

4 Aplicações

4.1 Oscilador Harmônico simples (OHS)

Já no curso de Mecânica clássica dedicamos muito tempo ao estudo do OHS, veja Mecânica, capítulo 6. O fato de ter prestada tanta atenção a uma partícula de massa m , presa por uma ou duas molas de constante k a paredes fixas, veja figs.6.1-6, 6.4-1, tem sua explicação na importância que o OHS tem como modelo em todos os campos baseados na física, onde oscilações são importantes.

Por exemplo, o OHS é usado no estudo de vibrações de átomos em moléculas diatômicas como H_2 , HCl , CO etc., e na investigação de propriedades térmicas e acústicas de sólidos que surgem das vibrações atômicas. Veja mais adiante em 4.3.

De forma genérica, o OHS pode ser utilizado para descrever quase todos os sistemas nos quais um ente está executando pequenas vibrações em torno de um ponto de equilíbrio estável.

A equação de Schrödinger para o OHS, usando $U(x) = kx^2/2$, reza

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi(x) = 0, \quad \text{com } k = m\omega^2 \quad (1)$$

Para simplificar os cálculos, introduziremos novas unidades para comprimento e energia:

$$x_0 = (\hbar/m\omega)^{1/2} \quad \text{e} \quad E_0 = \hbar\omega/2 \quad (2)$$

e faremos uma mudança das variáveis, introduzindo as seguintes variáveis sem dimensões :

$$z := x/x_0 \quad \text{e} \quad w := E/E_0 = 2E/\hbar\omega \quad (3)$$

Utilizando a regra da cadeia, obtemos

$$d\psi/dx = d\psi/dz \cdot dz/dx = x_0^{-1} \cdot d\psi/dz$$

$$d^2\psi/dx^2 = d(d\psi/dx)/dz \cdot dz/dx = x_0^{-2} \cdot d^2\psi/dz^2$$

Com estas substituições, a Eq. 1 se transforma na seguinte equação diferencial de forma mais simples

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + (w - z^2)\psi(z) = 0 \quad (4)$$

Com fins ilustrativos vamos estudá-la, primeiramente, em forma numérica. Logo apresentamos a solução analítica padrão que se encontra na maioria dos textos.

4.2 Análise numérica

É uma característica da função de onda do estado fundamental de não ter nenhum nó e de tender a zero para $z \rightarrow \pm \infty$. Uma função proporcional a $\exp(-az^2)$ vai cumprir com estas exigências. De fato, a função

$$\psi_0(z) = \pi^{-1/4} \cdot e^{-z^2/2} \quad (5)$$

satisfaz à Eq. 4 e ao postulado 3, contanto que o parâmetro w tenha o valor 1, ou seja $E = \omega \cdot E_0 = 1 \cdot \hbar\omega/2$. Isso significa que

$$E_0 = \frac{\hbar \cdot \omega}{2} \quad (6)$$

é a energia do estado fundamental. Nenhum valor de w menor do que 1 nos leva a uma função ψ aceitável. (O fator $\pi^{-1/4}$ não é essencial, ele só faz com que ψ_0 seja normalizada com 1.) Buscando sistematicamente, veremos que o próximo valor que produz uma função ψ aceitável, será $w = 3$. A função de onda do primeiro estado excitado ($w = 3$) deve ter um só nó, que, devido à simetria, deve ficar na origem. A função $\psi \approx z \cdot \exp(-z^2/2)$ teria essa propriedade. Se queremos também normalização com 1, o fator de proporcionalidade tem que ser 1.0622.

Para realizar estas buscas numéricas, se precisa de um método rápido para resolver uma equação diferencial de segunda ordem.

No curso de Mecânica tenho descrito no capítulo "Métodos numéricos" vários desses métodos. O mais simples é o método de EULER, veja 3.1, programa 1. Os melhores métodos são os do tipo RUNGE-KUTTA, veja programa 4.

Aqui vamos usar, normalmente, um método de tipo RUNGE-KUTTA, que se encontra "embutido" na função `numeric::odesolve2` do programa MuPAD que proporciona excelentes resultados.

(Se o leitor não tiver experiência com a programação científica, pelo menos poderia dirigir sua atenção nas figuras e nos resultados numéricos. Os programas podem, no entanto, servir ao leitor interessado de fazer seus próprios intentos na programação científica. O sistema MuPAD é descrito nas primeiras seções da Mecânica e, por suposto, durante o curso inteiro.)

O primeiro resultado importante da busca por funções ψ aceitáveis será que somente os valores de w com

$$w = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

são candidatos para soluções da Eq. 4 que satisfazem também os postulados.

A figura 1 mostra, como um pequeno desvio da Eq. 7 faz com que as soluções da Eq. 4 tendem, para grandes valores de z , ao infinito.

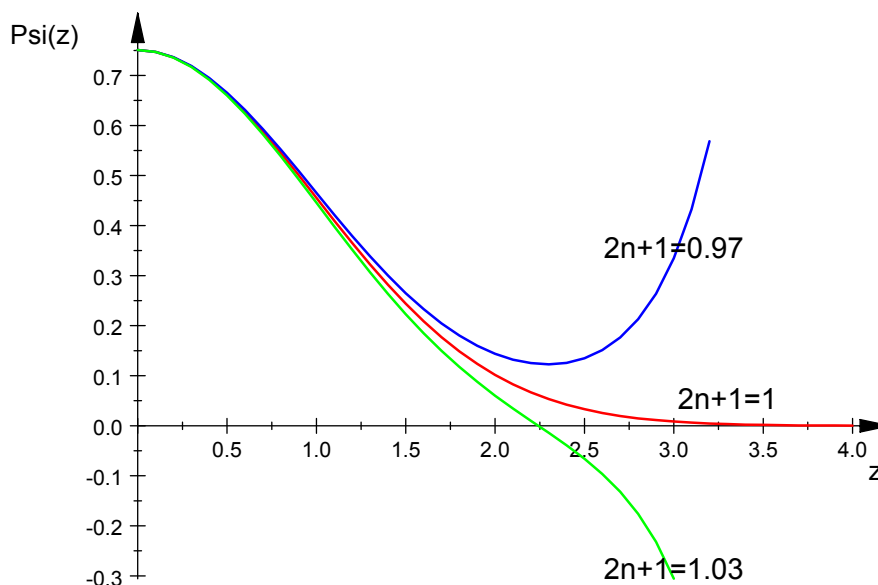


Fig. 1

A relação (7) podemos escrever como

$$E = (2n + 1) \cdot E_0, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

ou também

$$E_n = (n + 1/2) \cdot \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

Os níveis de energia de um oscilador harmônico são quantizados, como esperamos de uma partícula movendo-se presa num poço parabólico. A distância entre dois níveis consecutivos é constante e dada por

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega. \quad (9)$$

O **Programa 1** foi usado para produzir a figura 1.

(Na realidade, a mesma estrutura foi repetido três vezes, só foi usado cada vez outro valor para w . Para deixar-lhe ao programa sua forma geral, foram usados as variáveis t, y, y' em vez de z, ψ, ψ' que só se usa para a Eq. 4.)

Programa 1

```

• reset():
  y0:=0.751:v0:=0:w:=1.0://v0 = y'(0)
  DIGITS:=3:
  IVP1:={y''(t)+(w-t^2)*y(t)=0,y'(0)= v0,y(0)=y0}:
  fields:=[y(t),y'(t)]:
  ivp1:=numeric::ode2vectorfield(IVP1,fields):
  Y1:=numeric::odesolve2(ivp1):
  w:=0.97:
  IVP2:={y''(t)+(w-t^2)*y(t)=0,y'(0)= v0,y(0)=y0}:
  fields:=[y(t),y'(t)]:
  ivp2:=numeric::ode2vectorfield(IVP2,fields):
  Y2:=numeric::odesolve2(ivp2):
  w:=1.03:
  IVP3:={y''(t)+(w-t^2)*y(t)=0,y'(0)= v0,y(0)=y0}:
  fields:=[y(t),y'(t)]:
  ivp3:=numeric::ode2vectorfield(IVP3,fields):
  Y3:=numeric::odesolve2(ivp3):

  //Animation

  dt:=0.1:imax1:=40:imax2:=32:imax3:=30:

```

```

plot(
plot::Line2d([t-dt,Y1(t - dt)[1]], [t,Y1(t)[1]], Color =
  RGB::Red, VisibleAfter = t)
$ t in [i*dt $ i = 1..imax1],
plot::Line2d([t-dt,Y2(t - dt)[1]], [t,Y2(t)[1]], Color =
  RGB::Blue, VisibleAfter = t)
$ t in [i*dt $ i = 1..imax2],
plot::Line2d([t-dt,Y3(t - dt)[1]], [t,Y3(t)[1]], Color =
  RGB::Green, VisibleAfter = t)
$ t in [i*dt $ i = 1..imax3],
AxesTitles=["z", "Psi(z)",
plot::Text2d("2n+1=1", [3.3, Y1(2.5)[1]]),
plot::Text2d("2n+1=0.97", [3, Y2(3)[1]]),
plot::Text2d("2n+1=1.03", [3, Y3(3)[1]])):

```

Se queremos calcular uma tabela dos valores de ψ , ψ' etc. para o estado fundamental, $\psi_0(z)$, utilizamos, então, $n = 0$ e os valores iniciais $\psi(0) = 0.751$ e $\psi'(0) = 0$, veja o **Programa 2**. Somente as quatro linhas negritas produzem a solução própria da Eq. 4.

As linhas seguintes produzem a tabela e calculam a área abaixo de $|\psi_0|^2$, usando a Regra do Trapézio. Com este cálculo pretendemos verificar se o postulado 4 é satisfeito. (Basta somar desde $z = -3$ até $z = +3$, ou seja, determinar duas vezes a área de 0 até 3.) Como vemos, obtemos com 0.99963 uma boa aproximação para o valor de normalização 1.

Programa 2

```

• reset():
y0:=0.751:v0:=0:w:=1.0://y(0)=psi(0),v0 = psi'(0),w=2n+1
N:=3:H:=0.5:
DIGITS:=5:
IVP:={y''(t)+(w-t^2)*y(t)=0,y'(0)=v0,y(0)=y0}:
fields:=[y(t),y'(t)]:
ivp:=numeric::ode2vectorfield(IVP,fields):
Y:=numeric::odesolve2(ivp):
s:=0:
for t from 0 to N step H do
print("t ",t, "Psi ",Y(t)[1],"Psi' ",Y(t)[2],
"Psi'' ",-Y(t)[1]*(w-t^2));
s:=s+Y(t)[1]^2://soma para Regra do Trapézio
end_for:

```

```

s:=s-(Y(0)[1]^2+Y(N)[1]^2)/2:
post4:=2*s*H://área abaixo de psi^2 desde - 3 até +3
print("Normalização=",post4)//postulado 4

"t ", 0,"Psi ",0.751,"Psi' ",0.0,"Psi'' ",-0.751
"t ", 0.5,"Psi ",0.66276,"Psi' ",-0.33138,"Psi'' ", -0.49707
"t ", 1.0,"Psi ",0.4555,"Psi' ",-0.4555, "Psi'' ", 0.0
"t ", 1.5,"Psi ",0.24381,"Psi' ",-0.36572, "Psi'' ", 0.30477
"t ", 2.0,"Psi ",0.10164,"Psi' ",-0.20327, "Psi'' ", 0.30491
"t ", 2.5,"Psi ",0.032997,"Psi' ",-0.082492,"Psi'' ", 0.17323
"t ", 3.0,"Psi ",0.0083427,"Psi' ",-0.025029,"Psi'' ", 0.0667
"Normalização=", 0.99963

```

A escolha especial dos valores iniciais $\psi_0(0) = 0.751$ e $\psi_0'(0) = 0$ fez com que a integral $\int |\psi|^2 dz$ não só resulte finita, como também fique igual a 1.

(A derivada da Eq. 5 é $\psi_0'(z) = \pi^{-1/4}(-z) \cdot \exp(-z^2/2)$ e é zero para $z = 0$.)

Obviamente, nossa busca sistemática pelas funções de onda é muito cansativo e deve ser substituído pronto pelo método analítico. Mas nos vamos ainda ocupar um pouco mais com o método numérico, pois é fundamental entendê-lo bem, já que a classe de problemas que permitem uma solução analítica da equação de Schrödinger é muito limitada. Em quase todas as aplicações práticas da Eq. de Schrödinger, será preciso utilizar métodos numéricos.

Para poder trabalhar um pouco com os programas, vou dar-lhe as formas exatas para os próximos estados excitados (mais adiante os vamos deduzi-los teoricamente):

$$\psi_1(z) = A_1 \cdot 2 \cdot z \cdot \exp(-z^2/2)$$

$$\psi_2(z) = A_2 \cdot (4z^2 - 2) \cdot \exp(-z^2/2)$$

$$\psi_3(z) = A_3 \cdot (8z^3 - 12z) \cdot \exp(-z^2/2)$$

etc. (10)

As expressões $2z$, $4z^2 - 2$, $8z^3 - 12z$, etc. são Polinômios de Hermite, veja mais adiante em 4.4. Os fatores de normalização, A_n , calculam-se pela fórmula

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n! \cdot \sqrt{\pi}}} \quad (11)$$

(Para verificar que o *autovalor* $E_1 = 3/2 \cdot \hbar \omega$ e a *autofunção* $\psi_1(z) = B_1 \cdot z \cdot \exp(-z^2/2)$ satisfazem à Eq. de Schrödinger (4), devemos calcular as derivadas $d\psi_1/dz$ e $d^2\psi_1/dz^2$ e substituir todo na Eq. 4. O mesmo procedimento se deve fazer em geral para E_n e ψ_n .)

As duas figuras a seguir são gráficos das ψ_0, ψ_1, ψ_2 e também das funções $|\psi_0|^2, |\psi_1|^2, |\psi_2|^2$, que são as Densidades de Probabilidade. Em vez de z e usa-se x e u .)

Programa 3

```

• reset();//Psi para n=0,1,2 oscilador harmônico
A0:=0.7511:A1:=1.0622:A2:=0.5311:
u1:=x->A0*exp(-x^2/2): // x significa z, u = Psi
U1 := plot::Function2d(u1(x), x = -4..4, Color =
  RGB::Green)//n=0
u2:=x->A1*x*exp(-x^2/2):
U2 := plot::Function2d(u2(x), x = -4..4, Color =
  RGB::Blue)//n=1
u3:=x->A2*(2*x^2-1)*exp(-x^2/2):
U3 := plot::Function2d(u3(x), x = -4..4, Color =
  RGB::Red)//n=2
plot(U1,U2,U3, AxesTitles=["z","Psi(z)"],
plot::Text2d("n=0",[0.34,0.75]),
plot::Text2d("n=1",[1.0,0.65]),
plot::Text2d("n=2",[2.5,0.4]))

```

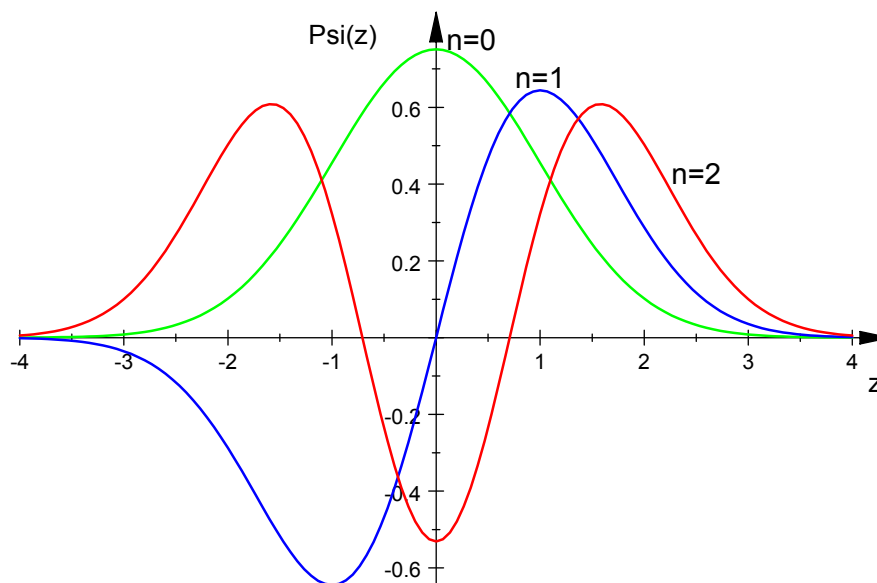


Fig. 2

O mesmo programa foi usado para traçar as Densidades de Probabilidade. Precisava-se somente escrever u^2 , por exemplo

```
u1:=x->A0*exp(-x^2/2):
U1 := plot::Function2d(u1(x)^2, x = -4..4, Color =
      RGB::Green):
```

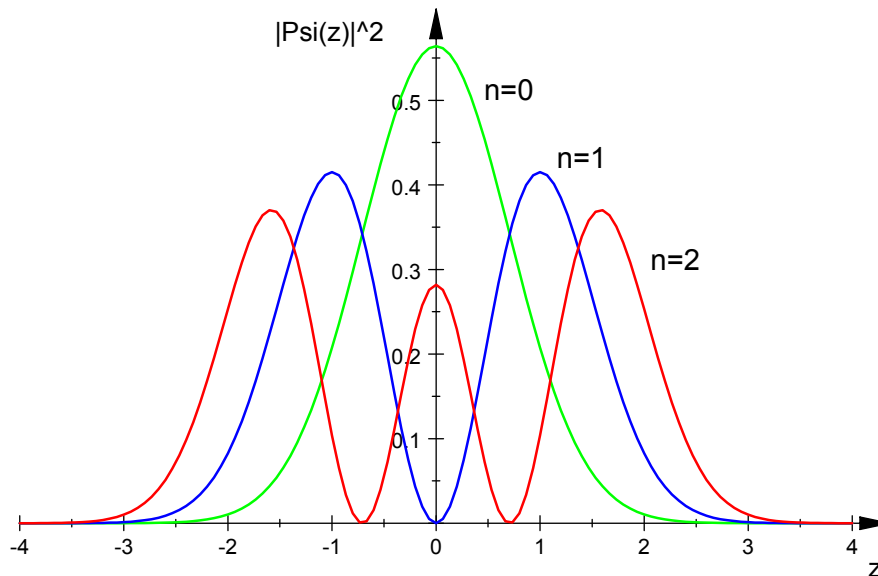


Fig. 3

A Fig. 4 mostra os níveis de energia e as autofunções dos primeiros três estados estacionários do OHS. Observe como as funções de onda penetram em regiões que classicamente são proibidas.

(Pode-se definir um estado *estacionário* pelo fato de que a energia de tal estado é igual ao autovalor da energia deste estado com zero incerteza.

Além disso, vale que $\langle E \rangle = E_n$ e $\langle E^2 \rangle = E_n^2$ para um sistema no estado n . A densidade de probabilidade é independente do tempo num estado estacionário, ou seja: $|\psi_n(x,t)|^2 = |\psi_n(x)|^2$.)

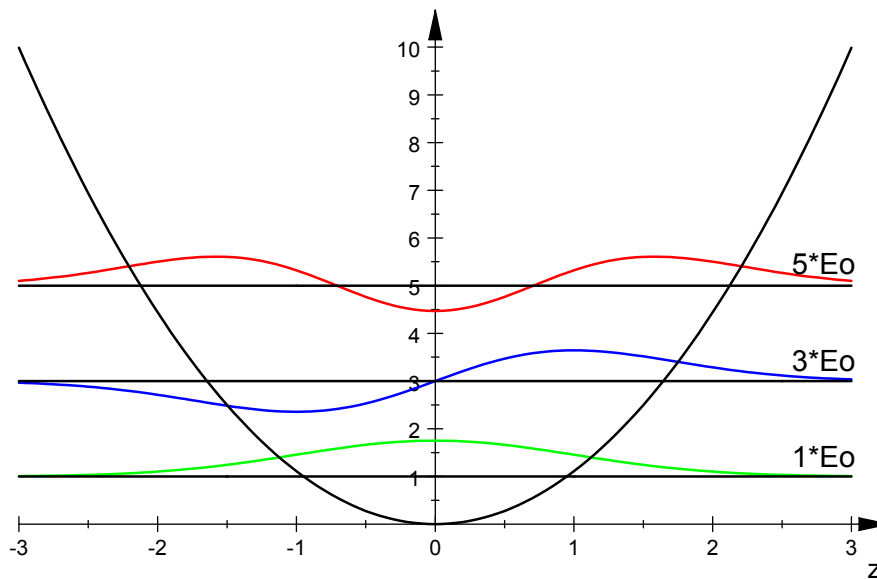


Fig. 4

A possibilidade de uma função de onda poder penetrar, sob certas circunstâncias, em regiões "proibidas" é a base do processo do **tunelamento**, e constitui o mecanismo básico que explica a operação da junção Josephson e o fenômeno da desintegração alfa de alguns radiativos.

4.2.1 Valores esperados

De $U(x) = k x^2/2$ obtemos com $k = \omega^2 m$ e $x^2 = x_0^2 \cdot z^2$ o operador da energia potencial

$$U_{op} = \hbar\omega/2 \cdot z^2 \quad (12)$$

A definição clássica $E_k = p^2/2m$ junto com o operador $p = -i \hbar \cdot d/dx$ proporciona o operador da energia cinética

$$E_{k,op} = -\hbar^2/2m x_0^2 \cdot d^2/dz^2 \quad (13)$$

Para encontrarmos o valor esperado da energia potencial para o estado fundamental, devemos calcular a integral

$$\langle U \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 (U_{op}) \psi_0 dz = \frac{\hbar\omega}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \cdot z^2 \cdot dz \quad (14)$$

A integral é uma função de erro (função de Gauss) e encontra-se em tabelas matemáticas. O seu valor é $1/2 \cdot \sqrt{\pi}$. Obtemos assim

$$\langle U_0 \rangle = \hbar\omega/4 \quad (15)$$

Para o estado ψ_n resulta $\langle U_n \rangle = (n + 1/2) \cdot \hbar\omega/2$.

Já que a energia cinética não depende explicitamente de z , devemos buscar outra maneira para calcular o valor esperado de E_k . Começamos com o valor esperado da energia total segundo o postulado V: $\langle E \rangle = \int \psi^* (i\hbar\partial/\partial t) \psi dx$. Esta integral pode-se transformar na soma $\langle E \rangle = \langle U \rangle + \langle E_k \rangle = E$ com

$$\langle E_k \rangle = \frac{\hbar^2}{2m\alpha_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\psi}{dz} \right|^2 dz \quad (16)$$

como valor esperado da energia cinética. (Veja R.L. Sproull, Modern Physics, second edition, Appendix F e page 170.)

Substituindo a derivada ψ_0' , obtemos $\langle E_k \rangle = \hbar\omega/4$, ou seja, o mesmo valor que obtivemos para a energia potencial. No caso geral, temos $E = \langle E_k \rangle + \langle U \rangle$.

(Se calcularmos no caso do oscilador clássico a média sobre um ciclo, veja Mecânica 6.2.4, obtemos também o resultado $E = \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle$, onde $E_p = U$.)

Agora é interessante comparar Eq. (16) com os valores numéricos.

No **Programa 2** trocamos as últimas linhas por

```

s:=0:
for t from 0 to N step H do
s:=s+Y(t)[2]^2:
end_for:
s:=(Y(0)[2]^2+Y(N)[2]^2)/2:

Ek:=2*s*H:

```

Para $n = 0$ obteremos $\langle E_k \rangle = 0.499 \cdot \hbar\omega/2$. A teoria dá $0.5 \cdot \hbar\omega/2$. Os próximos estados dão valores igualmente pertos aos valores teóricos.

Também podemos investigar o produto $\Delta x \cdot \Delta p$ do princípio da incerteza.

Para obter $\Delta x = (\langle x^2 \rangle)^{1/2}$ temos que determinar $\langle z^2 \rangle = \langle (x/x_0)^2 \rangle = 2 \int_{-\infty, \infty} z^2 \psi^2 dz$.

Usando

```
s:=0:
for t from 0 to N step H do
s:=s+t^2*Y(t)[1]^2:
end_for:
s:=s-(N^2*Y(N)[1]^2)/2:
delta_x:=2*s*H:

print("delta-x =",delta_x)
```

obtemos para a integral o valor 1,5. Isso dá $\Delta x = (\langle x^2 \rangle)^{1/2} = x_0 \cdot 1,5$.

De $(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle = -\frac{\hbar^2}{x_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \frac{d^2 \psi}{dz^2} dz$ obtemos $\Delta p = \hbar/x_0 \cdot (-2(-1.5))^{1/2}$, já que

o valor da integral é -1,5.

As novas linhas do programa são

```
s:=0:
for t from 0 to N step H do
s:=s+Y(t)[1]*(-Y(t)[1]*(w-t^2)):
end_for:
s:=s-(Y(0)[1]*(-Y(0)[1]*(w-0^2))+(-Y(N)[1]*(w-
N^2))*Y(N)[1])/2:
delta_p:=2*s*H:
```

Assim obtemos para o produto $\Delta x \cdot \Delta p$ o valor $1,5 \cdot \hbar \geq \hbar$, como Heisenberg esperava.

Aliás, partindo da relação $\Delta x \cdot \Delta p \approx \hbar$, podemos obter um valor para a energia mínima, E_0 , do oscilador harmônico simples.

Pois de $\Delta p \approx m \Delta v \approx m \omega \Delta x$ resulta $\Delta x \approx (\hbar/m\omega)^{1/2}$ e $\Delta p \approx (\hbar m\omega)^{1/2}$. Resulta

$$E_0 \approx \frac{1}{2m} \left(\frac{\Delta p}{\sqrt{4\pi}} \right)^2 + \frac{m\omega^2}{2} \left(\frac{\Delta x}{\sqrt{4\pi}} \right)^2 \approx \frac{\hbar\omega}{2} \quad (17)$$

então um resultado bem comparável com a Eq. 8.

4.2.2 Princípio de correspondência

Sabemos que a mecânica newtoniana é um caso especial da mecânica relativística e só é aplicável quando v for muito menor do que c .

Analogamente, a física clássica concorda com a mecânica quântica quando os números quânticos são muito grandes.

Este princípio foi pela primeira vez enunciado por Niels Bohr. Veja também na seção 2.2, Fig. 3, onde já falamos deste princípio.

O oscilador harmônico simples se presta muito bem como demonstração do comportamento de um sistema quântico no caso de que n tenda a números muito grandes. A amplitude de um oscilador clássico é dada por

$$A = (2E/m\omega^2)^{1/2} \quad (18)$$

Já que queremos fazer uma comparação entre oscilador clássico e quântico com as mesmas energias, substituímos a expressão para a energia quântica na Eq. 18. A amplitude do oscilador clássico será então

$$A = ((2n+1)\hbar/m\omega)^{1/2} = x_0 (2n + 1)^{1/2} \quad (19)$$

$A_0 = (2n + 1)^{1/2}$ é a amplitude medida na unidade $x_0 = (\hbar/m\omega)^{1/2}$.

$P(x)dx$ é a probabilidade de o oscilador clássico ser encontrado no intervalo infinitesimal dx em torno do ponto x . Se fazermos ao acaso um grande número de observações, a maioria delas mostraria o oscilador perto dos pontos de retorno, ou seja perto de

$$x_{\max} = \pm (2n + 1)^{1/2} \cdot x_0 \quad (20)$$

$P(x)dx$ é, também, a fração do tempo que o oscilador clássico permanece em dx com $dx = v \cdot dt$.

$2 \cdot dt = 2 dx/v$ é o tempo que o oscilador passa durante um período T em dx .

Já que $v(t) = A \cdot \omega \cdot \cos(\omega t - \gamma)$, resulta $v(x) = A\omega (1-(x/A)^2)^{1/2}$. Isso nos dá

$$P(x) dx = 1/(\pi(A^2 - x^2))^{1/2} \cdot dx \quad (21)$$

Medindo x e A na unidade x_0 , obtemos para a densidade de probabilidade (= probabilidade por unidade de comprimento) a expressão

$$P(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{2n + 1 - z^2}} = p(z) \cdot \frac{1}{x_0} \quad (22)$$

Vamos ilustrar isso por meio de um

Exemplo:

Considere um oscilador clássico com $n = 1$ e calcule a probabilidade de encontrá-lo no elemento $dx = 0.1 \cdot x_0$ em torno do ponto x_0 .

Solução

Neste caso temos $z = 1$ e

$$P(x)dx = p(z) \cdot dx/x_0 = dx / (\pi x_0 (3-1^2)^{1/2}) = 0,1 \cdot x_0 / (\pi x_0 \sqrt{2}) = 0,023 = 2,3\%$$

Se o oscilador for um próton, então $x_0 = 0,11 \cdot 10^{-10} \text{m}$. A probabilidade de ter um deslocamento entre $0,11 \cdot 10^{-10} \text{m}$ e $0,121 \cdot 10^{-10} \text{m}$ será, como vimos, 2,3%.

No caso de um oscilador quântico obteremos a probabilidade

$$|\psi_1|^2 \cdot dz = 0,415 \cdot 0,1 = 4,15\%.$$

A figura 5 mostra os gráficos da probabilidade de um oscilador clássico, $p(z) = 1/\pi(2n + 1 - z^2)^{1/2}$ para $n = 5$, e do oscilador quântico da mesma energia, ou seja, com $E_5 = (5 + 1/2) \cdot \hbar\omega$.

- `reset()//princípio de correspondência OHS`
`n:=5:B5:=1/sqrt(2^n*fact(n)*sqrt(PI)):`
`pz:=1/(3.14159*sqrt(2*n+1-z^2)):`
`psi5:=(B5*(32*z^5-160*z^3+120*z)*exp(-z^2/2))^2:`
`plotfunc2d(pz,psi5,XRange=-5..5,YRange=0..0.4)`
`AxisTitles=["z","Psi(z)^2"],`
`Title="p(z)",TitlePosition=[0.52,0.405]`

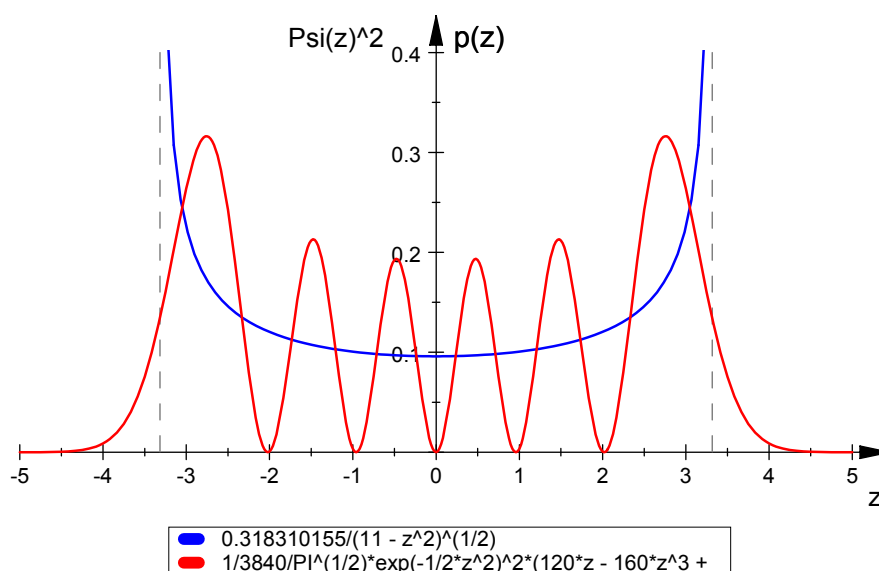


Fig. 5

Vemos que a densidade de probabilidade clássica, $p(z)$, -a curva tracejada em azul-, tem um valor mínimo no ponto de equilíbrio e é bastante próximo do valor médio da função $|\psi_5(z)|^2$. Os limites clássicos $z_{\max} = \pm (3n+1)^{1/2} \approx \pm 3,32$ são indicados por linhas verticais tracejadas. A curva clássica cresce rapidamente perto dos limites da oscilação, onde a velocidade se anula e onde a partícula não tem energia cinética (sua energia potencial se iguala à sua energia total).

A densidade de probabilidade da mecânica quântica se estende, em contraste à mecânica clássica, para além dos limites $z_{\max} = \pm 3,32$. Mas as chances de encontrar o oscilador quântico nestas regiões diminuem bastante rapidamente.

A figura 5, na verdade, mostra as densidades de probabilidade da mecânica clássica e quântica para um estado com energia E bem moderada (E_5), mas ela já indica a natureza da correspondência entre as duas probabilidades para valores de n muito grandes, quando as flutuações na curva $|\psi_n|^2$ se tornam tão numerosas que apenas seu comportamento médio, que está de acordo com a previsão clássica, pode ser detectado experimentalmente. Veja a seguinte figura, que é traçada para $n = 20$, usando a função `orthpoly::hermite` do sistema MuPAD para calcular os Polinômios de Hermite que precisamos para calcular as funções de onda $\psi_n(z)$.

- `reset();//Oscilador com Polinômios de Hermite`
`n:=20:Bn:=1/sqrt(2^n*fact(n)*sqrt(PI)):`
`Pz:=1/(3.14159*sqrt(2*n+1-z^2))://prob. clássica`
`orthpoly::hermite(n, z)//calcula o polinômio de Hermite`
`hermpol:=op(%,1)//mostra o polinômio de Hermite`
`herm:=float(hermpol):`
`psi_n:=(Bn*herm*exp(-z^2/2))^2://Psi^2`

`plotfunc2d(Pz,psi_n,XRange=-8..8,YRange=0..0.3,`
`AxisTitles=["z","Psi(z)^2"],`
`Title="p(z)",TitlePosition=[1,0.31])`

Polinômio de grau 20:

$$\begin{aligned}
 & 40226554368000 z^4 - 13408851456000 z^2 - 42908324659200 z^6 + \\
 & 21454162329600 z^8 - 5721109954560 z^{10} + 866834841600 z^{12} - \\
 & 76205260800 z^{14} + 3810263040 z^{16} - 99614720 z^{18} + 1048576 z^{20} \\
 & + 670442572800
 \end{aligned}$$

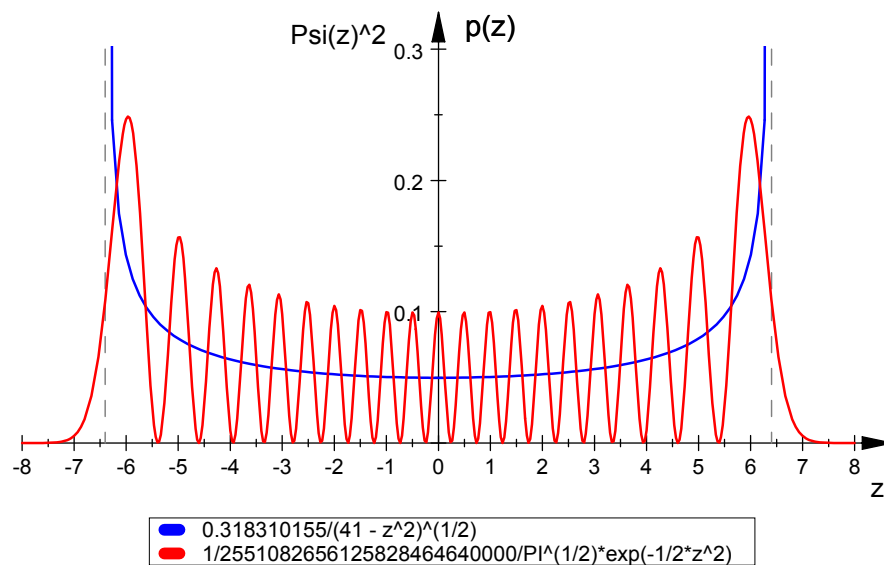


Fig. 6

Mais adiante vamos aprender que os Polinômios de Hermite podem ser calculados com a seguinte fórmula de recorrência

$$H(n,z) = 2z H(n-1,z) - 2(n-1) H(n-2,z)$$

$$\text{com } H(0,z) = 1 \text{ e } H(1,z) = 2z \quad (23)$$

Estes polinômios são ortogonais com respeito à função de peso $r(z) = \exp(-z^2)$, ou seja

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} H_n(z) H_m(z) dz = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 2^n n! \sqrt{\pi}, & m = n \end{cases} \quad (24)$$

Utilizando o símbolo de Kronecker, δ_{mn} , definido como 1 para $m = n$ e 0 para $m \neq n$, podemos reescrever o lado direito da Eq. 24 como $2^n n! \sqrt{\pi} \cdot \delta_{mn}$

4.3 Moléculas diatômicas

A mecânica quântica prevê uma série de níveis de energia igualmente espaçados por $\Delta E = \hbar\omega$ para o oscilador harmônico simples (OHS). Este resultado constitui uma justificativa da hipótese quântica de Max Planck, feita 25 anos antes de a equação de Schrödinger ser proposta.

Além disso, a solução quântica do OHS é útil para descrever problemas mais complicados, como os das vibrações moleculares, que podem ser aproximados por modelos idealizados que envolvem o movimento harmônico simples.

Vamos agora dedicar nossa atenção ao estudo das moléculas mais simples como H_2 e HCl etc. A energia potencial é traçada na figura 7.

Na região próxima do seu mínimo, a função da energia potencial realista $U(q)$ pode, quase sempre, ser aproximada por uma parábola, veja Mecânica, 4.7.3, Fig. 4.7-4, potencial de Lennard-Jones.

Não existe nenhuma expressão matemática válida para a energia potencial de todas as moléculas. Mas, é muito usada a seguinte fórmula de P.M. Morse

$$U(q) = D_e (1 - \exp(-\beta q))^2 \quad (25)$$

onde q significa a separação dos átomos em relação à posição de equilíbrio. D_e é a energia de dissociação.

Para obter uma expressão parabólica, válida para pequenas vibrações em torno do ponto de equilíbrio $q = 0$, expandimos $U(q)$ numa série de Maclaurin, confira Mecânica 7.1.2 :

$$U(q) = U(0) + dU(0)/dq \cdot q + 1/2 (d^2U(0)/dq^2) \cdot q^2 + \dots \quad (26)$$

Em $q = 0$, o gráfico de (25) tem um mínimo, então $dU(0)/dq = 0$.

Se utilizarmos só o termo quadrático, teremos a seguinte fórmula para a cercania do ponto de equilíbrio

$$U(q) = 1/2 (d^2U(0)/dq^2) \cdot q^2 \quad (27)$$

$d^2U(0)/dq^2$ corresponde à constante k na lei de Hooke, ou seja o gráfico de $U(q)$ é uma parábola.

A seguinte figura mostra o potencial de Morse juntamente com a parábola das pequenas vibrações para a molécula de HCl.

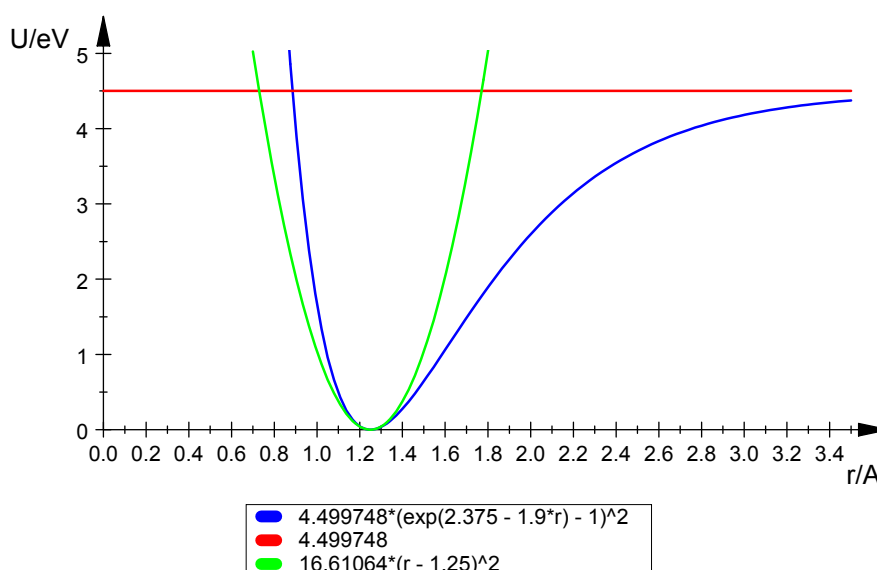


Fig. 7

A curva azul é o gráfico do potencial de Morse, a curva em verde é a parábola de aproximação para vibrações pequenas, a paralela vermelha indica a energia de dissociação $D_e = 4.5$ eV. A separação é em Angstrom: $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ m.

As propriedades de moléculas diatômicas dependem da distância interatômica q . Uma molécula diatômica heteronuclear como HCl (moléculas como H_2 ou O_2 se denominam homonucleares) tem normalmente um momento dipolar que depende da distância interatômica. A vibração de uma molécula diatômica heteronuclear será, normalmente, acompanhada por um momento dipolar oscilante o que significa que ela pode absorver energia de um campo de radiação e que, por isso, pode mudar o seu estado vibratório e ocupar um estado superior. Ela pode, também, emitir radiação e, desta maneira, ocupar um estado de energia menor. Mas somente são permitidas mudanças com câmbios do numero quântico por um $\Delta n = \pm 1$. (Regra de seleção das transições vibracionais.) Geralmente são realizadas experiências de absorção, onde $\Delta n = +1$.

É de grande interesse saber em que estado se encontram as moléculas no início duma experiência. Com a lei da distribuição de probabilidade de Boltzmann podemos calcular o número de moléculas no estado $n = 1$ em comparação do número no estado $n = 0$ para um gás à temperatura T .

Segundo Boltzmann obtemos para a razão entre o número n_1 de moléculas no primeiro estado excitado e o número n_0 de moléculas no estado fundamental

$$n_1/n_0 = \exp(-E_1/kT)/\exp(-E_0/kT) \quad (28)$$

(Obviamente, não podemos contar o número absoluto das moléculas num estado específico. Somente podemos determinar valores relativos.)

k é a constante de Boltzmann com $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$.

(Na espectroscopia é comum de medir a energia dos níveis em números de onda $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ por unidade de comprimento. Os estectroscopistas geralmente expressam $\tilde{\nu}$ em ondas por cm ou em centímetros recíprocos (cm^{-1}). A diferença entre $\tilde{\nu}$ e a frequência ν (ou f) faz a velocidade da luz, pois $\nu = c/\lambda$ e $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. A $\tilde{\nu} = 2885 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a frequência $\nu = 8,66 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Isso dá a energia $E = hf = 5,73 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. O mesmo resultado obtemos com a relação $1 \text{ cm}^{-1} \approx 1,986 \cdot 10^{-23} \text{ J}$, ou seja $E = 2885 \cdot 1,986 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 5,73 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.

Compare com o seguinte site <http://www.chemkeys.com/bra/md/md.htm>)

Para a molécula de HCl temos $E_1 - E_0 = 2880 \text{ cm}^{-1}$. Assim podemos escrever

$$n_1/n_0 = \exp(E_0 - E_1)/kT = \exp(-5,73 \cdot 10^{-20} \text{ J}/4,11 \cdot 10^{-21} \text{ J}) \approx \exp(-14) \approx 1 \cdot 10^{-6}$$

para $T = 298 \text{ K}$.

Vemos, então, que à temperatura do ambiente (25°C) só uma molécula entre 10^6 vai encontrar-se no primeiro estado excitado (e só 1 em 10^{12} no estado com $n = 2$, etc.) Nas temperaturas ambientes ($\approx 300\text{K}$) a maioria das moléculas está no estado fundamental, porque o espaçamento entre os estados vibracionais é grande em comparação a kT , que é, mais ou menos, 12 vezes menor do que a separação dos níveis vibracionais. (As transições entre os níveis vibracionais estão na região do infravermelho do espectro, ou seja $\lambda \approx 10^{-3} \text{ cm} = 10^{-5} \text{ m}$.)

O sistema de dois átomos numa molécula pertence ao problema de dois corpos que foi discutido detalhadamente na seção 5.1 do curso de mecânica. Sabemos que as duas equações de movimento do sistema de dois corpos podem ser reduzidas a uma equação só, apenas introduzindo a massa reduzida μ e a separação atômica $q := r - r_0$, sendo r_0 a separação atômica no equilíbrio.

Conforme à mecânica clássica, temos $-Kq = \mu \cdot d^2q/dt^2$ com a solução

$$q = A \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{e} \quad \omega^2 = K/\mu \quad (29)$$

K = constante de força da mola imaginária entre os dois átomos.

$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ = massa reduzida.

Segundo à mecânica clássica, Eq. 29, temos para a frequência fundamental de vibração

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (30)$$

A Eq. de Schrödinger é agora $\frac{-\hbar^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{1}{2}Kq^2 \cdot \psi = E\psi$ com

$E_n = \hbar\omega(n+1/2)$. Normalmente, escreve-se v em vez de n para o número quântico vibracional: $v = 0, 1, 2, 3 \dots$

As energias de vibração permitidas são, então,

$$E_{\text{vibr}} = (v + 1/2) h f \quad (31)$$

$v = 0$ caracteriza o estado fundamental e $E_{\text{vibr},0} = hf/2$ é a energia do ponto zero.

A substituição da Eq. 30 na Eq. 31 dá a seguinte expressão para a energia vibracional

$$E_{\text{vibr}} = (v + 1/2) \hbar (K/\mu)^{1/2}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (32)$$

Pela Eq. 32 vemos que a diferença de energia entre quaisquer dos níveis vibracionais adjacentes é constante e dada por

$$\Delta E_{\text{vibr}} = hf = h \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot (K/\mu)^{1/2} \approx 5 \cdot 10^{-20} \text{ J para a maioria das moléculas diatômicas.}$$

Praticamente o mesmo cálculo nos permite determinar também a constante K.

Exemplo:

A frequência fundamental de vibração da molécula HCl está em $f = 8,64 \cdot 10^{13}$ Hz. Usando esta informação, podemos facilmente calcular a constante de força K da mola imaginária.

A transição corresponde ao caso em que o elétron passa do estado vibracional com $v = 0$ para o estado com $v = 1$. Pela equação (31) sabemos que a diferença de energia entre estes estados é dada por $\Delta E = hf = 5,72 \cdot 10^{-20}$ J.

Como a massa reduzida da molécula de HCl é $\mu = 1,627 \cdot 10^{-27}$ kg, temos

$$K = 480 \text{ N/m.}$$

A energia potencial máxima da molécula é $K \cdot A^2/2$, onde A é a amplitude da vibração. Igualando $K \cdot A^2/2$ à energia vibracional dada pela Eq. 32 para $v = 0$ e resolvendo em A resulta

$$K \cdot A^2/2 = (0 + 1/2) \hbar (K/\mu)^{1/2}, \text{ ou seja, } A = 1,092 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,01092 \text{ nm.}$$

Podemos comparar este resultado com o comprimento da ligação (bond length) que está em 0,1275 nm. Vemos que a amplitude da vibração é cerca de 9% do comprimento da ligação.

Este exemplo ilustra a maneira direta pela qual se pode calcular as dimensões e as propriedades moleculares a partir de medições espectroscópicas.