Partícula na caixa de potencial

Química Teórica e Estrutural

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

24/10/2013

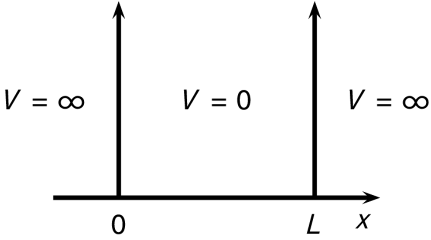
Postulados da Mecânica Quântica

- 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.
- A mecânica quântica é baseada em **7 postulados**, sendo obtidos por indução, *não há demonstrações!*
- 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 2º 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:

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

- Operador Hamiltoniano ($\hat{p}_x = -i\hbar \mathrm{d}/\mathrm{d}x$):

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

- Coordenadas cartesianas... OK!

Equação de Schrödinger

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

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

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

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 $n - 1$.

Valores expectáveis

1. Considere uma partícula de massa m numa caixa de potencial de paredes infinitas no estado fundamental.
   1.1 Obtenha a expessão génerica para a energia e a função de onda.
   1.2 Qual é o valor expectável de x.
   1.3 Qual é o valor expectável de p_x.
   1.4 Sabendo que a incerteza de um operador é dado por $\Delta A = \left(\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2\right)^{1/2}$, qual é a incerteza na posição x.