Física Quântica

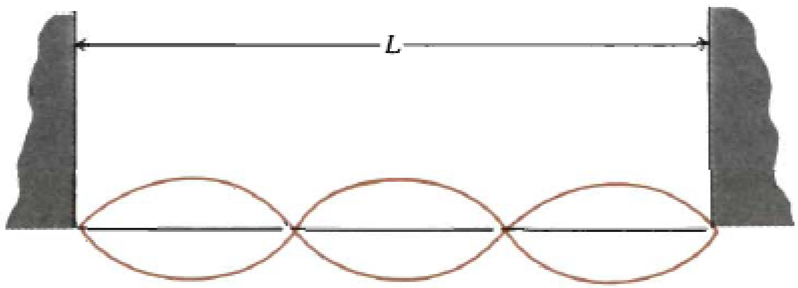
Aula 09

Mais sobre a Equação de Schrödinger

Alex Gomes Dias

17 de março de 2016

- Exemplo do problema unidimensional do poço quadrado infinito. Trata-se de uma situação idealizada, pois não se pode criar barreiras de potencial com valor infinito. No entanto, poderia se pensar nessa idealização como um modelo para um sistema no qual, efetivamente, as energias da partícula são pequenas em relação ao potencial, i. e., $E \ll V$.



O problema a ser tratado é o de uma partícula confinada em uma região de comprimento L onde as extremidades são paredes impenetráveis. Vimos, à luz do comprimento de onda de Broglie, que a partícula pode ter estados de energia conforme

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8m\,L^2}, \qquad n = 1,\ 2, \ldots$$

onde

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n}, \qquad \lambda_n = \frac{2L}{n}$$

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L}$$

Esse mesmo resultado é obtido resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo.

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

com o potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0 \text{ , para } 0 < x < L \\ \infty \text{ , para } 0 \geq x \geq L \end{cases}$$

– $V = 0$ em $0 < x < L$. $\Longrightarrow$ a partícula é livre nesse intervalo .

– $V = \infty$ em $0 \geq x \geq L$. $\Longrightarrow$ a partícula não deve ser encontrada na região exterior ao "poço".

Como consequência, a função ψ_{ext} deve ser nula fora do poço.

$$\psi_{ext}(x < 0) = \psi_{ext}(x > L) = 0$$

para que se tenha,

$$P_{ext} = \psi_{ext}^{*}\psi_{ext} = 0$$

Seja então $\psi(x)$ a solução para região interior ao poço, adotando a condição de contorno de que a função deve ser contínua temos:

$$\begin{aligned} \psi_{ext}(0) &= \psi(0) = 0 \\ \psi_{ext}(L) &= \psi(L) = 0 \end{aligned}$$

Na região interior $V = 0$ e a equação a ser resolvida é

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

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{d\,x^2}\psi\,(x) &= -\frac{2m\,E}{\hbar^2}\,\psi\,(x)\\ &= -k^2\psi\,(x)\end{aligned}$$

onde

$$k^2 = \frac{2m\,E}{\hbar^2}$$

Solução geral para esse sistema:

$$\psi\,(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

Condições de contorno:
1–

$$\begin{aligned}\psi\,(0) &= \psi_{ext}\,(0) = 0\\ \Rightarrow\; B &= 0\end{aligned}$$

2–

$$\begin{aligned} \psi\,(L) &= \psi_{ext}\,(L) = 0 \\ \Rightarrow\ A\sin k\,L &= 0 \end{aligned}$$

Essa última condição implica que a existência de soluções não triviais esta condicionada a um conjunto discreto de valores possíveis de k

$$\begin{aligned} k_n L &= n\pi, \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ k_n &= \frac{n\pi}{L} \end{aligned}$$

Consequentemente, as energias possíveis do sistema são quantizadas

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m\,L^2} = \frac{n^2 h^2}{8m\,L^2}, \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

O resultado é o mesmo que o obtido acima via comprimento de onda de Broglie.

O que se descobriu não foi uma solução mas um conjunto de soluções

$$\psi_n\,(x) = A_n \mathrm{sin}\,\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad \text{para } 0 \le x \le L$$

Da condição de normalização, essencial para a interpretação probabilística,

$$
\begin{aligned}
\int_0^L \mid \psi_n(x) \mid^2 d\,x &= \int_0^L \mid A_n \mid^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) d\,x = 1 \\
&= \frac{1}{2}\int_0^L \mid A_n \mid^2 \; d\,x = \frac{1}{2} \mid A_n \mid^2 L \\
A_n &= \sqrt{\frac{2}{L}}\,,
\end{aligned}
$$

onde se considerou A_n real (A_n é definido a menos de uma fase $e^{i\alpha_n}$).
Assim,

$$
\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)
$$

A cada $\psi_n(x)$ esta associado a energia E_n.

$$
\psi_n(x) \longrightarrow E_n
$$

$\psi_n(x) \longrightarrow$ chamadas de autofunções, ou autoestados, do sistema;

$E_n \longrightarrow$ chamados de autovalores de energia.

O número quântico n rotula os estados da partícula.

Estado de menor energia do sistema $\equiv$ *Estado fundamental*.

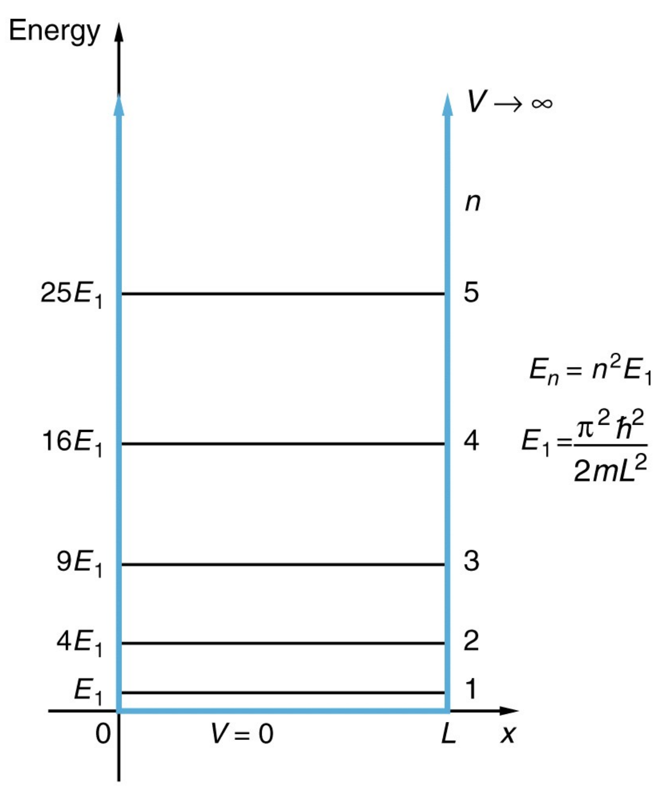


Figura de Tipler-Llewellyn

Autofunções e distribuição de probabilidades dos primeiros estados estacionários do problema do poço de potencial infinito.

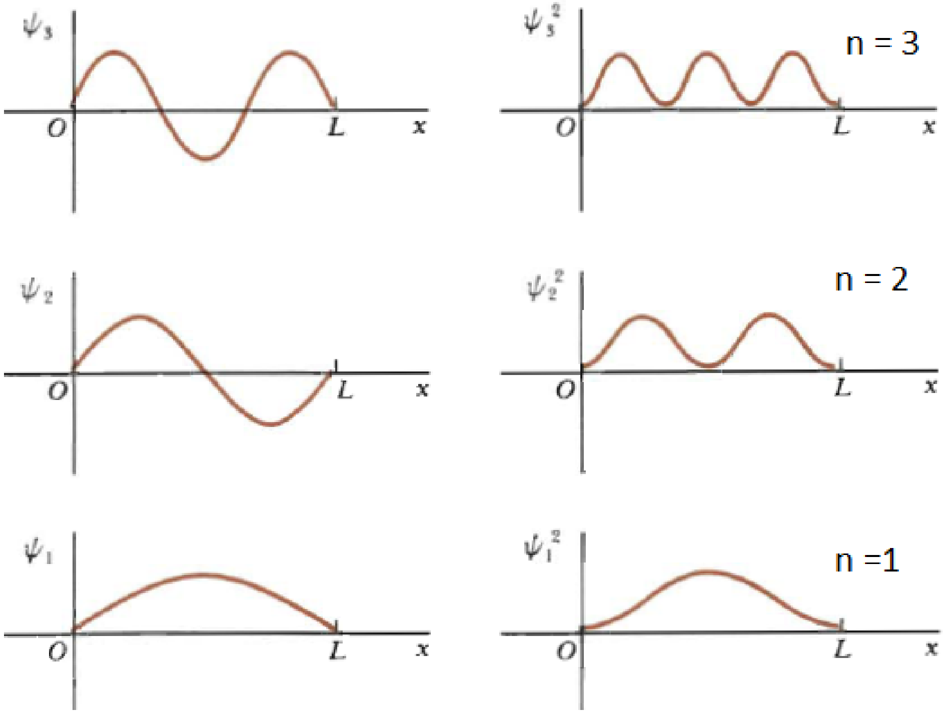


Figura de Tipler-Llewellyn

Dependendo do estado em que a partícula se encontra, i. e., valor de n, existem pontos onde é mais ou menos provável encontrar a partícula.

- Se a partícula estiver no estado fundamental, $n = 1$, numa medida de posição é mais provável encontra-la ao redor de $x = \frac{L}{2}$.

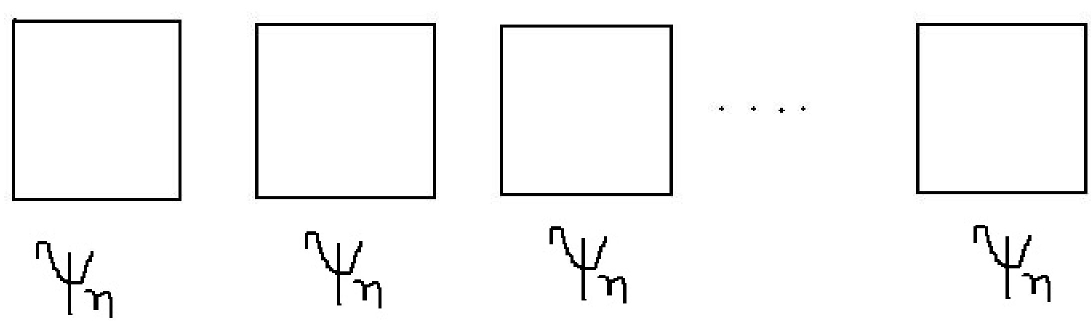
- Se a partícula estiver no estado $n = 2$, numa medida de posição é mais provável encontra-la ao redor de $x = \frac{L}{4}$, ou ao redor de $x = \frac{3L}{4}$.

- Discutiremos agora sobre a maneira como as probabilidades preditas pela mecânica quântica são confrontadas com a experiência. O exemplo particular do sistema da partícula no poço de potencial será tomado como base para as discussões.

Como determinaríamos a distribuição de probabilidades a partir da experiência?

O processo de medida em geral afeta o sistema introduzindo, pelo princípio da incerteza, um certo grau de indeterminação (quando não destrói o sistema), levando o sistema para um estado diferente do qual se encontrava anteriormente. A observação da posição da partícula é feita por meio da interação com a luz

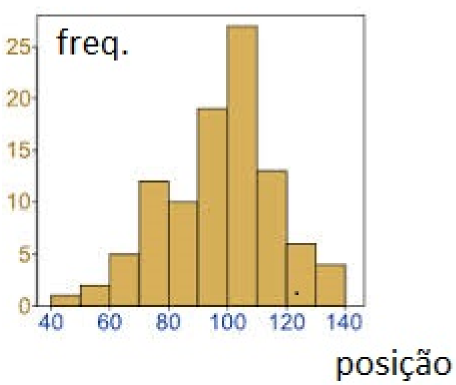
Uma nova medida no mesmo sistema não será equivalente a anterior porque não se tem mais preservado o estado inicial. Entretanto, o teste pode ser feito com a utilização de diversas cópias do sistema, i. e., sistemas idênticos (o experimentalista usa de toda sua habilidade para preparar cada sistema de prova no mesmo estado inicial). A representação abaixo constitui o que se chama de ensemble.



Com os registros da posição após um grande número de medições a curva de distribuição de probabilidades é construída experimentalmente. Após um grande acúmulo de dados, a forma da distribuição de probabilidades é então revelada. Essa metodologia contém a mesma essência das experiências de difração e interferência, onde as partículas vão se se distribuindo na tela de detecção.

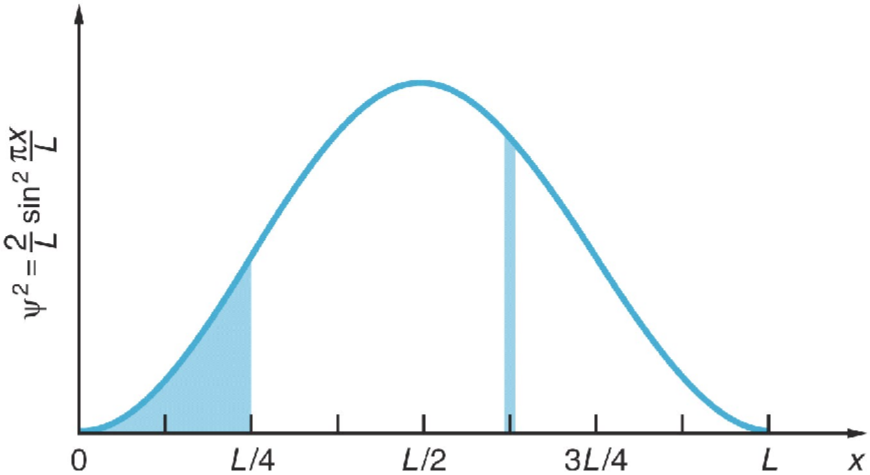
Por outro lado, se o estado é preparado sempre num autoestado específico ψ_n medidas de energia fornecerão sempre o mesmo resultado E_n.

De maneira mais geral, pode-se considerar estados gerais $\Psi(x,\, t)$ para as medidas. O sistema é preparado sempre no mesmo estado inicial e as medidas realizadas no tempo t. Um histograma com as medidas de posição pode ser construído dando as frequências de ocorrência de cada valor.



- A distribuição de probabilidades obtida teoricamente é para o estado $n = 1$

$$P_1(x) = |\ \psi_1(x)\ |^2 = \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)$$



Como a função de onda esta normalizada, a área abaixo curva dá a probabilidade de se encontrar a partícula num dado intervalo. Por exemplo, numa medição de posição a probabilidade de se encontrar a partícula entre 0 e $L/4$ é, no estado $n = 1$,

$$
\begin{aligned}
p_1\left[0, \frac{L}{4}\right] &= \int_0^{\frac{L}{4}} \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)\, d\,x \\
&= \int_0^{\frac{L}{4}} \frac{2}{L}\left[\frac{1-\cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)}{2}\right] d\,x \\
&= \frac{2}{L}\left[\frac{L}{8} - \frac{L}{4\pi}\right] = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi} \approx 0.09
\end{aligned}
$$

Para obter a identidade utilizada na segunda linha acima basta escrever a função cosseno e seno com auxílio da fórmula de Euler

$$e^{i\theta} = cos\theta + i\,sin\theta$$

$$\begin{aligned} cos\theta &= \frac{1}{2}\left(e^{i\theta}+e^{-i\theta}\right) \\ sin\theta &= \frac{1}{2i}\left(e^{i\theta}-e^{-i\theta}\right) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} sin^2\theta &= -\frac{1}{4}\left(e^{i\theta}-e^{-i\theta}\right)^2 \\ &= -\frac{1}{4}\left(e^{i2\theta}+e^{-i2\theta}-2\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(-\frac{e^{i2\theta}+e^{-i2\theta}}{2}+1\right)=\frac{1}{2}\left(1-cos\left(2\theta\right)\right) \end{aligned}$$

Qualquer outra identidade trigonométrica pode ser obtida com o uso da fómula de Euler. Mas a integral pode também ser feita diretamente utilizando a forma de $sin^2\theta=\left(2-e^{i2\theta}-e^{-i2\theta}\right)/4$.

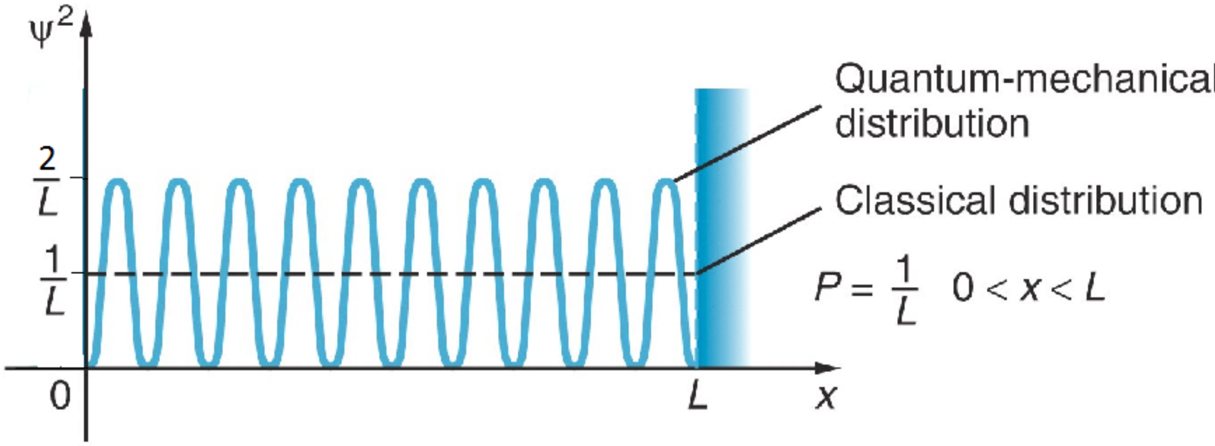
Complementarmente, a probabilidade de se encontrar a partícula entre $\frac{L}{4}$ e L é,

$$p_1\left[\frac{L}{4},L\right] = 1-p_1\left[0,\frac{L}{4}\right]\approx 0.91$$

- Princípio da correspondência.

Observe o comportamento de $P_n\left(x\right)$ para grandes números quânticos n.

$$P_n\left(x\right)=\mid\psi_n\left(x\right)\mid^2=\frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$



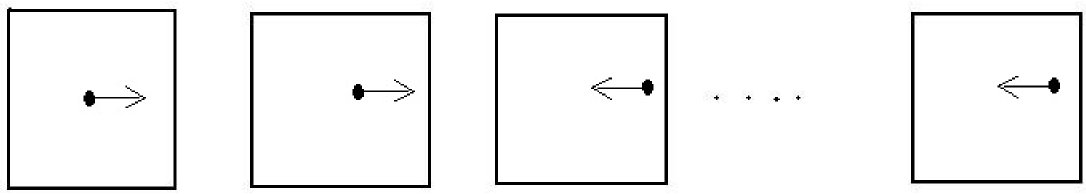
A distribuição de probabilidades apresenta cada vez mais oscilações em torno do valor *médio* $\frac{1}{L}$ conforme n cresce. Assim,

$$\langle \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\rangle = \frac{1}{2}$$

e temos, para n grande, que

$$P_n\left(x\right) \sim \frac{2}{L}\langle \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\rangle = \frac{1}{L}$$

Pelo princípio da correspondência isso deve corresponder ao resultado que se obtém ao se empregar a física clássica. De acordo com a mecânica clássica a dinâmica do sistema é o de uma da partícula livre que ao colidir com a parede de potencial infinito troca o sinal de sua velocidade.



Assim, imagine que o experimentalista prepara em uma caixa fechada o sistema num estado de energia alta o suficiente para que possa ser considerado um estado de n grande. O que deve ser entendido por n grande aqui é que a diferença relativa de energia entre os estados $n+1$ e n é muito menor do que um, i. e.,

$$\begin{aligned}\delta E &= \frac{E_{n+1}-E_n}{E_n} \\ &= \frac{(n+1)^2-n^2}{n^2} \approx \frac{2}{n} \ll 1\end{aligned}$$

A única informação dada, da mesma maneira que no ensemble anterior, é sobre a energia da partícula. Classicamente, não há região preferencial onde a partícula deva ser encontrada. Ao abrir a caixa em qualquer momento para medir a posição da partícula esta pode se encontrar em qualquer posição $0 \leq x \leq L$ de modo que a distribuição de probabilidade deve ser constante

$$P_{clássica} = cte$$

Como

$$\int_0^L P_{clássica} dx = P_{clássica} L = 1$$

$$P_{clássica} = \frac{1}{L}$$

Esse resultado concorda com o que obtivemos anteriormente com o limite n grande em conformidade com o princípio da correspondência.

- Sobre a dependência temporal.

Como vimos, no caso em que o potencial é só uma função das coordenadas espaciais a função de onda é escrita como

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x)\,\phi_n(t)$$

e a dependência temporal é dada pela solução

$$i\hbar \frac{d}{dt}\phi_n(t) = E_n \phi_n(t)$$

$\Rightarrow$

$$\phi_n(t) = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

Assim, para o caso do poço de potencial tem-se

$$\Psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

Se ao invés da forma de solução desse problema

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

fosse utilizado a seguonte combinação de funções

$$\psi(x) = a\, e^{ikx} + b^*\, e^{-ikx}$$

chegaria-se , obviamente, ao mesmo resultado. Assim como as funções $\sin kx$ e $\cos kx$, as funções e^{ikx} e e^{-ikx} são linearmente independentes.

- Autofunções

O espéctro de energia é discreto quando há confinamento, ou situação onde a partícula esta ligada a outro ente (como no caso do elétron ligado ao núcleo, ou mesmo moléculas ligadas por meio de potenciais intermoleculares). A equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,y,z) + V(x,y,z)\,\psi(x,y,z) = E\,\psi(x,y,z)$$

tem soluções somente para certos valores da energia E e que formam um conjunto discreto $E \equiv \{E_n\}$. As autofunções correspondentes às energias E_n satisfazem

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n(x, y, z) + V(x, y, z)\,\psi_n(x, y, z) = E_n\,\psi_n(x, y, z)$$

Na situação geral envolvendo mais de uma coordenada espacial n na equação acima representa um conjunto de números quânticos.
Exemplos:

1- Partícula confinada numa caixa de arestas L_1, L_2, e L_3, tem-se
$n \equiv \{n_1,\ n_2,\ n_3\}$

$$\psi_n \equiv \psi_{n_1,n_2,n_3}(x, y, z)$$

sendo três os números quânticos nesse caso. A solução de tal sistema é

$$\psi_{n_1,n_2,n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{2^3}{L_1L_2L_3}}\sin\left(\frac{n_1\pi}{L_1}x\right)\sin\left(\frac{n_2\pi}{L_2}y\right)\sin\left(\frac{n_3\pi}{L_3}z\right)$$

2- Elétron ligado no átomo de hidrogênio, tem-se $n \equiv \{n,\ l,\ m\}$

$$\psi_n \equiv \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$$

os números quânticos nesse caso $n,\ l,\ m$, são associados a energia, momento angular orbital, e terceira componente do momento angular.

Problema.

Resolva o problema do poço de potencial infinito considerando agora o sistema de referência em que o potencial é simétrico em relação à origem, i. e.,

$$V = \begin{cases} 0\,, \text{ para } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2} \\ \infty\,, \text{ para } x \leq -\frac{L}{2}, \text{ e } x \geq \frac{L}{2} \end{cases}$$