

Mecânica Quântica I

LEFT, 3º ano 2021-2022

Filipe Joaquim, Bernardo Gonçalves, João Penedo

Série 6 - Teoria de perturbações independentes do tempo. O átomo de Hidrogénio real.

Problema 6.1. Sistema a 2 níveis

Considere a seguinte família de Hamiltonianos com $E_0 > 0$ e $\lambda > 0$,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & -E_0 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} \alpha & u \\ u^* & \beta \end{pmatrix}, \quad (6.1)$$

onde $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$ e $u \in \mathbb{C}$. Considerando o segundo termo como uma perturbação, $\lambda \ll 1$:

- Calcule as correcções de primeira ordem em λ aos valores próprios.
- Calcule as correcções de segunda ordem em λ aos valores próprios.
- Calcule os valores próprios exactos e compare com os resultados das alíneas anteriores.

Respostas: i) $\Delta E_1^{(1)} = \lambda\beta$, $\Delta E_2^{(1)} = \lambda\alpha$; ii) $\Delta E_1^{(2)} = -\Delta E_2^{(2)} = -\frac{\lambda^2|u|^2}{2E_0}$.

Problema 6.2. Sistema a 4 níveis

Considere um sistema com o seguinte Hamiltoniano,

$$\hat{H} = E_0 \begin{pmatrix} 1 + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & -2\lambda \\ 0 & 0 & -2\lambda & 7 \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

onde $\lambda > 0$ representa o efeito de uma perturbação.

- Determine os valores e vectores próprios do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 .
- Determine expressões aproximadas para as energias do sistema, calculando as correcções aos valores próprios de primeira e segunda ordem em λ .
- Diagonalize \hat{H} e determine as expressões exactas dos seus valores próprios. Compare com o resultado da alínea anterior.
- Calcule as correcções aos vectores próprios em primeira ordem de teoria de perturbações.

Respostas: ii) $\{(1 + \lambda), 8, (3 - \lambda^2), (7 + \lambda^2)\}E_0$; iv) $\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \lambda/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\lambda/2 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$.

Problema 6.3. Sistema a 4 níveis com degenerescência

Considere um sistema descrito pelo Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$, com

$$\hat{H}_0 = E_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}, \quad \hat{H}_1 = \lambda E_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

onde $\lambda > 0$ parameteriza uma perturbação.

- i) Determine os valores e vectores próprios do Hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 .
- ii) Determine expressões aproximadas para as energias do sistema, calculando em teoria de perturbações as correcções de primeira ordem aos valores próprios.
- iii) Diagonalize \hat{H} e determine as expressões exactas dos seus valores próprios. Compare com o resultado da alínea anterior. Represente graficamente os níveis de energia em função de λ .

Respostas: ii) $\{1, (3 - \lambda), 3, (3 + \lambda)\} E_0$.

Problema 6.4. Poço infinito com deformação sinusoidal

Considere uma partícula de massa m sem spin sujeita ao seguinte potencial – poço infinito com uma perturbação sinusoidal no seu fundo,

$$V(x) = \begin{cases} \lambda V_0 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) & 0 < x < a, \\ \infty & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (6.4)$$

onde $\lambda \ll 1$. Encontre expressões aproximadas para os níveis de energia deste sistema, em primeira ordem em λ .

Respostas: $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} + \frac{2\lambda V_0}{\pi} \frac{4n^2}{4n^2 - 1}$ (com $n = 1, 2, \dots$).

Problema 6.5. Poço infinito com perturbação delta de Dirac

Considere uma partícula de massa m sem spin sujeita ao seguinte potencial – poço infinito com uma perturbação delta de Dirac ao centro,

$$V(x) = \begin{cases} \lambda V_0 \delta(x - a) & 0 < x < 2a, \\ \infty & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (6.5)$$

onde $\lambda \ll 1$ controla a “força” do delta de Dirac.

- i) Determine as correcções aos níveis de energia do poço em primeira ordem em λ . Explique o resultado que obtém para as energias E_n com n par.
- ii) Determine as correcções de segunda ordem aos níveis de energia.

Sugestão: para somar a série, comece por considerar explicitamente os primeiros E_n

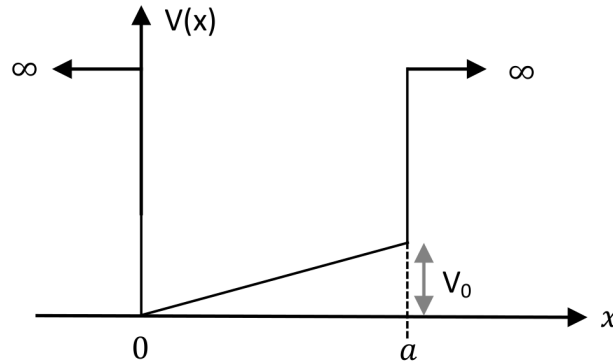
$$\text{e note que } \frac{1}{n^2 - m^2} = \frac{1}{2n} \left(\frac{1}{m+n} - \frac{1}{m-n} \right).$$

- iii) Considere a correcção à função de onda do estado fundamental em primeira ordem em λ . Escreva explicitamente os 3 primeiros termos da série.
- iv) Some a série completa da alínea anterior com recurso ao *Mathematica*. Compare graficamente com o resultado exacto do problema 2.6 (defina variáveis adimensionais apropriadas).

Respostas: i) $\Delta E_n^{(1)} = \lambda V_0 / a$ para n ímpar; ii) $\Delta E_n^{(2)} = -2m(\lambda V_0 / \pi \hbar n)^2$ para n ímpar.

Problema 6.6. Poço infinito com fundo inclinado

Considere uma partícula de massa m sem spin sujeita ao potencial da figura abaixo. Use teoria de perturbações em primeira ordem para determinar a energia dos três primeiros estados.



Problema 6.7. Poço infinito com barreiras

Considere uma partícula de massa m sem spin sujeita ao potencial do poço infinito, com $V(x) = 0$ entre $x = 0$ e $x = a$ ($V(x) = \infty$ caso contrário). Determine, em primeira ordem de teoria de perturbações, as correcções aos níveis de energia quando se introduzem as seguintes perturbações:

- Duas barreiras rectangulares de largura $b \ll a$ e intensidade V_0 em $x = a/4$ e em $x = 3a/4$.
- Uma barreira rectangular de largura $a/3$ e intensidade V_0 entre $x = a/3$ e $x = 2a/3$ (considere V_0 como o parâmetro que controla a perturbação).

Respostas: i) $\Delta E_n^{(1)} = 2V_0 \frac{b}{a} [\sin^2(\frac{n\pi}{4}) + \sin^2(\frac{3n\pi}{4})]$; ii) $\Delta E_n^{(1)} = V_0 \left(\frac{1}{3} + \frac{\sin(2n\pi/3) - \sin(4n\pi/3)}{2n\pi} \right)$.

Problema 6.8. Oscilador harmónico em 1D perturbado (estado fundamental)

Considere uma partícula de massa m sem spin sujeita ao potencial do oscilador harmónico, com frequência ω . Determine, em primeira ordem de teoria de perturbações, as correcções à energia do estado fundamental quando se introduzem as seguintes perturbações:

- $\delta V(x) = \lambda x^2$.
- $\delta V(x) = \lambda x^3$.
- $\delta V(x) = \lambda x^4$.

Quais as dimensões da constante λ em cada um dos casos?

Respostas: i) $\Delta E_0^{(1)} = \frac{\lambda \hbar}{2m\omega}$; ii) $\Delta E_0^{(1)} = 0$; iii) $\Delta E_0^{(1)} = 3\lambda \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2$.

Problema 6.9. Oscilador harmónico em 1D perturbado (λx^2)

Nas condições do problema anterior, calcule agora as correcções às energias E_n devidas a uma perturbação $\delta V(x) = \lambda x^2$, em primeira e segunda ordem de teoria de perturbações.

Sugestão: para as correcções de segunda ordem, pode procurar somar a série.

Há uma forma alternativa (e rápida) de obter a resposta (procure a solução exacta).

Respostas: $\Delta E_n^{(1)} = \frac{\lambda \hbar}{m\omega} (n + 1/2)$, $\Delta E_n^{(2)} = -\frac{\lambda^2 \hbar}{2m^2 \omega^3} (n + 1/2)$.

Problema 6.10. Oscilador harmónico em 1D perturbado (λx^3)

Nas condições do problema 6.8, calcule agora as correcções às energias E_n devidas a uma perturbação $\delta V(x) = \lambda x^3$, em primeira e segunda ordem de teoria de perturbações.

Respostas: $\Delta E_n^{(1)} = 0$, $\Delta E_n^{(2)} = \frac{\lambda^2 \hbar^2}{8m^3 \omega^4} \left[\frac{1}{3}n(n-1)(n-2) - \frac{1}{3}(n+1)(n+2)(n+3) + 3n^{3/2} + 3(1+n)^{3/2} \right]$.

Problema 6.11. Oscilador harmónico em 1D perturbado (λx^4)

Nas condições do problema 6.8, calcule a correcção de segunda ordem à energia do estado fundamental E_0 , devida a uma perturbação $\delta V(x) = \lambda x^4$.

Respostas: $\Delta E_0^{(2)} = -\frac{21}{8} \frac{\hbar^3}{m^4 \omega^5} \lambda^2$.

Problema 6.12. Oscilador harmónico em 2D perturbado

Considere uma partícula de massa m sem spin sujeita ao potencial do oscilador harmónico isotrópico a duas dimensões,

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2). \quad (6.6)$$

Definindo operadores de subida e descida para cada dimensão, encontre os estados próprios e as energias permitidas do sistema.

Considere agora que ao Hamiltoniano do sistema se adiciona a perturbação: $\delta V(x, y) = 2\lambda xy$.

- Calcule a correcção à energia do estado fundamental em primeira ordem de teoria de perturbações.
- Calcule a correcção à energia do estado fundamental em segunda ordem de teoria de perturbações.
- Calcule a correcção à energia do primeiro estado excitado (é degenerado!) em primeira ordem de teoria de perturbações.
- Calcule as energias do sistema, resolvendo o problema exactamente através de uma mudança de coordenadas (rotação de 45° entre x e y , ver problema 4.6). Compare com os resultados obtidos nas alíneas anteriores.

Respostas: iv) $E_{n_1 n_2} = \hbar \sqrt{\omega^2 + \frac{2\lambda}{m}} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \sqrt{\omega^2 - \frac{2\lambda}{m}} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right)$, com $n_{1,2} = 0, 1, 2, \dots$

Problema 6.13. Correcção relativista ao oscilador harmónico em 3D

Considere a correcção relativista ao potencial do oscilador harmónico isotrópico em três dimensões. Calcule o desvio da energia do estado fundamental, em primeira ordem de teoria de perturbações $\Delta E_0^{(1)}$. Para tal:

- Comece por identificar a função de onda do estado fundamental e a sua energia, usando separação de variáveis em coordenadas cartesianas.
- Mostre que para o estado fundamental se tem $\langle V \rangle = \frac{3}{4}\hbar\omega$ e $\langle V^2 \rangle = \frac{15}{16}\hbar^2\omega^2$ e use estes resultados para determinar directamente $\Delta E_0^{(1)}$.

Nota: Esta última determinação necessita de conteúdos vistos na aula 12 (slides 6,7). Pode-se então demonstrar que $\Delta E_n^{(1)} = -\frac{1}{2mc^2} (E_n^2 - 2E_n\langle V \rangle + \langle V^2 \rangle)$ para um potencial V geral.

Respostas: $\Delta E_0^{(1)} = -\frac{15}{32} \frac{(\hbar\omega)^2}{mc^2}$.

Problema 6.14. Rotor rígido a 2D

Considere um rotor rígido quântico de momento de inércia I a duas dimensões, ou seja, constrangido a rodar num plano em torno do centro de massa. Comece por mostrar que as energias do sistema são dadas por $E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$ (com $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$).

Suponha que o rotor é também caracterizado por um momento dipolar eléctrico $\vec{\mu}$ e é colocado num campo eléctrico uniforme $\vec{E} = E_0 \vec{u}_x$. Tratando este campo como uma perturbação, encontre as correcções não nulas aos níveis de energia do rotor em ordem mais baixa de teoria de perturbações.

Spoiler: a correcção em primeira ordem de teoria de perturbações é zero. Não está correcto aplicar a fórmula que conhecemos para as correcções de segunda ordem, uma vez que os estados $|m\rangle$ e $|-m\rangle$ são degenerados. Por coincidência, a fórmula funciona para $|m| > 1$, pelo que pode aplicá-la para obter a resposta dada abaixo. Para resolver o exercício com rigor seria necessário considerar correcções de segunda ordem no caso degenerado, ver e.g. problema 1(b) K. Gottfried “Quantum Mechanics” (Vol I, p.397, 1966).

Respostas: $\Delta E_m = \frac{\mu^2 E_0^2 I}{\hbar^2} \frac{1}{4m^2 - 1}$ para $|m| \neq 1$.

Problema 6.15. Rotor rígido a 3D

Considere um rotor rígido quântico de momento de inércia I em três dimensões (ver problema 5.9). Suponha que o Hamiltoniano do sistema é perturbado por um termo $E_0 \cos \theta$. Calcule, em primeira ordem de teoria de perturbações, as correcções às energias dos estados com $l = 1$. Como se poderia antecipar o resultado?

Problema 6.16. Efeito do tamanho finito do núcleo

Considere um átomo tipo Hidrogénio resultante de um átomo de Alumínio ($Z = 13$, $A = 27$) ao qual se retiraram todos os electrões excepto um. Pretende-se determinar qual o efeito do tamanho finito do núcleo nos níveis de energia do átomo. Para isso considere que a carga do núcleo está uniformemente distribuída numa esfera de raio $R = 1.2 \times 10^{-15} A^{1/3}$, em metros.

Problema 6.17. Efeito do desvio à interacção de Coulomb

Suponha que o potencial de Coulomb varia com r segundo $1/r^{1+\epsilon}$, com $\epsilon \ll 1$. Determine o efeito do desvio à interacção de Coulomb nos níveis de energia $2p$ e $2s$ do átomo de Hidrogénio e obtenha um limite para ϵ comparando a diferença de energia induzida entre aqueles dois estados e sabendo que experimentalmente este desvio obedece a $\Delta E/h \leq 10^4$ kHz.

Problema 6.18. Efeito de campos eléctricos e magnéticos estáticos no átomo de Hidrogénio

Considere um átomo de Hidrogénio sujeito a dois campos estáticos: um campo eléctrico no plano xy dado por $\vec{E} = E_0 (\vec{u}_x + \vec{u}_y)$ e um campo magnético segundo o eixo dos zz dado por $\vec{B} = B_0 \vec{u}_z$. Considere apenas o efeito de Stark e o efeito de Zeeman normal, *i.e.* apenas a interacção do campo magnético com \vec{L} , e calcule os níveis de energia $n = 2$ em primeira ordem de teoria de perturbações.

Respostas: $E_{|200\rangle}^{(1)} = -\frac{Ry}{4} - \Delta E$; $E_{|211\rangle}^{(1)} = E_{|210\rangle}^{(1)} = -\frac{Ry}{4}$; $E_{|21-1\rangle}^{(1)} = -\frac{Ry}{4} + \Delta E$; com $\Delta E = \sqrt{18e^2 E_0^2 a_0^2 + \frac{e^2 \hbar^2 B_0^2}{4m_e^2 c^2}}$.

Problema 6.19. Efeito de Zeeman forte vs fraco

No efeito de Zeeman há normalmente duas situações a considerar:

- O campo \vec{B} é muito menor que \vec{B}_{int} , o campo sentido pelo electrão no seu referencial próprio e, então, o efeito spin-órbita domina e as funções próprias devem ser as funções próprias de L^2 , S^2 , J^2 e J_z ;

- Quando, por sua vez, a magnitude de \vec{B} é muito maior que \vec{B}_{int} , então as boas funções próprias devem ser as funções de L^2 , S^2 , L_z e S_z .
- i) Por que razão é que na presença de um campo exterior *forte* o momento angular total não é um bom número quântico?
- ii) Sabendo que o campo no referencial do electrão, já incluindo a chamada correcção da precessão de Thomas, é dado por

$$\vec{B}_{\text{int}} = \frac{e}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_e c^2 r^3} \vec{L}, \quad (6.7)$$

faça uma estimativa do valor do campo \vec{B} que dá origem ao efeito de Zeeman *fraco* e *forte*.

Problema 6.20. Estrutura fina e efeito de Zeeman

Considere as correcções de estrutura fina aos níveis de energia do átomo de Hidrogénio com $n = 2$.

- i) Identifique a base mais conveniente para determinar as correcções indicadas no enunciado e obtenha a representação matricial de \hat{H}_{FS} .
- ii) Considere agora que se sujeita o átomo de Hidrogénio a um campo magnético $\vec{B} = B_0 \vec{u}_z$. Determine as correcções devido ao efeito de Zeeman, usando a base de estados próprios onde as correcções de estrutura fina são diagonais.

Problema 6.21. Efeito de Stark

Quando um átomo é sujeito a um campo eléctrico externo \vec{E}_{ext} , os níveis de energia são separados. Este fenómeno é conhecido como efeito de Stark. Neste problema, vamos analisar este efeito para os estados $n = 1$ e $n = 2$ do átomo de Hidrogénio. Considere o campo no eixo dos zz , de tal forma que:

$$H'_S = eE_{\text{ext}}z = eE_{\text{ext}}r \cos \theta. \quad (6.8)$$

Trate H'_S como uma perturbação, ignore o spin e despreze a estrutura fina do átomo de Hidrogénio.

- i) Mostre que a energia do estado fundamental não é afectada por esta perturbação, em primeira ordem de teoria de perturbações.
- ii) O primeiro estado excitado tem grau de degenerescência igual a 4. Recorrendo a teoria de perturbações, determine as correcções de primeira ordem à energia. Em quantos níveis se separa E_2 ?
- iii) Quais são as boas funções próprias para a alínea anterior? Calcule o valor esperado do momento dipolar eléctrico ($\vec{p}_e = -e\vec{r}$) em cada uma destas funções próprias.

Respostas: ii) As energias perturbadas são E_2 , E_2 , $E_2 + 3aeE_{\text{ext}}$, $E_2 - 3aeE_{\text{ext}}$; iii) definindo $|1\rangle = |200\rangle$, $|2\rangle = |211\rangle$, $|3\rangle = |210\rangle$ e $|4\rangle = |21-1\rangle$, as boas funções próprias são $|2\rangle$, $|4\rangle$, $|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle \pm |3\rangle)$; $\langle \vec{p}_e \rangle_4 = \langle \vec{p}_e \rangle_2 = 0$, $\langle \vec{p}_e \rangle_{\pm} = \pm 3ae\vec{u}_z$.

Problema 6.22. Átomo com dois electrões

Considere um átomo com número atómico Z e dois electrões, como por exemplo o átomo de Hélio ($Z = 2$), ou os iões de Lítio Li^+ ($Z = 3$) ou de Berílio Be^{2+} ($Z = 4$), etc. Considerando apenas a interação de Coulomb núcleo-electrões e electrão-electrão determine, usando teoria de perturbações, a energia do estado fundamental destes átomos. Concretize numericamente para o caso do átomo de Hélio e compare com o resultado experimental $E_{\text{exp}} = -78.975$ eV. Identifique o possível efeito que pode estar por detrás da diferença entre os resultados.

Respostas: $E_{100} \approx 2E_1^{(0)} [Z^2 - \frac{5}{8}Z]$.

Problema 6.23. Protões num campo magnético

Dois protões localizados no eixo dos zz a uma distância d um do outro são sujeitos a um campo magnético constante $\vec{B} = B_0 \vec{u}_z$.

- i) Desprezando qualquer interacção entre os protões, comece por determinar os níveis de energia e os estados estacionários deste sistema, usando teoria de perturbações.
- ii) Tratando a interacção entre os dipolos magnéticos dos protões:

$$\hat{H}_p = \frac{1}{r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right], \quad (6.9)$$

como uma perturbação, determine os novos níveis de energia em primeira ordem de teoria de perturbações.

Respostas: As energias perturbadas são $E_{|1,1\rangle} \approx -2\mu_0 B_0 - \frac{2\mu_0^2}{d^3}$, $E_{|1,-1\rangle} \approx 2\mu_0 B_0 - \frac{2\mu_0^2}{d^3}$, $E_{|1,0\rangle} \approx \frac{4\mu_0^2}{d^3}$, $E_{|0,0\rangle} \approx 0$.

Problema 6.24. Relação de Kramers

Prove a relação de Kramers:

$$\frac{s+1}{n^2} \langle r^s \rangle - (2s+1)a \langle r^{s-1} \rangle + \frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] a^2 \langle r^{s-2} \rangle = 0, \quad (6.10)$$

que relaciona o valor esperado de três diferentes potências de r (s , $s-1$, e $s-2$), para um electrão no estado $|n, l, m\rangle$ do átomo de Hidrogénio. Comece por reescrever a equação radial na seguinte forma:

$$u'' = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{ar} + \frac{a}{n^2 a^2} \right] u, \quad (6.11)$$

e use-a para escrever $\int (ur^s u'') dr$ em termos de $\langle r^s \rangle$, $\langle r^{s-1} \rangle$, e $\langle r^{s-2} \rangle$. De seguida utilize integração por partes para reduzir a segunda derivada. Mostre que $\int (ur^s u') dr = -(s/2) \langle r^{s-1} \rangle$, e que $\int (u' r^s u') dr = -[2/(s+1)] \int (u'' r^{s+1} u') dr$. Combine estes resultados de tal forma a que prove a relação de Kramers.

Concretize para $s=0$, $s=1$, $s=2$ e $s=3$ e obtenha $\langle r^{-1} \rangle$, $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ e $\langle r^3 \rangle$.