Mecânica Quântica II,FCUL, 2023-2024 António Amorim, Luis Bento, Jorge Sampaio e Edgar Cravo

Formulário

- $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i\sin(\theta)$
- $\sin(\alpha+\beta) = \sin(\alpha)\cos(\beta) + \cos(\alpha)\sin(\beta)$
- $\cos(\alpha+\beta) = \cos(\alpha)\cos(\beta) - \sin(\alpha)\sin(\beta)$
- Função de onda $\psi(x,y,x;t)$
- $\langle\phi\,|\,\psi\rangle = \int \phi^*\psi\,dx\,dy\,dz$
- $||\psi||^2 = \int \psi^*\psi\,dx\,dy\,dz$
- Hermit. $\langle\phi\,|\,A\psi\rangle = \langle A\phi\,|\,\psi\rangle$

- $A\,|\psi_\lambda\rangle = \lambda\,|\psi_\lambda\rangle$
- $|\psi\rangle = \sum_\lambda c_\lambda\,|\psi_\lambda\rangle$
- $\rho(\lambda) = |\,\langle\psi_\lambda\,|\,\psi\rangle\,|^2/\,\langle\psi\,|\,\psi\rangle$
- $\langle A\rangle = \int \psi(x)^* A\psi(x)\,dx$
- $\sigma_A = \sqrt{\langle(A-\langle A\rangle)^2\rangle}$
- $\sigma_x\,\sigma_p \geq \hbar/2$
- $\sigma_A\,\sigma_B \geq \frac{|\langle[A,B]\rangle|}{2}$
- $\sigma_E\,\sigma_t \geq \frac{\hbar}{2}$

- De Broglie $\lambda_B = 2\pi\hbar/p$
- $p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$
- $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$
- $\vec{p} = \hbar\vec{k}$
- $|\psi_{\vec{k}}\rangle = \mathcal{N}e^{-i\vec{k}\vec{r}}$
- $H = \frac{p^2}{2m} + V(x,p)$
- $H\,\psi_E(\ldots) = E\,\psi_E(\ldots)$
- $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$

- Caixa:
- $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l_x}}\sin\left(n\pi\frac{x}{l_x}\right)$
- $E_n = n^2\frac{\hbar^2\pi^2}{2ml_x^2} \quad n = 1,\ldots$
- Osc. Har. $V(x) = c\,x^2/2$
- $\omega = \sqrt{\frac{c}{m}} \qquad l = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$
- $h_0(x) = \frac{1}{(\pi l^2)^{1/4}}e^{-\frac{x^2}{2l^2}}$
- $h_1(x) = \frac{2x/l}{(4\pi l^2)^{1/4}}e^{-\frac{x^2}{2l^2}}$
- $h_2(x) = \frac{2(x/l)^2-1}{(4\pi l^2)^{1/4}}e^{-\frac{x^2}{2l^2}}$
- $h_3(x) = \frac{2(x/l)^3-3x/l}{(9\pi l^2)^{1/4}}e^{-\frac{x^2}{2l^2}}$
- $E_n = \frac{1+2n}{2}\hbar\omega \quad n = 0,\ldots$

- $\vec{L} = -i\hbar\vec{r}\times\vec{\nabla}$
- $L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi};\ L_\pm = L_x \pm iL_y$
- $L_zY_l^m = m\hbar Y_l^m \quad m = -l\ldots l$
- $L^2Y_l^m = l(l+1)\hbar^2Y_l^m$
- $L_\pm Y_l^m = \sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}\hbar Y_l^{m\pm1}$
- $Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
- $rY_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}z$
- $rY_1^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(x\pm iy)$
- $r^2Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(2z^2-x^2-y^2\right)$
- $r^2Y_2^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{5}{8\pi}}z(x\pm iy)$
- $r^2Y_2^{\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,(x\pm iy)^2$

- $x = r\sin(\theta)\cos(\varphi)$
  $y = r\sin(\theta)\sin(\varphi)$
  $z = r\cos(\theta)$
- $V(r) = -\frac{e^2Z}{4\pi\epsilon_0 r}$
- $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)\,Y_l^m(\theta,\varphi)$
- $E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_ea_0^2n^2} = -\frac{13.6eV}{n^2}$
- $R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-\frac{r}{a_0}}$
- $R_{20} = \frac{2-r/a_0}{2\sqrt{2a_0^3}}e^{-\frac{r}{2a_0}}$
- $R_{21} = \frac{r/a_0}{2\sqrt{6a_0^3}}e^{-\frac{r}{2a_0}}$
- $V_Y = -C_Y\frac{e^{-\frac{m_Bc^2}{\hbar c}r}}{r}$ Yukawa
- $\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle[H,A]\rangle + \langle\frac{\partial A}{\partial t}\rangle$
- $a^+\,|i\rangle = \sqrt{i+1}\,|i+1\rangle$

- $\hbar = 1.054571\times10^{-34}$ J.s
- $\hbar = 6.58120\ldots\times10^{-16}$ eV.s
- $m_e = 9.109383\ldots\times10^{-31}$ kg
- $c = 2.99792\times10^8$ m/s
- 1 eV$\approx 1.6\times10^{-19}$ J
- $m_ec^2 \approx 511\times10^3$ eV
- $e = 1.60217\ldots\times10^{-19}C$

- $m_pc^2 = 938\times10^6$ eV
- $\epsilon_0 = 8.8541\times10^{-12}$ C^2/Jm
- $\hbar c = 197.327$ eV·nm
- $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\hbar c}{137.036}$
- $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_ee^2} = 0.0529$ nm
- Å $= 10^{-10}$m ; Fm $= 10^{-15}$m
- $k_B = 8.617\times10^{-5}$ eV/K

- $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}}\,dx = |a|\sqrt{\pi}$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1}e^{-\frac{x^2}{a^2}}\,dx = 0$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2e^{-\frac{x^2}{a^2}}\,dx = \frac{a^3}{2}\sqrt{\pi}$
- $\int_0^\infty r^ne^{-\frac{r}{a}}\,dr = n!a^{n+1} \quad a>0$
- 1 eV. nm = 1 MeV. Fm
- $E_\gamma = \hbar\omega$, $\omega = 2\pi f$ e $c = \lambda f$

Problemas: Série - 6

1. Mostre que a diferença do valor de expectação da energia para um estado arbitrário e o estado fundamental é positivo e maior que o produto da diferença de energias entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental vezes o modulo quadrado do coeficiente da expansão no primeiro estado excitado. (Sugestão: seguir a demonstração nos transparentes).

2. Uma forma simples de uma função de onda para 2 partículas é o produto de duas funções, $\psi(\vec{r}_1, S_1, \vec{r}_2, S_2) = \psi_1(\vec{r}_1, S_1)\psi_2(\vec{r}_2, S_2)$. Mostre que se ψ_1, ψ_2 estão normalizadas, então ψ também está.

3. Mostre que para uma função de onda produto $\psi(\vec{r}_1, S_1, \vec{r}_2, S_2) = \psi_1(\vec{r}_1, S_1)\psi_2(\vec{r}_2, S_2)$ o quociente da probabilidade de encontrar a partícula 1 em $\vec{r}_a$ com projeção de spin $+\frac{1}{2}$ e em $\vec{r}_b$ com projeção de spin $-\frac{1}{2}$ não depende de onde se define simultaneamente que está a partícula 2 e do seu spin. Calcule a probabilidade de encontrar a partícula 1 em $\vec{r}_a$ com spin $+\frac{1}{2}$ sem assumir qualquer condição sobre a partícula 2.

4. Quando os núcleos numa molécula estão próximos uns dos outros, os electrões influenciam-se uns aos outros. A função de onda produto, como acima, não é mais válida. Mas suponha que recebe a função de onda verdadeira e mais uma vez lhe pedem para desenhar a mancha mostrando a probabilidade de encontrar o electrão 1. Qual seria o problema para desenhar este gráfico?

5. Na molécula H_2 o método variacional pode-se aplicar a uma função de onda do tipo,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a\psi_l(\vec{r}_1)\psi_r(\vec{r}_2) + b\psi_r(\vec{r}_1)\psi_l(\vec{r}_2)$$

onde a normalização é dada por

$$a^2 + b^2 + 2abS^2 = 1$$

e a densidade de número de electrões por

$$n(\vec{r}) = \left(a^2 + b^2\right)\left({\psi_l}^2(\vec{r}) + {\psi_r}^2(\vec{r})\right) + 4ab\, S\psi_l(\vec{r})\psi_r(\vec{r})$$

sendo as funções de onda normalizadas $\psi_l(\vec{r}) = R_{10}(\vec{r} - \vec{r}_l)Y_0^0$ e $\psi_r(\vec{r}) = R_{10}(\vec{r} - \vec{r}_r)Y_0^0$.
a) Se o integral de sobreposição, é dado por,

$$S(R) = e^{-\frac{R}{a_0}}\left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right)$$

onde R é a distância entre os núcleos, calcule o valor de a_+^2 quando $a = b$ e a_-^2 quando $a = -b$ para $R = \sqrt{2}a_0$.
b) Calcule, no ponto $\vec{r} = (\vec{r}_l + \vec{r}_r)/2$, o quociente das densidades de presença $\vec{n}_+$ para o estado em que $a = b$ e $\vec{n}_-$ para o estado em que $a = -b$ em função de S. Calcule esse quociente para o mesmo valor de R da alínea anterior.

6. Designando por $|+\frac{1}{2}\rangle$ e $|-\frac{1}{2}\rangle$ os estados próprios ortonormados do operador de projeção de spin, S_z, para uma partícula de spin $\frac{1}{2}$, com valores próprios $m_S\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar$ e sendo $\phi(\vec{r})$ uma função espacial de norma $\langle\phi|\phi\rangle = \int |\phi|^2\, d^3\vec{r}$ determine o produto interno $\langle\psi|\psi\rangle$ para

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \phi(\vec{r})\left(|+\frac{1}{2}\rangle + i\,|-\frac{1}{2}\rangle\right) .$$

7. O átomo de hélio tem dois eletrões. Considere para cada eletrão as quatro combinações de funções de onda $\phi_{1s}\,|1/2\rangle$, $\phi_{1s}\,|-1/2\rangle$, $\phi_{2s}\,|1/2\rangle$, $\phi_{2s}\,|-1/2\rangle$ onde os estados "s" representam $l = 0$, os índices $1, 2$ o número quântico radial n e $\pm 1/2$ o número quântico de projeção de spin m_s. Quantas componentes independentes de 2 eletrões podia construir para o estudo pelo método variacional para a função de onda deste átomo:
a) considerando os eletrões como partículas distintas;

b) considerando os eletrões como fermiões idênticos;

c) Escreva os determinantes de Slater que sobrevivem se impuser ainda que o momento angular total $(\vec{L}+\vec{S}_1+\vec{S}_2)$ dos eletrões é zero e os possíveis estados de spin total com $m_s = 0$ são $|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1/2,-1/2\rangle - |-1/2,1/2\rangle)$ e $|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1/2,-1/2\rangle + |-1/2,1/2\rangle)$.

8. O átomo de hélio tem dois eletrões emparelhados para o spin total 0, ou seja, estado de spin $|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1/2,-1/2\rangle - |-1/2,1/2\rangle)$. O Hamiltoneano deste sistema tem a forma:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_1} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$$

onde os dois primeiros termos e os dois termos a seguir são o Hamiltoneano de um átomo hidrogenoide mas com um núcleo de carga $2e$. As soluções de $n=0$ e $l=0$ destes átomos, ψ_{1s} têm energia $E_0 = -\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 a_0}$ e o valor médio $\langle\frac{1}{r_{12}}\rangle$ para ambos os eletrões com este estado é $\frac{5}{4a_0}$. Escreva uma função de onda para o estado fundamental do átomo de hélio a partir desta funções e diga qual a expressão da energia do estado em função da constante de Rydberg, $R_y = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$.

9. Designando como $|m_1, m_2\rangle$ os estados próprios dos operadores de projeção de spin das partículas distintas 1 e 2, S_{1z}, S_{2z}, de duas partículas de spin $\frac{1}{2}$, com valores próprios respetivamente $m_1\hbar, m_2\hbar$ e sendo $\phi_a(\vec{r})$ e $\phi_b(\vec{r})$ funções de produtos internos $\langle\phi|\phi'\rangle = \int \phi^*\phi\, d^3\vec{r}$, determine em termos de $\langle\phi_a|\phi_a\rangle$, $\langle\phi_b|\phi_b\rangle$, $\langle\phi_a|\phi_b\rangle$ o produto interno $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$ para

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\left(|+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle - |-\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle\right) \\
\psi_2 &= \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\left(|+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle\right)
\end{aligned}$$