Química Teórica e Estrutural: Aula 4a

P.J.S.B. Caridade & U. Miranda

October 16, 2012

Partícula na caixa de potencial: Exemplos práticos

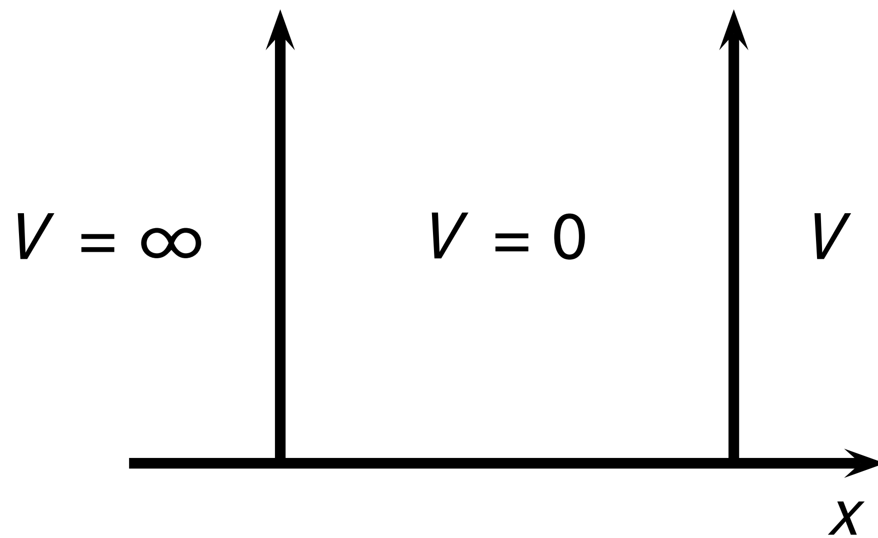
Postulados da Mecânica Quântica

- Para sistemas protótipo, é possível obter as soluções da mecânica quântica naturalmente:
  - Partícula na caixa de potencial nas suas variantes; (movimento transaccional e estados ligados)
  - Oscilador harmónico; (movimento vibracional)
  - Rotor rígido. (movimento rotacional)
- Tirando estes casos, átomo de hidrogénio e alguns sistemas monoelectrónicos, não há soluções exactas.
- As bases da mecânica quântica é baseada em **7 postulados**, sendo obtidos por indução, *não há demonstrações rigorosas.*
- A aferição da falha ou demonstração dos postulados baseia-se apenas na concordância dos resultados obtidos com os experimentais (Bosão de Higgins).

Como resolver problemas em Mecânica Quântica

1. Escrever o Hamiltoniano clássico: $H = T + V$
2. Escolher o sistema de coordenadas mais apropriado para o problema: cartesianas? polares?
3. Usando o 2^{o} postulado converter H no operador Hamiltoniano $\hat{H}$.
4. Escrever a equação diferencial e escolher as soluções genéricas desta.
5. Usando o conceito da normalização da função de onda e condições fronteira escrever a função de onda e os valores próprios de $\hat{H}$

Partícula na caixa de potencial de paredes infinitas



- Movimento translacional da partícula;
- Estados ligados.

Hamiltoniano clássico e operador Hamiltoniano

- Energia cinética:

$$T = \frac{p_x^2}{2m}$$

- Energia potencial:

$$V = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{para outros valores} \end{cases}$$

- Operador Hamiltoniano ($p_x = -i\hbar \mathrm{d}/\mathrm{dx}$):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \end{aligned}$$

- Coordenadas cartesianas... OK!

Equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi = E\psi$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi = -k\psi \qquad k = (2mE)^{1/2}/\hbar$$

As soluções da equação diferencial homogénea linear de 2a ordem, são:

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

Conhecendo a relação de Euler $\mathrm{e}^{\pm ikx} = \cos(kx) \pm i\sin(kx)$, obtém-se

$$\psi(x) = C\sin(kx) + D\cos(kx)$$

Condições fronteira

- Pela condição imposta pelo potencial, para $x < 0$ e $x \geq L$, as condições fronteira são: $\psi(0) = 0$ e $\psi(L) = 0$.
- Para $x = 0$:

$$\psi(0) = C\sin(0) + D\cos(0) = D$$

- Para $x = L$ e sabendo que $D = 0$:

$$\psi(L) = C\sin(kL)$$

A solução trivial será $C = 0$ pois $\psi(x = L) = 0$. Outra forma, será o termo $\sin(kL) = 0$, logo $k = n\pi/L$, com $n = 1, 2, \ldots$. Porquê $n \neq 0$?
- n representa o número quântico, que rotula o estado do sistema. Sabendo que

$$k = (2mE)^{1/2}/\hbar = \frac{n\pi}{L}$$

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL} = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots.$$

Condições de normalização

Sabendo que a função de onda tem de ser normalizada:

$$\int_{x=0}^{L} \psi^\star \psi \mathrm{d}x = 1$$

$$C^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \mathrm{d}x = LC^2/2 = 1 \qquad \int sin^2(ax)\mathrm{d}x = x/2 - \sin(2ax)/4a$$

1. A energia da partícula está quantizada, cujos valores vêm dados por:

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

2. A função de onda associada ao estado n vem dada por:

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

3. Tirando $n = 1$ todas as funções de onda têm nodos, pontos de passagem por zero, sendo o número dado por $n - 1$.

Exemplo 1: Partícula de gás

1. Uma partícula cuja massa é 2.00×10^{-26} g encontra-se numa caixa unidimensional cujo comprimento é de $4.00\,$nm. Calcule a frequência e comprimento de onda do fotão emitido quando esta partícula passa do estado n=3 para n=2.

Exemplo 1: Partícula de gás

1. Uma partícula cuja massa é 2.00×10^{-26} g encontra-se numa caixa unidimensional cujo comprimento é de 4.00 nm. Calcule a frequência e comprimento de onda do fotão emitido quando esta partícula passa do estado n=3 para n=2.
2. Para um electrão num caixa unidimensional, o comprimento de onda da radiação mais longo medido por emissão é de 400 nm. Determine o comprimento da caixa.

Exemplo 2: Butadieno e deslocalização electrónica

1. Considerando que a ligação média C−C no butadieno é de 144.5 pm, calcule o valor do omprimento de onda associado à absorção na promoção de um electrão da HOMO (n = 2) para a LUMO (n = 3).

Exemplo 2: Butadieno e deslocalização electrónica

1. Considerando que a ligação média C−C no butadieno é de 144.5 pm, calcule o valor do omprimento de onda associado à absorção na promoção de um electrão da HOMO (n = 2) para a LUMO (n = 3).
2. Calcule o comprimento de onda da radição absorvida quando um electrão π do hexa-1,3,5-trieno, $CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$ é excitado da HOMO para a LUMO. O comprimento de ligação CC médio é de 144 nm. Compare com o valor experimental de 258 nm.

Exemplo 2: Butadieno e deslocalização electrónica

1. Considerando que a ligação média C−C no butadieno é de 144.5 pm, calcule o valor do omprimento de onda associado à absorção na promoção de um electrão da HOMO (n = 2) para a LUMO (n = 3).
2. Calcule o comprimento de onda da radição absorvida quando um electrão π do hexa-1,3,5-trieno, $CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$ é excitado da HOMO para a LUMO. O comprimento de ligação CC médio é de 144 nm. Compare com o valor experimental de 258 nm.
3. O β-caroteno tem um pico de absorção a 480 nm. Se esta transição corresponder à transição n = 11 para n = 12 num sistema prótotipo de caixa de potencial, determine o comprimento da caixa e compare com o resultado experiental de 29 Å para o comprimento da molécula.

Exemplo 3: Semicondutores

1. Sabendo que o poço de potencial de arsénico de gálio (supercondutor) tem uma largura de 21 nm, determine a diferenca energética entre os estados $n = 2$ e $n = 3$ para o percurso de um electrão. Compare com o valor experimental de 0.054 eV.

Exemplo 3: Semicondutores

1. Sabendo que o poço de potencial de arsénico de gálio (supercondutor) tem uma largura de 21 nm, determine a diferenca energética entre os estados $n = 2$ e $n = 3$ para o percurso de um electrão. Compare com o valor experimental de 0.054 eV.
2. Qual é comprimento de onda da radiação emitida quando um electrão num potencial quadrado de largura 10.0 nm decaí do primeiro estado excitado para o estado fundamental.