Química Teórica & Estrutural

Departamento de Química, Universidade de Coimbra

2013/2014

Aula 5

1. Mostre que $\hat{p}_x$ é Hermítico.

   Res.: Pelos postulados da mecânica quântica, $\hat{p}_x = -i\hbar d/dx$, enquanto que pela condição de Hermiticidade:

$$\int \psi_m^\star \hat{p}_x \psi_n dx = \int \psi_n (\hat{p}_x \psi_m)^\star dx \tag{1}$$

$$= \int \psi_n \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_m \right)^\star dx$$

$$= i\hbar \int \psi_n \frac{d}{dx} \psi_m^\star dx \tag{2}$$

   Integrando por partes ($\int udv = uv - \int vdu$), fazendo:

$$u = \psi_n \Rightarrow du = \frac{d\psi_n}{dx} dx$$

$$dv = \frac{d}{dx} \psi_m^\star dx \Rightarrow v = \psi_m^\star$$

   podemos escrever a Eq. (2):

$$i\hbar \int \psi_n \frac{d}{dx} \psi_m^\star dx = i\hbar \left[\psi_n \psi_m^\star \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \psi_m^\star \frac{d\psi_n}{dx} dx \right] \tag{3}$$

$$= -i\hbar \int \psi_m^\star \frac{d\psi_n}{dx} dx$$

$$= \int \psi_m^\star \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_n dx$$

$$= \int \psi_m^\star \hat{p}_x \psi_n dx$$

   Dado que a função de onda deve anular-se para $x \to \pm\infty$, $\psi_n \psi_m^\star \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$. Como se partiu do termo do lado direito da igualdade da Eq. (1), mostrou-se que $\hat{p}_x$ é Hermítico.

2. Mostre que o operador Hamiltoniano para a partícula na caixa de potencial de paredes infinitas é Hermítico.
Res.: Sabendo que o operador Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{V}$$

com $\hat{V} = 0$ para a região interior da caixa de potencial e $\hat{p}_x = -i\hbar d/dx$, tem-se

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

Pela condição de Hermiticidade,

$$\int \psi_m^\star \hat{H}\psi_n dx = \int \psi_n (\hat{H}\psi_m)^\star dx \tag{4}$$

$$= \int \psi_n \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_m\right)^\star dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi_n \frac{d^2}{dx^2}\psi_m^\star dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi_n \frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}\psi_m^\star\right) dx \tag{5}$$

Integrando por partes ($\int udv = uv - \int vdu$), fazendo:

$$u = \psi_n \Rightarrow du = \frac{d\psi_n}{dx}dx$$

$$dv = \frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}\psi_m^\star\right) dx \Rightarrow v = \frac{d}{dx}\psi_m^\star$$

podemos escrever a Eq. (5):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi_n \frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}\psi_m^\star\right) dx = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\psi_n \frac{d}{dx}\psi_m^\star\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \frac{d}{dx}\psi_m^\star \frac{d\psi_n}{dx}dx\right]$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\int \frac{d}{dx}\psi_m^\star \frac{d\psi_n}{dx}dx \tag{6}$$

Integrando novamente por partes, com:

$$u = \frac{d}{dx}\psi_n \Rightarrow du = \frac{d^2\psi_n}{dx^2}dx$$

$$dv = \frac{d}{dx}\psi_m^\star dx \Rightarrow v = \psi_m^\star$$

a Eq. 6 simplifica-se

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\hbar^2}{2m}\left[\psi_m^\star \frac{d}{dx}\psi_n \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \psi_m^\star \frac{d^2\psi_n}{dx^2}dx\right] \\
&= \int \psi_m^\star \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_n\right)dx \\
&= \int \psi_m^\star \hat{H}\psi_n dx
\end{aligned} \tag{7}
$$

Pelas Eqs. (4) e (7) demostrou-se que $\hat{H}$ é Hermítico.

8. Uma partícula de massa m encontra-se numa caixa de potencial de paredes infinitas de largura a. Sabendo que a função de onda é dada por

$$\psi(x) = \frac{i}{2}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + \left(\frac{1}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{4\pi x}{a}\right)$$

se for medida a energia do sistema, quais serão os possíveis resultados e qual a respectiva probabilidade? Qual é a energia mais provável?
Res.: Sabe-se que a função de onda para a partícula na caixa de potencial de paredes infinitas num estado n é dada por:

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

Analisando $\psi(x)$ verifica-se que a função de onda é dada pela combinação linear de $\phi_n(x)$ para os estados $n = 1$, $n = 3$ e $n = 4$, de onde se pode escrever ψ da seguinte forma:

$$\psi(x) = c_1\phi_1(x) + c_3\phi_3(x) + c_4\phi_4(x)$$

Os coeficientes c_i têm que ter em conta a expressão genérica de $\phi_n(x)$. Desta forma:

$$
\begin{aligned}
\psi(x) &= \frac{i}{2}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + \left(\frac{2}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{4\pi x}{a}\right) \\
&= \frac{i}{2}\phi_1(x) + \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) + \frac{1}{2}\phi_4(x) \\
&= \frac{i}{2}\phi_1(x) + \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\phi_3(x) - \frac{1}{2}\phi_4(x)
\end{aligned}
$$

A probabilidade de cada estado vem dada por:

$$P_n = \frac{|\langle \phi_n | \psi \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

O denominador admite a possibilidade de ψ não estar normalizada. Como as funções da base $\{\phi_i\}$ são ortonormais, podemos escrever

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left(\frac{i}{2}\right)^\star \frac{i}{2} + \left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4} = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = 1$$

NB: $\langle \psi | = (|\psi\rangle)^\star = -i/2\langle \phi_1| + 1/\sqrt{2}\langle \phi_2| + 1/2\langle \phi_3|$. Por essa razão, o termo associado a $\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle$ é $(-i/2)(i/2) = 1/4$ e não $(i/2)^2 = -1/4$.

As probabilidades vêm então:

$$P_1 = (-i/2)(i/2)\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1/4$$
$$P_2 = 0$$
$$P_3 = (1/\sqrt{2})^2 \langle \phi_3 | \phi_3 \rangle = 1/2$$
$$P_4 = (1/2)^2 \langle \phi_4 | \phi_4 \rangle = 1/4$$

Ou seja, os únicos valores possíveis de serem medidos são $|\phi_1\rangle$, $|\phi_3\rangle$ e $|\phi_4\rangle$. As energias possíveis serão as da partícula na caixa de potencial com paredes infinitas, $E_n = (n^2\pi^2\hbar^2)/2ma^2$, para $n = 1$, 3 e 4. O estado mais provável corresponde a $n = 3$ cuja probabilidade é 1/2.

9. Uma partícula numa caixa de potencial de paredes infinitas apresenta o estado

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{10a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + A\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \frac{3}{\sqrt{5a}} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right)$$

   (a) Determine A de modo a que $\psi(x)$ seja normalizada.

   (b) Quais serão os resultados prováveis de uma medição e quais são as probabilidades de se obter cada caso.

   (c) Se a medição resultar em $E = (2\pi^2\hbar^2/ma^2)$ qual será o estado do sistema após a medição.

Res.: (a) Sabe-se que a função de onda para a partícula na caixa de potencial de paredes infinitas num estado n é dada por:

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

Analisando $\psi(x)$ verifica-se que a função de onda é dada pela combinação linear de $\phi_n(x)$ para os estados $n = 1$, $n = 2$ e $n = 3$, de onde se pode escrever ψ da seguinte forma:

$$\psi(x) = c_1\phi_1(x) + c_2\phi_2(x) + c_3\phi_3(x)$$

Os coeficientes c_i têm que ter em conta a expressão genérica de $\phi_n(x)$. Neste caso teremos que escrever:

$$\begin{aligned}
\psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{10a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + A\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \frac{3}{\sqrt{5a}} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{10a}}\sqrt{\frac{2}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + A\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \frac{3}{\sqrt{5a}}\sqrt{\frac{2}{2}} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{20}}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + A\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \frac{3}{\sqrt{10}}\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{20}}\phi_1(x) + A\phi_2(x) + \frac{3}{\sqrt{10}}\phi_3(x)
\end{aligned}$$

Pela condição de normalização:

$$\begin{aligned}
\langle\psi|\psi\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{20}}\right)^2 + A^2 + \left(\frac{3}{\sqrt{10}}\right) = 1 \\
A^2 &= 1 - \frac{19}{20} \\
A &= \frac{1}{\sqrt{20}}
\end{aligned}$$

A função normalizada será: $|\psi\rangle = 1/\sqrt{20}|\phi_1(x)\rangle + 1/\sqrt{20}|\phi_2(x)\rangle + 3/\sqrt{10}|\phi_3(x)\rangle$

(b) Pela análise da função de onda apenas os estados $n = 1$, 2 e 3 serão possíveis. As probabilidades serão:

$$P_n = |\langle\phi_n|\psi\rangle|^2$$

Logo

$$\begin{aligned}
P_1 &= (1/\sqrt{20})^2\langle\phi_1|\phi_1\rangle = 1/20 \\
P_2 &= (1/\sqrt{20})^2\langle\phi_2|\phi_2\rangle = 1/20 \\
P_3 &= (3/\sqrt{10})^2\langle\phi_3|\phi_3\rangle = 9/10
\end{aligned}$$

(c) Se a energia medida é $E = 2\pi^2\hbar^2/ma^2$, o estado do sistema imediatamente após a medição é $n = 2$

$$\psi(x) = \phi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$$