

Física Quântica

Aula 12

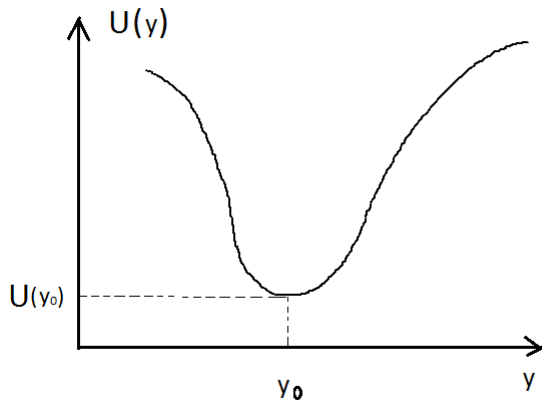
Oscilador Harmônico

5 de junho de 2016

Oscilador harmônico.

Um sistema de extrema importância na mecânica quântica é o oscilador harmônico visto que este forma a base para muitos outros sistemas na física.

Imaginemos um potencial $U(y)$ com ponto de mínimo em y_0 .



A expansão de Taylor da função potencial $U(y)$ em torno do ponto de mínimo y_0 é:

$$U(y) = U(y_0) + \frac{dU}{dy}\Big|_{y=y_0}(y - y_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2U}{dy^2}\Big|_{y=y_0}(y - y_0)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3U}{dy^3}\Big|_{y=y_0}(y - y_0)^3 + \dots$$

No ponto de mínimo y_0 tem-se que

$$\frac{dU}{dy}\Big|_{y=y_0} = 0,$$

Quando os termos proporcionais $(y - y_0)^n$ que têm $n \geq 3$ podem ser desprezados em comparação ao que envolve o termo quadrático o potencial pode ser aproximado por

$$U(y) \approx U(y_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 U}{d y^2} \Big|_{y=y_0} (y - y_0)^2$$

Para oscilações suficientemente pequenas em torno do ponto de mínimo o potencial é quadrático, e resulta numa força numa força restauradora proporcional à distância.

Com as redefinições

$$x = y - y_0$$

e

$$V(x) = U(y) - U(y_0) ,$$

o que corresponde a uma mudança da origem, tem-se o potencial

$$V(x) = \frac{k}{2} x^2 , \quad k = \frac{d^2 U(y)}{d y^2} \Big|_{y=y_0} = \frac{d^2 U(x)}{d x^2} \Big|_{x=0}$$

Uma partícula de massa m sujeita a esse potencial esta sujeita a força restau-

radora na forma

$$F = -\frac{dV}{dx} = -k x$$

A equação de movimento para o oscilador harmônico clássico é

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k x$$

ou

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0$$

com a frequência angular definida como

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

A frequência de oscilação é,

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

A solução geral para o oscilador harmônico clássico é

$$x(t) = c_1 \cos \omega t + c_2 \sin \omega t$$

Por exemplo, com as condições iniciais

$$x(0) = A, \quad \frac{dx}{dt}(0) = 0$$

tem-se

$$x(t) = A \cos \omega t$$

No oscilador harmônico clássico a energia é uma função do quadrado da amplitude vezes a constante da mola,

$$E = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{k}{2} x^2 = \frac{m}{2} A^2 \omega^2 \sin^2 \omega t + \frac{k}{2} A^2 \cos^2 \omega t$$

$$E = \frac{k A^2}{2}$$

onde se usou que $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

Assim, o oscilador clássico pode ter qualquer energia.

Analisemos agora as soluções da equação de Schrödinger para o caso de uma partícula sujeita ao potencial unidimensional do tipo oscilador harmônico. O potencial é

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2$$

e as soluções podem ser obtidas exatamente resolvendo

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

Como se trata de uma situação onde há confinamento, pois a partícula está ligada pelo potencial de força restauradora, as energias formam um espectro discreto $\{E_n\}$. Para cada estado de energia haverá uma autofunção (i.e, função de onda) ψ_n correspondente.

Não é difícil imaginar uma das soluções se observarmos que no caso em questão a segunda derivada deve produzir um termo para cancelar o termo em $\sim x^2 \psi(x)$ na equação acima. Uma suposição seria a seguinte função

$$\psi_0(x) = c_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$$

tem-se que

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_0(x) = \alpha [\alpha x^2 - 1] c_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$$

Substituindo a derivada acima e a fórmula do potencial na equação de Schrödinger tem-se

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \alpha [\alpha x^2 - 1] c_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} + \frac{k}{2} x^2 c_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} &= E_0 c_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \alpha [\alpha x^2 - 1] + \frac{k}{2} x^2 &= E_0 \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 + \frac{k}{2} \right] x^2 + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \alpha - E_0 \right] &= 0 \end{aligned}$$

Como essa relação deve ser verdadeira para qualquer valor de x

$$\begin{aligned}\alpha^2 &= \frac{mk}{\hbar^2} = \frac{m^2}{\hbar^2} (2\pi\nu)^2 = \frac{4\pi^2\nu^2 m^2}{\hbar^2} \\ \Rightarrow \alpha &= \frac{2\pi m}{\hbar} \nu = \frac{m}{\hbar} \omega \\ E_0 &= \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 = \frac{1}{2} \hbar \nu = \frac{1}{2} \hbar \omega\end{aligned}$$

A constante c_0 é obtida impondo a condição de normalização

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx &= |c_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \\ &= |c_0|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \\ \Rightarrow c_0 &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\end{aligned}$$

Assim, tem-se uma autofunção normalizada e o autovalor correspondente

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}, & E_0 &= \frac{1}{2}h\nu \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}\end{aligned}$$

De fato, essa solução corresponde ao estado de menor energia para o oscilador harmônico.

As demais autofunções dos oscilador podem ser construídas multiplicando a a função exponencial $e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$ por polinômios pares e ímpares (isso se deve ao fato do potencial do oscilador harmônico ser uma função par, i. e., $V(-x) = V(x)$)

$$n \text{ par} : \quad \psi_n \quad \sim \quad (\text{polinômio par de grau } n) \times e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$$

$$n \text{ ímpar} : \quad \psi_n \quad \sim \quad (\text{polinômio ímpar de grau } n) \times e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$$

Por exemplo, por substituição direta verifica-se que a seguinte função é uma autofunção da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico

$$\psi_1 = c_1 x e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}, \quad E_1 = \frac{3}{2}h\nu$$

A constante c_1 é determinada com a condição de normalização.

Da mesma, pode-se obter a próxima autofunção substituindo

$$\psi_2 = \left(c_{20} + c_{22}x^2 \right) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}, \quad E_2 = \frac{5}{2}h\nu$$

na equação de Schrödinger. Isso determina, juntamente com a condição de normalização, as constantes c_{20} , c_{22} .

Há maneiras sistemáticas de resolver a equação de Schrödinger para o caso do oscilador harmônico (veja, por exemplo em R. Liboff, *Introductory quantum mechanics*, cap 7).

As autofunções normalizadas e os autovalores da energia são:

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \frac{1}{(2^n n!)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} H_n \left(\alpha^{\frac{1}{2}} x \right) e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}, \\ &= \frac{1}{(2^n n!)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{4}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \\ E_n &= \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \end{aligned}$$

com $\alpha = \frac{mw}{\hbar} = \sqrt{\frac{km}{\hbar^2}}$, sendo os primeiros polinômios de Hermite dados por

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

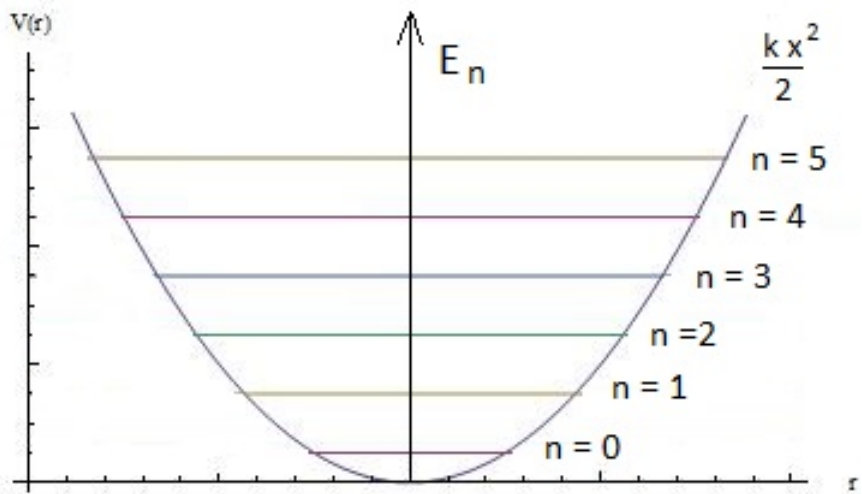
Os polinômios de Hermite satisfazem a equação recursiva

$$H_{n+1}(y) - 2y H_n(y) + 2n H_{n-1}(y) = 0$$

e têm a seguinte propriedade de ortogonalidade

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(y) H_n(y) e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & \text{se } n' \neq n \\ \pi^{\frac{1}{2}} 2^n n! & \text{se } n' = n \end{cases}$$

Pode ser verificado diretamente que as funções $\psi_n(x)$ são soluções por meio de substituição direta na equação de Schrödinger independente do tempo, com potencial do oscilador harmônico.

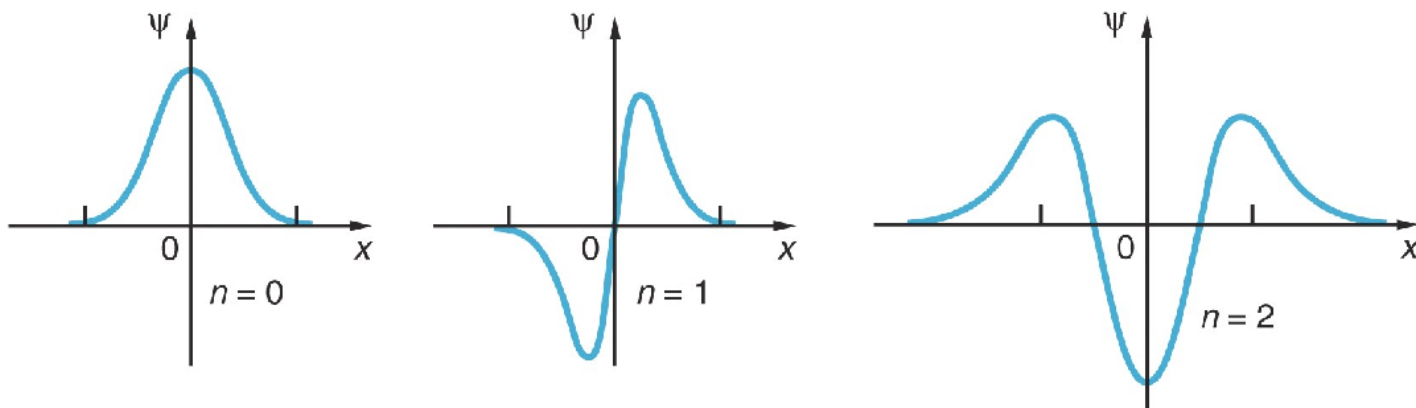


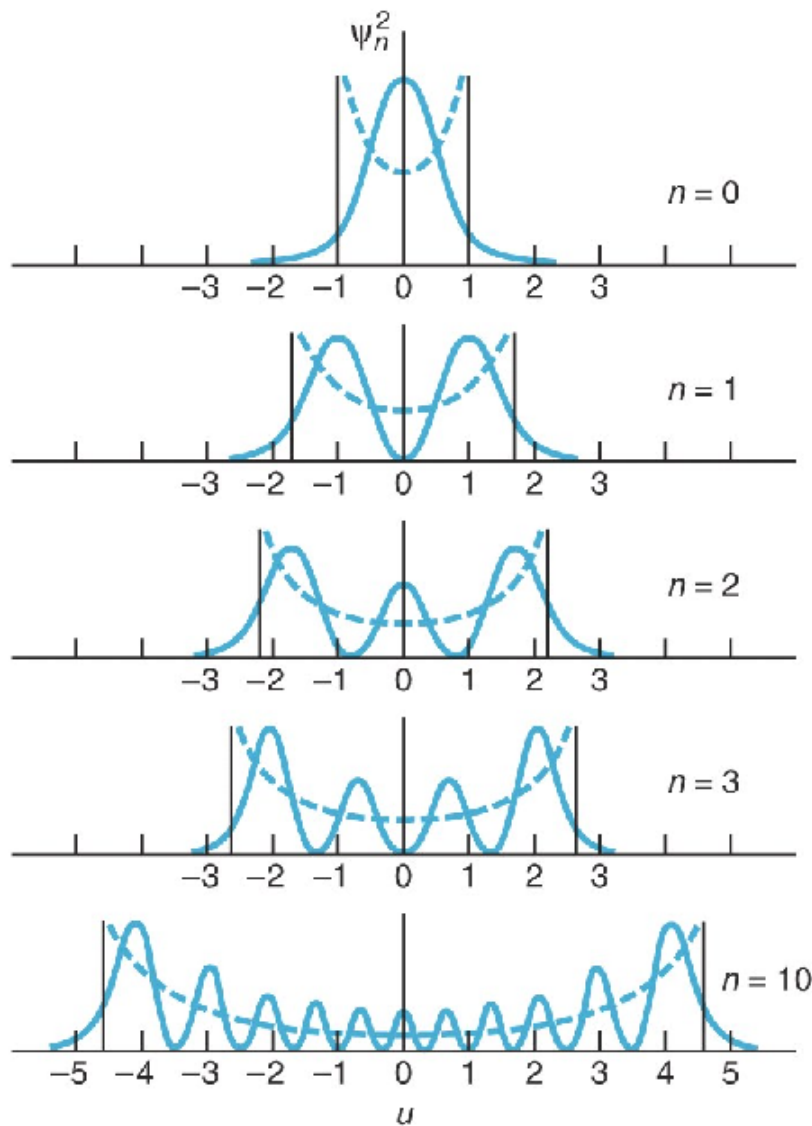
Repare que o estado de menor energia (estado fundamental) tem energia

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu \neq 0,$$

em conformidade com o princípio de incerteza. Essa é a chamada energia de ponto zero e é uma previsão da mecânica quântica.

Primeiras autofunções e densidade de probabilidade para o oscilador harmônico.





(Fig. de Tipler-Llewellyn)

Observe que para n grande os maiores valores das densidades de probabilidade estão nos pontos de retorno do oscilador clássico. Isso coincide com a previsão da mecânica clássica pois a partícula passa a maior parte do tempo nessas regiões e, conseqüentemente, nelas seria mais provável encontrar a partícula. De fato, pelo princípio da correspondência de Bohr no limite $n \rightarrow \infty$ os resultados obtidos com a mecânica quântica coincidem com os da mecânica clássica.

- Ortogonalidade das autofunções normalizadas

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'}(x) \psi_n(x) dx = \begin{cases} 1 & \text{se } n' = n \\ 0 & \text{se } n' \neq n \end{cases}$$

- Os valores médios $\langle x \rangle$ e $\langle p \rangle$ são nulos, quando o sistema se encontra no estado ψ_n

$$\langle x \rangle_{\psi_n} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x \psi_n(x) dx = 0$$

$$\langle p \rangle_{\psi_n} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \left[-i\hbar \frac{d}{dx} \right] \psi_n(x) dx = 0$$

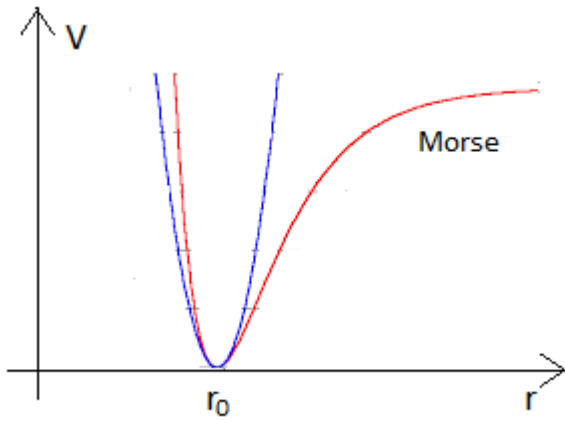
pelo fato das autofunções serem funções pares ou ímpares.

- Estados vibracionais de moléculas.

Constata-se que nos sistemas atômicos as energias dos estados de vibração das moléculas são quantizadas. Tal constatação vem da observação da linhas espectrais da luz absorvida e emitida pelas moléculas. No caso das moléculas diatômicas as energias dos estados são obtidas aproximadamente resolvendo a equação de Schrödinger com o potencial

$$V(x) = \frac{kx^2}{2}$$

Tal potencial é uma aproximação para baixas energias do potencial intermolecular



$$V(r) = V(r_0) + \left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_0}(r - r_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dr^3}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^3 + \dots$$

$V(r_0) = 0$, uma vez que o mínimo do potencial foi escolhido como sendo nulo.

$\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$, dado que a primeira é nula em $r = r_0$.

Fazendo $x = r - r_0$ tem-se

$$V(x) = \underbrace{\frac{1}{2}k x^2}_{\text{termo harmônico}} + \underbrace{\frac{1}{6}\gamma x^3}_{\text{termo anarmônico}} + \dots$$

onde

$$k = \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=r_0} \quad \text{curvatura do potencial em } r = r_0$$

$$\gamma = \left(\frac{d^3V}{dr^3}\right)_{r=r_0}$$

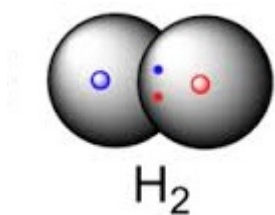
Para pequenos deslocamentos x em que $k x^2 \ll \gamma x^3$ o termo anarmônico pode ser desconsiderado de modo que

$$V(x) \approx \frac{1}{2} k x^2$$

Potencial de Morse

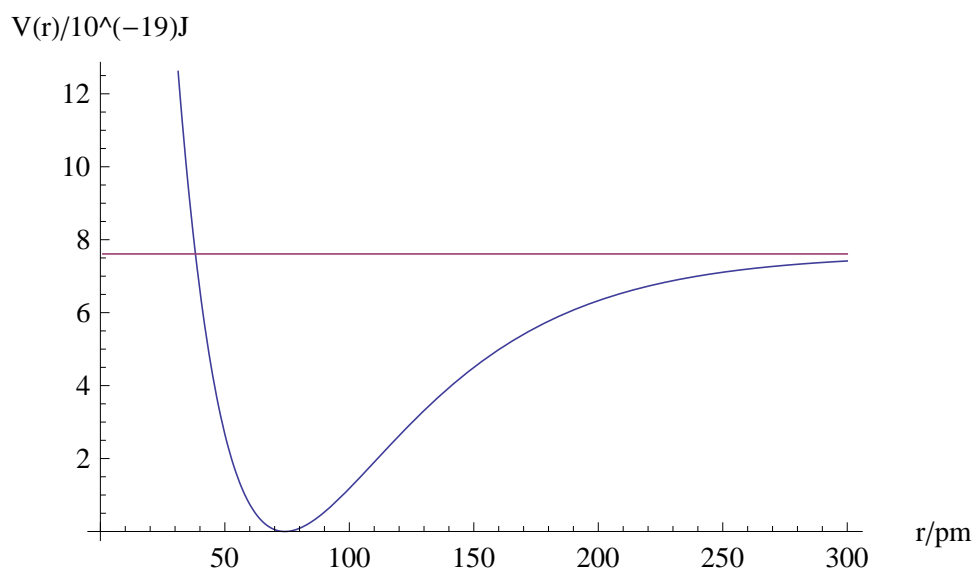
$$V(r) = D \left(1 - e^{-\beta(r-r_0)} \right)^2$$

Para a molécula H_2 :

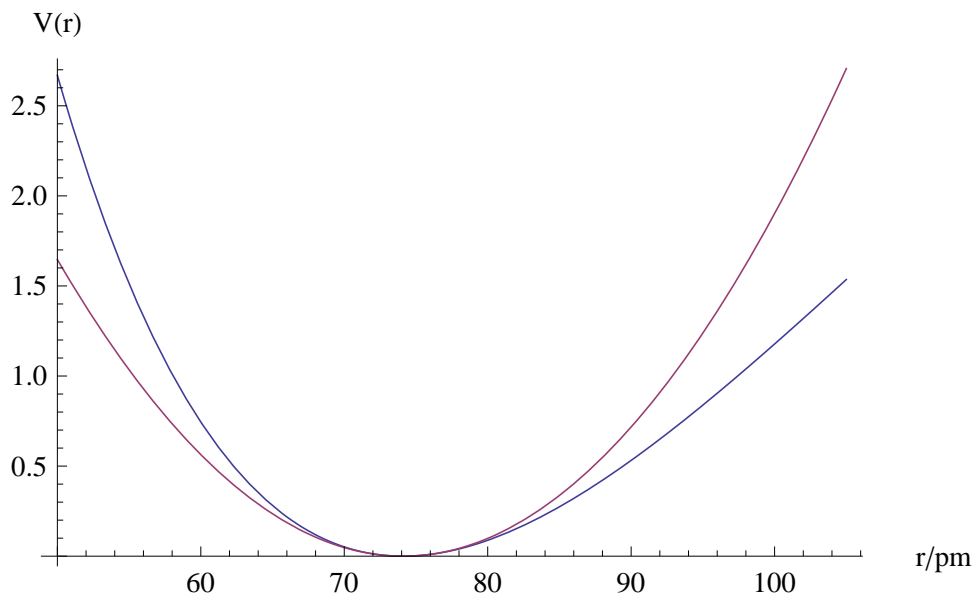


$D = 7.61 \times 10^{-19} \text{ J}$, energia de dissociação

$\beta = 0.0193 \text{ pm}^{-1}$, $r_0 = 74.1 \text{ pm}$ (1 pm = 10^{-12} m) .



Comparação do potencial de Morse com o potencial harmônico para a molécula H_2



Moléculas diatômicas em que o hidrogênio liga-se a um átomo X tal que $m_H \ll m_X$ têm

$$\mu = \frac{m_X m_H}{m_X + m_H} \approx m_H$$

Nesses casos o átomo pesado permanece quase imóvel na oscilação que é efetivamente realizada pelo hidrogênio.



$$1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$$

O espectro infravermelho das moléculas é explicado, em primeira aproximação,

pelo modelo do oscilador harmônico.

Níveis de energia vibracional da molécula diatômica:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Para o oscilador há uma regra de seleção (transição de dipólo) e as transições entre estados de energia vibracional adjacentes, i. e.,

$$\begin{aligned} n &\rightarrow n \pm 1 \\ \Delta n &= \pm 1 \end{aligned}$$

No caso de absorção $\Delta n = 1$ e tem-se que

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{n+1} - E_n = h\nu_{abs} \quad \text{energia do fóton absorvido} \\ &= h\nu \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \end{aligned}$$

E a frequência e o inverso do comprimento de onda da radiação absorvida são dados por

$$\nu_{abs} = \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{1}{\lambda_{abs}} = \tilde{\nu}_{abs} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\lambda\nu = c)$$

Os níveis são igualmente espaçados e assim o modelo do oscilador harmônico prevê que o espectro vibracional da molécula diatômica é constituído de uma única linha, chamada de *frequência fundamental de vibração*, $\tilde{\nu}$. Para as moléculas diatômicas λ_{abs} está na faixa do infravermelho, i. e., $10^{-6}\text{m} - 10^{-3}\text{m}$.

Exemplo:

$$\text{Para o H}^{79}\text{Br}, \frac{1}{\lambda_{abs}} = \tilde{\nu}_{abs} = 2630 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{(79.0 \text{ uam})(1.01 \text{ uam})}{79.0 \text{ uam} + 1.01 \text{ uam}} \times \left(1.661 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{uam}^{-1}\right) \\ &\approx 1.656 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k &= (2\pi c\tilde{\nu}_{abs})^2 \mu \\ &= \left(2\pi \times 2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \times 2630 \text{ cm}^{-1}\right)^2 \times 1.656 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ &\approx 406.5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

Para o H^{35}Cl , $\tilde{\nu}_{abs} = 2886 \text{ cm}^{-1}$ e a constante de força calculada é $k = 478 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Adendo

A integral gaussiana.

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

O cálculo dessa integral é feito conforme segue

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy \end{aligned}$$

Com a mudança de coordenadas cartesianas para coordenadas polares

$$x = r \cos\theta$$

$$y = r \sin\theta$$

tem-se que

$$x^2 + y^2 = r^2$$

e

$$dx dy = r dr d\theta$$

Com isso

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} r dr \\ &= 2\pi \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha z} dz \\ &= \frac{\pi}{\alpha} \end{aligned}$$

onde na penúltima linha utilizou-se a mudança de variável

$$\begin{aligned} z &= r^2 \\ dz &= r dr \end{aligned}$$

Portanto, a integral gaussiana vale

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

A partir desse resultado pode-se deduzir que

$$-\frac{d}{d\alpha} I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

De forma geral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{(2\alpha)^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

onde

$$(2n-1)!! = (2n-1)(2n-3)\dots 1$$