Mecânica Quântica II – 2019/20

Licenciatura em Física

Responsável: Eduardo V. Castro
Departamento de Física e Astronomia, FCUP

Série 2 – Método Variacional

1. Considere um oscilador harmónico linear, de massa m e frequência ω, a oscilar segundo o eixo dos xx. Use o método variacional e a função de onda de teste

$$\psi(x) = Ae^{-bx^2}\,,$$

onde b é uma constante e A é determinado pela normalização, para estimar a energia do estado fundamental considerando b como parâmetro variacional. Compare com o resultado exacto.
R: $E_{var} = \hbar\omega/2$, igual ao exacto.

2. Um oscilador harmónico linear (massa m, frequência ω) é sujeito a uma perturbação quártica:

$$\hat{V} = \alpha\hat{x}^4\,.$$

Usando a função de teste $\psi(x) = c_0\phi_0(x) + c_2\phi_2(x)$, onde $\phi_0(x)$ e $\phi_2(x)$ são as funções de onda pares do sistema não perturbado, correspondentes ao valor mais baixo de energia, obtenha:

   (a) O valor esperado da energia no estado teste.

   (b) Indique os melhores valores de c_0 e c_2 e estimatime a energia do estado fundamental do oscilador perturbado no limite $\alpha \ll \omega^3 m^2/\hbar$.
   R: Como $|c_0|^2 + |c_2|^2 = 1$ podemos fazer $c_0 = \cos\theta$ e $c_2 = \sin\theta$, obtendo-se $\tan 2\theta = -\frac{3\sqrt{2}}{9+8\left(\frac{\hbar\omega}{\lambda}\right)\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^2}$. No limite $\alpha \ll \omega^3 m^2/\hbar$ obtém-se $|\psi\rangle \simeq |0\rangle - \frac{3\sqrt{2}}{16}\frac{\lambda\hbar}{\omega^3 m^2}|2\rangle$.

3. Considere um átomo de Hélio. O Hamiltoniano que descreve o sistema de dois electrões sob acção do potencial no núcleo é dado por,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{12}\,,$$

onde $\hat{H}_0$ descreve o efeito do potencial Coulombiano devido ao núcleo nos electrões,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\vec{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{|\hat{\vec{r}}_1|} + \frac{1}{|\hat{\vec{r}}_2|}\right)\,,$$

e $\hat{V}_{12}$ diz respeito à energia de interacção entre os dois electrões,

$$\hat{V}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\hat{\vec{r}}_1 - \hat{\vec{r}}_2|}\,.$$

Experimentalmente, sabe-se que o valor da energia do estado fundamental é $E_0^{exp} = -78,975\,\text{eV}$.

   (a) Desprezando o termo de interacção $\hat{V}_{12}$, obtenha uma estimativa para a energia do estado fundamental E_0. Nota: para um átomo hidrogenóide de carga Ze, as energias obtêm-se substituindo $E_n \to Z^2E_n$ e as funções de onda substituindo $a \to a/Z$ nas soluções do átomo de hidrogénio, sendo $E_n = -13,6/n^2\,\text{eV}$ a energia de Bohr e a o raio de Bohr.
   R: $E_0 = -108,8\,\text{eV}$

(b) Na alínea anterior desprezou-se a interacção entre os electrões, em cujo caso a função de onda exacta é dada pelo produto das funções de onda hidrogenóides,

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2)\,, \tag{1}$$

onde $\phi_{100} = R_{10}(r)Y_{00}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$. Use o método variacional e a função de onda teste dada pela Eq. (1) para estimar a energia fundamental do átomo de Hélio.
R: $\langle\psi_0|\,\hat{V}_{12}\,|\psi_0\rangle = \frac{5}{8}\frac{Ze^2}{a} \Rightarrow E_0 = \frac{Ze^2}{a}\left(Z - \frac{5}{8}\right) = -74,8\,\text{eV}$

(c) Uma função de onda teste melhor leva em conta o efeito de blindagem do núcleo devido à presença do electrão adicional. Substituindo $Z \to \alpha$, e tratando α como parâmetro variacional, obtenha uma estimativa para a energia do estado fundamental.
R: $E(\alpha) = \left[\alpha^2 - 2\left(Z - \frac{5}{16}\right)\alpha\right]\frac{e^2}{a} \;\Rightarrow\; \alpha_{min} = Z - \frac{5}{16}$, $E_0 = -77,456\,\text{eV}$.

4. Considere uma molécula formada por dois átomos iguais. Cada átomo contribui com um electrão para a ligação. Sabe-se que para o átomo isolado o estado fundamental do electrão, $|s\rangle$, é tal que

$$\hat{H}_{at}\,|s\rangle = \varepsilon_0\,|s\rangle\ .$$

Use o método variacional para obter uma estimativa para a energia do estado fundamental da molécula usando como estado teste uma combinação linear dos estados atómicos $|s_1\rangle$ e $|s_2\rangle$ de cada um dos átomos isolados, isto é, $|\psi\rangle = N\left(\alpha\,|s_1\rangle + \beta\,|s_2\rangle\right)$ sendo N determinado pela normalização (esta abordagem é conhecida por LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals).
Nota: Para resolver o problema considere $\langle s_1\,|s_2\rangle = 0$, $\langle s_1|\,\hat{H}\,|s_1\rangle = \langle s_1|\,\hat{H}\,|s_1\rangle = \tilde{\varepsilon}_0$ e $\langle s_1|\,\hat{H}\,|s_2\rangle = -t$, e despreze a interacção entre os electrões.

5. Use o método variacional para determinar a energia do estado fundamental duma partícula num poço de potencial triangular:

$$V(x)\begin{cases} -V_0 x & x \le 0 \\ +\infty & x > 0 \end{cases}.$$

Considere a função de teste $\psi(x) = C(\lambda)xe^{\lambda x}$, onde λ é o parâmetro variacional. Porque é que λ deve ser positivo?

6. Considere uma partícula de massa m num poço de potencial de profundidade infinita, a uma dimensão, com largura a:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ +\infty & x < 0 \,\vee\, x > a \end{cases}.$$

(a) Determine a energia do estado fundamental da partícula.
R: $E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$

(b) Usando a função de teste

$$\psi(x) = Nx[a^2 - \alpha a x + (\alpha - 1)x^2],$$

onde N é uma constante de normalização, mostre que

$$\langle\psi|\,\hat{H}\,|\psi\rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\,\frac{70}{5}\left(\frac{12 - 9\alpha + 2\alpha^2}{16 - 11\alpha + 2\alpha^2}\right) \equiv E(\alpha)\,.$$

Peça ajuda, por exemplo, ao software Mathematica.

(c) Use o método variacional para obter o melhor valor para o parâmetro α. Estime a energia do estado fundamental e compare com a solução exacta. O Mathematica pode ajudar.
R: $\alpha = 1,\ \ E(\alpha = 1) = E_1 10/\pi^2$ (erro $<$2%)

7. Considere um sistema quântico cujos estados próprios do Hamiltoniano $\hat{H}$ são $|\phi_i\rangle$, $i = 1, 2, 3, \ldots, n$, aos quais correspondem as energias $E_1 < E_2 < E_3 < \cdots < E_n$. Seja $|\psi\rangle$ um estado normalizado qualquer. Mostre que se $\langle\psi\,|\psi_1\rangle = 0$, então $E_2 \le \langle\psi|\,\hat{H}\,|\psi\rangle$, onde E_2 é a energia do primeiro estado excitado. Idealize uma situação em que este resultado possa ser útil.