4 Aplicações I

4.6 Exercícios

4.6.1 A probabilidade de transição de uma partícula numa caixa

A seguir iremos calcular a probabilidade de transição para uma partícula de massa m e de carga e numa caixa unidimensional com um lado de comprimento L. Tomamos uma parede em x = 0, já que assim os cálculos serão mais simples.

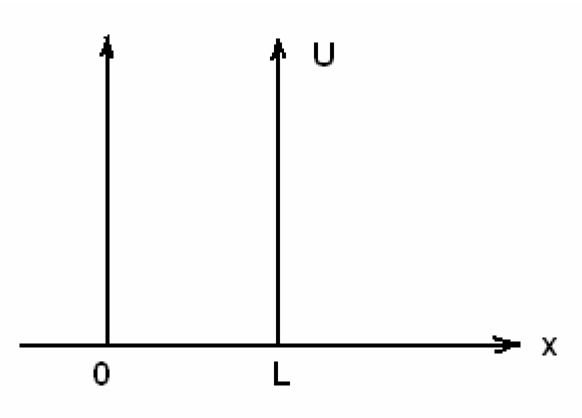

Fig.: 1

O problema análogo para o oscilador harmônico foi tratado em 4.4.2.

Na seção 2.4 encontramos a autofunção (Eq. 24)

$$\psi_n(x) = e^{-i\gamma_n}\sqrt{\frac{2}{L}}\,\mathrm{sen}\frac{n\pi x}{L}\cdot e^{-iE_n t/\hbar} \qquad (1)$$

para $0 \le x \le L$. Os autovalores são

$$E_n = n^2 h^2/ 8mL^2, \ n = 1,2,3, \ldots \quad (2)$$

O espectro de energia de uma partícula numa caixa é, como já sabemos, inteiramente discreto e não-degenerado.

O nostro primeiro trabalho será o cálculo da integral (veja Eq. 8)

$$\int \psi_n^* \, x \, \psi_k \, dx \qquad (3)$$

para duas funções ψ_n e ψ_k quaisquer.

Procedemos de forma seguinte:

$\int_{0,L} x \operatorname{sen}(n\pi x/L) \operatorname{sen}(k\pi x/L) \exp(-i(\gamma_k-\gamma_n)) \exp(i(E_n-E_k)t/\hbar)dx =$

$= 2/L \cdot \exp(-i(\gamma_k-\gamma_n)) \exp(i(E_n-E_k)t/\hbar) \int_{0,L} x \operatorname{sen}(n\pi x/L) \operatorname{sen}(k\pi x/L) \, dx$

Integração por partes $\int udv = uv - \int vdu$ com $u := x$, $du = dx$,
$dv = \operatorname{sen}(n\pi x/L) \operatorname{sen}(k\pi x/L)dx$ e

$$v = \frac{1}{2}\left\{ \frac{\operatorname{sen}\dfrac{(n-k)\pi x}{L}}{\dfrac{(n-k)\pi 1}{L}} - \frac{\operatorname{sen}\dfrac{(n+k)\pi x}{L}}{\dfrac{(n+k)\pi 1}{L}} \right\} \quad \textbf{(4)}$$

dá $\int_{0,L} x \operatorname{sen}(n\pi x/L) \operatorname{sen}(k\pi x/L) \, dx = xv - \int_{0,L} vdx$

Para a última integral obtemos $\dfrac{L^2}{2}\left[\dfrac{\cos(n-k)\pi - 1}{(n-k)^2\pi^2} - \dfrac{\cos(n+k)\pi - 1}{(n+k)^2\pi^2} \right]$.

Se $n+k$ = **ímpar** (e então também $n-k$ = ímpar), os termos $\operatorname{sen}(n+k)\pi$ e $\operatorname{sen}(n-k)\pi$ são zero e os termos $\cos(n+k)\pi$ e $\cos(n-k)\pi$ serão -1. Assim temos neste caso

$\int_{0,L} x \operatorname{sen}(n\pi x/L) \operatorname{sen}(k\pi x/L) \, dx = L^2/2 \cdot [-4nk/(n^2-k^2)^2\pi^2 \ - 4nk/(n^2-k^2)^2\pi^2]$ ou seja

$$\int_{0,L} x \operatorname{sen}(n\pi x/L) \operatorname{sen}(k\pi x/L) \, dx = - 4L^2 nk/(n^2-k^2)^2\pi^2 \quad (5)$$

A integral $\int_{0,L}$ x sen(nπx/L) sen(kπx/L) dx dá zero quando n ± k = par, pois os termos com sen são zero e os de cos são 1.

Falta o caso n = k. Obtemos

$$I_0 := \int_{0,L} 2/L \cdot x\, \mathrm{sen}^2(n\pi x/L)\, dx = 2/L \int_{0,L} x\, \mathrm{sen}^2(n\pi x/L)\, dx := 2/L \cdot I_1$$

Se bem que a integral I_1 tem um aspecto meio inocente, a sua resolução pede um pouco de atenção. Primeiro será recomendável a introdução de uma nova variável, z:= nπx/L. Temos, então, dx = L/nπ · dz. Mas, também será preciso mudar o limite superior da integral, ou seja, devemos substituir L por nπ, pois z=nπL/L = nπ. Veja também 3.3, exemplo 1.

$$I_1 = \left(\frac{L}{n\pi}\right)^2 \cdot \int_0^{n\pi} z\,\mathrm{sen}^2 z\, dz = \left(\frac{L}{n\pi}\right)^2 \cdot I_2$$

I_2 calculamos por partes usando u:=z; du = dz; dv = sen^2z dz e v = z/2 -sen 2z/4

$I_2 = n^2\pi^2/2 - n\pi/4 \cdot \mathrm{sen}\, 2n\pi - [z^2/4]_{0,n\pi} - 1/8\, [\cos 2z]_{0,n\pi} = n^2\pi^2/4$

$I_1 = L^2/n^2\pi^2 \cdot n^2\pi^2/4 = L^2/4$. Daí

$$I_0 = 2/L \cdot I_1 = L/2 \qquad (6)$$

Podemos, agora, colecionar todos os resultados para expressar a equação (3) na forma seguinte:

$$\int_0^L \psi_n^*(x)\, x\, \psi_k(x) dx = \begin{cases} -e^{-i(\gamma_n-\gamma_k)} \cdot \dfrac{8Lnk}{(n^2-k^2)^2\pi^2} \cdot e^{\frac{i(E_n-E_k)}{\hbar}t}, n+k = \text{ímpar} \\ L/2,\ n = k \\ 0, \text{para outros casos} \end{cases}$$

(7)

A probabilidade de transição vem dada por

$$A_{n\to k} = \frac{64\pi^4 e^2 (\nu_{n\to k})^3}{3hc^3} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\, x\, \psi_k(x) dx \right|^2 \quad (8)$$

Rojansky,V. *Introductory Quantum Mechanics*, p. 165

4.6.2 O espectro de uma partícula de massa m e de carga e numa caixa

Demonstre, utilizando (7) e (8), que as probabilidades de transição de uma partícula de massa m e de carga e numa caixa unidimensional de largura L são dadas por

$$A_{n\to k} = \begin{cases} \dfrac{8e^2h^2}{3c^3m^3L^4} \cdot \dfrac{n^2k^2}{n^2-k^2}, \text{se } n+k = \text{ímpar} \\ 0, \quad \text{se } n+k = \text{par} \end{cases} \quad (9)$$

Solução:

Sabemos que $E_n = n^2h^2/8mL^2$, n = 1,2,3 ...., veja Eq. 2. Agora

$$\nu_{n\to k} = \frac{n^2h}{8mL^2} - \frac{k^2h}{8mL^2} = \frac{h}{8mL^2}(n^2 - k^2) \quad (10)$$

Então

$$A_{n\to k} = \frac{\pi^4 e^2 h^2}{3c^3m^3L^6} \cdot \frac{(n^2-k^2)^3}{8} \cdot \left| \frac{-8Lnk}{(n^2-k^2)^2\pi^2} e^{-i(\gamma_n - \gamma_k)} e^{\frac{i(E_n - E_k)t}{\hbar}} \right|^2$$

(11)

Simplificando obtemos finalmente para n+k = ímpar

$$A_{n\to k} = \frac{8e^2h^2}{3c^3m^3L^4} \cdot \frac{n^2k^2}{n^2 - k^2} \quad (12)$$

Para n + k = par o valor da integral é zero e $A_{n\text{->}k} = 0$. Somente temos transições para n + k = ímpar, ou seja, tomando n = 6 como nível superior, obtemos as seguintes transições.

6 → 5   5 → 4   4 → 3   3 → 2   2 → 1

6 → 3   5 → 2   4 → 1

6 → 1

As freqüências correspondentes são

$v_{6\to5} = h/8mL^2 \cdot(36\text{-}9) = 11\ h/8mL^2$, $v_{6\to3} = 27\ h/8mL^2$, $v_{6\to1} = 35\ h/8mL^2$, etc.

Em total, podemos observar 9 líneas espectrais.

Se partirmos de $n_{max} = 8$, obteremos 16 transições, mas somente 15 líneas espectrais, pois as transições 8 →7 e 4 →1 produzem as mesmas líneas com as freqüências $v = 15\ h/8mL^2$.

4.6.3 A partícula livre

Retomemos por um momento a equação $E_n = n^2\ h^2/\ 8mL^2$, n = 1,2,3.... Esta equação para os níveis de energia permitidos para uma partícula na caixa mostra que a energia de cada nível é inversamente proporcional a L^2, onde L é o comprimento do lado da caixa. Assim, a medida que a largura da caixa aumenta, os níveis de energia ficam cada vez mais próximos uns dos outros. No limite de L tendendo a infinito, cessa então a condição de quantização e a partícula comporta-se como uma partícula livre. Neste caso, o intervalo entre os níveis de energia serão tão pequenos que o espectro de energia será praticamente contínuo.

Assim sendo, podemos dizer que uma partícula livre não pode realizar transições espontâneas, mesmo tendo uma carga elétrica.

4.6.4 Valor esperado da energia

Na seção 3.3 calculamos os valores esperados de x, p, x^2 e p^2 para uma partícula numa caixa. Agora vamos calcular o valor esperado da energia, ou seja, calcularemos $<E_n> = <E_{kin,n}>$, compare Eq. (26) na seção 4.4.3.

Temos o seguinte cálculo

$<E_n> = 2/L \cdot \int_{0,L}$ senkx $(- \hbar^2/2m\, d^2/dx^2)$ senkx $\cdot dx$, onde $k = n\pi/L$

$= \hbar^2k^2/mL \cdot \int_{0,L} \text{sen}^2kx\, dx = \hbar^2k^2/mL \cdot L/2$

$= n^2\hbar^2\pi^2/2mL^2 = n^2h^2/8mL^2$, o que concorda com a Eq. (2) e com a

relação geral $E = <E_k> + <E_p>$ quando $E_p = U = 0$, veja 4.2.1

4.6.5 Uma caixa tridimensional e estados degenerados

Os resultados obtidos até aqui para uma partícula numa caixa unidimensional podem ser facilmente generalizados para três dimensões. Imagine uma caixa cúbica com aresta L e com volume $V = L^3$. Dentro da caixa a partícula (elétron) está livre, pois U = 0. A equação de Schrödinger é

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \quad (13)$$

Agora vamos buscar soluções da forma

$$\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (14)$$

onde X, Y, Z são funções de uma variável só. A equação parcial (13) se deixa separar em três equações ordinárias

$$1/X \cdot d^2X/dx^2 = -2m/\hbar^2 E_x$$

$$1/Y \cdot d^2Y/dy^2 = -2m/\hbar^2 E_y$$

$$1/Z \cdot d^2Z/dz^2 = -2m/\hbar^2 E_z$$

(15)

onde E_x, E_y e E_z são constantes com $E_x + E_y + E_z = E$.

A função de onda da partícula deve se anular em x = L, y = L e z = L. Podemos repetir os argumentos do caso unidimensional para encontrar que a função de onda é senoidal (ou cossenoidal) simples:

$$\psi(x,y,z) = A \text{ sen}(k_x x) \text{ sen}(k_y y) \text{ sen}(k_z z) \quad (16)$$

onde A é uma constante, $A = (8/L^3)^{1/2}$, e $k_x = \pi n_x/L$, $k_y = \pi n_y/L$, $k_z = \pi n_z/L$, sendo n_x, n_y e n_z números inteiros (números quânticos). Com as soluções de forma cos não podemos satisfazer as condições de contorno para as equações (15). Mas a função (16) se anula nas paredes da caixa, sob as condições de que k_xL, k_yL e k_zL sejam iguais a múltiplos inteiros de π.

A função (16) descreve, portanto, apropriadamente uma partícula presa dentro de uma caixa em três dimensões. A distribuição de probabilidades é dada por

$$|\psi(x,y,z)|^2 = A^2 \text{ sen}^2(k_x x) \text{ sen}^2(k_y y) \text{ sen}^2(k_z z) \quad (17)$$

As energias possíveis dentro da caixa se tornam quantizadas segundo

$$E = \hbar^2\pi^2/2mL^2 \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (18)$$

A energia do ponto zero será $E_{1,\,1,\,1} = \hbar^2\pi^2/2mL^2 \cdot (1^2 + 1^2 + 1^2)$. Este valor é três vezes o da partícula numa caixa unidimensional.

Em alguns casos manifesta-se que duas ou mais funções próprias podem ter o mesmo valor próprio. Por exemplo com $2^2+1^2+1^2 = 1^2+2^2+1^2 = 1^2+1^2+2^2 = 6$ temos

$$\psi_{2,1,1} = A \text{ sen } (2\pi x/L) \text{ sen}(\pi y/L) \text{ sen } (\pi z/L)$$

$$\psi_{1,2,1} = A \text{ sen } (\pi x/L) \text{ sen}(2\pi y/L) \text{ sen } (\pi z/L)$$

$$\psi_{1,1,2} = A \text{ sen } (\pi x/L) \text{ sen}(\pi y/L) \text{ sen } (2\pi z/L)$$

(19)

Estas funções são diferentes, pois elas têm diferentes distribuições espaciais, mas as três têm a mesma energia característica

$$E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = \hbar^2\pi^2(1^2+1^2+2^2)/2mL^2 \quad (20)$$

O nível de energia $E = 6\ \hbar^2\pi^2/2mL^2$ do primeiro estado excitado de uma partícula numa caixa cúbica corresponde, então, a um dos três seguintes conjuntos de números quânticos: (1,1,2), (1,2,1), (2,1,1).

Por outro lado, apesar de terem o mesmo valor de energia, estes três estados quânticos são representados por três funções de onda diferentes: diz-se, então, que este nível de energia é triplamente degenerado.

O fenômeno de degenerescência é uma conseqüência das propriedades de simetria do sistema. Se quebrarmos a simetria da caixa, por exemplo, tomando uma caixa retangular com os três lados diferentes, essa degenerescência desaparecerá. Mais adiante vamos ver que o fenômeno de degenerescência também aparecerá no átomo de hidrogênio que tem um alto grau de simetria. Neste caso, podemos quebrar a simetria por meio de uma perturbação, p. ex. por um campo elétrico (efeito Stark) ou por um campo magnético (efeito Zeeman).

4.6.6 O número de estados quânticos na caixa

Os possíveis números quânticos podemos visualizar fazendo um gráfico no qual os estados energéticos, Eq. 18, são representados por pontos com coordenadas n_1, n_2, n_3. A distância de tal ponto da origem é $r = \sqrt{E}$.

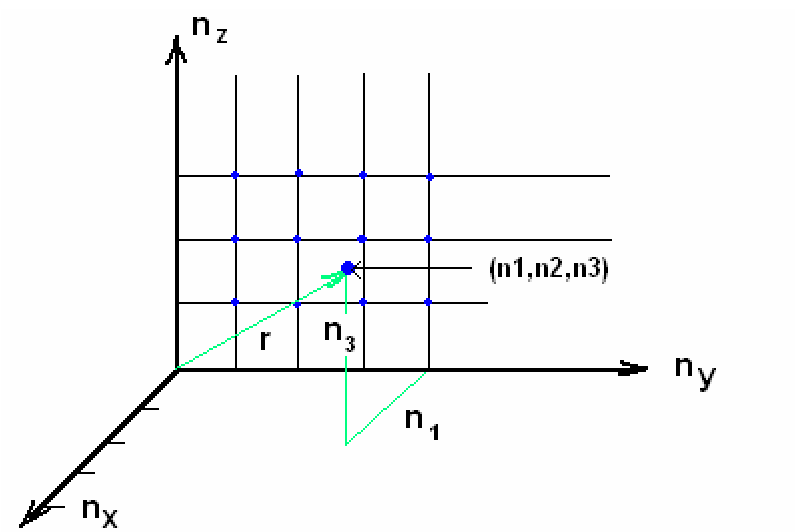

Fig.: 2

As coordenadas representamos em unidades de u:= $h/2L\sqrt{2m}$, ou seja $n_1 = n_x u$, $n_2 = n_y$ u e $n_3 = n_z$ u. O espaço será, de tal forma, subdividido em pequenos cubos com arestas u. Com cada estado de energia permitido fica assim associado um cubo de volume u^3.

Para responder à pergunta de quantos estados energéticos possíveis ficam no setor de energia entre E e E + dE, temos que calcular primeiro o número de estados (cubos) no interior da esfera com raio $r = \sqrt{E}$. O número de cubos (estados) na esfera é

$$N(E) = 4\pi r^3 / 3u^3$$

Mas só devemos tomar em conta a oitava parte da esfera, veja Fig. 2.
Introduzindo também $r = \sqrt{E}$ e $V = L^3$, obtemos

$$N(E) = 4V\pi(2mE)^{3/2} / 3h^3 \quad (21)$$

O número de estados quânticos com energias entre W e W + dW é, então,

$$dN = \frac{4\pi}{h^3} V (2mE)^{\frac{1}{2}} m\, dE \quad (22)$$

Podemos ainda simplificar esta fórmula, introduzindo o momento linear $p = \sqrt{2mE}$

$$dN = V \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (23)$$

Esta expressão tem uma grande importância na mecânica quântica estatística, onde ela, combinada com o princípio de Pauli, determina o número máximo de elétrons que podem ocupar um certo intervalo de energia.