PGF5001 - MECÂNICA QUÂNTICA I (2010)
Resolução Comentada da Lista de Problemas 5
Eduardo T. D. Matsushita

1. Considere uma partícula de carga $-e$ no campo elétrico de uma carga puntiforme de carga igual a Ze. A hamiltoniana desse sistema é

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{\hat{r}}.$$

Queremos calcular a energia e a função de onda do estado fundamental desse sistema pelo **método variacional** em dois casos diferentes. Em ambos os casos as funções de onda são normalizadas e dependem apenas da distância r (funções radiais), $\langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(r)$. Nessas condições, o funcional $E[|\psi\rangle] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$ pode ser escrito explicitamente da forma

$$\begin{aligned} E[|\psi\rangle] &= \frac{1}{2m}\langle\psi|\hat{\mathbf{p}}^2|\psi\rangle - Ze^2\langle\psi|\frac{1}{\hat{r}}|\psi\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\mathbf{r}\ \nabla\psi^\star(r)\cdot\nabla\psi(r) - Ze^2\int d^3\mathbf{r}\ \psi^\star(r)\frac{1}{r}\psi(r) \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{m}\int_0^\infty dr\ r^2\left|\frac{\partial\psi}{\partial r}(r)\right|^2 - 4\pi Ze^2\int_0^\infty dr\ r|\psi(r)|^2, \end{aligned}$$

onde as integrais estão em coordenadas esféricas.

(a) Primeiramente vamos considerar uma função de onda teste exponencial, $\psi(r) = \left(\frac{b^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-br}$, com b sendo o parâmetro variacional. Segue que:

$$\begin{aligned} E[|\psi\rangle] &= \frac{2\hbar^2 b^3}{m}\int_0^\infty dr\ r^2\left|\frac{\partial}{\partial r}e^{-br}\right|^2 - 4Ze^2b^3\int_0^\infty dr\ re^{-2br} \\ &= \frac{2\hbar^2 b^5}{m}\int_0^\infty dr\ r^2e^{-2br} - 4Ze^2b^3\int_0^\infty dr\ re^{-2br}. \end{aligned}$$

Utilizando a identidade $\int_0^\infty dr\ r^n e^{-\alpha r} = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$ resulta:

$$E[|\psi\rangle] = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} - Ze^2 b.$$

Minimizando $E[|\psi\rangle]$ com relação ao parâmetro variacional b:

$$\frac{d}{db}E[|\psi\rangle] = \frac{\hbar^2 b}{m} - Ze^2 = 0 \quad \to \quad b = \frac{Zme^2}{\hbar^2} = \frac{Z}{a_0},$$

onde $a_0 = \hbar^2/me^2$ é o raio de Bohr. Substituindo o valor obtido para b no funcional $E[|\psi\rangle]$ e na função de onda variacional resulta:

$$\boxed{E_g = -\frac{Z^2e^2}{2a_0} = Z^2E_1 \quad \text{e} \quad \psi(r) = \left(\frac{Z}{a_0\pi^{1/3}}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0},} \tag{1}$$

com E_1 sendo a energia exata do estado fundamental do átomo de hidrogênio. Observe que o método variacional forneceu os resultados **exatos** para as energia e função de onda do átomo de hidrogênio, $Z = 1$. Isso era esperado uma vez que a solução exata está contida dentro do espaço variacional formado pelas funções de teste exponenciais.

(b) Agora vamos considerar uma função de teste gaussiana, $\psi(r) = \left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^{3/2} e^{-\frac{b^2r^2}{2}}$. Segue que:

$$\begin{aligned} E[|\psi\rangle] &= \frac{2\hbar^2 b^3}{m\pi^{1/2}} \int_0^\infty dr\ r^2 \left| \frac{\partial}{\partial r} e^{-\frac{b^2r^2}{2}} \right|^2 - \frac{4Ze^2b^3}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dr\ re^{-b^2r^2} \\ &= \frac{2\hbar^2 b^7}{m\pi^{1/2}} \int_0^\infty dr\ r^4 e^{-b^2r^2} - \frac{4Ze^2b^3}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dr\ re^{-b^2r^2}. \end{aligned}$$

Utilizando o fato que $\int_0^\infty dr\ r^4 e^{-\alpha r^2} = \frac{3}{8\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ e $\int_0^\infty dr\ re^{-\alpha r^2} = \frac{1}{2\alpha}$ obtemos:

$$E[|\psi\rangle] = \frac{3\hbar^2 b^2}{4m} - \frac{2Ze^2 b}{\pi^{1/2}}.$$

Minimizando $E[|\psi\rangle]$ com relação ao parâmetro variacional b:

$$\frac{d}{db}E[|\psi\rangle] = \frac{3\hbar^2 b}{2m} - \frac{2Ze^2}{\pi^{1/2}} = 0 \quad \rightarrow \quad b = \frac{4Zme^2}{3\hbar^2\pi^{1/2}} = \frac{4}{3\pi^{1/2}}\frac{Z}{a_0},$$

onde $a_0 = \hbar^2/me^2$ é o raio de Bohr. Com o valor de b obtido a partir da minimização do funcional, identificamos, respectivamente, as energia e função de onda do estado fundamental:

$$\boxed{E_g = -\frac{4}{3\pi}\frac{Z^2e^2}{a_0} = \frac{8}{3\pi}Z^2E_1 \approx 0.85 Z^2 E_1 \quad \text{e} \quad \psi(r) = \left(\frac{4Z}{3\pi a_0}\right)^{3/2} e^{-8Z^2r^2/9\pi a_0^2}.} \tag{2}$$

Como esperado, a energia resultante excede a energia exata do estado fundamental, pois, nesse caso, a solução exata não está contida dentro do espaço variacional formado pelas funções de onda de teste gaussianas.

2. Considere um oscilador harmônico unidimensional que se encontra no estado fundamental em $t < 0$. Suponha que num instante $t \geq 0$ uma força espacialmente uniforme e dependente do tempo passa a agir no sistema,

$$\mathbf{F}(t) = F_0 e^{-t/\tau}\mathbf{e}_x.$$

(a) Queremos determinar a probabilidade de encontrar o sistema no primeiro estado excitado num instante $t > 0$ em 1ª ordem de teoria de perturbação dependente do tempo.

Primeiramente devemos determinar a energia potencial associada a pertubação dependente do tempo. Uma vez que a força aplicada num sistema mecânico é igual ao negativo do gradiente de sua energia potencial, segue que

$$\hat{V}(t) = -F_0 \hat{x} e^{-t/\tau}.$$

Nessas condições podemos calcular as amplitudes de probabilidade até a primeira ordem,

$$\begin{aligned} c_1^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, e^{i\omega_{10}t'} \langle 1|\hat{V}(t')|0\rangle &= \frac{iF_0}{\hbar}\langle 1|\hat{x}|0\rangle \int_0^t dt'\, e^{i\omega t'} e^{-t'/\tau} \\ &= \frac{iF_0}{\hbar}\langle 1|\hat{x}|0\rangle \frac{e^{(i\omega - 1/\tau)t} - 1}{(i\omega - 1/\tau)}. \end{aligned}$$

Levando em conta que $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$, facilmente podemos computar o elemento de matriz $\langle 1|\hat{x}|0\rangle$,

$$\langle 1|\hat{x}|0\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}},$$

e consequentemente

$$c_1^{(1)}(t) = \frac{iF_0}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \frac{e^{(i\omega - 1/\tau)t} - 1}{(i\omega - 1/\tau)}.$$

Assim, a probabilidade de transição é dada por

$$\boxed{P_{0\to 1}(t) = |c_1^{(1)}(t)|^2 = \frac{|F_0|^2}{2\hbar m\omega}\left[\frac{1 + e^{-2t/\tau} - 2\cos\omega t\, e^{-t/\tau}}{\omega^2 + (1/\tau)^2}\right].} \tag{3}$$

Observe que, para τ finito,

$$\lim_{t\to\infty} P_{0\to 1}(t) = \frac{|F_0|^2}{2\hbar m\omega}\frac{1}{[\omega^2 + (1/\tau)^2]},$$

é independente do tempo. Tal resultado é esperado uma vez que nesse limite a perturbação vai a zero.

(b) Note que a perturbação $\hat{V}(t)$ cria e aniquila quanta de oscilador harmônico. Nessas condições, segue que em primeira ordem só podem ocorrer transições para o primeiro estado excitado, $n = 1$. Transições para estados com $n \geq 1$ podem ocorrer quando consideramos ordens superiores na correção. Por exemplo, em 2ª ordem, podemos ter transições para o segundo estado excitado $n = 2$.

3. Considere um átomo de hidrogênio no estado fundamental, $1s$, entre as placas de um capacitor. Um campo elétrico espacialmente uniforme e dependente do tempo,

$$\mathbf{E} = \begin{cases} 0 & t < 0, \\ E_0 e^{-t/\tau}\mathbf{e}_z & t > 0, \end{cases}$$

é aplicado nesse átomo. Nessas condições, a energia potencial do átomo de hidrogênio devido ao campo elétrico é dada por

$$\hat{V}(t) = -eE_0\hat{z}e^{-t/\tau}.$$

Vamos investigar, em 1ª ordem em teoria de perturbação dependente do tempo, as transições do estado fundamental $1s$ para os estados com $n = 2$. A amplitude de probabilidade de transição é dada por

$$\begin{aligned} c^{(1)}_{2,l,m} &= -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' e^{i\omega_{21}t'}\langle 2,l,m|\hat{V}(t')|1,0,0\rangle = \frac{ieE_0}{\hbar}\langle 2,l,m|\hat{z}|1,0,0\rangle\int_0^t dt' e^{i\omega_{21}t'}e^{-t'/\tau} \\ &= \frac{ieE_0}{\hbar}\langle 2,l,m|\hat{z}|1,0,0\rangle\frac{e^{(i\omega_{21}-1/\tau)t}-1}{(i\omega_{21}-1/\tau)}, \end{aligned}$$

onde $\omega_{21} \equiv \frac{E_2-E_1}{\hbar} = \frac{3e^2}{8\hbar a_0}$. Sem calcular explicitamente (ainda) o elemento de matriz $\langle 2,l,m|\hat{z}|1,0,0\rangle$, a expressão para a probabilidade de transição fica igual a

$$P_{1s\to|2,l,m\rangle}(t) = |c^{(1)}_{2,l,m}(t)|^2 = \frac{e^2E_0^2}{\hbar^2}|\langle 2,l,m|\hat{z}|1,0,0\rangle|^2\left[\frac{1+e^{-2t/\tau}-2\cos\omega_{21}t\ e^{-t/\tau}}{\omega_{21}^2+(1/\tau)^2}\right].$$

Para não ficar efetuando integrais sem necessidade, vamos analisar os elementos de matriz $\langle n',l',m'|\hat{z}|n,l,m\rangle$ que dão as **regras de seleção**. Mostraremos que esses elementos de matriz são não-nulos apenas quando (i) envolvem estados com paridades opostas e (ii) possuem o mesmo valor para a projeção do momento angular orbital na direção Oz.

(i) Considere o operador paridade $\hat{\pi}$ cuja ação num estado $|n,l,m\rangle$ é

$$\hat{\pi}|n,l,m\rangle = \epsilon_l|n,l,m\rangle, \qquad \epsilon_l \equiv (-1)^l.$$

Levando em conta que o operador $\hat{z}$ é ímpar por inversão espacial, $\hat{\pi}^\dagger\hat{z}\hat{\pi} = -\hat{z}$, podemos reescrever $\langle n',l',m'|\hat{z}|n,l,m\rangle$ da forma:

$$\langle n',l',m'|\hat{z}|n,l,m\rangle = \langle n',l',m'|\hat{\pi}^\dagger\hat{\pi}\hat{z}\hat{\pi}^\dagger\hat{\pi}|n,l,m\rangle = -\epsilon_{l'}\epsilon_l\langle n',l',m'|\hat{z}|n,l,m\rangle$$

ou mais especificamente

$$(1+\epsilon_{l'}\epsilon_l)\langle n',l',m'|\hat{z}|n,l,m\rangle = 0$$

mostrando que estados com paridades opostas, $\epsilon_l = -\epsilon_{l'}$, são conectados pelo operador $\hat{z}$.

(ii) Para demonstrar que os estados conectados pelo operador $\hat{z}$ devem conservar a projeção do momento angular orbital na direção Oz devemos utilizar o fato de que o operador $\hat{L}_z$ comuta com $\hat{z}$, $[\hat{L}_z,\hat{z}] = 0$. Assim segue que:

$$\langle n',l',m'|[\hat{L}_z,\hat{z}]|n,l,m\rangle = 0.$$

Por outro lado,

$$\langle n',l',m'|[\hat{L}_z,\hat{z}]|n,l,m\rangle = \langle n',l',m'|\hat{L}_z\hat{z}-\hat{z}\hat{L}_z|n,l,m\rangle = \hbar(m'-m)\langle n',l',m'|\hat{z}|n,l,m\rangle,$$

de modo que:

$$\hbar(m' - m)\langle n', l', m'|\hat{z}|n, l, m\rangle = 0.$$

Assim, o elemento de matriz $\langle n', l', m'|\hat{z}|n, l, m\rangle$ dá uma contribuição finita se $m = m'$.

Com base nessa análise anterior, concluímos que a transição $1s \to 2s$ é proibida uma vez que a perturbação não promove transição entre estados de mesma paridade e que as transições $1s \to |2, 1, \pm 1\rangle$ também são proibidas por envolver estados que não conservam a projeção do momento angular orbital na direção Oz:

$$\boxed{P_{1s\to 2s} = 0} \tag{4}$$

e

$$\boxed{P_{1s\to|2,1,\pm 1\rangle} = 0.} \tag{5}$$

A única transição permitida será para o estado $|2, 1, 0\rangle$. Vamos calcular explicitamente o elemento de matriz:

$$\langle 2, l, 0|\hat{z}|1, 0, 0\rangle = \int d^3\mathbf{r}\ \psi^\star_{210}(\mathbf{r}) z \psi_{100}(\mathbf{r}).$$

Com auxílio da relação $z = r\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}(\theta, \phi)$ e da forma explícita da função de onda $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ segue:

$$\begin{aligned}
\langle 2, l, 0|\hat{z}|1, 0, 0\rangle &= \int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega\ R^\star_{21}(r) Y^\star_{10}(\theta, \phi) \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}(\theta, \phi) R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \phi) \\
&= \int d\Omega\ |Y_{10}(\theta, \phi)|^2 \int_0^\infty dr R^\star_{21}(r) \frac{r^3}{\sqrt{3}} R_{10}(r) \\
&= \int_0^\infty dr R_{21}(r) \frac{r^3}{\sqrt{3}} R_{10}(r),
\end{aligned}$$

onde utilizamos que $Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ e a relação de ortogonalidade dos harmônicos esféricos $\int d\Omega Y^\star_{l'm'}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_{l'l}\delta_{m'm}$. Vale salientar que o exercício diz não ser necessário efetuar a integral radial.

Logo, a probabilidade de transição para o estado $|2, 1, 0\rangle$ assume a forma explícita

$$\boxed{P_{1s\to|2,l,m\rangle}(t) = \frac{e^2 E_0^2}{3\hbar^2} \left| \int_0^\infty dr R_{21}(r) r^3 R_{10}(r) \right|^2 \left[\frac{1 + e^{-2t/\tau} - 2\cos\omega_{21} t\ e^{-t/\tau}}{\omega_{21}^2 + (1/\tau)^2} \right],} \tag{6}$$

que no limite $t >> \tau$, para τ finito, assume a forma

$$\boxed{P_{1s\to|2,l,m\rangle}(t >> \tau) = \frac{e^2 E_0^2}{3\hbar^2} \left| \int_0^\infty dr R_{21}(r) r^3 R_{10}(r) \right|^2 \frac{1}{\omega_{21}^2 + (1/\tau)^2},} \tag{7}$$

independente do tempo, com $\omega_{21} = \frac{3e^2}{8\hbar a_0}$.