

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2009-2010. SERIE L04EXTRA.

MECÁNICA CUÁNTICA Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Ejercicios de simulación numérica

Los siguientes ejercicios se ofrecen como alternativas para la realización de un trabajo voluntario que puede representar 0–1 puntos añadidos a la nota del primer parcial. Quien desee participar debe elaborar un breve informe sobre su trabajo y entregarlo antes del día 1 de abril de 2010. Pautas importantes a seguir son:

- Los informes deben ser individuales. Se permite la colaboración para la elaboración de los programas y/o gráficas, pero el informe, en el que debe constar con quién y en qué se ha colaborado, debe ser personal y, por lo tanto, diferente para cada alumno.
- Un informe prototípico consta de: título, autor, fecha, introducción, método, resultados, discusión de los resultados, conclusiones y referencias bibliográficas.
- Una extensión razonable ronda las 4000 palabras, es decir unas 5 páginas de 40 líneas/pág. y 20 palabras/línea. Esta extensión se refiere al texto, excluyendo listados, tablas y figuras extensas. No queremos una enciclopedia ni tampoco un telegrama.
- Valoraremos la corrección de los resultados, la calidad de la discusión, la redacción del informe, la ilustración de los resultados, la originalidad de vuestras ideas, y la bondad de la presentación.
- Vuestro informe debe ser original. Es admisible incluir un fragmento de texto ajeno siempre que sea breve, pertinente a vuestra discusión, y se cite la fuente. En cambio, construir el informe empleando un simple copia y pega de otras fuentes, aunque se citen, está expresamente prohibido. **El plagio no es tolerable.**

T1. Integra numéricamente la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula sometida a un potencial unidimensional genérico $V(x)$. Puedes examinar alguno de los problemas siguientes:

- a) La partícula en la caja de paredes infinitas.
- b) La partícula en la caja de paredes finitas.
- c) El oscilador armónico.
- d) Un potencial $V(x) = \infty$ para $x < -a/2$ o $x > +a/2$, $V(x) = V_0$ si $x \in [-b/2, +b/2]$, y $V(x) = 0$ en otro caso. Es decir, la partícula en la caja con una barrera intermedia. Es interesante examinar el efecto que tiene variar la altura y la anchura de la barrera. También se puede romper la simetría izquierda-derecha desplazando del centro la barrera, o haciendo que el potencial a uno y otro lado de la misma sea diferente.
- e) El potencial $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \lambda e^{-\zeta x^2}$ con $\lambda \approx 10k-20k$ y $\zeta > 1$.
- f) Un potencial $V(x) = \infty$ para $x < 0$ y $V(x) = kx^2/2$ para $x \geq 0$.
- g) Cualquier otro potencial que quieras imaginar, teniendo en cuenta que debe ligar a la partícula a una región del espacio.

Explicación más detallada: Para cualquiera de los problemas unidimensionales de una partícula que se propone examinar, la ecuación de Schrödinger toma la forma de una ecuación diferencial de segundo grado:

$$\psi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi(x). \quad (1)$$

La integración se puede hacer empleando la rutina `lsode()` de OCTAVE. Para ello, debemos empezar por convertir la ecuación de segundo grado en dos ecuaciones acopladas de primer grado. Esto se logra definiendo

$$\xi_1(x) = \psi(x), \quad \xi_2(x) = \psi'(x) \quad (2)$$

con lo que el sistema a resolver es

$$\xi_1' = \xi_2, \quad \xi_2' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\xi_1. \quad (3)$$

El siguiente escollo es qué problema examinar. El consejo es comenzar tratando un problema con solución analítica conocida, p. ej. el oscilador armónico, y pasar a un problema más exótico sólo cuando todo esté funcionando correctamente. Trabajar en las unidades físicas de m , $\hbar$, etc o convertir las ecuaciones a magnitudes adimensionales queda a vuestra decisión.

Para integrar el sistema de ecuaciones diferenciales es necesario decidir una rejilla de valores para la coordenada x y, sobre todo, se necesitan valores iniciales de la función y su primera derivada en un punto inicial. El consejo es comenzar con valores iniciales pequeños, pero no nulos, para algún punto inicial claramente alejado de la zona de menor potencial. En el caso de potenciales con barreras infinitas, sin embargo, la función debe anularse estrictamente en la pared infinita, y este es un buen punto inicial para la integración.

El resultado de la integración será, en general, una función de onda no normalizada, de modo que la función proporcionada por `lsode()` debe ser normalizada posteriormente. Obsérvese que esta normalización, en realidad, hace que el valor inicial dado a $\psi'(x_0)$ sea poco importante.

También hay que determinar el valor de la energía E de cada estado. Hay diferentes formas de abordar el problema. En *Química Cuántica* de I.N. Levine, p. ej. podéis leer acerca del método de Numerov, que consiste básicamente en lanzar dos trayectorias: una con x creciente que comienza en el extremo izquierdo del rango, y otra con x decreciente que comienza en el extremo derecho. La energía se va modificando hasta conseguir que las dos trayectorias coincidan y sean equivalentes. Nuestro consejo, sin embargo, es emplear un método diferente.

La función de onda en los problemas 1D que estamos resolviendo se caracteriza por tener un número de nodos creciente para los estados estacionarios de energía creciente. Si excluimos los posibles nodos en las paredes de potencial infinitas, el estado fundamental es anodal, el primer estado excitado presenta un único nodo, el segundo estado dos, y así sucesivamente. Si ponemos una energía excesiva al integrar la ecuación diferencial, la función resultante tendrá más nodos de la cuenta. Esto nos proporciona un criterio: *la energía correcta de un estado estacionario corresponde al mayor valor de E que presenta el número correcto de nodos y no más.*

Suponed que estamos tratando de encontrar el estado fundamental. Probamos con una energía (por ejemplo, el valor mínimo del potencial). Si la función de onda resultante carece de nodos, sabemos que la energía de prueba es menor o igual que la verdadera. Probamos con un valor mayor. Si ahora resulta una función con uno o más nodos, la energía de prueba es mayor o igual que la verdadera. A partir de ese momento se trata de jugar al mayor/menor hasta localizar la energía con tanta precisión como queramos. Cambiando el número de nodos esperados podemos tratar cualquier estado excitado.

T2. Considera una partícula de masa m moviéndose en una caja 1D de dimensión a sometida al potencial siguiente:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x < 0 \text{ ó } x > a, \\ \frac{\hbar^2 V_0}{8ma^2} & \text{si } x \in [a/2 - b, a/2 + c], \\ 0 & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

Utiliza las funciones de onda de la partícula en la caja como base para un cálculo de variaciones lineal del problema. Como sugerencia, puedes examinar:

- La influencia del número de funciones de base en los resultados y la convergencia de energías y funciones de onda.
- El efecto de aumentar la altura de la barrera interna, V_0 , para una anchura $b = c \ll a$ constante.
- El efecto de aumentar la anchura de la barrera, $b = c$, para una altura $V_0 \geq 4$.
- El efecto de la altura y anchura de la barrera y el de la masa de la partícula sobre la probabilidad del efecto túnel.

- El efecto de desplazar la barrera del centro de la caja, manteniendo constantes la altura y anchura.
- ¿Qué pasaría si, en lugar de una barrera, hubiera un pozo de potencial ($V_0 < 0$) dentro de la caja?
- Puedes generalizar estos resultados al caso en el que la caja contenga más de una barrera interna de potencial.
- Puedes examinar otros potenciales interesantes, tales como $V(x) = B(h^2/8ma^2) \sin(k\pi x/a)$ para diferentes valores de $B \in \mathbb{R}$ y $k \in \mathbb{N}_1$.

Acompaña tu análisis de resultados de las tablas pertinentes con la energía de los primeros estados y de dibujos de las funciones de onda o densidades de probabilidad de los mismos.

T3. Considera una partícula de masa m confinada en una caja $x \in [0, a]$ mediante un potencial de paredes infinitas. Como otros muchos problemas unidimensionales, existen estados pares e impares que se alternan sucesivamente y se distinguen porque el punto central de la caja carece de o constituye un punto nodal, respectivamente. Una función de la forma

$$\phi_n(x) = N_n x^n (a-x)^n$$

tiene las propiedades requeridas de una función par, mientras que

$$\psi_n(x) = M_n x^n (a/2-x)(a-x)^n$$

se comporta como deben hacerlo las funciones impares. (a) Calcula la norma de ambas familias de funciones. (b) Utiliza el método de variaciones lineal y las funciones ϕ_1 y ϕ_2 para obtener la energía y función de onda aproximadas de dos de los estados del sistema. ¿Cuáles son estos dos estados? (c) ¿Qué pasaría si empleásemos ϕ_1 y ψ_1 en el apartado anterior? (d) Generaliza el tratamiento del apartado (b) construyendo un pequeño código OCTAVE que permita un número arbitrario de funciones de base $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots\}$. Examina como cambia la energía y función de onda aproximada de los primeros estados comparadas con las soluciones exactas. (e) Repite el apartado anterior empleando una base arbitraria de funciones $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots\}$.

Ejercicio de investigación bibliográfica

Los ejercicios anteriores son de carácter esencialmente computacional. En esta ocasión vamos a cambiar radicalmente la naturaleza de la tarea. El objetivo que tratamos de conseguir es que: (1) hagáis una investigación académica buscando, leyendo y comprendiendo bibliografía; (2) completéis un breve informe ² acerca del tema asignado; (3) expongáis brevemente ante la clase ³ el resultado de vuestra investigación.

La lista de tareas candidatas aparece a continuación. No se trata de una lista cerrada, de modo que podéis *negociar* vuestras propias propuestas. Para evitar repeticiones, los temas se asignarán a quien primero lo solicite. Se admite el trabajo en equipo, si la complejidad del tema lo justifica, y en tal caso el equipo recibirá instrucciones adicionales.⁴

1. Historia del descubrimiento de las partículas subatómicas a comienzos del siglo XX y de la naturaleza de la estructura de átomos y moléculas.
2. Historia de los cálculos variacionales o perturbativos en el átomo de helio.
3. El experimento de la gota de aceite de Robert Millikan.
4. Los experimentos de dispersión de partículas alfa llevados a cabo por Ernst Rutherford y colaboradores (Geiger y Marsden) en el laboratorio Cavendish.
5. Los experimentos de Henry Moseley.
6. La historia del laboratorio Cavendish en el período 1890–1930, aproximadamente.
7. El formalismo cuántico temprano de Bohr-Sommerfeld.
8. El experimento de Davisson-Germer.

9. El experimento de FranckHertz.
10. El experimento de Stern y Gerlach.
11. Busca un tema relacionado con la asignatura en cualquiera de estas dos revistas: *Journal of Chemical Education* y *American Journal of Physics*. Discute con tu profesor la conveniencia del artículo o artículos que elijas, o solicita sugerencias y recomendaciones adicionales si no encuentras nada apropiado.

Podéis consultarnos vuestras dudas y dificultades. Eso sí, la respuesta apropiada a *no sé qué tengo que hacer* (o variantes similares) es: *estudia los materiales que te hemos dado* y los textos que encuentres en la biblioteca. Cuanto más detallada sea vuestra consulta (y mayor el trabajo que hayáis invertido antes de pedir auxilio) más detallada será nuestra respuesta.

²Una extensión razonable ronda las 4000 palabras, es decir unas 5 páginas de 40 líneas/pág. y 20 palabras/línea. Esta extensión se refiere al texto, excluyendo listados, tablas y figuras extensas. No queremos una enciclopedia ni tampoco un telegrama.

³Durante un período de unos 15 min. y haciendo uso de los medios técnicos que juzguéis apropiados (transparencias, cañón de proyección, pizarra, etc).

⁴(1) El informe deberá indicar claramente qué tarea ha realizado cada integrante; (2) el tamaño o complejidad del informe deben justificar el tamaño del equipo; (3) todos los integrantes deben actuar durante la exposición, para la que se pactará una duración apropiada; y (4) todos los integrantes deberán estar dispuestos a responder a cuestiones que nos permitan garantizar que, de verdad, han participado en el trabajo.