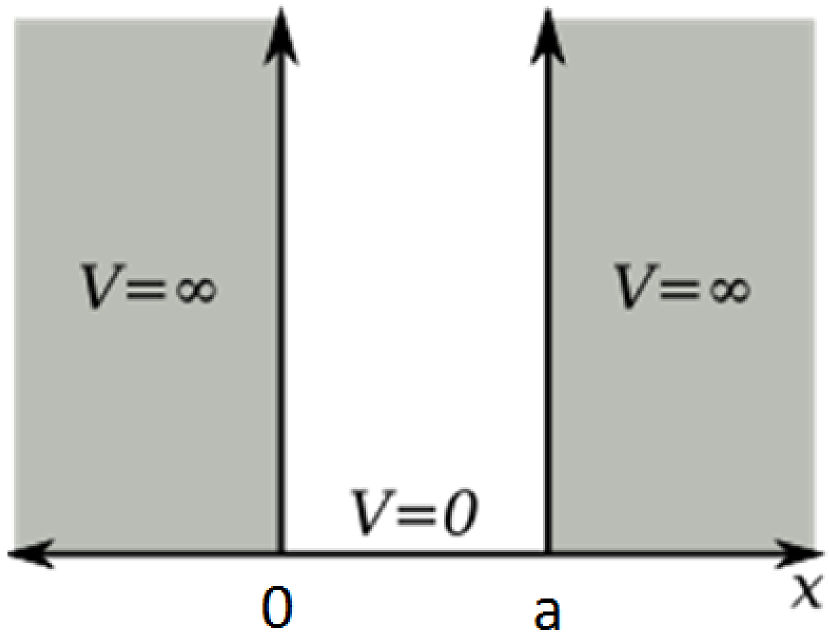
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Departamento de Química

Fundamentos de Química Quântica

Professora: Melissa Soares Caetano

Partícula na caixa

Sistema ideal tratado pela mecânica quântica



Região em que energia potencial é zero

Região fora da caixa que energia potencial é infinita

⇩

Nenhuma partícula da caixa estará presente fora da caixa

Considerar 2 regiões em que energia potencial é infinita

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial x^2}+\infty\right]\psi = E\psi$$

Infinito representa um problema

Multiplicá-lo por zero

Ψ=0 em
x<0 e x>a

Pela interpretação de Born a partícula tem probabilidade zero de estar nessas regiões.

Considerar região em que x está entre *0* e *a*

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial x^2}\right]\psi = E\psi$$

Equação diferencial de segunda ordem

Forma geral da solução para substituir esta equação diferencial é

$$\boxed{\psi = A\,coskx + B\,senkx}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial x^2}(A\,coskx + B\,senkx\,)\right] = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial x}(-kA\,senkx + kB\,coskx\,)$$

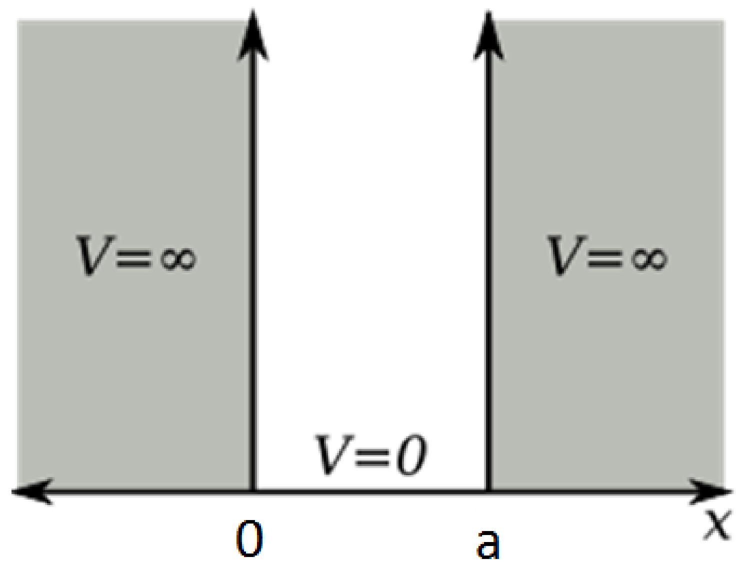
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,(-k^2A\,coskx - k^2B\,senkx\,) = \underbrace{\frac{\hbar^2k^2}{2m}}_{E}(A\,coskx + B\,senkx\,)$$

Classicamente as constantes podem assumir qualquer valor $\neq$ **mecânica quântica** impõe certas restrições nas funções de onda

$\Psi=0$ em $x<0$ e $x>a$

↓

$\Psi=0$ em $x=0$ e $x=a$



$\Psi(0) = \Psi(a) = 0$

Condição de contorno

1) Condição de contorno Ψ(0)

$$\boxed{\psi(0) = 0 = \underbrace{A\, \overset{1}{cos0}}_{A=0} + \underbrace{B\, \overset{0}{sen0}}_{\text{Sem restrições ao valor de B}}}$$

$$\boxed{\psi(x) = \overset{0}{\cancel{A}}\, coskx + B\, senkx = B\, senkx}$$

2) Condição de contorno Ψ(a)

$$\boxed{\psi(a) = B\, senka = 0}$$

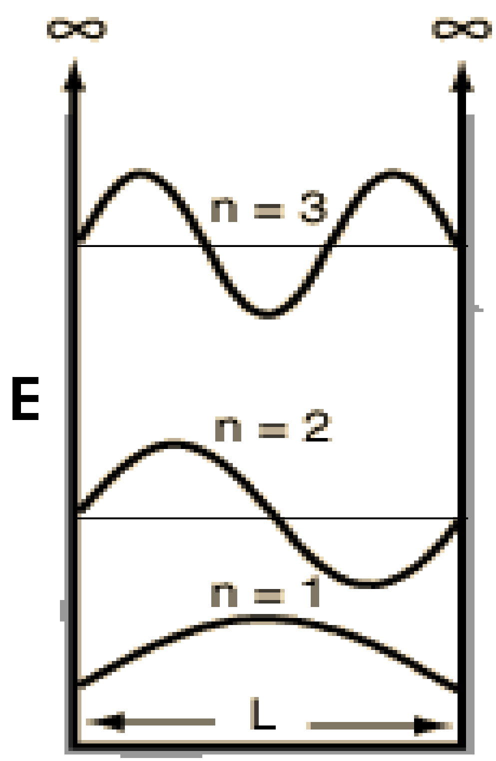
$senka = 0$

⇓

Quando $ka = 2\pi, 3\pi, 4\pi \ldots$

ka= $n\pi$ n=1,2,3,4... K= $\frac{n\pi}{a}$

Reescrevendo as expressões para função de onda e energia



$$\boxed{\psi(x) = B\ senkx = \mathrm{B\ sen}\frac{n\pi x}{a}}$$

$$\boxed{E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}}$$

Energia da partícula na caixa é quantizada

n é chamado de número quântico

Determinação da função de onda não está completa

Deve ser normalizada

$$\int_0^a (N\psi) * (N\,\psi)dx = 1$$

$$\psi(x) = \mathrm{B}\ \mathrm{sen}\,\frac{n\pi x}{a}$$

$$\int_0^a \left(N\mathrm{sen}\frac{n\pi x}{a}\right) * \left(N\mathrm{sen}\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

Assumir que constante de normalização é parte da constante B

$$\int_0^1 sen^2 bx\, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b} sen2bx$$

$$N = \sqrt{2/_a}$$

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{2/_a}\ \mathrm{sen}\,\frac{n\pi x}{a}}$$

$$\boxed{E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}}$$

n= 1,2,3,4...

Determine as funções de onda e as energias do primeiro ao quarto nível de um elétron na caixa tendo comprimento de 10Å

$$\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\ \text{sen}\,\frac{n\pi x}{a}$$

$$\psi_1(x) = \sqrt{2/a}\ \text{sen}\,\frac{\pi x}{a}$$

$$\psi_2(x) = \sqrt{2/a}\ \text{sen}\,\frac{2\pi x}{a}$$

$$\psi_3(x) = \sqrt{2/a}\ \text{sen}\,\frac{3\pi x}{a}$$

$$\psi_4(x) = \sqrt{2/a}\ \text{sen}\,\frac{4\pi x}{a}$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

$$E_1 = \frac{1^2 h^2}{8ma^2} = \frac{1^2(6{,}626x10^{-34})^2}{8(9{,}109x10^{-31})(1{,}0x10^{-9})^2} = 6{,}02\text{x}10^{-20} J$$

$$E_2 = \frac{2^2 h^2}{8ma^2} = \frac{2^2(6{,}626x10^{-34})^2}{8(9{,}109x10^{-31})(1{,}0x10^{-9})^2} = 24{,}1\text{x}10^{-20} J$$

$$E_3 = \frac{3^2 h^2}{8ma^2} = \frac{3^2(6{,}626x10^{-34})^2}{8(9{,}109x10^{-31})(1{,}0x10^{-9})^2} = 54{,}2\text{x}10^{-20} J$$

$$E_4 = \frac{4^2 h^2}{8ma^2} = \frac{4^2(6{,}626x10^{-34})^2}{8(9{,}109x10^{-31})(1{,}0x10^{-9})^2} = 96{,}4\text{x}10^{-20} J$$

Enquanto a função de onda depende de n as energias dependem de n^2

Postulados da química quântica

3) Valores específicos de alguns observáveis podem não ser acessíveis de todas as funções de onda, valores médios desses observáveis podem ser determinados.

$$\langle A \rangle = \int \psi * \hat{A}\, \psi \, d\tau$$

Deve ser normalizada

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi * \hat{A}\, \psi \, d\tau}{\cancelto{1}{\int \psi * \psi \, d\tau}}$$

- Definição de valor médio é exatamente o que quer dizer

- Qual a diferença entre uma valor médio e um autovalor único de um determinado observável?

Para alguns observáveis não há diferença.

O valor médio da energia é o mesmo que a energia instantânea obtida pela equação de Schrodinger, porque enquanto o estado é descrito pela função de onda, a energia não muda.

Funções de onda da partícula na caixa não são autofunções para operadores posição e momento

Não podemos determinar o valor instantâneo desses observáveis mas podemos determinar os valores médios

Princípio da incerteza não restringe o conhecimento dos valores médios de posição e momento

Determine o valor médio da posição de um elétron que tem o mais baixo nível de energia (n=1) na partícula na caixa

$$\langle x \rangle = \int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\, sen\, \frac{x\pi}{a} \right) * x \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\, sen\, \frac{x\pi}{a} \right) dx$$

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x\, sen^2 \frac{x\pi}{a}\, dx$$

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \left(\frac{x^2}{4} - \frac{xa}{4\pi}\, sen\, \frac{2\pi x}{a} - \frac{a^2}{8\pi^2}\, cos \frac{2\pi x}{a} \right)$$

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{2/_a}\ \mathrm{sen} \frac{n\pi x}{a}}$$

$$\langle x \rangle = \frac{a}{2}$$

Exemplo ilustra duas coisas:

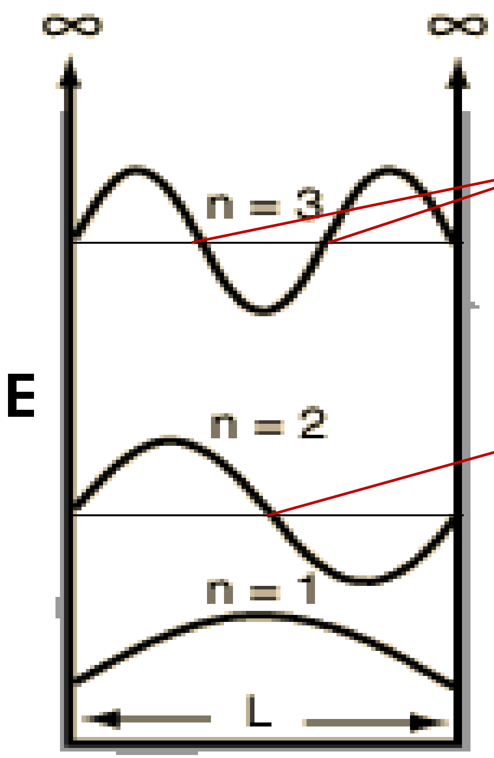
1) Valores médios podem ser determinados para observáveis que não podem ser determinados usando equação de autovalores
2) Valores devem fazer sentido. Seria esperado que para uma partícula indo e voltando em uma caixa a posição média seja o meio da caixa

Valor médio da posição da partícula na caixa é $a/2$ para qualquer valor de número quântico n

↓

Só se aplica a estados estacionários da partícula na caixa

Existem posições na caixa em que a função de onda



Nó

Nó

$\Psi=0$

$x=0$ e $x=a$

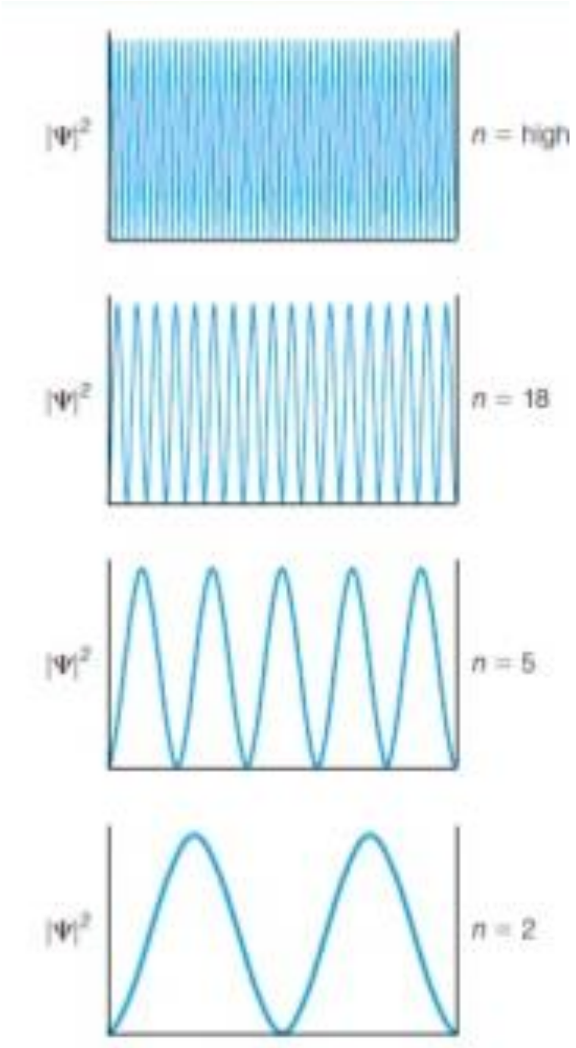
Todos os casos

Para valores de número quântico maior que 1 há mais posições onde a função de onda é zero

Nó

Ψ_n

Há n-1 nós



Princípio da correspondência

Em números quânticos muito altos, a densidade de probabilidade pode ser aproximadamente uma probabilidade constante

⇩

Concordância da mecânica clássica e mecânica quântica

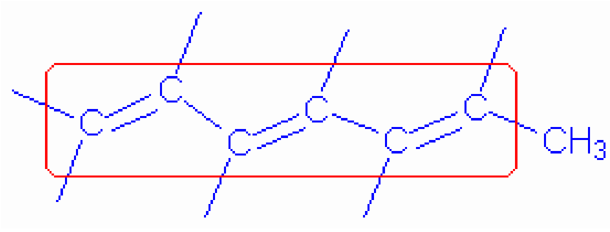
Esquisitice da mecânica quântica: como pode existir probabilidade da partícula de estar de um lado ou outro lado do nó sem ter probabilidade de estar no nó?

Aplicação da partícula na caixa

Exemplos de moléculas orgânicas grandes que tem alternância de ligações duplas e simples

Sistema de ligações duplas conjugadas

É considerado que elétrons nas duplas ligações se movem livremente de um lado a outro do sistema, agindo como uma partícula na caixa.



β *carotenos* são polienos altamente conjugados encontrados em muitos vegetais. Eles podem ser oxidados e usados para sintetizar pigmentos de importante papel na química da visão. O composto tem uma absorção de luz que corre a 480nm. Se esta transição corresponde a n=11 para n=12 de um elétron na partícula na caixa, qual é o comprimento aproximado da caixa molecular?

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6{,}626.10^{-34})(3{,}0.10^{8})}{(4{,}8.10^{-7})} = 4{,}14.10^{-19}J$$

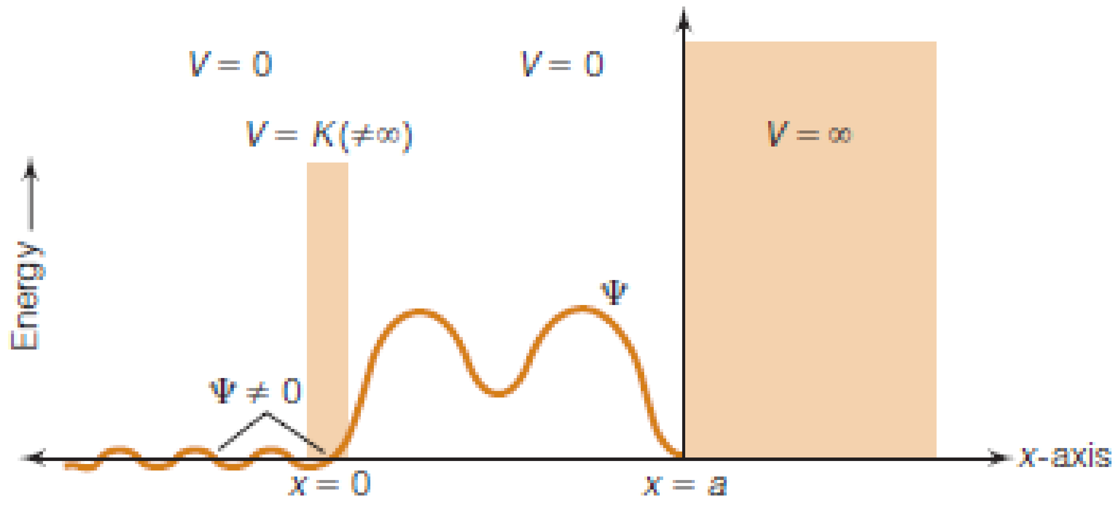
$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = \frac{12^2h^2}{8ma^2} - \frac{11^2h^2}{8ma^2}(144 - 121)\frac{h^2}{8ma^2} = 23\frac{h^2}{8ma^2}$$

$$23\frac{h^2}{8ma^2} = 4{,}14.10^{-19}J$$

$$a = 1{,}83.10^{-9}\,m$$

Tunelamento

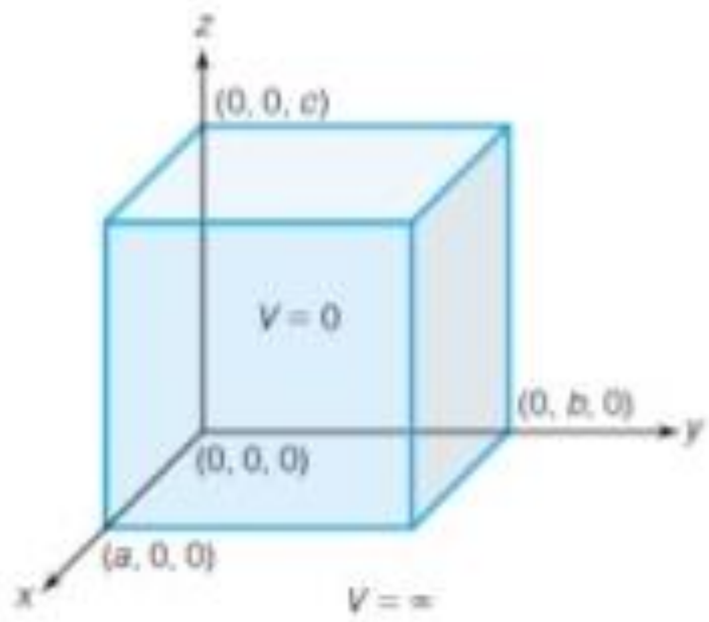
$$\psi = Ae^{kx} + Be^{-kx}$$



Função de onda não é zero na região em que a energia potencial é alta ➡ **Partícula tem probabilidade diferente de zero de existir do outro lado da barreira**

Classicamente, se barreira tem energia mais alta que a energia total, a partícula não pode existir do outro lado da barreira. Na mecânica quântica ela pode.

Partícula na caixa em três dimensões



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial x^2}+\frac{\partial}{\partial y^2}+\frac{\partial}{\partial z^2}\right)}_{\nabla^2}\psi=E\psi$$

Operador Laplaciano

Equação de Schrodinger dependente do tempo

$$\boxed{\hat{H}\psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}}$$

Postulados da química quântica

4) Todas as funções de onda devem satisfazer esta equação diferencial.

$$\Psi(x,t) = F(t).\psi(x)$$

$$\psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}.\psi(x)$$

Assumir separadamente tempo e posição

Mostrar que soluções para ψ quando usadas na equação de Schrodinger dependentes do tempo fornecem a equação de Schrodinger independente do tempo

$$\hat{H}\left[e^{-iEt/\hbar}.\psi(x)\right] = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[e^{-iEt/\hbar}.\psi(x)\right]$$

$$\hat{H}\left[e^{-iEt/\hbar}.\psi(x)\right] = i\hbar.\psi(x).\frac{-iE}{\hbar}e^{-iEt/\hbar}.$$

Hamiltoniano não inclui o tempo

$$e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\hat{H}\psi(x) = E.\psi(x).e^{-iEt/\hbar}.$$

$$\widehat{H}.\psi(x) = E.\psi(x)$$

Equação Schrodinger independente do tempo