

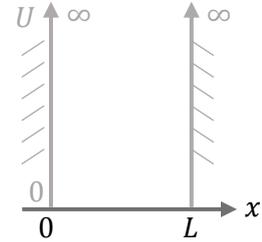
Física IV - Poli - Engenharia Elétrica: 15ª Aula (07/10/2014)

Prof. Alvaro Vannucci

Na última aula vimos:

- Partícula presa a um poço de potencial infinito (1D)
- Equação de Schrödinger ($U = 0$):

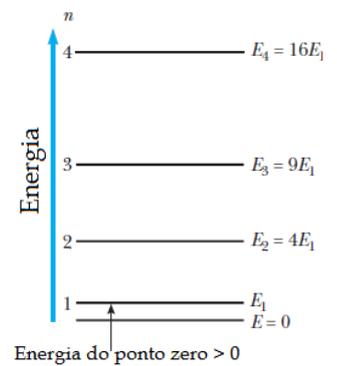
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E\psi = -K^2\psi; \quad \left(K = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)$$



- Solução: $\psi_{part.livre} = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx}$
- Aplicando as condições de contorno $\begin{cases} \psi(x=0) = 0 \\ \psi(x=L) = 0 \end{cases}$ obtivemos:

$$\begin{cases} B' = -A' \\ K = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow (\text{subst } K) \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}; n = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

(Auto-Valores de Energia)



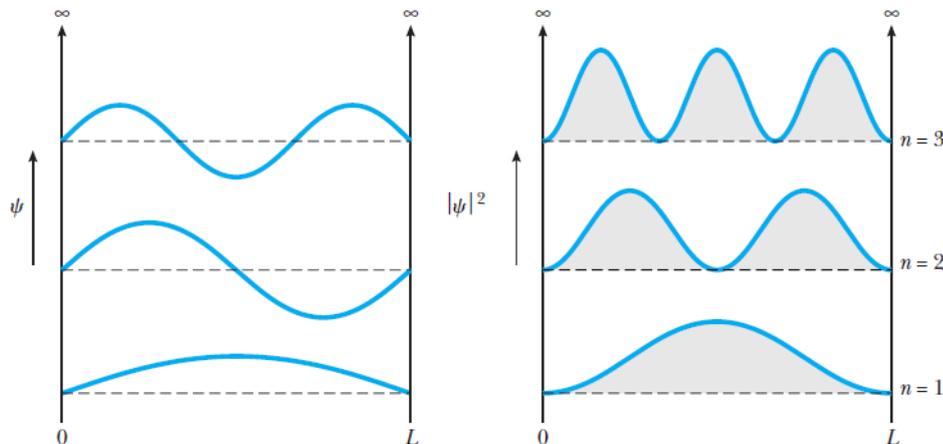
- Função de onda correspondente: $\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \Rightarrow$

$$\Rightarrow (\text{normalizando}) \Rightarrow \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right); \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

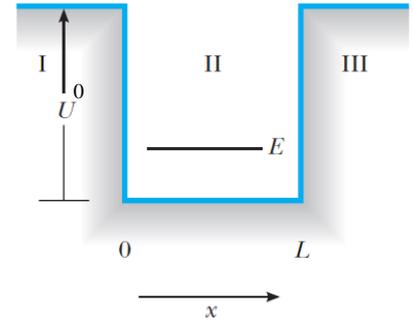
(Auto-Funções do poço infinito)

- Enquanto que as distribuições de probabilidades de se encontrar a partícula em uma posição x (quando o sistema encontra-se em um determinado estado quântico) são dadas por:

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



- Vejamos agora o problema do poço de potencial finito U_0 , de largura L , sendo E ($E < U_0$) a energia total da partícula.
- Resolver este problema (como todos os outros) significa encontrar as *auto-funções* (ψ_n) e os respectivos *auto-valores* de energia (E_n) correspondentes aos vários estados quânticos permitidos para a partícula.



- Em particular, na região II temos que $U = 0$ e, portanto, a solução da equação de Schrödinger será a mesma já obtida na situação anterior do poço de potencial infinito:

$$\psi_{II} = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}$$

Note: as condições de contorno de antes não mais servem para este caso

- Porém, nas regiões I e III, pelo fato do potencial ser $U = U_0$, a equação de Schrödinger agora torna-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \underbrace{(U_0 - E)}_{\text{constante}} \psi = 0$$

- De onde vemos novamente que a função ψ que satisfaz esta equação diferencial deve ser tal que, em derivando-a duas vezes, temos como resultado ela mesma!
- Considerando então uma função exponencial do tipo:

$$\psi = e^{Kx} \Rightarrow \psi' = \frac{d\psi}{dx} = K e^{Kx} \Rightarrow \psi'' = \frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2 e^{Kx}$$

- Substituindo ψ e ψ'' na equação de onda acima:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} K^2 e^{Kx} + (U_0 - E) e^{Kx} = 0 \Rightarrow K = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$$

- Ou seja, obtivemos a solução particular: $\psi(x) = e^{Kx}$, sendo a constante K dada acima (Note que se $U_0 < E$, o expoente torna-se complexo!)
- Porém, da mesma forma, observa-se que $\psi(x) = e^{-Kx}$ também é uma solução (particular).
- De forma que a solução geral será a combinação linear destas soluções particulares:

$$\underline{\psi_I(x) = B_1 e^{kx} + B_2 e^{-kx}} \quad \text{e} \quad \underline{\psi_{III}(x) = C_1 e^{kx} + C_2 e^{-kx}}; \text{ sendo que}$$

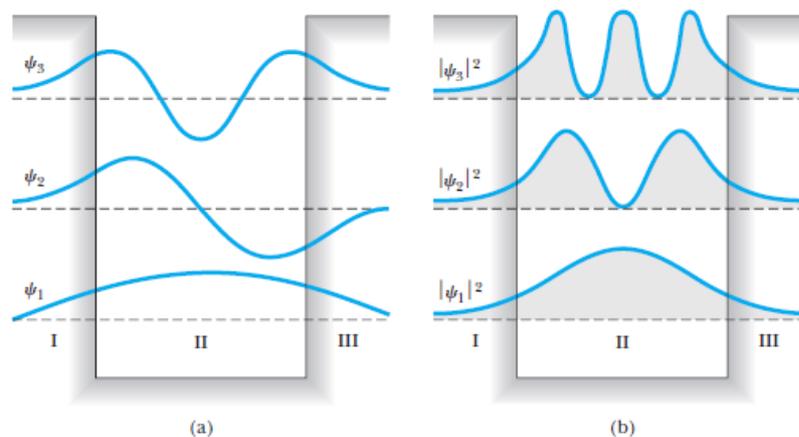
$$K = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} \quad \left(\begin{array}{l} \text{válido tanto para} \\ \text{as regiões (I) e (III)} \end{array} \right)$$

- Verifiquemos agora quais são as condições que a função de onda do sistema deve satisfazer, ou seja, vamos identificar as *condições de contorno* do problema.
- Se a partícula encontra-se circunscrita ao poço de potencial, certamente a probabilidade dela ser encontrada em regiões muito afastadas deve ser nula, ou seja:
 - (i) $\psi_{III}(x \rightarrow \infty) = 0 \Rightarrow$ aplicando na equação acima $C_1 = 0$ e, portanto, $\underline{\psi_{III} = C_2 e^{-kx}}$ (x positivos e, portanto, decaimento exponencial)
 - (ii) $\psi_I(x \rightarrow -\infty) = 0 \Rightarrow$ aplicando na equação acima $B_2 = 0$ e, portanto, $\underline{\psi_I = B_1 e^{kx}}$ (x negativos e, portanto, novamente decaimento exponencial)
- Note que sobraram ainda quatro constantes para serem determinadas.
- Três delas são obtidas impondo a continuidade das funções de onda e suas derivadas:

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0) \quad \text{e} \quad \psi_{II}(x=L) = \psi_{III}(x=L)$$

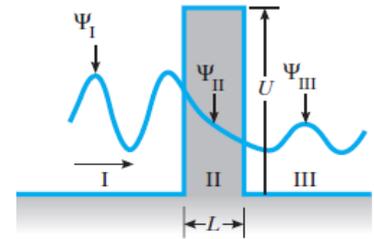
$$\psi'_I(x=0) = \psi'_{II}(x=0) \quad \text{e} \quad \psi'_{II}(x=L) = \psi'_{III}(x=L)$$

- A última constante será finalmente determinada impondo a normalização da função de onda.
- A solução final, após todos os cálculos serem realizados, são mostrados na figura abaixo.



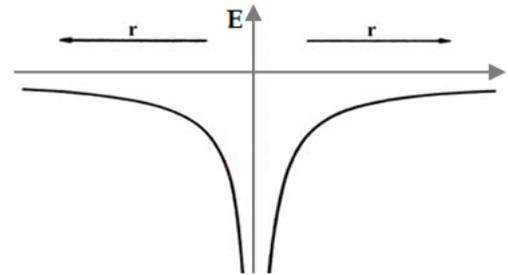
- Note, da figura (b), que há uma probabilidade diferente de zero da partícula ser encontrada fora do poço! Observe que há também posições x , no interior do poço, nas quais a partícula nunca será encontrada!

- Este resultado também conduz ao caso muito especial de uma partícula atingindo uma *barreira de potencial* de altura finita U_0 e largura L , sendo a energia da partícula $E < U_0$.



- Do ponto de vista clássico, a partícula sempre será refletida ao atingir a posição $x = 0$; mas resolvendo o problema quanticamente, obtendo as soluções correspondentes da Equação de Schrödinger (de maneira semelhante ao que fizemos anteriormente), observa-se que haverá uma probabilidade diferente de zero da partícula ser detectada em posições $x > L$!
- Esta "*probabilidade de tunelamento*" deve ser tal que a soma dos *coeficientes de transmissão* (probabilidade de atravessar) e *reflexão* (probabilidade de não atravessar) tem que ser igual a um: $T + R = 1$
- Uma expressão aproximada para T , bastante útil, é:

$$T \sim e^{-2CL}; \quad C = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}$$



- Vamos agora resolver o **átomo de hidrogênio**

correspondente ao poço de potencial atrativo

representado por $U = \frac{-Ke^2}{r}$, sendo que r

corresponde à distância próton-próton e $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$.

- Este poço de potencial atrativo é mostrado na figura ao lado e o problema deve ser resolvido em $3D$, utilizando-se as *coordenadas esféricas* (devido à geometria do problema).
- Desta forma, a equação de Schrödinger correspondente será:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \left(\frac{-Ke^2}{r} - E \right) \psi = 0,$$

- Onde devemos utilizar o *operador laplaciano* em coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$$

- Esta equação diferencial pode ser resolvida aplicando o *Método de Separação de Variáveis*, que assume ser possível fazer:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

- Este processo resulta em três equações diferenciais distintas (uma para cada coordenada) de forma que as soluções (para cada uma delas) corresponderão a:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{nl}(r) = e^{-\frac{Zr}{a_0}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^l G_{nl} \left(\frac{Zr}{a_0} \right), \quad (G_{nl} \equiv \text{Polinômios de Laguerre}) \\ \Theta_{lm_l}(\theta) = \text{sen}^{|m_l|} \theta F_{l|m_l|}(\cos \theta), \quad (F_{l|m_l|} \equiv \text{Polinômios de Legendre}) \\ \Phi(\phi) = e^{im_l \phi} \text{ apenas, devido à simetria do problema} \end{array} \right.$$

- Nestas equações, $a_0 = \frac{\hbar^2}{mKe^2} = 0,53 \text{ \AA} \equiv \text{Raio clássico de Bohr (estado fundamental)}$

- \underline{n} , \underline{l} e $\underline{m_l}$ correspondem aos **números quânticos principal, azimutal (ou orbital) e magnético**, respectivamente, de forma que os valores que eles podem assumir são:

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, 1, 2, \dots, l-2, l-1, +l \end{array} \right.$$

associado ao momento de dipolo magnético do elétron em órbita ao redor do próton

- Note que l pode ter n valores possíveis, enquanto que o m_l pode assumir $2l+1$ valores permitidos.
- Resolvendo o problema, obtém-se que as energias dos estados permitidos do hidrogênio são dados por:

$$E_n = - \left(\frac{Ke^2}{2a_0} \right) \frac{1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

concorda com a equação obtida por Bohr!

- Por razões históricas, os estados quânticos representados por n formam uma camada eletrônica ao redor do núcleo, identificada pelas letras maiúsculas

$$K(n=1), L(n=2), M(m=1), \dots$$

- Enquanto que as subcamadas, representadas por valores específicos de l são designadas por letras minúsculas (veja ao lado).

$$\left\{ \begin{array}{l} l=0 \rightarrow (s) \\ l=1 \rightarrow (p) \\ l=2 \rightarrow (d) \\ l=3 \rightarrow (f) \\ l=4 \rightarrow (g) \\ \vdots \end{array} \right.$$

- Por exemplo, o estado quântico $3s$ corresponde a $(n=3, l=1)$. O estado quântico $2s$ corresponde a $(n=2, l=0)$ e o estado $2d$ não pode existir, já que o maior valor possível de l é $n-1=1$!

- **Exemplo:** Identifique os estados possíveis do hidrogênio correspondentes a $n = 2$, e calcule as energias destes estados.

➤ **Resolução:**

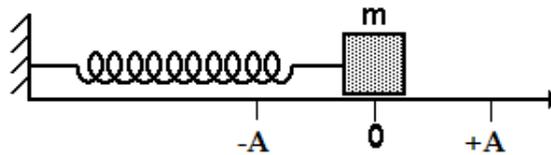
$$n = 2 \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \\ l = 1 \Rightarrow \begin{cases} m_l = -1 \\ m_l = 0 \\ m_l = +1 \end{cases} \end{cases}$$

e como a energia:

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)} \quad \underline{\text{só depende de } n} \Rightarrow \underline{\text{todos estes estados têm } E = -3,40 \text{ eV}}$$

Apêndice: Oscilador Harmônico Simples

- Outro sistema muito interessante trata-se do **Oscilador Harmônico Simples**:



sendo que: $\underline{F = -Kx}$ e $\underline{U = 1/2Kx^2 = 1/2m\omega^2x^2}$; com $\omega = \sqrt{K/m}$.

- Classicamente, deslocando-se e soltando a partícula presa à mola, ela oscila entre $x = -A$ e $x = +A$, com $\bar{E} = K + U = 1/2KA^2 = 1/2m\omega^2A^2$.
- Também, qualquer valor de E é permitido e pode-se inclusive ter $E = 0$ (repouso) em $x = 0$.

- **Abordagem quântica:** Equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{1}{2} m\omega^2 x^2 - E \right) \psi = 0 \Rightarrow \underline{\underline{\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m\omega^2 x^2}{\hbar^2} \right) \psi = 0}}$$

bastante complicada de ser resolvida!

- Só apresentando, as autofunções serão:

$$\psi_n(x) = C_n H_n \left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right] e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

$C_n \equiv$ Constantes de Normalização

$$\int |\psi_n(x)|^2 dx = 1, \text{ p/ cada estado } \underline{n}$$

$$H_n \left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right] \equiv \text{Polinômios de Hermite}$$

$$\begin{cases} H_0 = 1 \\ H_1 = 2x \\ H_2 = 4x^2 - 2 \\ \vdots \\ \vdots \end{cases} ; n = 0, 1, 2, \dots$$

➤ Enquanto que os auto-valores de energia são: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$; $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

➤ Note que, para $n = 0 \rightarrow$ nível mais baixo de energia: $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$; $E_1 = \frac{3}{2} \hbar\omega$; ...

energia do ponto zero

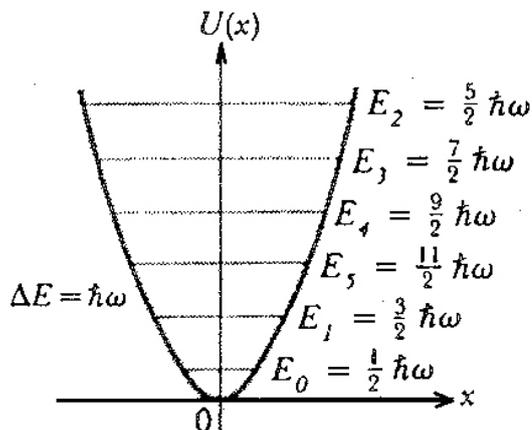
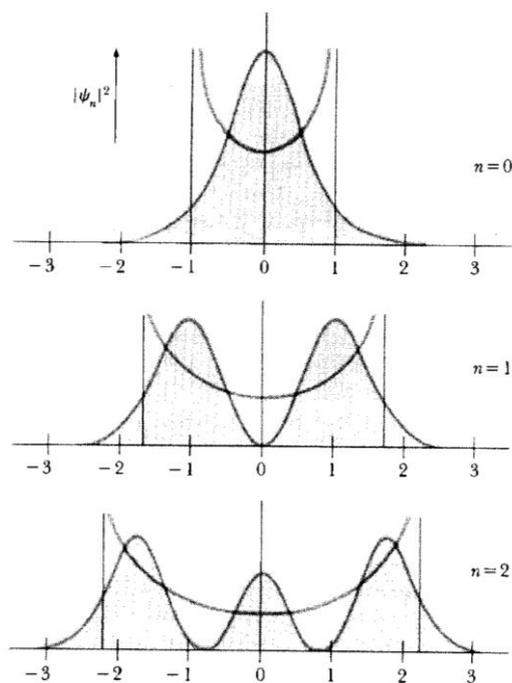


Diagrama dos níveis de energia de um oscilador harmônico simples. Observe que os níveis estão igualmente espaçados, com uma separação igual a $\hbar\omega$. A energia do ponto zero é E_0 .

➤ A figura abaixo mostra o $|\psi|^2$ para os três primeiros estados do oscilador harmônico simples junto com a previsão clássica. Observe que, conforme o valor de n aumenta, maior é a concordância entre as duas previsões (**Princípio da Correspondência**):



➤ **Exercício:** *Mostre* que a função de onda correspondente ao estado fundamental do Oscilador Harmônico Simples (no estado $n = 0$) é $\psi = Be^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$; lembrando que $U = 1/2Kx^2 = 1/2m\omega^2x^2$.

➤ **Resolução:**

➤ Para mostrar isso, precisamos mostrar que essa função ψ satisfaz a equação de Schrödinger com $U = 1/2Kx^2$ (sabendo que a energia do ponto zero deve ser

$$E = \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{1}{2} Kx^2 - E \right) \psi = 0.$$

➤ Derivando a função:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = -\frac{m\omega}{\hbar} Be^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} x \rightarrow \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{m\omega}{\hbar} Be^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} + \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} Bxe^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} x$$

➤ Substituindo: $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{m\omega}{\hbar} + \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 \right) Be^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} + \left(\frac{1}{2} Kx^2 - E \right) Be^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow +\frac{\hbar\omega}{2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar} x^2 + \frac{1}{2} Kx^2 - E = 0 \Rightarrow \left(\begin{array}{l} \text{igualando os coeficientes do polinômio} \\ \text{correspondentes aos mesmos expoentes de x} \end{array} \right) \Rightarrow$$

$$\begin{cases} E = \frac{\hbar\omega}{2} \\ k = m\omega^2 \Rightarrow \omega = \sqrt{k/m} \end{cases}$$