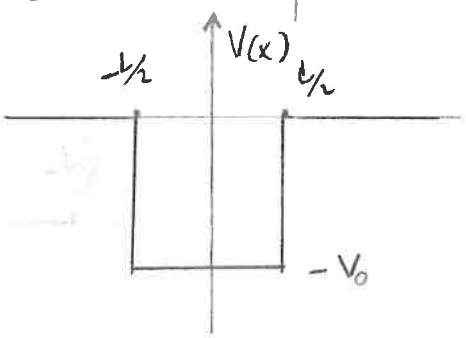
4300315 - Introdução à Física Atômica e Molecular

Aula 1: Revisão de Mecânica Quântica: exemplo concreto.

Vamos iniciar nossa revisão dos conceitos básicos de Mecânica Quântica a partir de um exemplo concreto: uma partícula sujeita a um potencial tipo "poço quadrado finito":



$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & p/ \; -L/2 \leq x \leq L/2 \\ 0 & p/ \; |x| > L/2 \end{cases}$$

Na mecânica clássica, o problema seria colocado da seguinte forma: dado o potencial $V(x)$ e as condições iniciais $(x(0), p(0))$ da partícula, determinamos as trajetórias $(x(t), p(t))$ no espaço de fase. Na prática, como não há forças dissipativas, usamos a energia $E = \frac{p(0)^2}{2m} + V(x(0))$ como constante de movimento e integramos as equações de movimento $\begin{cases} \dot{x} = p(t)/m \\ \dot{p} = -\frac{dV(x(t))}{dx} \end{cases}$

Note que o problema tem peculiaridade de permitir reflexões especulares em $x = \pm L/2$ para $E<0$. Isso porque, se $E<0$, a partícula está classicamente proibida de estar em posições $|x| > L/2$ com $p \neq 0$ já que $\frac{p^2}{2m} + V(x) = E$ só pode ser satisfeita se $V(x) < 0$.

Em mecânica quantica, o estado do sistema é representado pela função de onda $\Psi(\vec{r},t)$ cujo módulo quadrado $|\Psi(\vec{r},t)|^2$ tem a seguinte interpretação probabilística. $|\Psi(\vec{r},t)|^2$ é a probabilidade de encontrar a partícula na posição $\vec{r}$ e no tempo t dado que seu estado seja descrito pela função de onda $\Psi(\vec{r},t)$

Outro postulado nos diz que $\Psi(\vec{r},t)$ é solução da Equação de Schrödinger para uma partícula sujeita a um potencial $V(\vec{r})$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) \qquad (1)$$

Esta equação pode ser escrita de forma mais geral em termos de vetores de estado ("kets") $|\Psi\rangle$ e operadores unitários que atuam em um espaço vetorial, denominado espaço de Hilbert:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle \qquad \text{onde} \quad \hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{r},t) \quad \text{é} \qquad (2)$$

o operador Hamiltoniano.

Projetando estes operadores/vetores no espaço de posição $\{|\vec{r}\rangle\}$:

$$\begin{cases} \langle\vec{r}|\Psi(t)\rangle = \Psi(\vec{r},t) \\ \langle\vec{r}|\hat{P}|\Psi(t)\rangle = \frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(\vec{r},t) \\ \langle\vec{r}|\hat{H}|\Psi(t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r}) \end{cases}$$

obtemos a expressão (2) acima

Em muitos casos de interesse, o potencial $\hat{V}(\vec{r})$ é <u>independente do tempo</u> (como no exemplo que queremos resolver) de modo que a Eq. de Schrödinger é <u>separável</u>, ou seja, admite soluções da forma $\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\varphi(t)$. Neste caso, é possível mostrar que

$$\frac{1}{\varphi(t)}\left[i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right] = \frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\right] = \text{const.} \equiv E$$

onde "E" é uma constante. (Depois colocaremos uma interpretação física)

A solução da equação temporal é relativamente simples:

- $\frac{1}{\varphi(t)}\left[i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right] = E \Rightarrow \frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\varphi(t) \Rightarrow \boxed{\varphi(t) = \underline{A}\, e^{-\frac{iEt}{\hbar}}}$

A → cte a ser determinada pelas cond. iniciais

Para a parte espacial:

- $\frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\right] = E \Rightarrow$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})} \qquad (3)$$

Eq. de Schrödinger <u>independente do tempo</u>

onde $\psi(\vec{r})$ precisa ser determinada, dependendo de $V(\vec{r})$.

Note que: 1) a solução $\Psi(\vec{r},t)$ é tal que a densidade de probabilidade $|\Psi(\vec{r},t)|^2$ <u>não depende do tempo</u>:

$$\underline{|\Psi(\vec{r},t)|^2} = \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) = \psi^*(\vec{r})e^{+\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = |\psi(\vec{r})|^2 = \underline{|\Psi(\vec{r},0)|^2}$$

e dizemos que $\Psi(\vec{r},t)$ é um <u>estado estacionário</u>.

Podemos também calcular facilmente o valor esperado do operador Hamiltoniano $\hat{H}$:

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{H} | \Psi(t) \rangle \equiv \int d^3\vec{r}\; \Psi^*(\vec{r},t) \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)}_{\hat{H} \text{ no espaço } \{|\vec{r}\rangle\}} \Psi(\vec{r},t)$$

Como $\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\, \varphi_0\, e^{-iEt/\hbar}$, temos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \int d^3\vec{r}\; \psi^*(\vec{r})\, \cancel{e^{iEt/\hbar}}\, \hat{H}\, \psi(\vec{r})\, \cancel{e^{-iEt/\hbar}} = \int d^3\vec{r}\; \psi^*(\vec{r}) \underbrace{\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\right)}_{\equiv E\psi(\vec{r})}$$

$$= \left(\int d^3\vec{r}\; \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})\right) E = \underline{\underline{E}}$$

pois $\boxed{\int d^3\vec{r}\, |\Psi(\vec{r})|^2 \equiv 1}$ ↳ normalização da função de onda.

$\Rightarrow \boxed{\langle \hat{H} \rangle = E}$ $\Rightarrow$ interpretação física da constante E: valor esperado da energia do sistema. (deve ser real)

Mais do que isso: a variância (σ_H) de $\hat{H}$ é zero pois

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \int d^3\vec{r}\; \psi^*(\vec{r})\, \hat{H}^2 \psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \hat{H}^2\psi = \hat{H}\hat{H}\psi = \\ \hat{H}(E\psi) = \underline{\underline{E^2\psi}} \end{pmatrix} = \underbrace{\int d^3\vec{r}\; \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})}_{=1} E^2 = E^2$$

Como $\sigma_H = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0$

o que nos diz que toda medição da energia no sistema resultará no valor $\underline{\underline{E}}$ com probabilidade 1!

Ou seja, a constante E $\underline{\underline{é}}$ a energia relacionada ao estado

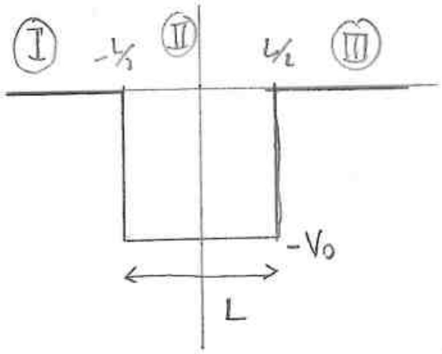
$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\, e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ (estacionário).

Voltando ao nosso potencial: está claro que $V(\vec{r})$ é independente do tempo. Logo, nossa tarefa é resolver a eq. diferencial em 1D

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(\vec{r})\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{com} \quad V(\vec{r}) = \begin{cases} -V_0 & -L/2 \leq x \leq L/2 \\ 0 & |x| > L/2 \end{cases}$$

e o estado quântico será descrito pela função de onda $\Psi(x,t) = \psi(x) A e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$

Temos três regiões distintas:



(I) $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \qquad x < -L/2$$

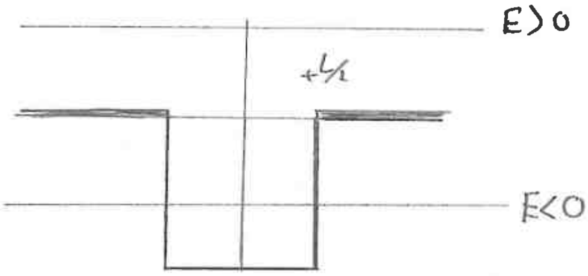
(II) $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) - V_0\psi(x) = E\psi(x) \qquad -\frac{L}{2} \leq x \leq L/2$$

(III) $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \qquad x > +\frac{L}{2}$$

São todas equações do tipo $\boxed{\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -K_i^2\psi(x) \quad i = I, II, III}$ onde $\begin{cases} K_I^2 = K_{III}^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ K_{II}^2 = \frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} \end{cases}$

cuja solução geral é $\boxed{\psi_i(x) = A_i e^{+iK_i x} + B_i e^{-iK_i x} \quad (i = I, II, III)}$

e temos então, em princípio, 6 constantes para determinar. Note que temos dois comportamentos distintos dependendo se $E > 0$ ou $E < 0$. Para $E < 0$, K_I e K_{III} são <u>imaginários</u> o que faz com que as soluções nestas regiões sejam <u>exponenciais</u>.



Neste caso, apenas a solução <u>exponencialmente</u> <u>decrescente</u> tem sentido físico pois a densidade de probabilidade tem que ser renormalizável.

Caso $\boxed{-V_0 < E < 0}$: "Estados ligados"

Temos $K_I = K_{III} = \dfrac{i\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \equiv iK \qquad K_{II} = \dfrac{\sqrt{2m(V_0 - |E|)}}{\hbar}$ (real)

de modo que as soluções gerais são:

(I) $x < -L/2$ (x negativo) $\qquad \psi_I(x) = B_I e^{-i(iK)x} = B_I e^{+Kx} \left(= B_I e^{-K|x|} \right)$

(II) $-L/2 \leq x < L/2 \qquad \psi_{II}(x) = A_{II} e^{iK_{II}x} + B_{II} e^{-iK_{II}x} = a\cos(K_{II}x) + b\,\text{sen}(K_{II}x)$

(III) $x > L/2 \qquad \psi_{III}(x) = A_{III} e^{+i(iKx)} = A_{III} e^{-Kx}$

Simetria: Neste ponto, podemos fazer uso da simetria do problema em relação a $x=0$. Note que o potencial é uma função par de x:

$V(x) = V(-x) \Rightarrow$ trocar x por $-x$ leva ao mesmo problema, com mesma energia:

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \xRightarrow{x \leftrightarrow -x} -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{d(-x)^2}\psi(-x) + V(-x)\psi(-x) = E\psi(-x) \\ \Rightarrow -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi(-x) + V(x)\psi(-x) = E\psi(-x) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{\psi(x) = \pm\psi(-x)}$$

$\psi(x)$ é par ou ímpar

Com isso reduzimos nosso problema duas classes de funções:

soluções pares $\to \psi(x) = \psi(-x)$	soluções ímpares $\to \psi(x) = -\psi(-x)$
$B_I = A_{III}$	$B_I = -A_{III}$
$b = 0$	$a = 0$

Por ora vamos encontrar as soluções pares (soluções ímpares $\to$ Lista).

Caso $-V_0 < E < 0$: soluções pares $\psi^{(+1)}(x)$

(I) $\psi_{I}^{(+1)}(x) = B_I \, e^{Kx}$ $\quad x < -L/2$

(II) $\psi_{II}^{(+1)}(x) = a\cos(K_{II}x)$ $\quad -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$

(III) $\psi_{III}^{(+1)}(x) = B_I \, e^{-Kx}$ $\quad x > L/2$

$$K = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$$

$$K_{II} = \frac{\sqrt{2m(V_0-|E|)}}{\hbar}$$

continuidade de: $\psi(x)$ em $x = \pm L/2$

$$\boxed{B_I \, e^{-KL/2} = a\cos(K_{II} L/2)}$$

$\frac{d\psi}{dx}$ em $x = \pm L/2$

$$\boxed{K(E)\, B_I \, e^{-KL/2} = a K_{II} \, \mathrm{sen}(K_{II} L/2)}$$

$\Rightarrow$ condição de quantização de energia

$$K_{II}(E)\, tg(K_{II}(E) L/2) = K(E) \Rightarrow \boxed{tg\left(K_{II}(E)\frac{L}{2}\right) = \frac{K(E)}{K_{II}(E)}}$$

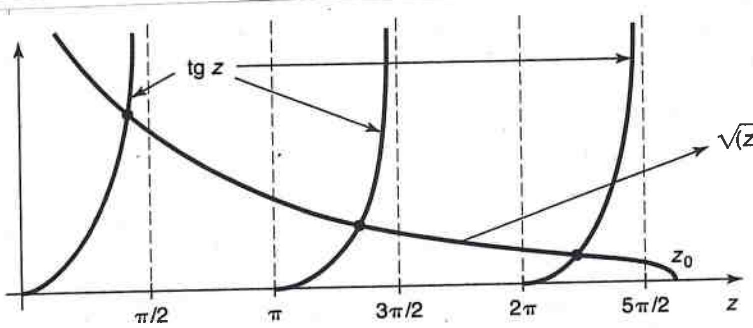
Eq Transcedental

Truque (mostre!)

$Z = K_{II}(E)\,\frac{L}{2}$ e $\boxed{z_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}\cdot\frac{L}{2}}$ $\Rightarrow \boxed{tg(z(E)) = \sqrt{\left(\frac{z_0}{z(E)}\right)^2 - 1}}$

$$\boxed{Z(E) = \frac{\sqrt{2m(V_0-|E|)}}{\hbar}\,\frac{L}{2}}$$

Dado V_0 e $L \rightarrow z_0$ $\quad E$



Solução gráfica da Equação 2.156, para $z_0 = 8$ (estados pares).

Caso limite: $V_0 \rightarrow \infty$

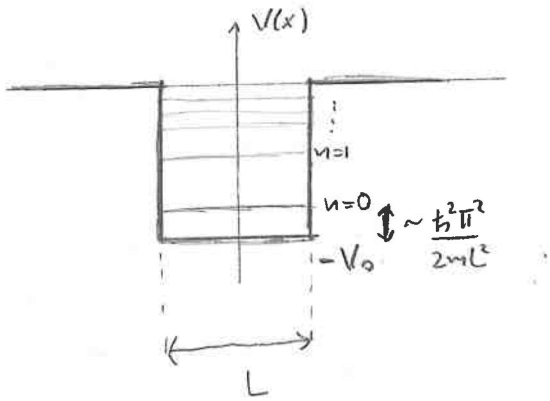
$z_0 \rightarrow$ grande

cruzamentos $\simeq z_n = (2n+1)\frac{\pi}{2}$

$$\frac{|E_n|}{V_0} = 1 - \frac{z_n^2}{z_0^2} \Rightarrow |E_n| \cong V_0 - \frac{\hbar^2}{2mL^2}(2n+1)^2\pi^2$$

solução do poço infinito

$$\boxed{\frac{|E(E)|}{V_0} = 1 - \frac{z^2}{z_0^2}}$$



estados ligados ($E<0$) do poço quadrado finito

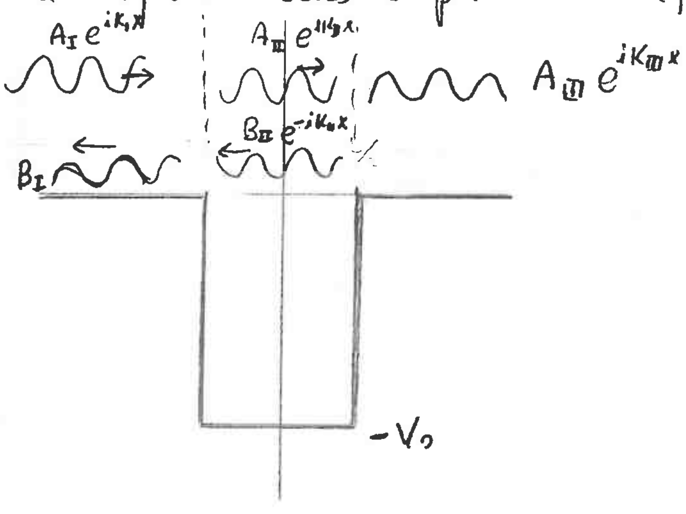
Caso: $E > 0$: espectro contínuo → estados propagantes.

Para $E>0$, temos soluções do tipo $\boxed{\psi_i(x) = A_i e^{+iK_i x} + B_i e^{-iK_i x}}$

com K_i real $\left(K_I = K_{III} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ e } K_{II} = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar} \right)$ nas 3 regiões.

É um problema agora de "ondas propagantes", com "K contínuo" e sujeito a fenômenos como reflexão e transmissão.

Podemos, por exemplo, calcular os coeficientes de transmissão/reflexão de uma onda que se propaga para a direita (de I para III). Assumindo que na região III só existam ondas "transmitidas", ou seja, que se propagam para a direita ($\Rightarrow B_{III} = 0$), as ondas que se propagam para a esquerda serão sempre "ondas refletidas". Os coeficientes que queremos são:



$$T = \frac{|A_{III}|^2}{|A_I|^2}$$

$$R = \frac{|B_I|^2}{|A_I|^2}$$

A "tarefa" aqui é obter A_{III} e B_I em termos de A_I.

Calculemos o coeficiente de transmissão antes.

Por continuidade da funçãs de onda e da derivada:

- Continuidade de $\psi(x), \frac{d\psi}{dx}$ em $x=-\frac{L}{2}$:

$$\begin{cases} A_I e^{-iK_I L/2} + B_I e^{+iK_I L/2} = A_{II} e^{-iK_{II} L/2} + B_{II} e^{+iK_{II} L/2} & (6.1) \\ +iK_I \left(A_I e^{-iK_I L/2} - B_I e^{+iK_I L/2}\right) = +iK_{II}\left(A_{II} e^{-iK_{II} L/2} + B_{II} e^{iK_{II} L/2}\right) & (6.2) \end{cases}$$

- Continuidade de $\psi(x), \frac{d\psi}{dx}$ em $x=+L/2$

$$\begin{cases} A_{II} e^{iK_{II} L/2} + B_{II} e^{-iK_{II} L/2} = A_{III} e^{iK_I L/2} & (7.1) \\ iK_{II}\left(A_{II} e^{iK_{II} L/2} - B_{II} e^{-iK_{II} L/2}\right) = iK_I A_{III} e^{iK_I L/2} & (7.2) \end{cases}$$

De (7.1) e (7.2), isolamos A_{II} e B_{II} em termos de A_{III}:

$$\begin{cases} 2A_{II} e^{iK_{II} L/2} = \left(1+\frac{K_I}{K_{II}}\right) A_{III} e^{iK_I L/2} \Rightarrow A_{II} = \frac{1}{2}\left(1+\frac{K_I}{K_{II}}\right) A_{III} e^{iK_I L/2} e^{-iK_{II} L/2} \\ 2B_{II} e^{-iK_{II} L/2} = \left(1-\frac{K_I}{K_{II}}\right) A_{III} e^{iK_I L/2} \Rightarrow B_{II} = \frac{1}{2}\left(1-\frac{K_I}{K_{II}}\right) A_{III} e^{+iK_I L/2} e^{+iK_{II} L/2} \end{cases} \quad (8)$$

De (6.1) e (6.2), escrevemos A_I em termos de A_{II} e B_{II}:

$$2A_I e^{-iK_I L/2} = \left(1+\frac{K_{II}}{K_I}\right) A_{II} e^{-iK_{II} L/2} + \left(1-\frac{K_{II}}{K_I}\right) B_{II} e^{iK_{II} L/2} \quad (9)$$

Substituindo $\overbrace{(8)}^{\text{em } (9)}$, obtemos: $\left(\left(1\pm\frac{K_{II}}{K_I}\right)\left(1\pm\frac{K_I}{K_{II}}\right) = 2 \pm \frac{K_{II}}{K_I} \pm \frac{K_I}{K_{II}}\right)$:

$$2A_I e^{-iK_I L/2} = \frac{1}{2} A_{III} e^{+iK_I L/2}\left[\left(2+\frac{K_{II}}{K_I}+\frac{K_I}{K_{II}}\right) e^{-iK_{II} L/2} + \left(2-\frac{K_{II}}{K_I}-\frac{K_I}{K_{II}}\right) e^{+iK_{II} L/2}\right]$$

$$\cancel{4} A_I e^{-iK_I L} = \cancel{4} A_{III}\left[\cos K_{II} L - \frac{i}{2}\left(\frac{K_{II}}{K_I}+\frac{K_I}{K_{II}}\right)\operatorname{sen} K_{II} L\right]$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{A_{III}}{A_I} = \frac{e^{-iK_I L}}{\left[\cos K_{II} L - \frac{i}{2}\left(\frac{K_{II}}{K_I}+\frac{K_I}{K_{II}}\right)\operatorname{sen} K_{II} L\right]}}$$

Tomando o módulo quadrado, encontramos o coef de transmissão:

$$T = \frac{|A_{III}|^2}{|A_I|^2} = \left(\cos^2 K_{II} L + \frac{1}{4}\left(\frac{K_{II}}{K_I} + \frac{K_I}{K_{II}}\right)^2 \operatorname{sen}^2 K_{II} L \right)^{-1}$$

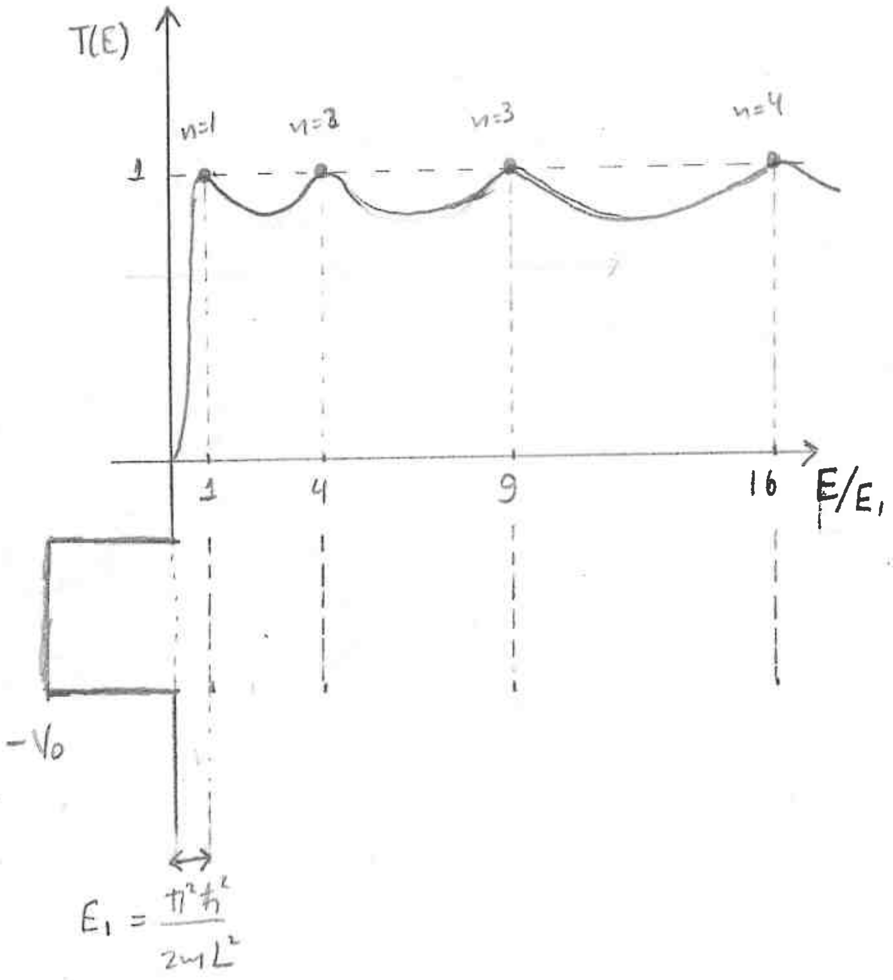
com $K_I = \dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$K_{II} = \dfrac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$

como $\left(\dfrac{K_{II}}{K_I} + \dfrac{K_I}{K_{II}}\right)^2 = \left(\left(\dfrac{K_{II}}{K_I}\right)^2 + \left(\dfrac{K_I}{K_{II}}\right)^2 + 2\right) = \left(\dfrac{E}{E+V_0} + \dfrac{E+V_0}{E} + 2\right) = \dots = 4 + \dfrac{V_0^2}{E(E+V_0)}$, temos

o coeficiente de transmissão será:

$$\boxed{T(E) = \left(1 + \frac{V_0^2}{4E(E+V_0)} \operatorname{sen}^2\left[\frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar} L\right] \right)^{-1}}$$



Note que $T = 1$ sempre que $\operatorname{sen} K_{II} L = 0$, ou seja:

$K_{II} L = n\pi$ ou $n = 1, 2, 3, \dots$

$$\boxed{E_n + V_0 = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}}$$

ou

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2}{2mL^2}\pi^2 n^2 - V_0}$$

energias do poço infinito

para esta energia, teremos transmissão perfeita (sem espalhamento) pelo poço quadrado