

O método elaborado pelos químicos para efetuar o tratamento das terras raras baseia-se no fenômeno de troca iônica com resinas sintéticas. Estas resinas foram preparadas pela primeira vez em 1935 mas somente com o desenvolvimento da química nuclear é que seu emprego se generalizou. Elas são constituídas por polímeros insolúveis que contém grupamentos iônicos móveis que podem ser de natureza catiônica ou aniônica. Se tivermos, por exemplo, uma resina catiônica na forma sódica, que pode ser representada por R-Na, numa solução ácida estabelecer-se-á o equilíbrio:



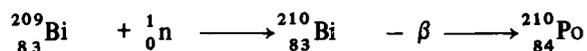
O H^+ é assim retirado da solução e passa para a fase sólida.

Estas resinas são empregadas no método de cromatografia de coluna; o processo de adsorção-desorção do íon na resina é multiplicado por um número muito elevado de vezes. Deste modo se tivermos em solução uma mistura de íons uma pequena diferença na seletividade pela resina será amplificada pelo número elevado de atos elementares e obter-se-á a separação entre os íons.

Por este processo é possível efetuar qualquer tipo de separação, desde que se escolha convenientemente o meio e a resina apropriada. Em particular é muitas vezes necessário complexar os cátions por ligantes orgânicos ou mesmo inorgânicos. Para frisar a importância atual dos processos de troca iônica basta recordar que o urânio produzido nos U.S.A. para energia nuclear é processado por resinas trocadoras. No caso das terras raras é possível em poucas horas efetuar a separação completa entre estes elementos, e em quantidades ponderáveis.

Como vimos, os estudos com Polônio contribuíram para o desenvolvimento da ciência nuclear. Não seria justo terminar sem mencionar a contribuição recente que a ciência nuclear deu para o conhecimento da química do Polônio.

Com o advento dos reatores de alto fluxo de nêutrons foi possível produzir miligramas de Polônio pela reação nuclear:



O estudo com tais quantidades de radioelemento foi realizado em condições de grande dificuldade, bastando lembrar que 1 miligrama de Polônio 210 encerrado num tubo eleva a temperatura do mesmo a 75°C estando o exterior à 25°C. A densidade de radiação é tal que altera o vidro, decompõe a água etc. Apesar destas condições adversas, as investigações conduzidas por W. Bagnall do Centro Atômico de Harwell esclareceram de modo amplo a química do Polônio, de tal modo que este elemento é hoje quase tão conhecido como aqueles que existem normalmente em quantidades ponderáveis.

Não foi sem emoção que aqueles que durante anos trabalharam com quantidades invisíveis do radioelemento vieram a saber das belas colorações dos sais de polônio que são azuis, rosas, amarelos etc.

E, assim como ocorreu com o plutônio, a maioria das conclusões obtidas operando com traços de matéria foram confirmadas pelo trabalho em escala ponderável.

ARTIGO

MODELOS SIMPLES EM MECÂNICA QUÂNTICA

Eduardo M. A. Peixoto

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

São Paulo, SP, Cxa. Postal 20.780 - Brasil

(Recebido em 08/08/78)

1. INTRODUÇÃO

A grande maioria dos problemas em mecânica quântica não tem solução analítica exata. No entanto, existem alguns problemas que têm grande interesse em química quântica e que podem ser resolvidos exatamente. Obviamente o átomo de hidrogênio¹ é um destes sistemas. Muitas vezes porém, certos fenômenos complexos podem ser melhor compreendidos quando eles são estudados através de modelos hipotéticos simples para os quais nós podemos resolver exatamente a correspondente equação de Schrödinger. Entre estes temos o problema da *partícula na caixa*, do *oscilador harmônico simples*, da *partícula livre* e o da *partícula numa caixa de paredes finitas*. Estes modelos são simples mas de grande utilidade por serem aproximações teóricas de fenômenos naturais importantes e de difícil resolução. A partícula na caixa é de grande valia para a compreensão inicial das transições eletrônicas em moléculas com ligações duplas e triplas e conseqüente interpretação dos seus espectros eletrônicos. O oscilador harmônico fornece uma descrição bastante precisa para parte dos espectros vibracionais causados pelos movimentos de vibrações das moléculas. Por sua vez o modelo da partícula livre é de grande importância prática nos estudos de interações de feixes de partículas e o modelo de uma partícula num poço de potencial (numa "caixa") de paredes finitas, fornece uma descrição útil para a compreensão do fenômeno de radioatividade, isto é, do *efeito Tunel* que é um fenômeno puramente quântico, ou seja, um efeito sem análogo clássico.

Destes modelos, somente dois serão aqui tratados com maior riqueza de detalhes, deixando os outros entre os exercícios apresentados no final.

2. A PARTÍCULA NA CAIXA

O sistema constituído por uma partícula de massa m deslocando-se no interior de uma caixa tridimensional e de lados l_x , l_y e l_z , é conhecido como o de uma partícula na caixa. A partícula pode ser um elétron, ou um próton ou até mesmo um átomo. As paredes da caixa hipotética são na realidade constituídas por verdadeiras barreiras de potencial, de tal forma que no interior da caixa o potencial V é constante ou em particular nulo. No exterior da caixa $V = \infty$.

Este sistema de partícula na caixa pode ser visto pictorialmente na Fig. 1, em uma dimensão. Para o sistema em três dimensões, a equação de Schrödinger¹ pode ser escrita como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V\right) \Psi(x,y,z) = E \Psi(x,y,z) \quad (1)$$

Porém, como o potencial no interior da caixa é constante ou nulo, então é possível reescrevermos (1) da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x,y,z) = E \Psi(x,y,z) \quad (2)$$

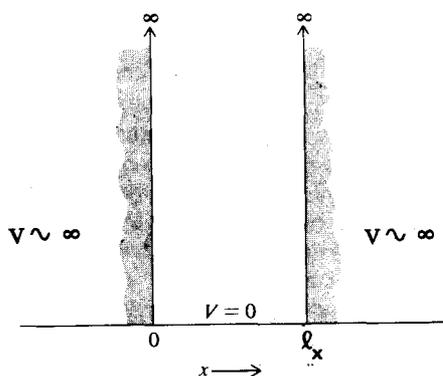


Fig. 1 - Potencial para uma partícula numa caixa em uma dimensão.

Isto é possível uma vez que a energia potencial V é uma constante, o que equivale a definirmos um ponto de referência arbitrário para a escala de energia. Para resolvermos a equação diferencial (2), nós podemos assumir que a função de onda $\Psi(x, y, z)$ pode ser definida como um produto de três funções, isto é:

$$\Psi(x,y,z) = \psi(x) \psi(y) \psi(z) \quad (3)$$

Substituindo (3) em (2) e dividindo a equação resultante por $\Psi(x, y, z)$, teremos

$$\frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \psi(x) + \frac{1}{\psi(y)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \psi(y) + \frac{1}{\psi(z)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \psi(z) = E \quad (4)$$

Analisando (4) nós vemos que o lado esquerdo desta equação corresponde à soma de três termos: um para cada componente da energia cinética. Por esta razão, a energia cinética total E pode ser definida como

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (5)$$

Substituindo (5) em (4), é possível separarmos (4) em três outras equações diferenciais independentes, isto é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E_x \psi(x) \quad (6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \psi(y) = E_y \psi(y) \quad (7)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) = E_z \psi(z) \quad (8)$$

Note que as equações (6), (7) e (8) são semelhantes, isto é: a solução de (6) é a função $\psi(x)$ que por sua vez é idêntica à $\psi(y)$ e $\psi(z)$, diferindo somente quanto a variável independente e a alguns parâmetros que não modificam a forma funcional das soluções. Logo, resolvendo (6) teremos achado as soluções para (7) e (8). No entanto, como o movimento da partícula está restrito ao interior da caixa, é necessário que as soluções das equações (6), (7) e (8) satisfaçam a algumas condições de contorno semelhantes às do problema clássico de cordas vibrantes presas pelas extremidades. Assim sendo, em uma dimensão teremos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E_x \psi(x) \quad (9)$$

$$\psi(x) = 0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq \ell_x \quad (10)$$

$$\psi(0) = 0$$

$$\psi(\ell_x) = 0$$

Estas restrições são necessárias uma vez que a energia potencial fora da caixa é infinita. Fisicamente as condições acima, indicam que a probabilidade de encontrarmos a partícula fora da caixa, é nula. Rearranjando (9), obtemos

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \psi(x) \quad (11)$$

Porém, sendo $E_x = p_x^2/2m$, então

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2} = \frac{2mp_x^2}{\hbar^2 2m} = 4\pi^2 \left(\frac{p_x}{h}\right)^2 \quad (12)$$

Por outro lado, como $\lambda = h/p$ teremos

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = k^2 \quad (13)$$

Fazendo uso de (13) nós podemos reescrever (11) como

$$\psi'' = -k^2 \psi \quad (14)$$

Logo, por inspeção de (14) nós verificamos que a função que a satisfaz deve ser do tipo seno ou coseno. Como ambas são soluções particulares obviamente a solução mais geral será a combinação linear de ambas, ou seja

$$\psi(x) = a \operatorname{sen} kx + b \operatorname{cos} kx \quad (15)$$

No entanto, se fizermos uso das condições de contorno dadas em (10), teremos que

$$\psi(0) = a \operatorname{sen} 0 + b \operatorname{cos} 0 = 0 \quad (16)$$

$$\therefore b = 0$$

Porém, como $\psi(\ell_x) = 0$ então

$$\psi(\ell_x) = a \operatorname{sen} k\ell_x = 0 \quad (17)$$

$$\therefore \operatorname{sen} k\ell_x = 0 \Rightarrow k\ell_x = n\pi \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (18)$$

Obviamente para $n = 0$ a solução obtida é trivial uma vez que a função $\psi(x)$ seria nula para todos os valores de x . Logo, $\psi(x)$ pode ser escrita como

$$\psi(x) = a \operatorname{sen} kx \quad (19)$$

sendo

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

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

A constante a pode ser obtida se normalizarmos $\psi(x)$. Como os movimentos da partícula estão restritos ao intervalo $0 \leq x \leq \ell_x$, então a condição de normalização pode ser expressa como

$$\langle \psi(x) | \psi(x) \rangle = a^2 \int_0^{\ell_x} \operatorname{sen}^2 kx \, dx = 1 \quad (20)$$

Fazendo uso da expressão geral $\sin^2 \alpha = 1/2 - 1/2 \cos 2\alpha$ e definindo $\alpha = kx$, é possível resolvermos (20) da seguinte forma:

$$\frac{a^2}{2} \int_0^{\ell_x} (1 - \cos kx) dx = \frac{a^2}{2} \left(\int_0^{\ell_x} dx - \int_0^{\ell_x} \cos 2kx dx \right) \quad (21)$$

$$= \frac{a^2}{2} \left[x - \frac{1}{2k} \sin 2kx \right]_0^{\ell_x}$$

$$= \frac{a^2 \ell_x}{2} = 1$$

$$\therefore a = \pm \left(\frac{2}{\ell_x} \right)^{1/2} \quad (22)$$

Por convenção, tomaremos a constante de normalização com o sinal positivo; sendo assim, a função $\psi(x)$ normalizada será

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{\ell_x} \right)^{1/2} \sin kx \quad (23)$$

$$k = \frac{n\pi}{\ell_x} \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots \quad (24)$$

Fazendo uso de (13) e (24) teremos que

$$E_x = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m \ell_x^2} \quad (25)$$

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

Para simplificar a notação definiremos $Q = \pi^2 \hbar^2 / 2m$. Assim sendo, os níveis de energia permitidos para uma partícula na caixa, serão

$$E_n = \frac{n^2}{\ell_x^2} Q \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (26)$$

onde o índice n que aparece em E_n indica a dependência da energia da partícula com os números quânticos $n = 1, 2, 3, \dots$ etc. A eq. (26) mostra que a energia de cada nível é inversamente proporcional a ℓ_x^2 , o quadrado do 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_x tendendo a infinito cessa então a condição de quantização e a partícula na caixa comporta-se como uma partícula livre. Por exemplo: átomos ou moléculas de um certo gás no interior de um recipiente de dimensões muito grandes comparadas com o tamanho das partículas do gás, podem ser tratados como "partículas numa caixa" quando ℓ_x tende a infinito. Neste caso, o intervalo entre os níveis de energia serão tão pequenos que o espectro de energia será praticamente contínuo.

O diagrama dos níveis de energia para uma partícula na caixa pode ser visto na Fig. 2. O nível de energia mais baixo corresponde a $E_1 = Q/\ell_x^2$. Este valor de energia é um exemplo de "energia de ponto zero": energias de ponto zero são características de sistemas ligados, isto é, sistemas confinados a um volume finito do espaço como é por exemplo, o caso do elétron do átomo de hidrogênio.

As funções de onda da partícula na caixa formam um conjunto de funções ortonormais, isto é

$$\frac{2}{\ell_x} \int_0^{\ell_x} \sin \left(\frac{m\pi x}{\ell_x} \right) \sin \left(\frac{n\pi x}{\ell_x} \right) dx = \delta_{m,n} \quad (27)$$

onde m e n são dois valores quaisquer do número quântico. Na Fig. 2 nós podemos verificar o comportamento de algumas funções de onda para a partícula na caixa. Note que a medida que a energia da partícula aumenta, ou seja, a medida que n cresce, aumenta o número de nós das funções de onda. A função ψ_1 para o estado fundamental não possui nós. Em todos os casos as funções possuem $n-1$ nós ou pontos nos quais ψ troca de sinal.

A probabilidade de encontrarmos a partícula entre x e $x + dx$ é dada por $|\psi|^2 dx$.

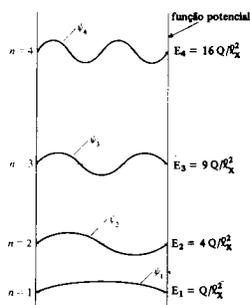


Fig. 2 - Três figuras sobrepostas: função potencial para uma partícula na caixa unidimensional; diagrama dos níveis de energia para a partícula na caixa e funções de ondas dos três primeiros níveis.

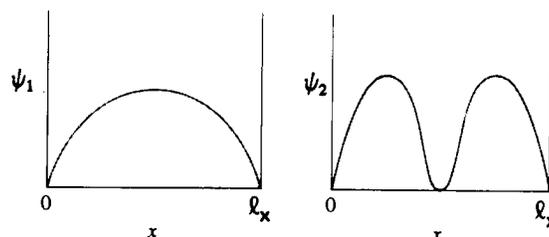


Fig. 3 - Representação de $|\psi_1|^2$ e $|\psi_2|^2$ em função de x , para uma partícula numa caixa unidimensional.

3. UMA CAIXA TRIDIMENSIONAL

Os resultados obtidos até aqui para o problema de uma partícula numa caixa em uma dimensão pode ser facilmente generalizado para três dimensões. Lembrando que $\psi(x)$, $\psi(y)$ e $\psi(z)$ satisfazem a um mesmo tipo de equação diferencial, podemos fazer uso de (3), (23) e (24) para definir $\Psi(x,y,z)$ como

$$\Psi(x,y,z) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z) = 2 \left(\frac{2}{\ell_x \ell_y \ell_z} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n_x \pi x}{\ell_x} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{\ell_y} \right) \sin \left(\frac{n_z \pi z}{\ell_z} \right) \quad (28)$$

e a energia total como

$$E(n_x, n_y, n_z) = \left(\frac{n_x^2}{\ell_x^2} + \frac{n_y^2}{\ell_y^2} + \frac{n_z^2}{\ell_z^2} \right) Q \quad (29)$$

$$\begin{aligned} n_x &= 1, 2, \dots \\ n_y &= 1, 2, \dots \\ n_z &= 1, 2, \dots \end{aligned}$$

onde n_x , n_y , n_z são os três números quânticos, um para cada componente da energia. Neste caso, a energia do ponto zero será

$$E(1,1,1) = \left(\frac{1}{\ell_x^2} + \frac{1}{\ell_y^2} + \frac{1}{\ell_z^2} \right) Q$$

No entanto se os três lados da caixa forem iguais então

$$E(1,1,1) = 3 Q / \ell_x^2$$

Note que este valor é simplesmente três vezes o da partícula numa caixa unidimensional. O próximo nível de energia corresponde a um dos seguintes conjuntos de números quânticos: (1,1,2) ou (1,2,1) ou (2,1,1). Isto é, de acordo com a eq. (29), quando $\ell_x = \ell_y = \ell_z$ então todos estes três estados têm a mesma energia:

$$E(1,1,2) = E(1,2,1) = E(2,1,1) = \frac{6}{\ell_x^2} Q$$

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*. Segundo o modelo atômico de Schrödinger este mesmo fenômeno ocorre no átomo de hidrogênio. O aparecimento de degenerescência é comum em problemas de mecânica quântica e é uma consequência das propriedades de simetria do sistema. Por esta razão se quebrarmos a simetria da caixa (por exemplo, fazendo $\ell_x \neq \ell_y \neq \ell_z$) esta degenerescência desaparecerá. O mesmo ocorrerá com os níveis de energia do átomo de hidrogênio na presença de um campo magnético (*efeito Zeeman*) ou elétrico (*efeito Stark*).

4. O OSCILADOR HARMÔNICO

Para um oscilador harmônico em uma dimensão (vide Fig. 4), a energia cinética é:

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}_t^2 \quad (30)$$

para uma partícula de massa m . A força agindo sobre a partícula será:

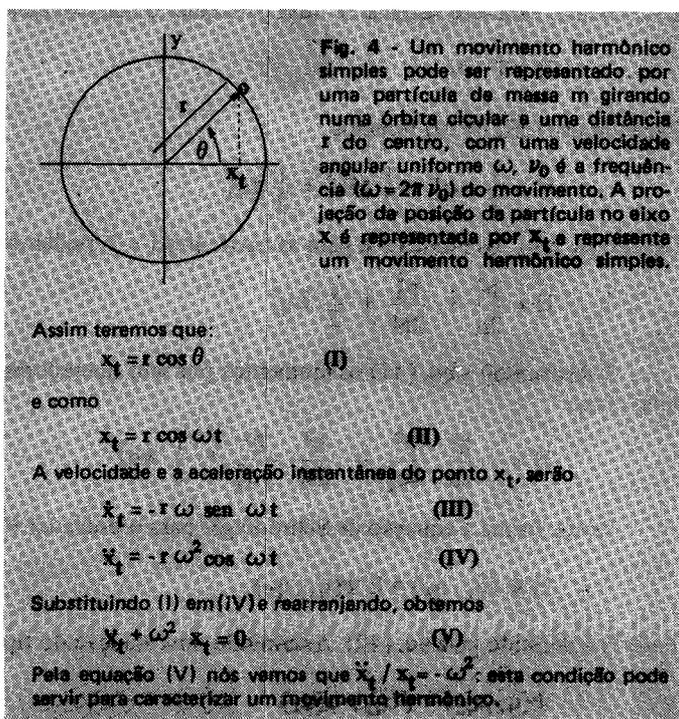
$$F = m \ddot{x}_t = -m \omega^2 x_t \quad (31)$$

Usando a definição de velocidade angular $\omega = 2\pi\nu_0$, então (31) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} F &= -4\pi^2 m \nu_0^2 x_t \\ &= -k x_t \end{aligned} \quad (32)$$

onde a constante $k = 4\pi^2 \nu_0^2 m$ é conhecida como a constante de força ou constante da lei de Hooke. Conhecendo uma expressão para a força (dada pela eq. (32)), é possível calcularmos a função potencial V . Assim, sabendo que

$$F = - \frac{\partial V}{\partial x} \quad (33)$$



então

$$V = - \int_0^{x_t} F dx = k \int_0^{x_t} x dx \quad (34)$$

$$\therefore V = \frac{k}{2} x_t^2 \quad (35)$$

As equações derivadas até aqui são utilizadas para descrever um movimento harmônico descrito na Fig. 4. No entanto vários sistemas que se comportam aproximadamente como um oscilador harmônico podem ser estudados de uma forma aproximada como sendo um oscilador harmônico. Entre estes, o movimento de vibração de duas partículas de massas m_1 e m_2 ligadas por uma "mola" hipotética que obedece à lei de Hooke (lei de Hooke para molas: o alongamento da mola é proporcional à força aplicada). O modelo do oscilador harmônico tem grande utilidade prática uma vez que através dele é possível analisarmos o movimento de vibração entre átomos de uma molécula. Neste caso, ao invés de estudarmos os movimentos de um sistema em termos das coordenadas x_1 e x_2 (vide Fig. 5) é mais conveniente definirmos as coordenadas generalizadas q_1 e q_2 da seguinte forma:

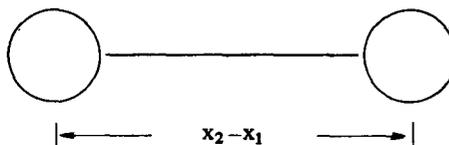
$$q_1 = x_2 - x_1 \quad (36)$$

$$q_2 = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad (37)$$

Para problemas deste tipo é mais conveniente utilizarmos coordenadas generalizadas porque elas eliminam a necessidade de um ponto de referência arbitrário para x_1 e x_2 ; trabalhando com este novo sistema de coordenadas nós podemos expressar a posição de uma partícula em relação à outra. A coordenada q_2 é conhecida por coordenada do centro de gravidade uma vez que ela define o centro de gravidade do sistema. Fazendo uso de (36) e (37), é possível definirmos as energias cinética e potencial do sistema como:

$$T = \frac{1}{2} (m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2) \quad (38)$$

$$\therefore T = \frac{1}{2} M \dot{q}_2^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{q}_1^2$$



e

$$V = \frac{1}{2} k (x_2 - x_1)^2 = \frac{1}{2} k q_1^2 \quad (39)$$

Nestas equações, $M = m_1 + m_2$, μ é a massa reduzida do sistema e k é a constante de força (vide eq. (32)); neste caso k é a constante de força da "mola". A constante de força k é a força por unidade de deslocamento que tende a restaurar a posição de equilíbrio inicial entre as duas partículas.

Uma vez conhecida uma expressão para a energia cinética T e potencial V , nós podemos escrever o hamiltoniano para este sistema. Para este sistema de duas partículas o hamiltoniano clássico pode ser escrito como

$$H = T + V$$

Fazendo uso (38) e (39) teremos

$$H = \frac{1}{2} \mu \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} M \dot{q}_2^2 + \frac{1}{2} k q_1^2 \quad (40)$$

Usando p_1 e p_2 , os momentos para as partículas 1 e 2, podemos reescrever (40) como:

$$H = \frac{p_1^2}{2\mu} + \frac{p_2^2}{2M} + \frac{1}{2} k q_1^2 \quad (41)$$

Substituindo a eq. (41) os momentos por seus operadores correspondentes, nós definimos o hamiltoniano quantum-mecânico como:

$$H = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{1}{2} k q_1^2 \quad (42)$$

Desta forma a equação de Schrödinger para o oscilador harmônico pode ser escrita como:

$$H \Psi(q_1, q_2) = E \Psi(q_1, q_2) \quad (43)$$

onde H é definido pela eq. (42). Assumindo uma solução do tipo:

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi(q_1) \phi(q_2) \quad (44)$$

e substituindo (42) e (44) em (43), é possível separarmos as variáveis e obter duas equações diferenciais independentes:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq_1^2} + \frac{1}{2} kq_1^2\right) \psi(q_1) = E_v \psi(q_1) \quad (45)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dq_2^2} \phi(q_2) = E_t \phi(q_2) \quad (46)$$

sendo que $E = E_v + E_t$. A eq. (45) é a equação de Schrödinger para o movimento vibracional das partículas 1 e 2; neste caso E_v representa a energia de vibração do sistema. Por outro lado, (46) é a equação de Schrödinger para o movimento de translação do sistema, composto pelas duas partículas, de massa M . Sendo assim, E_t representa a energia translacional do sistema. Note que (46) é exatamente igual à equação de Schrödinger para uma partícula de massa M movendo-se livremente no espaço. O nosso interesse portanto reside nas soluções da eq. (45).

Antes de prosseguirmos é conveniente reescrevermos (45) de uma forma mais simples, substituindo q_1 por x . Assim, H pode ser escrito como:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (47)$$

Lembrando que $k = 4\pi^2 \mu \nu_0^2 = \mu\omega^2$ e usando esta definição de k na eq. (47) teremos:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 x^2}{2} \quad (48)$$

Definindo as seguintes constantes

$$\alpha = \frac{\mu\omega}{\hbar} \quad \epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} = \frac{2E}{h\nu_0} \quad \xi = (\alpha x)^{1/2} \quad (49)$$

veremos que o operador do momento será definido como:

$$p = \frac{1}{i} \frac{d}{d\xi} \quad (50)$$

e o hamiltoniano (48) poderá ser escrito da seguinte forma:

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right) \quad (51)$$

Neste caso (45) pode ser reescrita como:

$$H' \psi(\xi) = \frac{1}{2} \epsilon \psi(\xi) \quad (52)$$

onde

$$H' = \frac{H}{\hbar\omega}$$

sendo assim, a equação (52) pode ser reescrita como:

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2) \psi = 0 \quad (53)$$

Com estas substituições a equação de Schrödinger ficou reduzida a uma forma bastante simples. Uma das vantagens de se escrever a equação de Schrödinger como (53), sem dimensões, é a de obtermos equações e soluções que não dependem dos valores das constantes características de um dado sistema.

Como resolver (53)? Isto é, qual é a função ψ que satisfaz a esta equação? Inicialmente nós podemos notar que sempre será possível acharmos um valor de $|\xi|$ tal que $\xi^2 \gg \epsilon$. Neste caso, a equação (53) pode ser escrita como:

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} - \xi^2 \psi = 0 \quad (54)$$

ou

$$\psi'' = \xi^2 \psi \quad (55)$$

Por inspeção, podemos verificar que a função ψ que satisfaz (55) é do tipo $\psi \cong \exp(\pm \xi^2/2)$; como estas duas alternativas (com sinal negativo ou positivo) satisfazem (55) então a solução mais geral seria a combinação linear de ambas:

$$\psi = a e^{-\xi^2/2} + b e^{\xi^2/2} \quad (56)$$

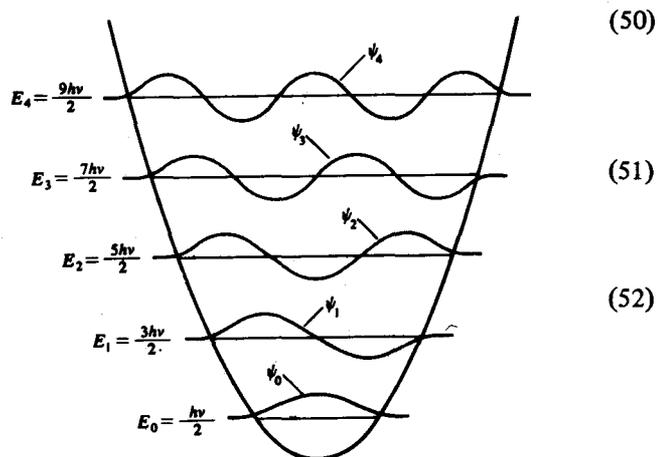


Fig. 6 - Funções de onda e níveis de energia dos primeiros estados de um oscilador harmônico.

no entanto, considerando que

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \psi = 0$$

e que a função ψ deve ser quadraticamente integrável, é necessário então fazermos $b = 0$. Logo, a solução assintótica de (53) será

$$\psi \cong a e^{-\xi^2/2} \quad (57)$$

Daqui em diante nós utilizaremos os mesmos argumentos usados para a resolução da equação radial¹ do átomo de hidrogênio. Isto é: a função ψ que satisfaz (53) será dada multiplicando-se (57) por uma função tal que o produto resultante seja uma solução válida para a equação de Schrödinger. Assim, definimos esta nova função como:

$$\psi = H(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (58)$$

onde $H(\xi)$ deverá ser uma função tal que ψ , dado por (58), tenda a zero quando ξ se aproximar de infinito. Substituindo (58) em (53), teremos:

$$H'' - 2\xi H' + (\epsilon - 1)H = 0 \quad (59)$$

Assumindo que $H(\xi)$ possa ser definida como

$$H(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n \quad (60)$$

e calculando as derivadas de $H(\xi)$, obtemos:

$$H' = \sum_n n a_n \xi^{n-1} \quad (61)$$

$$H'' = \sum_n (n-1)n a_n \xi^{n-2} \quad (62)$$

Substituindo (60), (61) e (62) em (59), e rearranjando a equação obtida, obteremos

$$\sum_n [n(n-1)a_n \xi^{n-2} + (\epsilon - 1 - 2n)a_n \xi^n] = 0 \quad (63)$$

A equação (63) será satisfeita para todos os valores de ξ contanto que cada coeficiente de uma mesma potencia de ξ seja nulo, isto é,

$$2a_2 + (\epsilon - 1)a_0 = 0 \quad (64)$$

$$6a_3 + (\epsilon - 3)a_1 = 0 \quad (65)$$

.....

$$(n+1)(n+2)a_{n+2} + (\epsilon - 1 - 2n)a_n = 0 \quad (66)$$

O lado esquerdo de (64) é o coeficiente que aparecer multiplicando ξ^0 na eq. (63); o lado esquerdo de (65) é o coeficiente que aparece multiplicando ξ na série (63), e assim por diante. A equação (66) é uma equação geral para os coeficientes de ξ^0 , ξ^1 , ξ^2 , etc.; note que (64) e (65) podem ser obtidas a partir de (66) fazendo-se n igual a zero e um respectivamente. Rearranjando (66), teremos

$$a_{n+2} = \frac{2n+1-\epsilon}{(n+1)(n+2)} a_n \quad (67)$$

ou seja, se conhecermos a_0 conheceremos a_2 . Conhecendo a_2 podemos calcular a_4 e assim por diante. Obviamente se conhecermos a_1 poderemos calcular a_3 e com a_3 podemos calcular a_5 , etc. Com isto poderemos conhecer todos os termos de (60), a série infinita que define $H(\xi)$. No entanto, por ser infinita esta série diverge para valores grandes de ξ e isto impede que a função de onda tenda a zero no $\lim \xi \rightarrow \infty$. Por esta razão é necessário impormos certas condições para garantirmos que $H(\xi)$ seja um polinômio e não uma série infinita. Para que isto ocorra basta que o numerador em (67) torne-se nulo para um dado

valor de n ; quando isto ocorrer então todos os outros coeficientes $a_{n+2}, a_{n+4}, a_{n+6}, \dots$, serão nulos e $H(\xi)$ será definida por um polinômio. Para que isto ocorra basta que o numerador de (67) seja nulo, isto é,

$$2n + 1 - \epsilon = 0 \quad (68)$$

$$\therefore \epsilon = 2n + 1 \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (69)$$

Fazendo uso de (49), nós podemos reescrever (69) como:

$$E = (2n + 1) \frac{\hbar\omega}{2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (70)$$

Esta equação (70) pode ser reescrita numa forma mais familiar, se representarmos o número quântico n por v e substituirmos \hbar e ω por suas definições, obtendo:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu_0 \quad (71)$$

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

O número inteiro v que aparece em (71) é conhecido como "número quântico vibracional" e ν_0 é a frequência de vibração fundamental do oscilador. Se considerarmos harmônico o movimento de vibração numa molécula diatômica então nós veremos através de (71) que a sua energia vibracional E_v é quantizada em múltiplos de $h\nu_0/2$. A energia mais baixa que um oscilador harmônico pode ter é $E_0 = h\nu_0/2$ que é exatamente a energia do ponto zero para um oscilador. Classicamente ν_0 é definida como:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (72)$$

Finalmente usando (58), (60) e (67) podemos então definir a função de onda para um oscilador harmônico como

$$\psi = N_v H(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (73)$$

sendo

$$H(\xi) = \sum_0 a_n \xi^n \quad (74)$$

$$a_{n+2} = \frac{(2n + 1 - \epsilon)}{(n+1)(n+2)} a_n \quad (75)$$

onde N_v é uma constante de normalização a ser calculada. É interessante notar que os polinômios definidos por (74) já eram bem conhecidos quando este problema apareceu na mecânica quântica: as funções $H(\xi)$ são os polinômios de Hermite que de acordo com a fórmula de Rodrigues podem ser definidos como:

$$H_v(\xi) = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} e^{-\xi^2} \quad (76)$$

A constante de normalização N_v que aparece em (73), pode ser calculada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= N_v^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H^2(\xi) d\xi \\ &= N_v^2 2^v v! \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (77)$$

Porém, como $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, então

$$N_v = \pm \left(\frac{1}{2^v v! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} \quad (78)$$

Finalmente tomando N_v com o sinal positivo podemos definir ψ e resumir as nossas conclusões com as seguintes fórmulas:

$$\psi_v = \left(\frac{1}{2^v v! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} H_v(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (79)$$

$$H_v = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} e^{-\xi^2} \quad (80)$$

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu_0 \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (81)$$

Usando x ao invés de ξ , teremos:

$$\psi_v = \left\{ \frac{1}{2^v v!} \left(\frac{\mu\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/2} \right\}^{1/2} H_v(x) e^{-\mu\omega/\hbar x^2/2} \quad (82)$$

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

A eq. (79) ou (82) representa as funções de onda para um oscilador harmônico unidimensional; ψ_0 , isto é, quando $v = 0$, é a função de onda do estado fundamental. $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, etc., representam as funções de onda para o primeiro, segundo, ... etc., estados excitados do oscilador harmônico.

Apesar de simples, este modelo é de grande utilidade prática no estudo dos espectros vibracionais das moléculas. Na maioria das vezes as moléculas, à temperatura ambiente, encontram-se no estado fundamental vibracional; nestes casos as vibrações moleculares são aproximadamente harmônicas e então este modelo pode ser aplicado com pequeno erro. Nestes casos a constante k é interpretada como sendo a constante de força de uma dada ligação química. Note que não há necessidade dos átomos envolvidos serem iguais nem ligados quimicamente. Um ótimo exemplo do primeiro caso é a molécula de HCl cujo espectro vibracional (à temperatura ambiente) comporta-se quase que perfeitamente como o de um oscilador harmônico.

É fácil percebermos por que um potencial parabólico ($V = kx^2/2$) é de grande importância prática como aproximação para qualquer potencial nas vizinhanças de uma posição de equilíbrio estável. Isto pode ser entendido facilmente expandindo um potencial qualquer $V(x)$ numa série de Taylor em torno do ponto $x = a$:

$$V(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left. \frac{d^n V(x)}{dx^n} \right|_{x=a} \frac{(x-a)^n}{n!} \quad (E.8)$$

$$= V(a) + \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=a} (x-a) + \left. \frac{d^2 V(x)}{dx^2} \right|_{x=a} \frac{(x-a)^2}{2} + \dots$$

Se $x = a$ for uma posição de equilíbrio, então $V(x)$ tem um mínimo em $x = a$ e conseqüentemente $V'(a) = 0$ e $V''(a) > 0$. Logo, se escolhermos $x = a$ como a origem das coordenadas e $V(a)$ como o zero da escala de energia, então $V = kx^2/2$ é uma primeira aproximação para um dado potencial $V(x)$, uma vez que pela eq. (E.8) nós teremos que

$$V(x) \cong V''(a) \frac{(x-a)^2}{2} + \dots$$

Para $a = 0$, obtemos

$$V(x) \cong \frac{k}{2} x^2 \quad k = V''(a)$$

$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_n(\xi) d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! (n + \frac{1}{2})$	$H_n(\xi) = (-1)^n H_n(\xi)$
$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^m e^{-\xi^2} H_n(\xi) d\xi = 0$ m inteiro	$H'_n(\xi) = 2n H_{n-1}(\xi)$
$0 \leq m \leq n-1$	$H_{n+1} = 2\xi H_n - 2n H_{n-1}$
$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n H_m d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{n,m}$	$H_0(\xi) = 1$
$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(1)(3)(5)\dots(2n-1)}{2^{n+1} a^n} (\pi/a)^{1/2}$	$H_1(\xi) = 2\xi$
$H_{2n}(0) = (-1)^n \frac{(2n)!}{n!}$	$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$
$H_{2n+1}(0) = 0$	$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$
	$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$
	$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$

Tabela 1. Algumas fórmulas úteis envolvendo polinômios de Hermite.

EXERCÍCIOS

1. Calcule o valor médio da energia E_n para uma partícula numa caixa unidimensional com um lado de comprimento ℓ .

Resp.:

$$\begin{aligned} \langle E_n \rangle &= \langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle \\ &= \left(\frac{2}{\ell} \right) \int_0^{\ell} (\text{sen } kx) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) (\text{sen } kx) dx \\ &= \left(\frac{2}{\ell} \right) \int_0^{\ell} (\text{sen } kx) \left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \text{sen } kx dx \\ &= \left(\frac{\hbar^2 k^2}{\ell m} \right) \int_0^{\ell} \text{sen}^2 kx dx \\ &= \left(\frac{\hbar^2 k^2}{\ell m} \right) \left(\frac{\ell}{2} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{aligned}$$

Porém, como $k = n\pi/\ell$, então:

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

O que está de acordo com a eq. (25)

2. Mostre que $\Psi_n = (\ell/2)^{1/2} \text{sen } kx$ satisfaz a equação (9).

Resp.:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_n &= E_n \Psi_n \\ \therefore -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\ell}{2} \right)^{1/2} \frac{d^2}{dx^2} (\text{sen } kx) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\ell}{2} \right)^{1/2} (-k^2) \text{sen } kx \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(\frac{\ell}{2} \right)^{1/2} \text{sen } kx \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi_n \end{aligned}$$

Porém, como $\hbar^2 k^2 / (2m) = E_n$, então

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\ell}{2} \right)^{1/2} \frac{d^2}{dx^2} (\text{sen } kx) = E_n \Psi_n$$

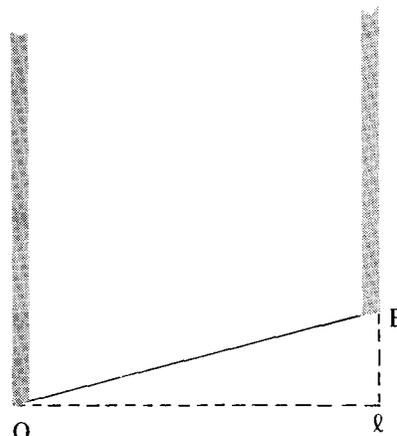


Fig. 1

3. Use a teoria da perturbação² de primeira ordem para estimar a energia de uma partícula no interior de uma (um poço de potencial) de paredes infinitas, como a da Fig. 1, no interior da qual a energia potencial é definida como $V = Bx/\ell$.

Resp.: Segundo a teoria das perturbações, a energia E_n de um sistema, com aproximação de primeira ordem, é definida como

$$\begin{aligned} E_n &\cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \\ &= E_n^{(0)} + \langle H_1 \rangle_{nn} \end{aligned} \tag{E.1}$$

No nosso caso temos que

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n$$

onde $H = H_0 + H_1$, sendo

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$H_1 = Bx/\ell$$

Conseqüentemente,

$$E_n^{(0)} = \frac{n^2}{\ell^2} \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \right) \quad (E.2)$$

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \Psi_n | \frac{Bx}{\ell} | \Psi_n \rangle \\ &= \int_0^\ell \left(\frac{\ell^2}{\ell} \right) \frac{B}{\ell} x \text{sen}^2 kx \, dx \\ &= \frac{2B}{\ell^2} \left(\frac{\ell^2}{4} \right) \end{aligned}$$

$$\therefore E_n^{(1)} = \langle H_1 \rangle_{nn} = \frac{B}{2} \quad (E.3)$$

Finalmente, usando (E.1), (E.2) e (E.3), teremos

$$E_n \cong \frac{n^2}{\ell^2} \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \right) + \frac{B}{2}$$

4. Derive uma fórmula geral para o valor médio $\langle x \rangle_{nk}$ de um oscilador harmônico simples

Resp.:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_{nk} &\equiv \langle \Psi_n | x | \Psi_k \rangle \\ &= \left(\frac{\hbar}{\mu\omega} \right)^{1/2} 2^{-(n+k)/2} (n!)^{-1/2} (k!)^{-1/2} \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi) \xi H_k(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \end{aligned}$$

Fazendo uso da definição de $F(s, \xi)$, a função geratriz dos polinômios de Hermite,

$$F(s, \xi) = e^{\xi^2 - (s-\xi)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \quad (E.4)$$

então é possível resolvermos a integral acima da seguinte forma:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{s^n t^k}{n!k!} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n H_k \xi e^{-\xi^2} d\xi = e^{st} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-(s+t-\xi)^2} d\xi = e^{st} (s+t) \sqrt{\pi} \quad (E.5)$$

Comparando termo a termo desta expressão, obtemos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n H_k \xi e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^{n-1} n! \{ \delta_{k,n-1} + 2(n+1) \delta_{k,n+1} \}$$

Finalmente, teremos

$$\langle x \rangle_{nk} = \left(\frac{\hbar}{\mu\omega} \right)^{1/2} \left\{ \left(\frac{n}{2} \right)^{1/2} \delta_{k,n-1} + \left(\frac{n+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{k,n+1} \right\} \quad (E.6)$$

5. Utilize a fórmula de Rodrigues para polinômios de Hermite (eq. (76)) e calcule $H_0(\xi)$, $H_1(\xi)$ e $H_2(\xi)$.

Resp.:

$$H_0 = 1; \quad H_1 = 2\xi; \quad H_2 = 4\xi^2 - 2$$

6. A Partícula Livre. A função de onda para uma partícula livre não pode ser normalizada da forma convencional uma vez que neste caso teríamos:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = \infty$$

Por esta razão, a sua condição de normalização é definida como

$$\int_x^{x+\ell} \psi^* \psi dx = n_0 L \quad (E.7)$$

Se nós considerarmos um feixe de partículas que não interagem tendo uma densidade linear de n_0 partículas por comprimento ℓ ; o valor de ℓ é escolhido de tal forma que ele seja muito grande comparado com o comprimento de onda da partícula. Esta restrição imposta em ℓ garante que a nossa normalização (E.7) englobe uma porção do espaço que seja realmente representativa do sistema, garantindo uma localização excessiva da partícula, a ponto de tornar incerta a sua energia.

Use esta normalização especial e derive uma função de onda normalizada para uma partícula livre: dizemos que uma partícula é livre quando ela se desloca no espaço sob a ação de um campo de potencial conservativo e uniforme sem nenhuma restrição quanto às suas coordenadas.

¹Eduardo M. A. Peixoto, Química Nova 1 (1), 10 (1978); 1 (2), 10 (1978)

²Eduardo M. A. Peixoto, Química Nova 1 (3), 13 (1978)

NOTAS TÉCNICAS

Componentes e Sistemas de Cromatografia Líquida III. Conectores Padrões de "1/4-28"*

Kenneth E. Collins e Carol H. Collins

Departamento de Química, UNICAMP
10.300 Campinas, São Paulo, Brasil

(Recebido em 12/05/78)

Em sistemas de cromatografia líquida é muito útil ter um método padrão para conectar os componentes dos sistemas. Aqui descrevemos o sistema de conectores "1/4-28"*** para uso em conexões até pressões acima de 50 kg/cm².

O conceito básico de selo no sistema "1/4-28" está ilustrado nas Figuras 1A e 1B. Na Figura 1A, dois componentes de cromatografia de qualquer tipo (1a e 1c) são conectados com uma gaxeta (1b) de polifluoroetileno (PTFE) dentre as duas partes. Assim pode-se obter uma

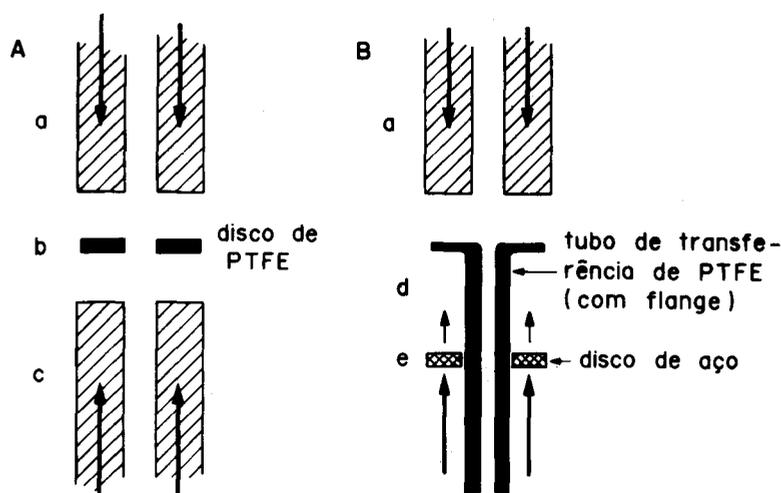


Fig. 1 - Conceito de selo no sistema "1/4-28". A (à esquerda): Duas partes com gaxeta que consiste de um disco de PTFE. B (à direita): selo de um tubo de PTFE para uma parte separado. As flechas correspondem aos sentidos das forças usadas para segurar os selos.