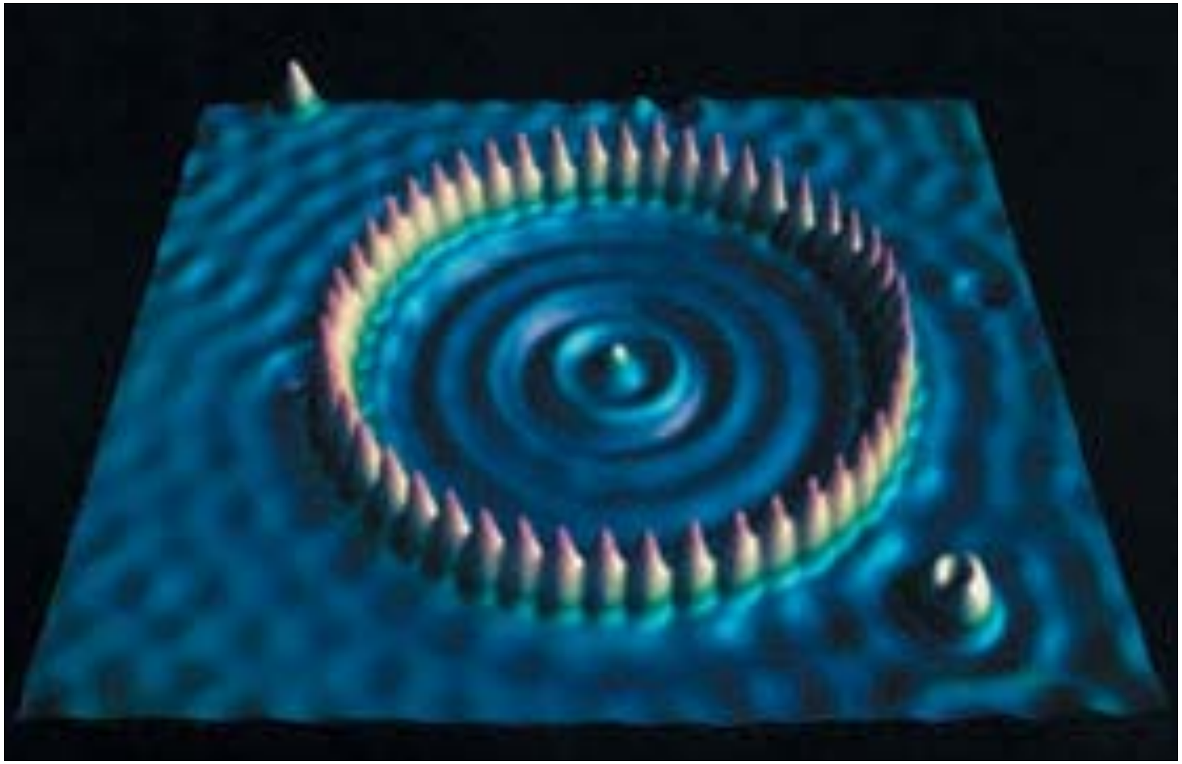
UFABC - Física Quântica - Curso 2017.3

Prof. Germán Lugones

Aula 9

Soluções da equação de Schrödinger: partícula numa caixa infinita



Dada uma função de energia potencial V(x) que representa um certo sistema, queremos usar uma equação de Schrödinger independente de tempo, para:

- determinar os possíveis níveis de energia
- determinar as funções de onda ψ(x) correspondentes.

A equação de Schrödinger para o potencial nulo

Mostraremos que, para uma **partícula livre** de massa m movendo-se em uma dimensão, a função

$$\psi(x) = A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}$$

é uma solução para a equação de Schrödinger independente do tempo para quaisquer valores das constantes A e B.

Não há forças agindo sobre uma partícula livre. Como a força sobre uma partícula é dada por $F = -dV(x)/dx$, temos que para uma partícula livre $V(x)=\text{constante}$. Neste exemplo adotaremos $V(x)=0$.

Portanto, a equação de Schrödinger independente do tempo fica:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \cancel{V(x)\psi(x)} = E\psi(x)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

Derivamos $\psi(x) = A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}$ para checar se se verifica a equação:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = ikAe^{ikx} - ikBe^{-ikx}$$
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -k^2Ae^{ikx} - k^2Be^{-ikx}$$

Substituindo na Eq. de Schrödinger, temos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(-k^2Ae^{ikx} - k^2Be^{-ikx}\right) = E\left(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\right)$$

$$\frac{\hbar^2k^2}{2m}\psi(x) = E\psi(x)$$

Como temos V(x)=0, a energia total é:

$$E = p^2/(2m)+V(x) = p^2/(2m)$$

Usando a relação de De Broglie, $p=\hbar k$, temos:

$$E = p^2/(2m) = \hbar^2 k^2/(2m)$$

Substituindo na equação do slide anterior obtemos:

$$E\,\psi(x) = E\,\psi(x)$$

Logo, a função $\psi(x) = A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}$ é uma solução para a equação de Schrödinger independente do tempo para quaisquer valores das constantes A e B.

Revisão de equações diferenciais ordinárias

Teorema 1: Seja a equação diferencial:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \alpha^2 f(x) = 0$$

onde f(x) é uma função real ou complexa, e α é uma constante real, i.e. α^2 é um número real positivo.

No curso de EDO, se demonstra que a solução dessa equação é:

$$f(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

onde A e B são constantes arbitrárias.

Temos uma combinação linear de **exponenciais complexas**.

Teorema 2: Seja a equação diferencial:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} - \alpha^2 f(x) = 0$$

onde α é uma constante real.

A solução dessa equação é:

$$f(x) = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}$$

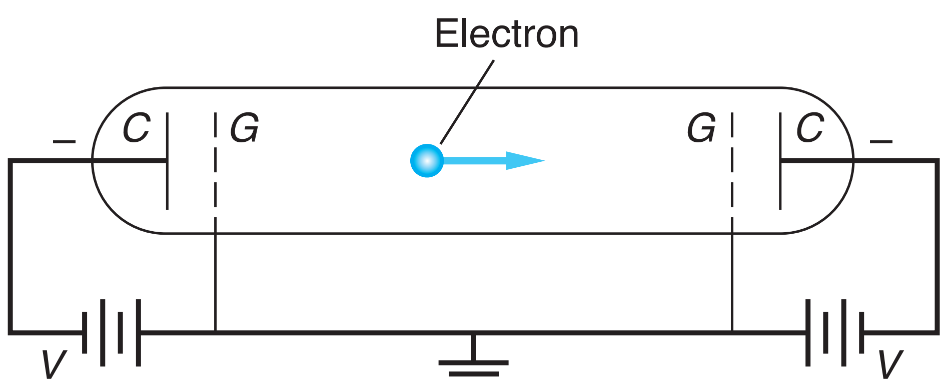
onde A e B são constantes arbitrárias.

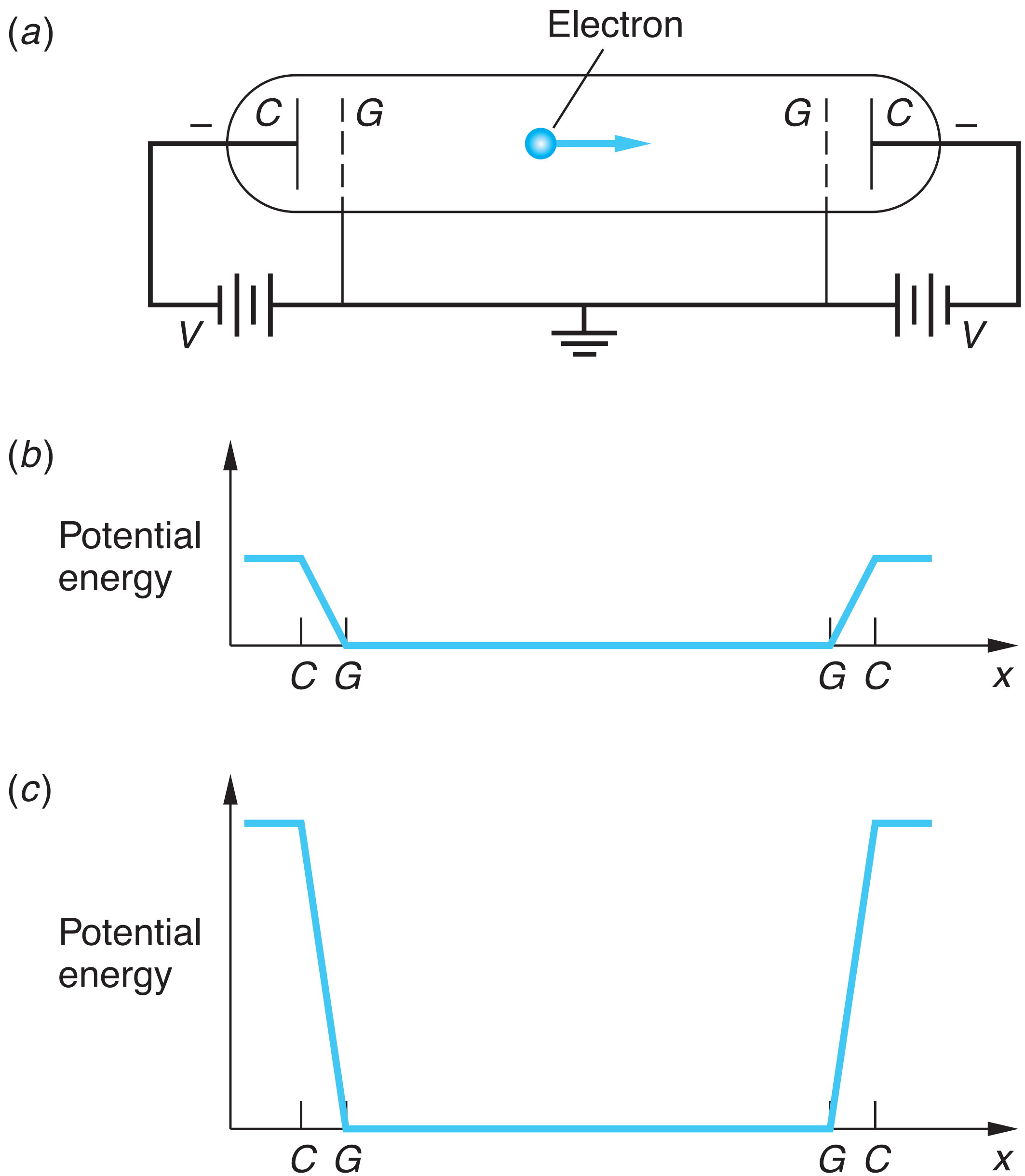
Temos uma combinação linear de **exponenciais reais**.

Partícula em uma caixa infinita

Vamos resolver a equação Schrödinger independente de tempo para um potencial V(x) com forma de poço quadrado infinito. Este problema é às vezes chamado de "partícula em uma caixa".

Podemos construir uma "caixa" para um elétron usando dois eletrodos e duas grades dentro de um tubo contendo vácuo.



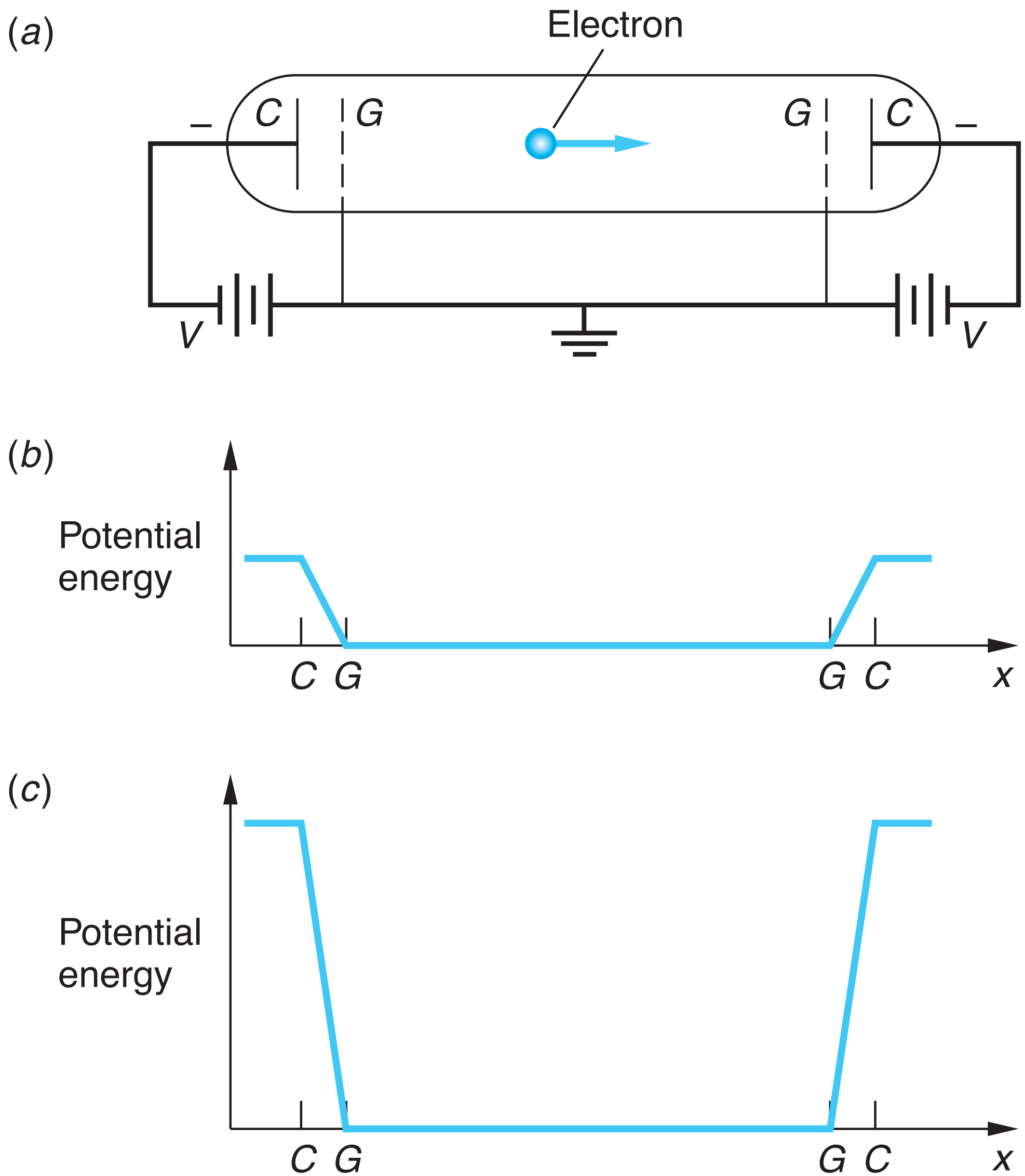


Colocamos dois eletrodos C conectados a um potencial V. Ao lado de cada um, colocamos grades G conectadas a terra.

Não há força sobre o elétron colocado entre as grades.

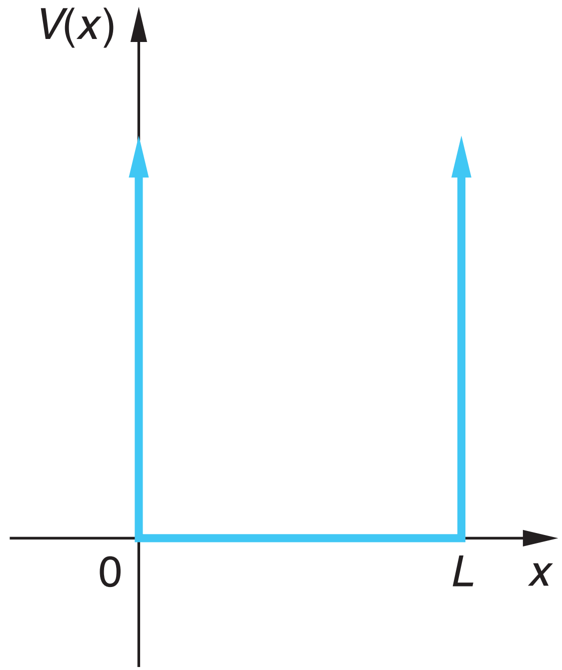
Nas regiões entre cada C e G há um campo elétrico cuja força depende da magnitude de V.

Esse dispositivo pode manter o elétron confinado entre as duas grades.



As paredes podem ser feitas arbitrariamente altas e íngremes, aumentando o potencial V e reduzindo a separação entre C e G.

No limite, a função de energia potencial V(x) tende ao potencial de um poço quadrado infinito.



Para este problema, a energia potencial é da forma:

$$V(x) = 0 \quad \text{para } 0 < x < L$$
$$V(x) = \infty \quad \text{para } x<0 \quad \text{e } x>L$$

O potencial V(x) é bastante artificial, mas vale a pena estudá-lo cuidadosamente por vários motivos:

(1) não precisa de matemática difícil.
(2) o problema está intimamente relacionado com o problema da corda vibrante na física clássica;
(3) esse potencial é uma aproximação relativamente boa para algumas situações reais, por exemplo, o movimento de um elétron livre dentro de um metal.

Como a energia potencial é infinita fora do poço, a função de onda deve ser zero nessa região (lembremos que a densidade de probabilidade da posição da partícula é proporcional a $|\psi|^2$).

Logo, precisamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo apenas na região dentro do poço, 0<x<L..

Como V(x)=0, a equação de Schrödinger fica:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \qquad \Rightarrow \qquad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0$$

A função de onda deve ser contínua, ψ(x) deve ser zero em x=0 e x=L, logo:

$$\psi(0) = 0$$
$$\psi(L) = 0$$

Estas são as duas condições de contorno da equação diferencial acima, no caso de uma caixa infinita.

A solução da equação diferencial do slide anterior é:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

onde $k = \sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$.

Agora, só falta determinar os valores das constantes A e B que permitem que sejam verificadas as condições de contorno $\psi(0) = 0$ e $\psi(L) = 0$.

Primeiro usamos a condição $\psi(0) = 0$:

$$\psi(0) = Ae^{ik0} + Be^{-ik0} = A + B = 0 \qquad \Rightarrow \qquad A = -B$$

Usando a condição A = –B, podemos re-escrever a solução de nosso problema:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= Ae^{ikx} - Ae^{-ikx} \\ &= A\left[\cos(kx) + i\sin(kx)\right] - A\left[\cos(kx) - i\sin(kx)\right] \\ &= 2iA\sin(kx)\end{aligned}$$

Agora usamos a condição ψ(L) = 0:

$$\psi(L) = 2iA\sin(kL) = 0$$

Para que a condição acima seja verificada, poderíamos adotar A=0. Mas isso nos levaria à solução nula ψ(x)=0, que não representa o problema de uma partícula numa caixa infinita.

Devemos, portanto, adotar sin(kL)=0:

$$\sin(kL) = 0 \qquad \Rightarrow \qquad kL = n\pi, \quad n = 0, 1, 2, \cdots$$

Substituindo k em função da energia:

$$kL = n\pi \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L = n\pi$$

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \qquad n = 1, 2, \cdots$$

Discussão:

1. As condições de contorno levaram à quantização da energia! E não pode adotar qualquer valor!

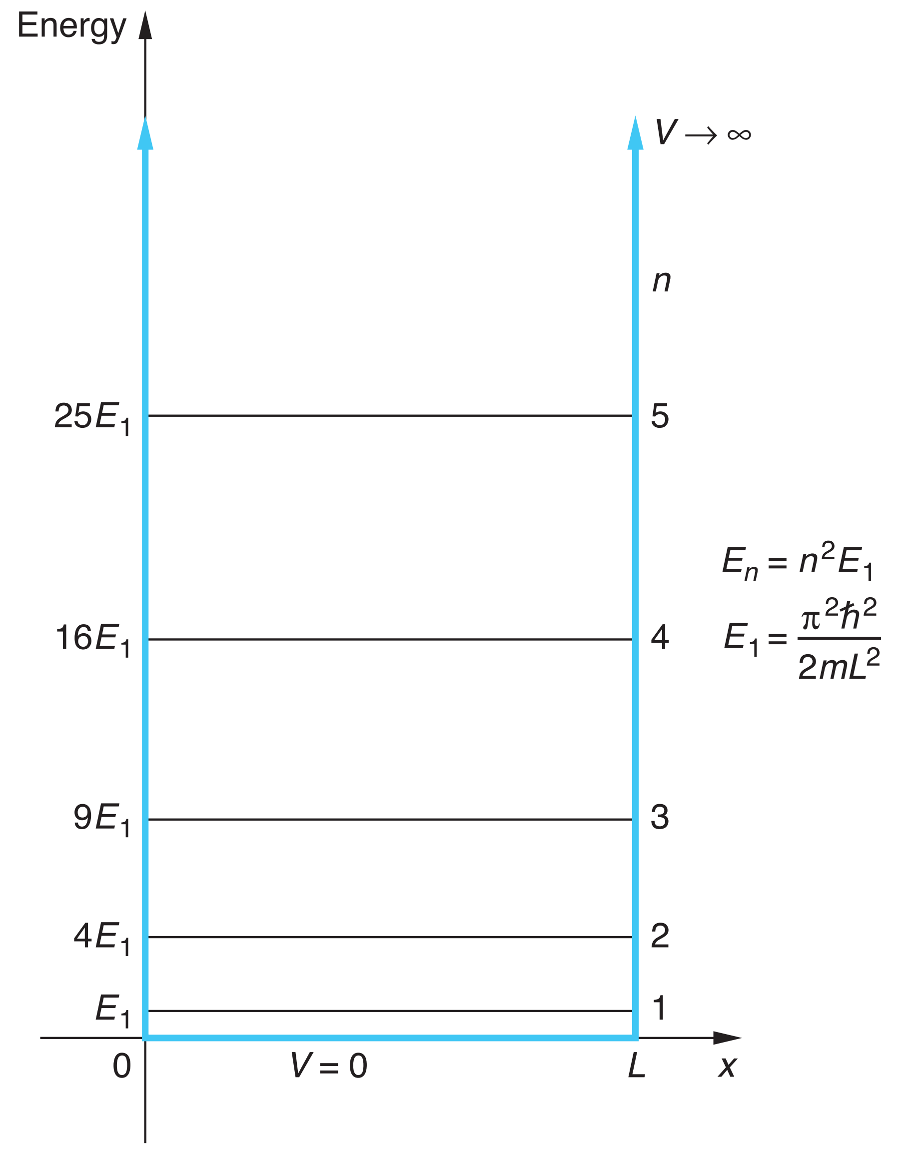
2. O valor n=0 não foi considerado pois E=0 significa que a equação de Schrödinger fica $-\hbar^2/(2m)\, d^2\psi/dx^2 = 0 \Rightarrow \psi(x) = A + B\,x$. Para verificar as condições de contorno $\psi(0) = 0$ e $\psi(L) = 0$, deveríamos ter A=B=0, o que nos levaria à solução nula $\psi(x) = 0$.

3. Podemos escrever E da seguinte maneira:

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = n^2 E_1$$

onde E_1 é a menor energia permitida (energia do ponto zero):

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$



A constante A, que aparece na função de onda, pode ser determinada a partir da condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1$$

$$\int_0^L 2(-i)A_n \sin(kx) \times 2iA_n \sin(kx)dx = 1$$

Agora definimos $C_n = 2iA_n$, e usamos $k = n\pi/L$. Logo:

$$\int_0^L |C_n|^2 \sin^2(n\pi x/L)dx = 1$$

Podemos calcular essa integral usando a identidade trigonométrica $\text{sen}^2\theta = (1 - \cos 2\theta)/2$; o resultado é $|C_n|^2 \times L/2$. Portanto,

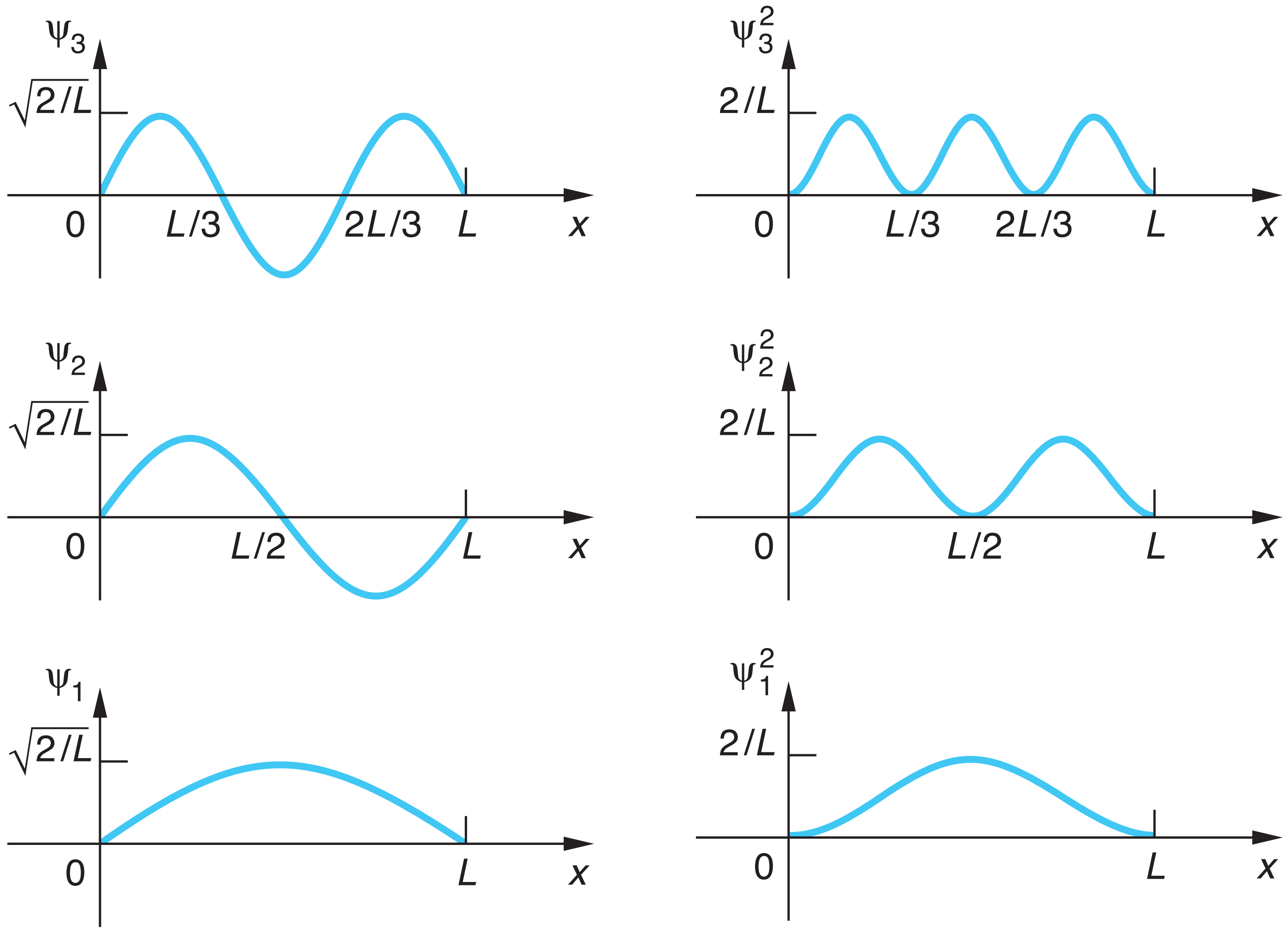
$$|C_n|^2 \times \frac{L}{2} = 1 \qquad \Rightarrow \qquad C_n = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Então as funções de onda normalizadas para uma partícula em uma caixa são:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad\qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

O número n recebe o nome de **número quântico**. Ele identifica a função de onda e a energia correspondente.

Funções de onda $\psi_n(x)$ e densidades de probabilidade $|\psi_n(x)|^2$ para n=1, 2, 3. Para x<0 e x>L temos $\psi_n(x)=0$.



Até agora, obtivemos a solução da equação de Schrödinger independente do tempo.

Sabemos (ver aula anterior) que se ψ(x) é a função de onda para um estado definido de energia E, a função de onda dependente do tempo é:

$$\boldsymbol{\psi}(x, t) = \psi(x)\, e^{-iEt/\hbar}\ .$$

Portanto, as funções de onda dependentes do tempo para um estado estacionário, para uma partícula em uma caixa, são:

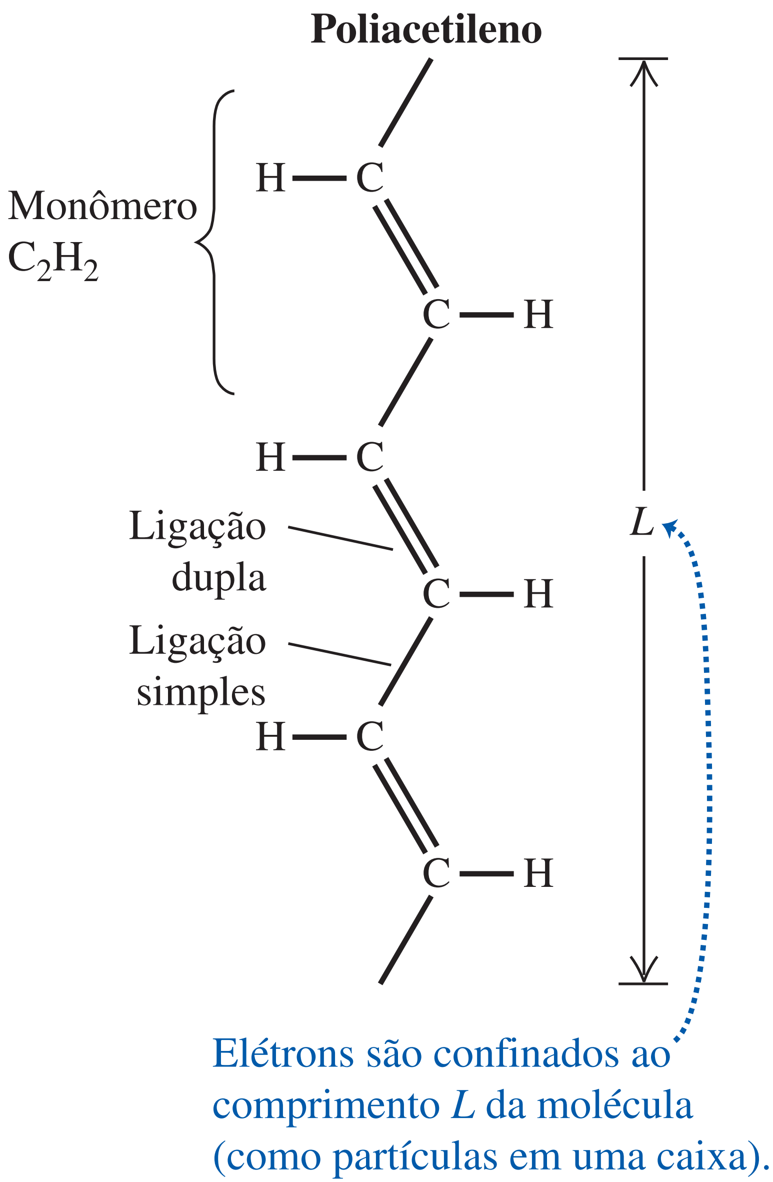
$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\hbar} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

Partículas na "caixa" de um polímero

Poliacetileno faz parte de uma classe de moléculas orgânicas de cadeia longa que conduzem eletricidade ao longo de seu comprimento.

A molécula é constituída por um grande número de unidades (C_2H_2), chamadas monômeros (apenas três monômeros são mostrados aqui).

Os elétrons podem se mover livremente ao longo do comprimento da molécula, mas não perpendicularmente ao comprimento, de modo que a molécula é como uma "caixa" unidimensional de elétrons.

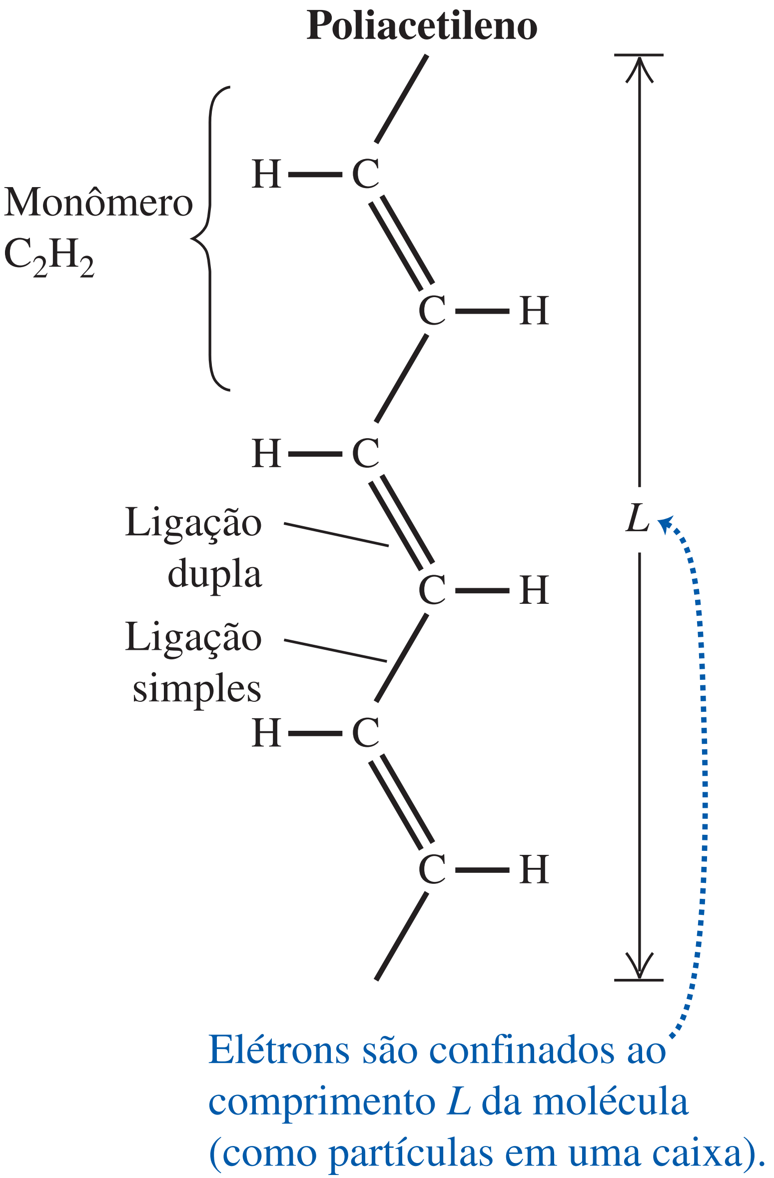


O comprimento L da molécula depende do número de monômeros.

A experiência mostra que os níveis de energia permitidos estão bem de acordo com a Equação:

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \qquad n = 1, 2, \cdots$$

Quanto maior for o número de monômeros e quanto maior for o comprimento L, mais baixos serão os níveis de energia e menor o espaçamento entre esses níveis.



Exemplo 1: Encontre os dois primeiros níveis de energia para um elétron confinado a uma caixa unidimensional com $5{,}0 \times 10^{-10}$ m de diâmetro (cerca do diâmetro de um átomo).

Solução: Usando n=1 e n=2 temos:

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{(6{,}626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s})^2}{8(9{,}109 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg})\,(5{,}0 \times 10^{-10}\ \mathrm{m})^2}$$

$$= 2{,}4 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} = 1{,}5\ \mathrm{eV}$$

$$E_2 = \frac{2^2 h^2}{8mL^2} = 4E_1 = 9{,}6 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} = 6{,}0\ \mathrm{eV}$$

Exemplo 2: Um elétron que se move em um fio de metal fino é uma aproximação razoável de uma partícula em um poço infinito unidimensional.

O potencial dentro do fio é constante em média, mas aumenta acentuadamente em cada extremidade.

Suponha que o elétron esteja em um fio de 1,0 cm de comprimento.

(a) Calcule a energia do estado fundamental para o elétron.

(b) Se a energia do elétron for igual à energia cinética média das moléculas em um gás a T=300 K, cerca de 0.03 eV, qual é o número quântico n do elétron?

Solução:

(a) A energia do estado fundamental é

$$
\begin{aligned}
E_1 &= \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \\
&= \frac{\pi^2(1.055 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s})^2}{(2)(9.11 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg})(10^{-2}\,\mathrm{m})^2} \\
&= 6.03 \times 10^{-34}\,\mathrm{J} = 3.80 \times 10^{-15}\,\mathrm{eV}
\end{aligned}
$$

O valor de E_1 obtido acima está bem abaixo do limite de mensurabilidade. Também, é menor do que a incerteza na energia de um elétron confinado em 1 cm.

(b) usamos $E_n = n^2 E_1$, logo: $n^2 = \dfrac{E_n}{E_1}$

$$
\begin{aligned}
n &= \sqrt{\frac{E_n}{E_1}} = \sqrt{\frac{0.03\,\mathrm{eV}}{3.80 \times 10^{-15}\,\mathrm{eV}}} \\
&= 2.81 \times 10^6
\end{aligned}
$$

Exemplo 3: **Calculando probabilidades**. Suponha que o elétron do exemplo anterior possa ser "visto" enquanto estiver em seu estado fundamental.

(a) Qual seria a probabilidade de encontrá-lo em algum lugar na região 0< x <L/4?

(b) Qual seria a probabilidade de encontrá-lo numa região muito estreita, de largura Δx =0.01L centrada em x= 5L/8?

Solução:

(a) A função de onda para o nível com n=1é:

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$$

A probabilidade de que o elétron seja encontrado na região especificada é a integral entre 0 e L/4 da densidade de probabilidade $P(x)=|\psi(x)|^2$:

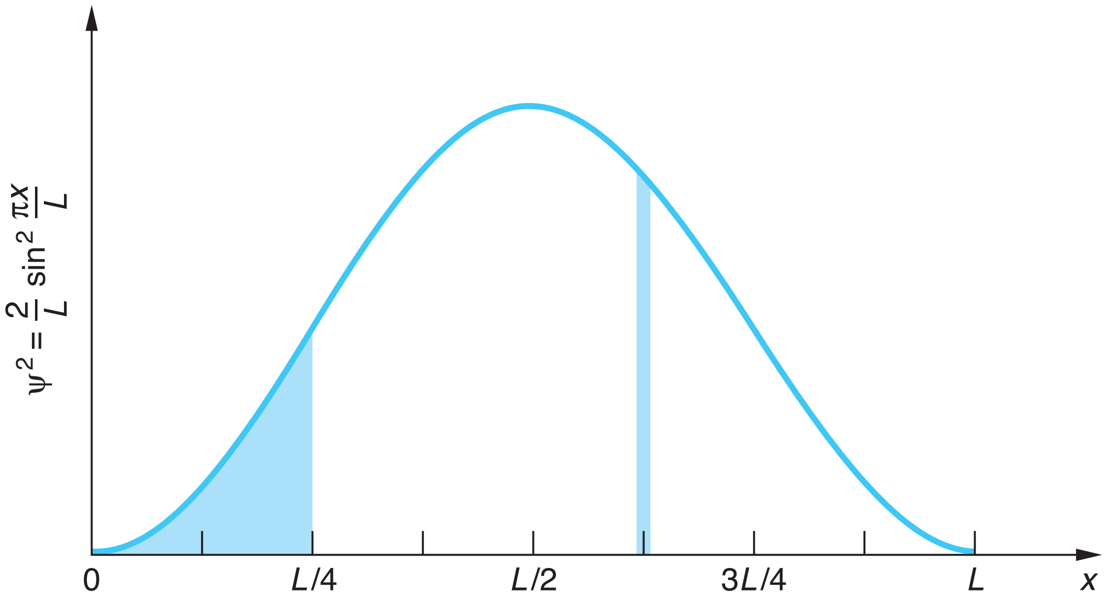
$$P(0, L/4) = \int_0^{L/4} P_1(x)\,dx = \int_0^{L/4} \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)dx$$

Para calcular a integral, fazemos $u=\pi x/L$ e $dx=L\,du/\pi$:

$$\int_0^{\pi/4} \frac{2}{\pi}\sin^2 u\,du = \frac{2}{\pi}\left(\frac{u}{2} - \frac{\sin 2u}{4}\right)\Bigg|_0^{\pi/4} = \frac{2}{\pi}\left(\frac{\pi}{8} - \frac{1}{4}\right) = 0.091$$

Assim, se procuramos a partícula em um grande número de buscas idênticas, a elétron será encontrado na região $0 < x < 0.25$ cm cerca de 9% do tempo.

A probabilidade é ilustrada pela área sombreada do lado esquerdo na Figura:



A figura mostra a densidade de probabilidade $P(x)=|\psi(x)|^2$ em função de x para uma partícula no estado fundamental de um poço de potencial quadrado infinito.

(b) Como a região Δx=0.01L é muito pequena comparada com comprimento L, não é necessário integrar, mas podemos procurar a probabilidade como:

$$P = P(x)\Delta x = \frac{2}{L}\sin^2\frac{\pi x}{L}\Delta x$$

Substituindo Δx=0.01L *e x=5L/8* , obtemos

$$
\begin{aligned}
P &= \frac{2}{L}\sin^2\frac{\pi(5L/8)}{L}(0.01L) \\
&= \frac{2}{L}(0.854)(0.01L) = 0.017
\end{aligned}
$$

Isto significa que a probabilidade de encontrar o elétron dentro da região especificada é aproximadamente 1.7 %.

Exemplo 4:

(a) Encontre a energia no estado fundamental de um elétron confinado em uma caixa unidimensional de comprimento L=0.1nm. (Esta caixa é aproximadamente do tamanho de um átomo.)

(b) Faça um diagrama dos níveis de energia e encontre os comprimentos de onda dos fótons emitidos para todas as transições começando no estado com n=3 ou menor, e terminando no estado fundamental.

Solução:

(a) A energia do estado fundamental é:

$$E_1 = \frac{1^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{(hc)^2}{8\,mc^2\,L^2}$$

Substituído hc = 1240 eV.nm   e mc² = 0.511MeV, temos:

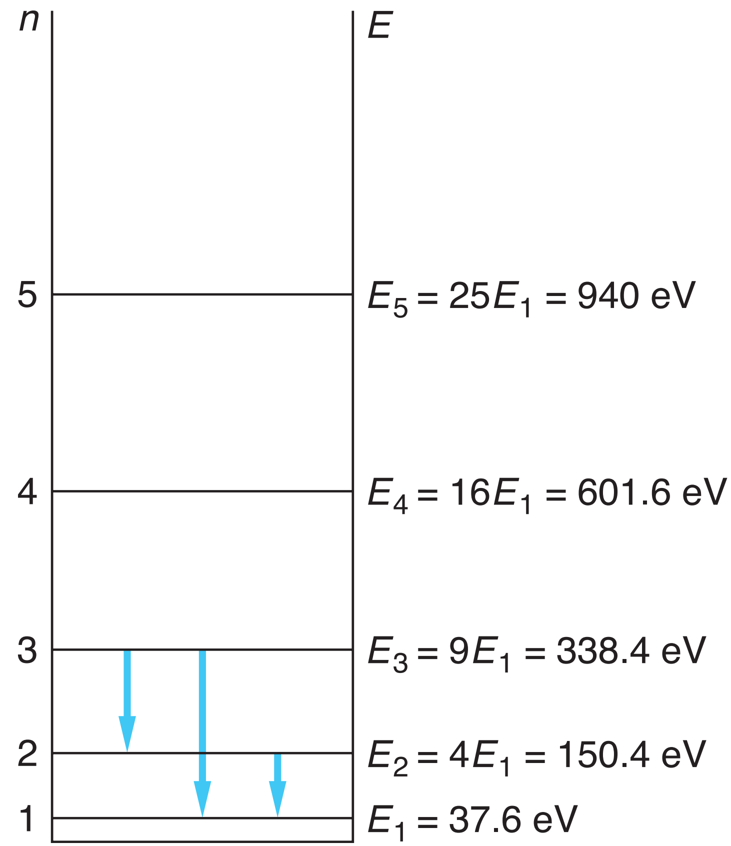
$$E_1 = \frac{(1240\ \mathrm{eV\cdot nm})^2}{8\,(5.11\times 10^5\ \mathrm{eV})\,(0.1\ \mathrm{nm})^2} = 37.6\ \mathrm{eV}$$

(b) As energias nesse sistema são dadas por:

$$E_n = n^2 E_1 = n^2 (37.6\,\text{eV})$$

portanto:

$$E_2 = 4 \cdot (37.6\,\text{eV}) = 150.4\,\text{eV},$$
$$E_3 = 9 \cdot (37.6\,\text{eV}) = 338.4\,\text{eV}.$$



As energias das transições são:

$$\Delta E_{3\to 2} = 338.4\,\text{eV} - 150.4\,\text{eV} = 188.0\,\text{eV}$$
$$\Delta E_{3\to 1} = 338.4\,\text{eV} - 37.6\,\text{eV} = 300.8\,\text{eV}$$
$$\Delta E_{2\to 1} = 150.4\,\text{eV} - 37.6\,\text{eV} = 112.8\,\text{eV}$$

Os comprimentos de onda dos fótons emitidos nessas transições são:

$$\lambda_{3\to2} = \frac{hc}{\Delta E_{3\to2}} = \frac{1240\ \text{eV}\cdot\text{nm}}{188.0\ \text{eV}} = 6.60\ \text{nm}$$

$$\lambda_{3\to1} = \frac{hc}{\Delta E_{3\to1}} = \frac{1240\ \text{eV}\cdot\text{nm}}{300.8\ \text{eV}} = 4.12\ \text{nm}$$

$$\lambda_{2\to1} = \frac{hc}{\Delta E_{2\to1}} = \frac{1240\ \text{eV}\cdot\text{nm}}{112.8\ \text{eV}} = 11.0\ \text{nm}$$