

Potencial Poço Infinito

Denotamos por Λ a caixa $[-a/2, a/2] \subset \mathbb{R}$ em que $a > 0$. Consideremos uma partícula de massa m restrita a ser mover na caixa Λ . Equivalentemente, podemos pensar em uma partícula que se move em \mathbb{R} sujeita ao potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } -a/2 < x < a/2 \\ \infty & \text{se } |x| \geq a/2. \end{cases}$$

A probabilidade de encontrar a partícula fora da caixa é zero. Logo a função de onda fora da caixa vale zero. Portanto, a função de onda para a partícula é um elemento do espaço de Hilbert $L^2(\Lambda)$. O produto interno de duas funções em $L^2(\Lambda)$ é definido por

$$\langle \psi, \varphi \rangle = \int_{-a/2}^{a/2} \overline{\psi(x)} \varphi(x) dx.$$

O hamiltoniano do sistema é

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

A variável $x \in \Lambda$ representa a posição da partícula. Para a Equação de Schrödinger ficar bem posta matematicamente, é necessário adotar condições de contorno. Tomamos **condições de contorno de Dirichlet**:

$$\begin{aligned} \psi(-a/2) &= 0, \\ \psi(a/2) &= 0. \end{aligned}$$

Portanto, a Equação de Schrödinger independente do tempo é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' = E\psi \quad \text{em } L_D^2(\Lambda),$$

onde o subscripto D indica condições de contorno de Dirichlet.

Se $E < 0$, a solução da equação acima é uma combinação linear de senos hiperbólicos e cossenos hiperbólicos. Nesse caso, a única solução que satisfaz as condições de contorno é a função zero, que não é uma autofunção.

Se $E = 0$, a solução da equação acima que satisfaz as condições de contorno é a função zero, que não é uma autofunção.

Se $E > 0$, reescrevemos a equação acima na forma

$$\psi'' + k^2\psi = 0,$$

em que

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

A solução geral dessa equação é

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx},$$

onde A e B são constantes. Impondo as condições de contorno, obtemos o seguinte sistema de equações para A e B :

$$\begin{aligned} e^{-ika/2}A + e^{ika/2}B &= 0, \\ e^{ika/2}A + e^{-ika/2}B &= 0. \end{aligned}$$

Esse sistema possui solução não trivial se e somente se $-2i \sin(ka) = 0$, ou seja, se e somente se

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

para $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$. Logo, os valores de k são quantizados. Vamos denotá-los por k_n . Para esses valores de k , obtemos $B = A$ se $|n|$ for ímpar e $B = -A$ se $|n|$ for par. Portanto, os autovalores da equação para ψ são

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$$

e as autofunções normalizadas são

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & \text{se } n \text{ é ímpar} \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & \text{se } n \text{ é par} \end{cases}$$

para $n = 1, 2, \dots$. Observamos que o conjunto de autovalores é **discreto**. Além disso, as autofunções satisfazem as relações de ortogonalidade

$$\langle \psi_n, \psi_m \rangle = \delta_{nm},$$

onde δ_{nm} é o delta de Kronecker, que é igual a 1 se $n = m$ e 0 se $n \neq m$. As autofunções ψ_n formam um conjunto ortonormal completo para $L_D^2(\Lambda)$, ou seja, toda função f de $L_D^2(\Lambda)$ pode ser expressa como uma combinação linear das autofunções: $f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)$ com $c_n = \langle \psi_n, f \rangle$.

O estado fundamental da partícula tem energia

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

e autofunção

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right).$$

Logo $E_1 = \mathcal{E}(\psi_1)$ em que $\mathcal{E}(\psi) = \langle \psi, H\psi \rangle$ e

$$E_1 = \inf \left\{ \mathcal{E}(\psi) \mid \int_{-a/2}^{a/2} |\psi(x)|^2 dx = 1 \right\}.$$

Existe apenas a autofunção ψ_1 associada ao autovalor E_1 . Portanto E_1 é não-degenerado. O valor de E_1 é estritamente positivo e portanto a energia de uma partícula na caixa nunca vale zero.

Investigamos agora o espaçamento entre níveis de energia. Calculando, obtemos $E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n + 1)$. Logo, se o valor de a é da ordem de $\frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m}}$, o espaçamento entre níveis de energia consecutivos é grande (isso ocorre se o comprimento da caixa é comparável às dimensões atômicas). Por outro lado, se o valor de a é muito maior do que $\frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m}}$, o espaçamento é muito pequeno. Em particular, quando a tende a infinito o espaçamento entre níveis de energia tende a zero (e a energia do estado fundamental também tende a zero). Isso é uma manifestação do chamado **princípio da correspondência**.

Na Figura 1, temos os gráficos da função de onda ψ_n para o estado fundamental ($n = 1$) e para os dois primeiros estados excitados ($n = 2, 3$). O estado fundamental possui o menor número de nodos (pontos em que a função de onda vale zero). Quando a energia aumenta, cresce o número de nodos nos estados excitados.

Com a escolha de sistema de coordenadas que fizemos, o potencial $V(x)$ é uma função par: $V(-x) = V(x)$ para todo x . Logo, é simples verificar que hamiltoniano H comuta com a transformação T definida por $Tf(x) = f(-x)$. Portanto, se $\psi_E(x)$ é uma autofunção de H com autovalor E , então $\psi_E(-x)$ também é uma autofunção de H com autovalor E . Suponha que o autovalor E é não-degenerado (ou seja, que o autoespaço associado a E tem dimensão 1). Então a observação anterior implica que $\psi_E(x)$ e $\psi_E(-x)$ são linearmente dependentes: $\psi_E(-x) = \lambda \psi_E(x)$ para $\lambda \in \mathbb{R}$. Aplicando T nos dois lados dessa igualdade, obtemos $\psi_E(x) = \lambda \psi_E(-x)$. Logo $\psi_E(-x) = \lambda^2 \psi_E(-x)$ e conseqüentemente $\lambda = \pm 1$. Portanto $\psi_E(-x) = \pm \psi_E(x)$. Isso significa que as autofunções têm paridade definida, isto é, são necessariamente funções pares ou funções ímpares. Em particular, para o sistema de uma partícula na caixa os autovalores E_n são não-degenerados, e portanto as autofunções ψ_n têm **paridade definida**.

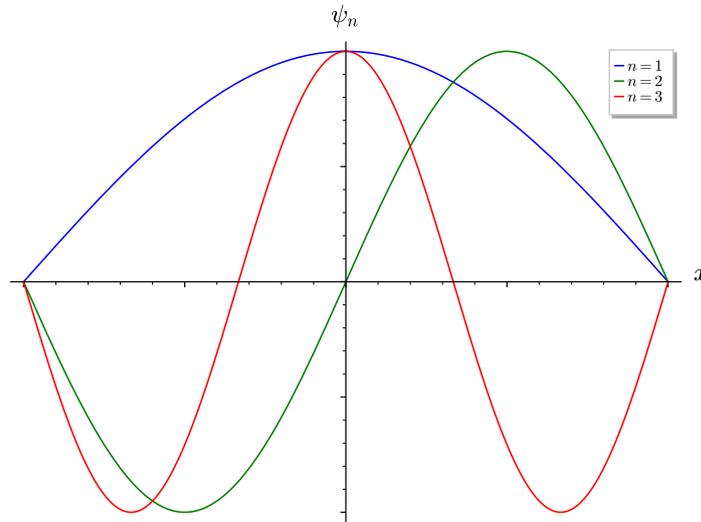


Figura 1: O estado fundamental e os dois primeiros estados excitados para uma partícula na caixa

Consideremos agora a Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\boxed{\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \\ \psi(x, 0) &= \xi(x). \end{aligned}}$$

A função de onda

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

é uma solução estacionária da equação. Como a Equação de Schrödinger é linear, a solução geral da equação é dada por combinações lineares de estados estacionários:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x, t) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}. \end{aligned}$$

No problema de valor inicial, conhecemos $\psi(x, t)$ no instante $t = 0$. Logo, procuramos constantes c_n tais que $\psi(x, 0) = \xi(x)$, ou seja,

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) = \xi(x).$$

Esse é um problema clássico em análise matemática. A resposta para o problema é uma consequência do fato de as autofunções formarem uma base

para $L_D^2(\Lambda)$. As relações de ortogonalidade implicam

$$c_n = \langle \psi_n, \xi \rangle.$$

Portanto, a solução do problema de valor inicial é

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle \psi_n, \xi \rangle \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= (U(t)\xi)(x), \end{aligned}$$

onde $U(t)$ é o operador unitário dado por

$$(U(t)\xi)(x) = \int_{-a/2}^{a/2} Q_t(x, y) \xi(y) dy$$

cujo núcleo integral é

$$Q_t(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \overline{\psi_n(y)} \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Por fim, comentamos sobre os estados estacionários: Quando a partícula está em um estado estacionário $\psi_n(x, t)$, a densidade de probabilidade para a posição da partícula não depende do tempo:

$$|\psi_n(x, t)|^2 = \begin{cases} \frac{2}{a} \cos^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & \text{se } n \text{ é ímpar} \\ \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & \text{se } n \text{ é par.} \end{cases}$$

Além disso, o valor esperado da energia nesse estado é igual a E_n . Como a Equação de Schrödinger é linear, uma superposição de estados estacionários também é uma solução. Consideremos a solução

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_n(x, t) + \psi_{n'}(x, t)),$$

onde n e n' são números pares, por exemplo. Calculando, obtemos

$$\begin{aligned} |\psi(x, t)|^2 &= \frac{1}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) + \frac{1}{a} \sin^2\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \\ &\quad + \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \sin^2\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \cos((E_n - E_{n'})t/\hbar). \end{aligned}$$

Agora, o estado $\psi(x, t)$ não é estacionário pois a densidade de probabilidade $|\psi(x, t)|^2$ depende do tempo. Em particular, essa densidade é uma função periódica do tempo com frequência

$$\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h}.$$

Essa relação corresponde à condição de Bohr para a frequência de transição entre os estados estacionários ψ_n e $\psi_{n'}$. Observamos que

$$|\psi(x, t)|^2 \neq |\psi_n(x, t)|^2 + |\psi_{n'}(x, t)|^2.$$

Exercício 1. Considere as autofunções normalizadas ψ_n do hamiltoniano H para a partícula no potencial poço infinito. Prove que $\langle \psi_n, \psi_m \rangle = \delta_{nm}$, em que δ_{nm} é o delta de Kronecker. (Sugestão: Use identidades trigonométricas de produto para soma.)

Exercício 2. Suponha que $f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)$. Prove que $c_n = \langle \psi_n, f \rangle$.

Exercício 3. Uma partícula sujeita ao potencial poço infinito possui estado inicial

$$\psi(x, 0) = \begin{cases} A(x + \frac{a}{2})(\frac{a}{2} - x) & \text{se } -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{se } |x| > \frac{a}{2}, \end{cases}$$

onde A é uma constante. Determine A e a solução $\psi(x, t)$ para $t > 0$.

Exercício 4. Uma partícula sujeita ao potencial poço infinito possui estado inicial

$$\psi(x, 0) = \begin{cases} A(x + \frac{a}{2}) & \text{se } -\frac{a}{2} \leq x \leq 0 \\ A(\frac{a}{2} - x) & \text{se } 0 \leq x \leq \frac{a}{2}, \end{cases}$$

onde A é uma constante. Determine A e a solução $\psi(x, t)$ para $t > 0$.

Exercício 5. Determine os autovalores do operador x e os autovalores do operador $p = -i\hbar d/dx$, ambos agindo sobre o espaço $L_D^2(\Lambda)$.

Exercício 6.

(a) Calcule os autovalores e autofunções do hamiltoniano H para a partícula na caixa $\Lambda' = [0, L]$. Compare os autovalores obtidos para Λ' com os obtidos para Λ . (Resposta:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$$

e

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

para $n = 1, 2, 3, \dots$)

(b) Qual é a relação entre as autofunções para a partícula na caixa Λ e a partícula na caixa Λ' ? (Sugestão: Considere inicialmente a caixa Λ e faça uma mudança de sistema de coordenadas.)

Sagemath code

```
a = 2
n = var('n')
psi_nimpar(n,x) = sqrt(2/a)*cos(n*pi*x/a)
psi_npar(n,x) = sqrt(2/a)*sin(n*pi*x/a)
p1 = plot(psi_nimpar(1,x), x, -a/2, a/2, \
          color='blue', \
          legend_label='$n=1$', \
          axes_labels=['$x$', '$\\psi_n$'], \
          tick_formatter=['', ''])
p2 = plot(psi_npar(2,x), x, -a/2, a/2, \
          color='green', \
          legend_label='$n=2$', \
          axes_labels=['$x$', '$\\psi_n$'], \
          tick_formatter=['', ''])
p3 = plot(psi_nimpar(3,x), x, -a/2, a/2, \
          color='red', \
          legend_label='$n=3$', \
          axes_labels=['$x$', '$\\psi_n$'], \
          tick_formatter=['', ''])
p = p1 + p2 + p3
show(p)
```