

Mecânica Quântica I

LEFT, 3º ano 2021-2022

Filipe Joaquim, Bernardo Gonçalves, João Penedo

Série 4 - Equação de Schrödinger a 3D em coordenadas cartesianas e esféricas. Potenciais centrais. Átomo de Hidrogénio.

Problema 4.1. Não-degenerescência a uma dimensão

Mostre que não é possível ter estados degenerados em sistemas unidimensionais. *Sugestão:* Comece por assumir que a equação de Schrödinger independente do tempo tem duas soluções degeneradas, portanto com a mesma energia, ψ_1 e ψ_2 , e prove que o Wronskiano entre estas duas funções se anula. A partir daí, pode encontrar uma relação entre ψ_1 e ψ_2 .

Problema 4.2. Caixa a duas dimensões

Considere um electrão confinado numa caixa quadrada bidimensional, $0 < x, y < L$, *i.e.* o potencial é nulo dentro da caixa e infinito fora da mesma.

- i) Escreva a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema a duas dimensões em coordenadas cartesianas. Utilize a técnica de separação de variáveis para resolver a equação que escreveu, e obtenha a expressão para uma função de onda separável $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$ deste sistema. Não precisa (para já) de a normalizar. Quais são os valores permitidos para a energia?
- ii) Encontre a constante de normalização da função de onda que obteve na alínea anterior.
- iii) Escolha um valor para L e faça o gráfico (a três dimensões) de $\psi(x, y)$ e de $|\psi(x, y)|^2$, para diferentes valores de n_x e de n_y (parâmetros que quantizam a energia nas duas direções do problema). Para tal utilize a função Plot3D no *Mathematica*. Varie o parâmetro L . Para os mesmos valores de n_x e n_y e para valores diferentes de L , a forma das funções de onda altera-se? Comparando com o caso unidimensional, a função de onda, agora a duas dimensões, apresenta nodos apenas nas mesmas regiões exactas do espaço ou em mais?
- iv) Se uma partícula estiver no estado $n_x = 1, n_y = 2$, qual é a probabilidade de encontrar a partícula na região do espaço dada por $0 < x < L/2$ e $0 < y < L/2$? Comece por tentar verificar unicamente de forma gráfica se consegue encontrar o valor para a probabilidade pedida. Este resultado dependerá de L ? Calcule explicitamente a probabilidade pedida e confirme (ou não) a sua hipótese anterior.
- v) Se uma partícula estiver no estado $n_x = 2, n_y = 3$, qual é a probabilidade de encontrar a partícula na região do espaço dada por $0 < x < L/2$ e $0 < y < L/3$? Chegue a este valor apenas de forma gráfica.
- vi) O nível de energia $13\hbar^2\pi^2/2mL^2$ é degenerado. O que significa isto? Qual o grau de degenerescência? Para que combinações de n_x e de n_y ?
- vii) Se a caixa fosse agora rectangular, com comprimentos L_x e L_y , quais seriam as expressões para a energia e para as funções de onda? Experimente igualmente fazer o gráfico da função de onda e da densidade de probabilidade, não só para diferentes valores de n_x e de n_y , como também para diferentes valores de L_x e L_y .
- viii) Agora que $L_x \neq L_y$, qual seria a energia para cada uma das combinações (n_x, n_y) da alínea vi)? Comente a existência (ou não) de degenerescência neste caso.
- ix) Qual seria a condição para $n_{x,y}$ e $L_{x,y}$ de tal forma que tivéssemos degenerescência para $L_x \neq L_y$?

- x) Um electrão precisa de absorver radiação electromagnética com um comprimento de onda de 4040 nm (radiação IV) de forma a ser excitado do primeiro nível excitado de energia para o seguinte. Qual é o comprimento L se a caixa for um quadrado ($L_x = L_y = L$)?

Respostas: i) $\psi_{n_x, n_y}(x, y) = N \sin(n_x \pi x / L) \sin(n_y \pi y / L)$, $E_{n_x, n_y} = \hbar^2 \pi^2 (n_x^2 + n_y^2) / 2mL^2$; ii) $N = 2/L$; iv) $P = 1/4$; v) $P = 1/6$; vi) $(n_x, n_y) = (2, 3)$, $(n_x, n_y) = (3, 2)$; vii) $\psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin(n_x \pi x / L_x) \sin(n_y \pi y / L_y)$, $E_{n_x, n_y} = \hbar^2 \pi^2 (n_x^2 / L_x^2 + n_y^2 / L_y^2) / 2m$; ix) $n_x^2 / L_x^2 = n_y^2 / L_y^2$; x) $L = 1.91$ nm.

Problema 4.3. Triângulo a duas dimensões

Considere agora um electrão confinado não numa caixa a duas dimensões, mas num triângulo cujos vértices se encontram nos seguintes pontos: $(0, 0)$, $(a, 0)$ e (a, a) , portanto metade de um quadrado de lado a . O potencial é nulo dentro do triângulo e infinito fora da mesma.

- i) Verifique que, para o potencial da caixa a duas dimensões com $L_x = L_y = a$, a seguinte função de onda é também solução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \alpha \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{a}\right) + \beta \sin\left(\frac{n_2 \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_1 \pi y}{a}\right), \quad (4.1)$$

com $n_{1,2} = 1, 2, 3, \dots$. Por que razão não obteve soluções desta forma no exercício anterior?

- ii) Quais são as três condições-fronteira que correspondem a cada um dos três lados do triângulo? Duas delas são automaticamente satisfeitas. Quais? De forma a satisfazer as três condições, quais são os valores de α e de β ? Não se esqueça de que a função de onda deve estar normalizada. Apoie-se no *Mathematica* para verificar gráfica e analiticamente os valores para α e β . Para isso, faça o gráfico da função de onda e da densidade de probabilidade e calcule o integral desta última.
- iii) Para as soluções que encontrou na alínea anterior, poder-se-á ter $n_1 = n_2$?
- iv) Seria possível alguma das funções de onda do problema anterior satisfazer as condições-fronteira deste problema? Existe alguma alteração em relação aos valores próprios da energia? Comente a degenerescência neste caso.
- v) Para este sistema, e explorando os resultados obtidos, encontre um conjunto completo de funções próprias do operador que implementa a reflexão em relação à linha recta $x + y = a$.

Respostas: ii) $\alpha = 2/a = -\beta$.

Problema 4.4. Caixa a três dimensões

Considere agora uma partícula genérica de massa m confinada numa caixa tridimensional. A caixa é um cubo de lado L .

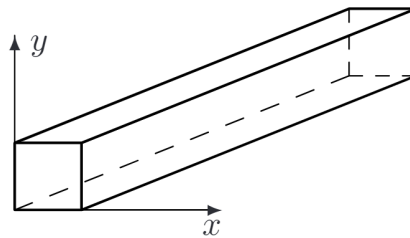
- i) Tendo por base o problema da caixa a duas dimensões, escreva uma solução da equação de Schrödinger para o cubo a três dimensões, assumindo separação de variáveis. Para um conjunto de números quânticos n_x, n_y, n_z , qual é a energia correspondente? Como poderia representar os estados correspondentes na notação de Dirac?
- ii) Um quark (massa = $m_{\text{protão}}/3$) está confinado numa caixa cúbica de lado igual a 2 fermis = 2×10^{-15} m. Qual é a energia de excitação do estado fundamental para o primeiro estado excitado em MeV?
- iii) Considere agora um cristal de NaCl, onde, na rede cristalina, alguns iões negativos estão ausentes, existindo, portanto, electrões em células vazias. Considere estes electrões como movendo-se livremente dentro de um volume cujas dimensões são da ordem da constante da rede. O cristal está à temperatura ambiente. Dê uma estimativa numérica para o maior comprimento de onda de radiação electromagnética fortemente absorvida por estes electrões. Considere a constante da rede da ordem do Å.

- iv) Utilize as funções ContourPlot3D e DensityPlot3D no *Mathematica* para investigar a função de onda assim como a função densidade de probabilidade. Pode fazer os *plots* na caixa completa, mas pode também fazê-los em partes da caixa o que lhe permite fazer cortes e, assim, observar melhor o comportamento destas funções. Experimente para diferentes combinação de n_x, n_y, n_z .

Respostas: ii) 461 MeV; iii) 110 Å.

Problema 4.5. Paralelepípedo infinito

Uma partícula de massa m está confinada a três dimensões num paralelepípedo infinito cuja *cross section* é um quadrado de lado a , tal como pode ver na figura seguinte.



- i) Encontre funções próprias e valores próprios do Hamiltoniano. Qual é a energia mínima que a partícula deve ter de forma a propagar-se ao longo do paralelepípedo?

Nas próximas alíneas, considere as seguintes funções de onda:

$$\psi_1(x, y, z) = A \sin(2\pi x/a) \sin(\pi y/a) e^{ik_1 z}$$

$$\psi_2(x, y, z) = B \sin(\pi x/a) \sin(\pi y/a) e^{ik_2 z}$$

- ii) Determine os coeficientes de normalização A e B de tal forma que o integral das densidades $\rho_{1,2}$ numa unidade de volume unitário seja igual a 1.
- iii) Calcule as densidades de corrente de probabilidade:

$$\vec{j}_{1,2}(x, y, z) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi_{1,2}^*(x, y, z) \nabla \psi_{1,2}(x, y, z)) , \quad (4.2)$$

para os estados representados pelas funções de onda ψ_1 e ψ_2 normalizados como em cima. Verifique a divergência de cada uma das correntes calculadas é nula.

- iv) Para que valores de k_2 é que a corrente de probabilidade associada ao estado representado por $\psi(x, y, z, t)$, com $\psi(x, y, z, 0) = \psi_1(x, y, z) + \psi_2(x, y, z)$, tem divergência nula?

Respostas: i) $\psi_{n_1, n_2, k} = \sin(n_1 \pi x/a) \sin(n_2 \pi y/a) e^{ikz}$, $E_{n_1, n_2}(k) = \hbar^2 \pi^2 (n_1^2 + n_2^2)/2ma^2 + \hbar^2 k^2/2m$, $E > \hbar^2 \pi^2 / ma^2$; ii) $A = B = 2$; iv) $k_2 = \pm \sqrt{k_1^2 + 3\pi^2/a^2}$.

Problema 4.6. Energia num potencial a três dimensões

Considere uma partícula de massa m que se move no potencial a três dimensões dado por

$$V(x, y, z) = A(x^2 + y^2 + 2\lambda xy) + B(z^2 + 2\mu z) , \quad (4.3)$$

onde $A > 0$, $B > 0$, $|\lambda| < 1$ e μ é arbitrário. Encontre os valores próprios da energia. Para isso introduza as seguintes novas variáveis:

$$x' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y) , \quad y' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y) . \quad (4.4)$$

Verifique que pode utilizar separação de variáveis. Para cada uma das três variáveis x' , y' e z , a equação de Schrödinger independente do tempo reduz-se a uma equação com um potencial unidimensional já bem conhecido. Qual?

Respostas: i) $E = E_1 + E_2 + E_3$, com $E_1 = (n_1 + 1/2)\hbar\sqrt{2A(1+\lambda)/m}$, $E_2 = (n_2 + 1/2)\hbar\sqrt{2A(1-\lambda)/m}$ e $E_3 = (n_3 + 1/2)\hbar\sqrt{2B/m} - B\mu^2$.

Problema 4.7. Poço de potencial esférico

Uma partícula de massa m está sujeita ao seguinte potencial esférico

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & 0 < r < a, \\ 0, & a < r < b, \\ V_0, & r > b. \end{cases} \quad (4.5)$$

Encontre as funções próprias da energia. Considere o caso em que $l = 0$ e encontre a condição que determina os valores próprios da energia. Esta condição tem sempre uma solução? Qual é o valor mínimo de V_0 necessário para existir um estado ligado?

Respostas: Para $l = 0$, $-q = k \cot k(b - a)$; $V_0 > \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m(b-a)^2}$.

Problema 4.8. Coroa esférica

Uma partícula de massa m move-se no seguinte potencial radial:

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < R, \\ 0, & R \leq r \leq R + a, \\ \infty, & r > R + a. \end{cases} \quad (4.6)$$

Pretende-se estudar o espectro deste sistema.

- i) Qual é a expressão geral para as soluções estacionárias deste sistema? Escreva as condições-fronteira para a parte radial da função de onda.
- ii) Qual é a condição que determina os níveis de energia para um determinado valor de l ?
- iii) Resolva a condição a que chegou na alínea anterior para $l = 0$.
- iv) Para $a \ll R$, qual é a diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental?

Respostas: i) $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$; ii) $j_l(kR)\eta_l[k(R+a)] - \eta_l(kR)j_l[k(R+a)] = 0$; iii) $k_n = \pi n/a$; iv) $\Delta E = \hbar^2/mR^2$.

Problema 4.9. Poço δ atractivo

O poço de potencial δ atractivo é um modelo muito simples, um pouco simplista e até artificial, para a força experienciada por um neutrão a interagir com um núcleo. Considere um poço de raio a e parametrizado em termos de um parâmetro g^2 :

$$V(r) = -\frac{\hbar^2 g^2}{2\mu} \delta(r - a). \quad (4.7)$$

- i) Investigue a existência de estados ligados no caso de energia negativa.
- ii) Considere o caso de energia positiva e encontre as funções próprias da energia correspondentes.

Problema 4.10. Estado ligado de dois quarks

Considere os estados $l = 0$ de um sistema ligado de dois quarks com a mesma massa m e interagindo através do potencial radial $V(r) = kr$.

- i) Usando o modelo de Bohr, encontre a velocidade, o raio, e a energia do sistema no caso de órbitas circulares. Determine ainda a frequência ω da radiação associada a uma transição do sistema de um estado n para um estado m .
- ii) Resolva a equação de Schrödinger para o potencial central apresentado, $V(r)$, e encontre as expressões para a energia e para a função radial $R_{nl}(r)$. Compare com a expressão para a energia que encontrou na alínea anterior.
- iii) Utilize as expressões para a energia das alíneas anteriores e determine a energia, utilizando ambas as expressões, dos quatro estados de menor energia de um sistema *bottomonium* (bottom-antibottom) com $k = 15 \text{ GeV fm}^{-1}$; a massa de um quark bottom é $m = 4.18 \text{ GeV}/c^2$.

Respostas: i) $v_n = (n\hbar k/\mu^2)^{1/3}$, $r_n = (n^2\hbar^2/\mu k)^{1/3}$, $E_n = (3/2)(n^2\hbar^2 k^2/\mu)^{1/3}$, $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$; ii) $R_{n0}(r) = \frac{B_n}{r} \text{Ai} \left[\left(\frac{2\mu k}{\hbar^2} \right)^{1/3} r + R_n \right]$ e $E_n = - \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right)^{1/3} R_n$, onde R_n são os zeros da função de Airy.

Problema 4.11. Máximos da densidade de probabilidade radial

Determine, para os seguintes casos, o valor de r para o qual a densidade de probabilidade radial do átomo de Hidrogénio é máxima: i) $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$; ii) $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$; iii) $l = n - 1$, $m = 0$.

Calcule agora o valor esperado $\langle 2, 1 | r | 2, 1 \rangle$. Compare com o valor que obteve anteriormente. Obtenha agora $\langle 2, 1 | r^2 | 2, 1 \rangle$ e, com isso, calcule Δr para $n = 2$, $l = 1$.

Respostas: i) $r_1 = a_0$; ii) $r_2 = 4a_0$; iii) $r_n = n^2 a_0$. $\langle 2, 1 | r | 2, 1 \rangle = 5a_0$, $\langle 2, 1 | r^2 | 2, 1 \rangle = 30a_0^2$.

Problema 4.12. O átomo de Hidrogénio

Em $t = 0$, a função de onda para o átomo de Hidrogénio é dada por

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(2 |1, 0, 0\rangle + |2, 1, 0\rangle + \sqrt{2} |2, 1, 1\rangle + \sqrt{3} |2, 1, -1\rangle \right), \quad (4.8)$$

onde os índices indicam os valores dos números quânticos n, l, m . Ignore efeitos de spin e possíveis transições radiativas.

- i) Qual é o valor esperado para a energia deste sistema?
- ii) Qual é a probabilidade de encontrar o sistema com $l = 1, m = +1$ como função do tempo?
- iii) Qual é a probabilidade de encontrar o electrão a 10^{-10} cm do protão (em $t = 0$)? Neste caso pode efectuar algumas aproximações, *p.e.* aproximar as exponenciais das funções radiais em primeira ordem.
- iv) Como é que esta função de onda evolui com o tempo?

Respostas: i) $\langle E \rangle = -7.47 \text{ eV}$; ii) $P = (1/5)\delta_{n2}$; iii) $P = 3.6 \times 10^{-6}$.

Problema 4.13. Enigma no átomo de Hidrogénio

Qual é a probabilidade de um electrão no estado fundamental do átomo de Hidrogénio ser encontrado *dentro do núcleo*?

- i) Assuma que a função de onda do estado fundamental é válida até $r = 0$. Determine o valor exacto pedido, considerando b como sendo o raio do núcleo.
- ii) Expanda o seu resultado como uma série de potências no parâmetro pequeno $\epsilon = 2b/a$, e mostre que o termo de ordem mais baixa é cúbico: $P \simeq (4/3)(b/a)^3$.
- iii) De forma alternativa, é possível assumir que $\psi(r)$ é essencialmente constante no volume do núcleo, de tal forma que $P \simeq (4/3)\pi b^3 |\psi(0)|^2$. Verifique que obtém o mesmo resultado que anteriormente.
- iv) Utilize $b \sim 10^{-15} \text{ m}$ e $a \sim 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ e obtenha uma estimativa numérica para P . Este valor representa “a fracção de tempo que o electrão passa dentro do núcleo”.

Respostas: i) $P = 1 - \left(1 + \frac{2b}{a} + 2\frac{b^2}{a^2}\right)e^{-2b/a}$; ii) $P = \frac{4}{3}\left(\frac{b}{a}\right)^3$; iv) $P = 1.07 \times 10^{-14}$.

Problema 4.14. Visualização das orbitais do átomo de Hidrogénio

O objetivo deste problema é visualizar a três dimensões as orbitais do átomo de Hidrogénio, recorrendo ao *Mathematica*.

- i) Comece por definir no *Mathematica* a componente radial das funções de onda do átomo de Hidrogénio:

```
R[n_Integer?Positive, l_Integer?NonNegative, r_] :=  
Block[{Rho} = (2 r)/n},  
Sqrt[(2/n)^3 (n - l - 1)!/(2 n (n + l)!)] E^(-Rho/2) \[Rho]^l  
LaguerreL[n - l - 1, 2 l + 1, Rho]] /; 1 < n
```

Repare que fizemos $a = 1$. Verifique a expressão de algumas funções radiais para determinadas combinações de n e l . Faça o gráfico dessas funções em função de r .

- ii) O *Mathematica* já tem definidas as funções harmónicas esféricas: `SphericalHarmonicY[l, m, θ , ϕ]`. Verifique igualmente a expressão de algumas destas funções para certas combinações de l e de m .
- iii) Defina, agora, a função de onda total como o produto da parte radial pela parte esférica:

```
\[Psi][n_, l_, m_, r_, \[CurlyTheta]_, \[CurlyPhi]_] :=  
\[Psi][n, l, m, r, \[CurlyTheta], \[CurlyPhi]] =  
FullSimplify[  
R[n, l, r] SphericalHarmonicY[l, m, \[CurlyTheta], \[CurlyPhi]],  
{r >= 0, \[CurlyTheta] \[Element] Reals, \[CurlyPhi] \[Element] Reals}]
```

- iv) Copie o seguinte código para o seu notebook de *Mathematica*, onde já deverá ter a função de onda completamente definida:

```
CompileWaveFunction =  
Compile[{{x, _Real}, {y, _Real}, {z, _Real}},  
Block[{\[Rho] = x^2 + y^2, r, \[CurlyTheta], \[CurlyPhi]},  
If[\[Rho] > 0, r = Sqrt[\[Rho] + z^2];  
\[CurlyTheta] = ArcCos[z/r];
```

```

\[CurlyPhi] = ArcTan[x, y], r = Abs[z];
\[CurlyTheta] = \[Pi]/2 Sign[z]; \[CurlyPhi] = 0];
#]] &;

data = Block[{n\[Psi] =
  CompileWaveFunction[\[Psi][4, 2, 0,
    r, \[CurlyTheta], \[CurlyPhi]]], data, vol},
  Table[Abs[n\[Psi][x, y, z]]^2,
    {z, -40, 40, 0.25}, {y, -40, 40, 0.25}, {x, -40, 40, 0.25}]];

ListDensityPlot3D[data, Axes -> False]

```

Deverá conseguir ver a função densidade de probabilidade para o estado $|4, 2, 0\rangle$. Altere os intervalos de x , y e/ou z de forma a conseguir ver cortes na orbital que obteve.

- v) Investigue a forma das orbitais do átomo de Hidrogénio para diversos estados $|n, l, m\rangle$. Faça diversos cortes adequados nas orbitais. Para uma melhor visualização de determinadas orbitais, poderá ser necessário diminuir ou aumentar os intervalos das variáveis do espaço cartesiano. Confirme os resultados bem conhecidos para as orbitais do átomo de Hidrogénio.
- vi) Qual o grau de degenerescência para os estados do átomo de Hidrogénio? Desenhe várias orbitais para as quais a energia é degenerada.