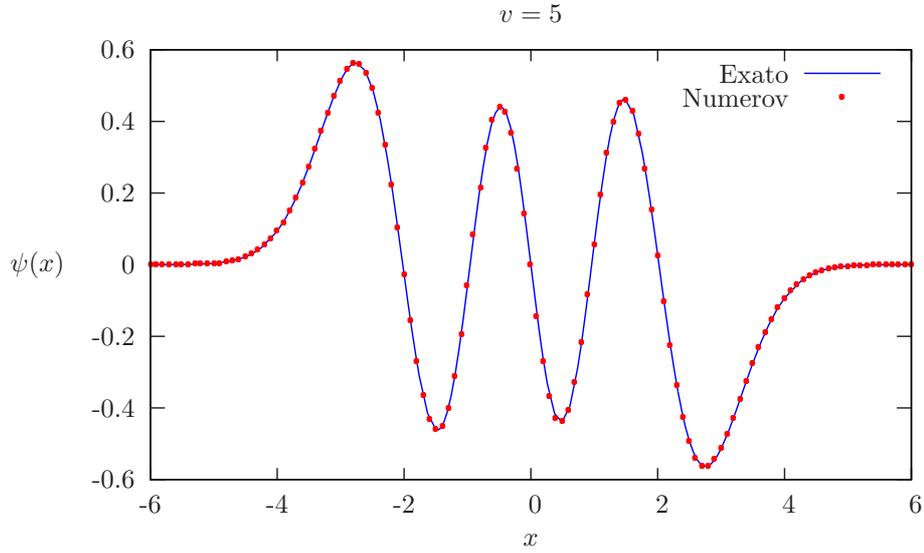


Figura 2: Função de onda normalizada (33), $v = 5$ (linha cheia), para o oscilador harmônico. Os pontos representam a função de onda calculada numericamente pela rotina NumerovF0, (36). O passo utilizado foi $h = 1/10$. Note que a função de onda cai rapidamente a zero nas regiões externas ao intervalo $[-6, 6]$. Unidades adimensionais.

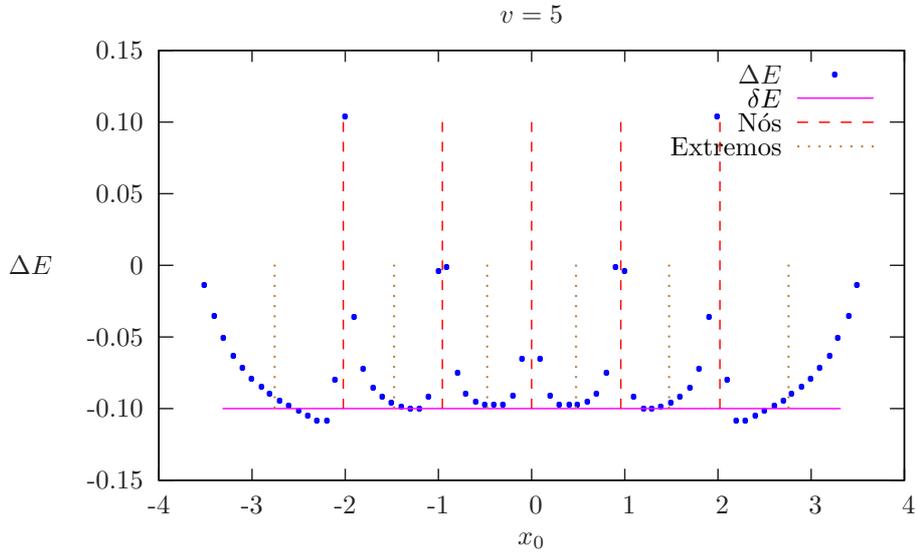


Figura 3: Correção ΔE (31) para o autovalor do oscilador harmônico com um erro $\delta = 1/10$ introduzido no valor exato da energia, (33), em função da posição do ponto médio x_0 . A função de onda é a mesma função de onda mostrada na Figura 2 ($\delta E = 0$). A linha horizontal está desenhada entre os pontos de retorno (com $\delta E = 0$) na altura $-\delta E$. As linhas verticais pontilhadas (tracejadas) indicam as posições dos máximos e mínimos (nós). Unidades adimensionais.

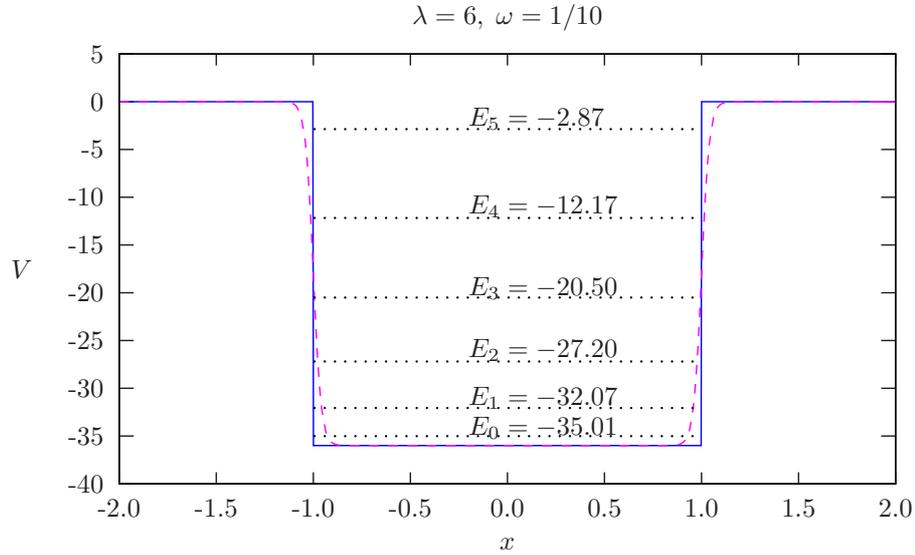


Figura 4: Potencial retangular $\lambda = 6$ sem suavização (linha cheia) e com suavização (linha tracejada), $\omega = 1/10$. As linhas horizontais (pontilhadas) representam os níveis de energia. Unidades adimensionais.

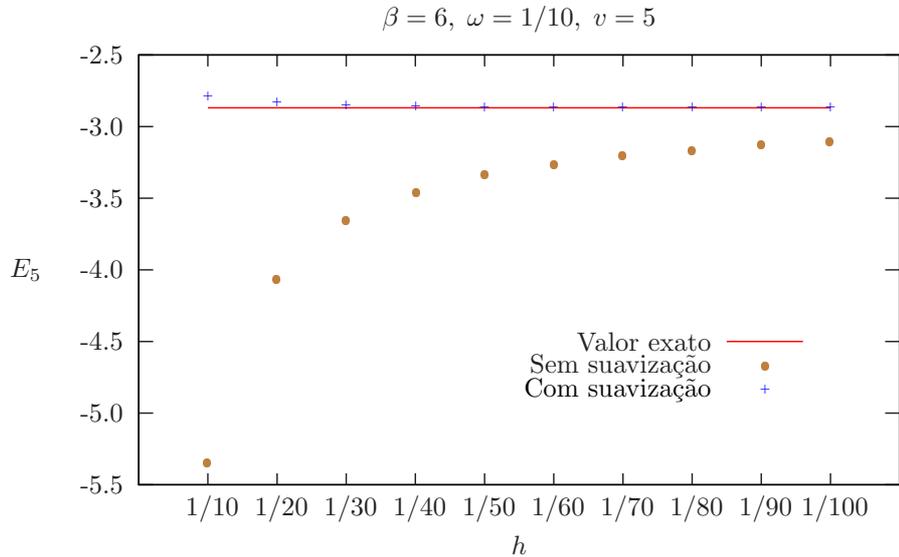


Figura 5: Convergência do autovalor E_5 , calculado pela rotina Numerov, para o potencial retangular $\lambda = 6$ sem suavização e com suavização, $\omega = 1/50$, em função do passo h . O autovalor exato é $E_5 = -2.8688442049$. A Tabela 3 mostra os demais valores da energia E_5 . Unidades adimensionais.

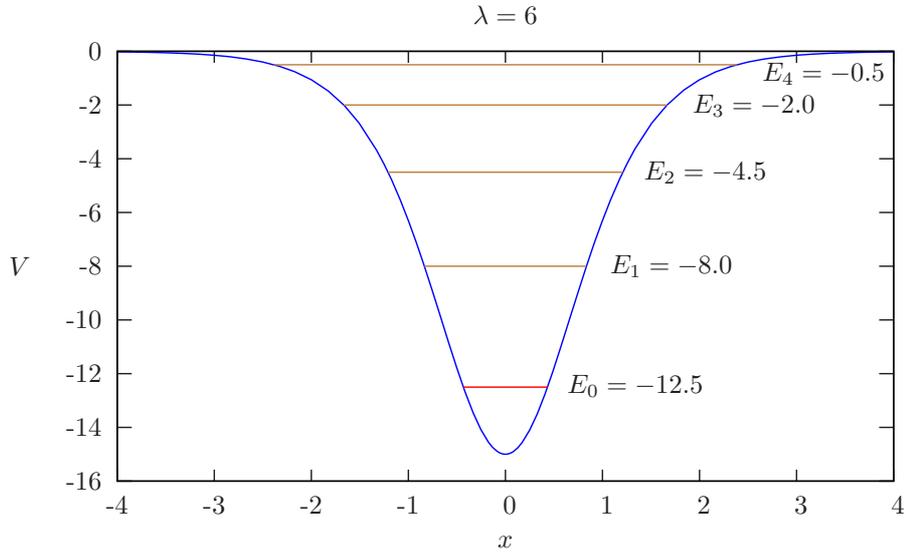


Figura 6: Potencial de Pöschl-Teller $\lambda = 6$. As linhas horizontais representam os níveis de energia (valores exatos). Unidades adimensionais.

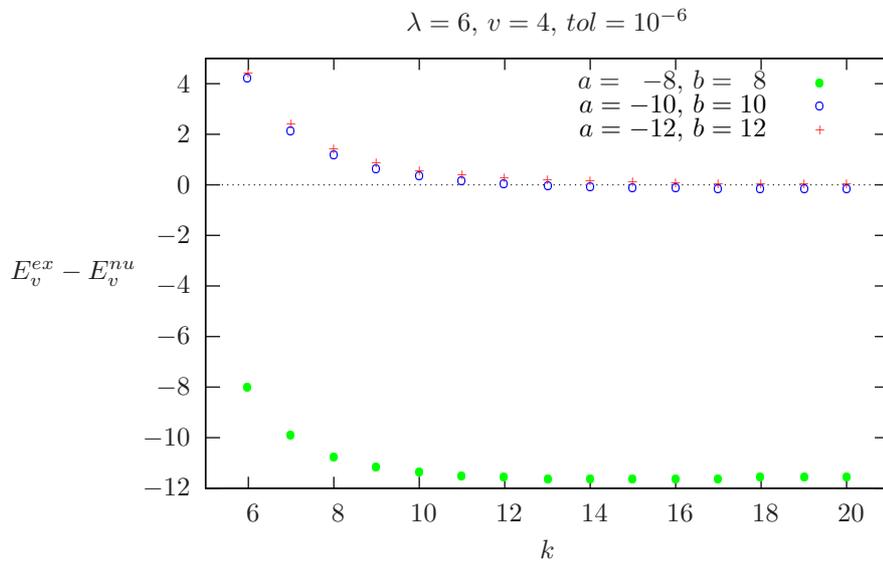


Figura 7: Processo de convergência para as energias do Potencial de Pöschl-Teller $\lambda = 6$, calculadas pelo método Numerov com três intervalos de integração $[a, b]$ distintos. O eixo horizontal representa o passo $h = 1/5k$ utilizado. O eixo vertical representa a diferença, multiplicada pelo fator 10^{-6} , entre a energia exata E_v^{ex} e a energia calculada numericamente E_v^{nu} . Unidades adimensionais.

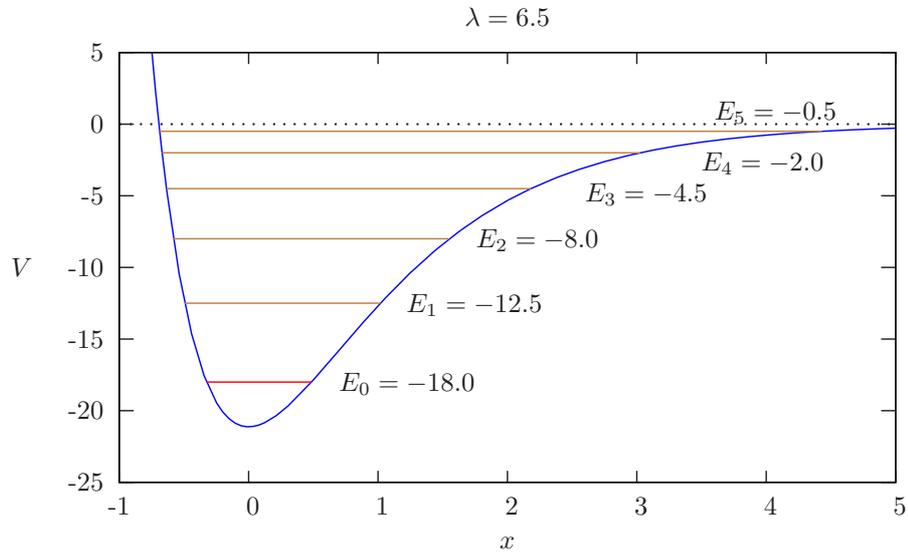


Figura 8: Potencial de Morse $\lambda = 6$. As linhas horizontais representam os níveis de energia (valores exatos). Unidades adimensionais.

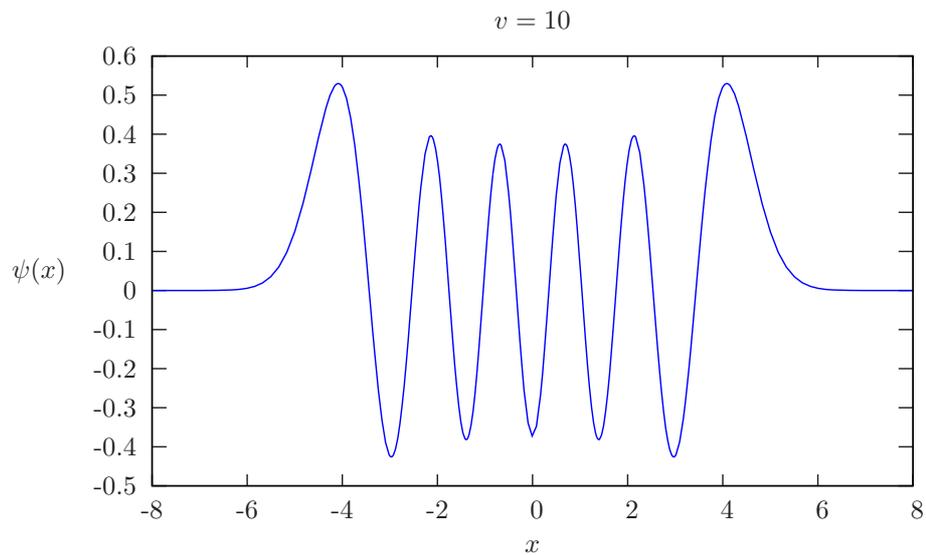


Figura 9: Função de onda (64) normalizada, $v = 10$, para o oscilador harmônico. Note que a função de onda cai rapidamente a zero nas regiões externas ao intervalo $[-8, 8]$. Unidades adimensionais.