Partícula livre e tunelamento quântico

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 A partícula livre

Ao longo das últimas aulas, lidamos com as regras básicas da mecânica quântica. Nesta aula, começaremos a lidar com a solução da equação de Schrödinger para diversos sistemas simples usados como modelos para fenômenos mais complexos. O exemplo mais simples é a partícula livre, em que a energia potencial no sistema é zero, $V(x) = 0$. A equação de Schrödinger da partícula livre é:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}|\Psi\rangle \tag{1}$$

Como $V(x) = 0$, a equação é separável ao se considerar $\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$, o que nos leva a duas equações diferenciais:

$$i\hbar \frac{d}{dt}\varphi(t) = E\varphi(t) \tag{2}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \tag{3}$$

A solução da equação 2 é facilmente encontrada:

$$\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi}{dt} = \frac{E}{i\hbar} \implies \frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi}{dt}dt = \frac{E}{i\hbar}dt \implies$$

$$\int_0^t \frac{1}{\varphi(t')}\frac{d\varphi}{dt'}dt' = \int_0^t \frac{E}{i\hbar}dt' \iff \int_0^\varphi \frac{d\varphi'}{\varphi'} = \int_0^t \frac{E}{i\hbar}dt' \implies$$

$$\varphi(t) = \mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \tag{4}$$

No caso da equação 3, vale a pena discutir melhor a natureza do operador Hamiltoniano antes de resolvê-la. Como não há energia potencial, a partícula livre somente contém energia cinética e isso se reflete no operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \tag{5}$$

Neste caso, como a energia potencial é zero e o operador Hamiltoniano (que dá a energia total do sistema) é proporcional ao quadrado do momentum, $[\hat{H}, \hat{p_x}] = 0$, logo tanto o Hamiltoniano quanto o momentum têm as mesmas autofunções. Ao invés de resolver uma equação diferencial de segunda ordem, podemos resolver uma equação mais simples:

$$\hat{p}_x\psi(x) \equiv -i\hbar\frac{d}{dx}\psi(x) = p\psi(x) \tag{6}$$

Da mesma forma que a equação 2, a equação 6 é resolvida por integração direta para encontrar:

$$\psi_1(x) = C_+\mathrm{e}^{ipx/\hbar} = C_+\mathrm{e}^{ikx}, \tag{7}$$

onde $k = p/\hbar$, conforme estabelecido por de Broglie. A função de onda descrita pela equação 6 é, conforme podemos verificar, uma onda plana de momentum $p = k\hbar$, em que p pode assumir todos os valores $(-\infty \leq p \leq +\infty)$. $\psi(x)$, nesse caso, não representa um estado quântico aceitável porque não é uma função normalizável:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_1(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |C_+|^2 dx \implies \text{diverge!} \tag{8}$$

Sob o ponto de vista do princípio de incerteza, como p_x está totalmente determinado (i.e., $\Delta p_x = 0$), $\Delta x \to \infty$, daí resulta a densidade de probabilidade constante em todo o espaço.

Observe, entretanto, que resolver a equação 6 não nos dá a solução completa para a equação 3. Uma equação diferencial de segunda ordem precisa de duas soluções linearmente independentes, logo podemos supor uma função do tipo:

$$\psi_2(x) = C_- \mathrm{e}^{-ikx},$$

o que levaria a uma solução geral do tipo:

$$\psi(x) = C_- \mathrm{e}^{-ikx} + C_+ \mathrm{e}^{ikx} \tag{9}$$

A solução ψ_1 pode ser interpretada como um feixe estacionário de partículas de momentum igual a $+p = +k\hbar$; a solução ψ_2, por sua vez, um feixe estacionário de partículas de momentum $-p = -k\hbar$: um feixe se movendo para a direita e outro para a esquerda, respectivamente.

A utilidade das autofunções do momentum vem do fato que qualquer função de onda normalizável pode ser expandida em termos das ondas planas descritas na equação 7:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) e^{ikx} dk. \tag{10}$$

Incluindo o termo dependente do tempo, o estado mais geral possível de uma partícula livre em uma dimensão é o de um pacote de ondas:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) e^{ikx} e^{-iE(k)t/\hbar} dk, \tag{11}$$

onde $E = k^2\hbar^2/2m$. Pela regra da normalização, $|C(k)|^2 dk$ deve ser proporcional à probabilidade de encontrar a partícula com momentum entre p e $p + dp$, o que permite que a função de onda descrita pela equação 11 seja usada para descrever partículas aproximadamente localizadas, como elétrons ou fótons viajando por um meio. Observe que a integral com relação a k se trata de uma combinação linear de soluções da equação de Schrödinger em que os coeficientes são determinados por $C(k)$, chamada de função de formato, que geralmente é uma função bastante concentrada em determinados valores de k, como uma gaussiana centrada em um valor k_0. É importante observar que a largura da gaussiana pode ser usada para estimar a incerteza no momentum, o que nos garante conhecer a posição com alguma precisão devido ao princípio da incerteza de Heisenberg $(\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2)$.

Reescrevendo a equação 11 em termos da frequência angular, temos que:

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) e^{ikx} e^{-i\omega(k)t} dk, \tag{12}$$

Observe que o pacote de ondas contém diversos comprimentos de onda. Para um fóton, $E = pc$ e, portanto, $\omega = kc$; para um elétron não relativístico, $E = p^2/2m \implies \omega = \hbar k^2/2m$. Se expandirmos $\omega(k)$ em série de Taylor ao redor do centro do pacote de onda, k_0, e negligenciando os termos de ordem maior que 2, temos que:

$$\begin{aligned}
\omega(k) &= \omega(k_0) + \frac{d\omega}{dk}\Big|_{k_0}(k-k_0) + \frac{1}{2}\frac{d^2\omega}{dk^2}\Big|_{k_0}(k-k_0)^2 \\
&= \omega_0 + v_g(k-k_0) + \beta(k-k_0)^2
\end{aligned}$$

Para o fóton, $v_g = d\omega/dk = c$ e $\beta = 0$; para um elétron não relativístico, $v_g = \hbar k_0/m$ e $\beta = \hbar/2m$. Calculando a integral da equação 12 se $C(k) = \mathrm{e}^{-\alpha(k-k_0)^2}$, temos que:

$$\begin{aligned}
\Psi(x,t) &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha+\beta^2 t}}\mathrm{e}^{i(k_0 x-\omega_0 t)}\mathrm{e}^{-(x-v_g t)^2/4(\alpha+i\beta t)} \implies \\
|\Psi(x,t)|^2 &= \frac{\pi}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2 t}}\mathrm{e}^{-\alpha(x-v_g t)^2/2(\alpha^2+\beta^2 t^2)}
\end{aligned} \tag{13}$$

Observe que o fóton se moverá na velocidade da luz e que o pacote de ondas não se dispersará porque $\beta = 0$. No caso de elétrons não-relativísticos, o pacote de ondas se move com velocidade de grupo $v_g = p/m$, mas se dispersa com o tempo. Veja na fórmula da distribuição de probabilidade que a incerteza nesse pacote de ondas é $\sigma = \sqrt{\alpha^2 + (\hbar t/2m)^2}$, o que provoca o aumento da largura do pacote de ondas.

2 Degrau de potencial

Chamamos de degrau de potencial a função:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V, & x \geq 0 \end{cases} \tag{14}$$

Equação de Schrödinger deve ser resolvida em dois cenários, caso a energia da partícula for maior que o degrau ($E > V$) ou se a energia é menor que o degrau ($0 \leq E < V$), como mostra a figura 1.

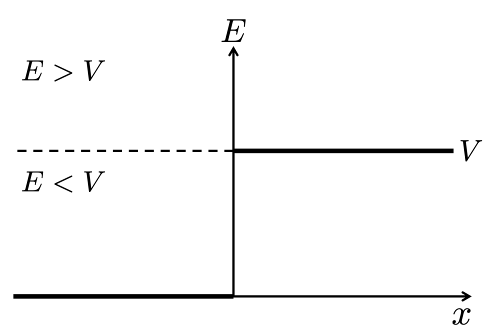

Figura 1: Sistema com degrau de potencial.

2.1 Caso $E > V$

São duas as regiões, uma com $V(x) = 0$ e outra com $V(x) = V$. Temos, então, que resolver duas equações de Schrödinger para cada caso:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} + k_1^2\psi(x) = 0 \quad (x < 0),\ k_1 = \frac{p_1}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + k_2^2\psi(x) = 0 \quad (x \geq 0),\ k_2 = \frac{p_2}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar} \end{aligned} \tag{15}$$

Conforme anteriormente, a solução dessas equações deve ter a forma:

$$\begin{aligned} \psi_1(x) = A\mathrm{e}^{ik_1x} + B\mathrm{e}^{-ik_1x} \\ \psi_2(x) = C\mathrm{e}^{ik_2x} + D\mathrm{e}^{-ik_2x}, \end{aligned} \tag{16}$$

onde cada solução particular corresponde a ondas se movendo no sentido positivo (expoentes ikx) e a ondas se movendo no sentido negativo (expoentes $-ikx$). Para completamente determinar a solução, precisamos avaliar as condições de contorno. Vamos considerar uma partícula ou um feixe de partículas incidentes da esquerda para a direita: as partículas viajam ao longo de x livremente até começarem a sentir um potencial em $x = 0$. Parte do feixe é transmitido, parte é refletido. Podemos dizer, então que:

$$\psi(x) = \begin{cases} A\mathrm{e}^{ik_1x} + B\mathrm{e}^{-ik_1x} \\ C\mathrm{e}^{ik_2x} \end{cases} \tag{17}$$

em que $A\mathrm{e}^{ik_1x}$ corresponde ao feixe incidente, $B\mathrm{e}^{-ik_1x}$ corresponde ao feixe refletido em $x = 0$ e $C\mathrm{e}^{ik_2x}$, ao feixe transmitido. Lembrando que $k = p/\hbar$ e que o comprimento de onda $\lambda = h/p$, podemos inferir que o comprimento de onda do feixe transmitido é maior que o do feixe incidente. Se considerarmos uma partículas ou um feixe de partículas incidentes da direita para esquerda, temos uma solução simétrica de mesma energia:

$$\psi(x) = \begin{cases} B\mathrm{e}^{-ik_1x} \\ C\mathrm{e}^{ik_2x} + D\mathrm{e}^{-ik_2x} \end{cases} \tag{18}$$

Observe que as equações 17 e 18 se referem a soluções de energia idêntica. Quando há dois autoestados com mesmo autovalor, dizemos que eles são **degenerados**. Nesse caso, o motivo é claro: o feixe de partículas pode se mover em dois sentidos opostos.

Uma questão importante nesse problema é o valor de ψ em $x = 0$, onde o potencial é descontínuo. Nesse caso, temos que garantir que $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ sejam contínuas em $x = 0$, ou seja:

$$\begin{aligned} \psi_1(-0) = \psi_2(+0) \\ \frac{d\psi_1}{dx}(-0) = \frac{d\psi_2}{dx}(+0) \end{aligned} \tag{19}$$

em que o sinal indica um limite calculado pela esquerda ou pela direita. Essas condições aplicadas à equação 17 resultam em:

$$\begin{cases} A + B = C \\ ik_1(A - B) = ik_2C \end{cases} \tag{20}$$

que nos dão uma relação entre os coeficientes:

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2}\Big(1 + \frac{k_2}{k_1}\Big)C \\ B = \frac{1}{2}\Big(1 - \frac{k_2}{k_1}\Big)C. \end{cases} \tag{21}$$

As razões entre os coeficientes nos dão informação interessante a respeito do fenômeno de transmissão e de reflexão:

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} = \text{amplitude de reflexão} \\ \frac{C}{A} &= \frac{2k_1}{k_1 + k_2} = \text{amplitude de transmissão} \end{aligned} \tag{22}$$

2.1.1 Conservação de probabilidade

Para calcular as probabilidades de reflexão e transmissão, temos que entender o conceito de corrente de probabilidade. Sabemos que a função de onda é a amplitude de probabilidade e que $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ significa que a probabilidade se conserva:

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 0.$$

Chamamos a quantidade $\rho(x,t) = |\Psi(x,t)|^2$ de densidade de probabilidade e podemos encontrar uma relação interessante a partir de sua fórmula:

$$\frac{d}{dt}\rho(x,t) = \frac{\partial}{\partial t}|\Psi(x,t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} + \Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} \tag{23}$$

Usando a equação de Schrödinger dependente do tempo ($H\Psi = i\hbar\partial\Psi/\partial t$), lembrando que o Hamiltoniano é $H = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V$, se tratarmos o problema de forma unidimensional, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho(x,t) &= \frac{\Psi^*}{i\hbar}\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi\Big] - \frac{\Psi}{i\hbar}\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2} + V(x)\Psi^*\Big] \\ &= -\frac{\hbar}{2mi}\Big(\Psi^*\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \Psi\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\Big) \\ &= -\frac{\hbar}{2mi}\frac{\partial}{\partial x}\Big(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x} - \Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Big). \end{aligned} \tag{24}$$

O termo entre parêntesis é proporcional à corrente de probabilidade, $j(x,t)$, e a equação 24 é chamada de *equação da continuidade*:

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0. \tag{25}$$

A equação 25 representa a lei de conservação de probabilidade. Para determinar as probabilidades de transmissão e de reflexão, temos que calcular a corrente de probabilidade j para a função de onda da partícula livre frente a um degrau de potencial:

$$\begin{aligned} j &= \frac{\hbar}{2mi}\Big[\frac{ip}{\hbar}|\Psi|^2 - \Big(\frac{-ip}{\hbar}|\Psi|^2\Big)\Big] \\ &= \frac{p}{m}\rho. \end{aligned} \tag{26}$$

Temos, então, três correntes – incidente, refletida e transmitida:

$$\begin{aligned} j_{incidente} &= |A|^2 \frac{\hbar k_1}{m} \\ j_{refletida} &= -|B|^2 \frac{\hbar k_1}{m} \\ j_{transmitida} &= |C|^2 \frac{\hbar k_2}{m}. \end{aligned} \tag{27}$$

Em termos de feixes de partículas, as correntes são proporcionais aos números de partículas incidentes, refletidas e transmitidas por unidade de tempo, assim, as probabilidades de transmissão P_t e reflexão P_r são:

$$\begin{aligned} t &= \frac{j_{transmitida}}{j_{incidente}} = \frac{k_2}{k_1}\left|\frac{C}{A}\right|^2 = \left[\frac{4k_1k_2}{(k_1+k_2)^2}\right] \\ r &= -\frac{j_{refletida}}{j_{incidente}} = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)^2 \end{aligned} \tag{28}$$

Note que $t + r = 1$, conforme o esperado.

2.2 Caso $0 \leq E < V$

Neste caso, temos duas regiões com soluções ligeiramente diferentes. Em $x < 0$, a partícula ou feixe de partículas têm soluções como as partículas livres dos exemplos anteriores. Quando $x > 0$, entretanto, a solução da equação diferencial é diferente, como foi visto quando estudamos ondas clássicas. A solução na região de potencial V tem forma:

$$\psi_2(x) = C\mathrm{e}^{-k_2x} + D\mathrm{e}^{k_2x} \tag{29}$$

onde $k_2 = \sqrt{2m(V-E)}/\hbar$. Como a exponencial com argumento positivo apresenta crescimento

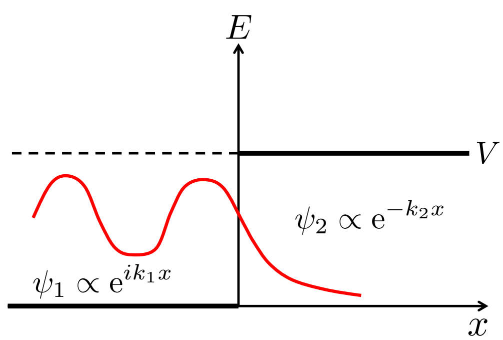

Figura 2: Funções de onda em sistema com degrau de potencial.

exponencial para $x \to \infty$, $D = 0$, necessariamente. Usando a definição de amplitude de reflexão da equação 22:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1 - ik_2}{k_1 + ik_2} \implies r = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = 1, \tag{30}$$

ou seja, ocorre a reflexão total do feixe, assim como na mecânica clássica. Note que, classicamente, a região $x > 0$ não é acessível, mas na mecânica quântica existe uma probabilidade finita e não nula de se encontrar a partícula dentro dessa *região classicamente proibida* (Figura 2), fenômeno análogo a *ondas evanescentes*.

3 Barreira de potencial retangular

Um exemplo particularmente interessante é o de uma barreira retangular de potencial, que pode servir de modelo para diversos processos físico-químicos como o decaimento de partículas α e a inversão de moléculas como a amônia. Assim como no problema do degrau de potencial, temos que

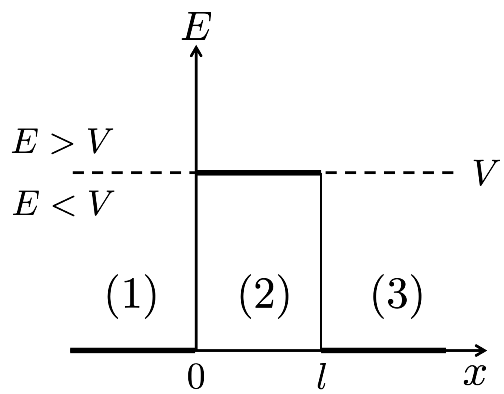

Figura 3: Sistema com barreira de potencial retangular

dividir em dois casos, quando a partícula tem energia maior que o potencial ($E > V$) ou quando ela tem energia menor que o potencial ($0 \leq E < V$).

3.1 Caso $E > V$

Nas regiões (1), (2) e (33), as funções de onda são funções de partículas livres:

$$\psi_1(x) = A\mathrm{e}^{ik_1 x} + B\mathrm{e}^{-ik_1 x} \tag{31}$$

$$\psi_2(x) = C\mathrm{e}^{ik_2 x} + D\mathrm{e}^{-ik_2 x} \tag{32}$$

$$\psi_3(x) = E\mathrm{e}^{ik_3 x} + F\mathrm{e}^{-ik_3 x} \tag{33}$$

Para não nos delongar muito, vamos considerar somente uma partícula incidente oriunda da esquerda em direção à direita. Assim, $F = 0$. Como em $x = l$ $\psi_2(l) = \psi_3(l)$ e $d\psi_2(l)/dx = d\psi_3(l)/dx$, C e D podem ser descritas em termos de E. De forma semelhante, a natureza da função de onda em $x = 0$ leva A e B serem descritas em termos de C e D, logo, por consequência, em termos de E. Assim, temos que:

$$\begin{aligned} A &= \left[\cos(k_2 l) - i\frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1k_2}\sin(k_2 l)\right]\mathrm{e}^{ik_1 l}E \\ B &= i\frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1k_2}\sin(k_2 l)\mathrm{e}^{ik_1 l}E \end{aligned} \tag{34}$$

Conforme vocês podem observar, o problema é matematicamente exaustivo, mas há alguns detalhes interessantes. Se calcularmos a probabilidade de transmissão da partícula:

$$t = \frac{4E(E-V)}{4E(E-V) + V^2\sin^2\left[\sqrt{2m(E-V)}l/\hbar\right]} = \frac{4E(E-V)}{4E(E-V) + V^2\sin^2(k_2 l)} \tag{35}$$

Observe que t é uma função oscilante cujo valor máximo é 1 quando $k_2 l = n\pi$. Quando $E > V$, a reflexão da partícula em cada discontinuidade de potencial corre sem mudança de fase da função de onda. Por conta disso, nessas condições, é possível a formação de ondas estacionárias na região (2), o que caracteriza um espalhamento ressonante, isto é, ocorre a formação de um estado metaestável em que uma partícula, ou um pacote de ondas, pode permanecer por tempos relativamente longos.

3.2 Caso $0 < E \leq V$

Aqui nos interessa o que acontece na região classicamente proibida. Anteriormente vimos que a partícula se comporta como uma onda evanescente; isso implica em uma probabilidade finita de que a partícula atravesse a barreira. Chamamos esse fenômeno de tunelamento. A matemática é bastante semelhante à do problema anterior, em que o vetor de onda passa a ser ik_2, $k_2 = \sqrt{2m(V-E)}/\hbar$. O coeficiente de transmissão é dado por:

$$t = \frac{4E(E-V)}{4E(E-V) + V^2 \sinh^2(k_2 l)} \tag{36}$$

onde $\sinh\theta = (\mathrm{e}^{\theta} - \mathrm{e}^{-\theta})/2$. Quando $k_2 l \gg 1$, temos que:

$$t \approx \frac{16E(V-E)}{V^2}\mathrm{e}^{-2k_2 l} \tag{37}$$

O comportamento da função de onda pode ser visto na figura 4. Note que o momentum em (1) e em (3) é idêntico, mas que a amplitude da função de onda diminui após o tunelamento.

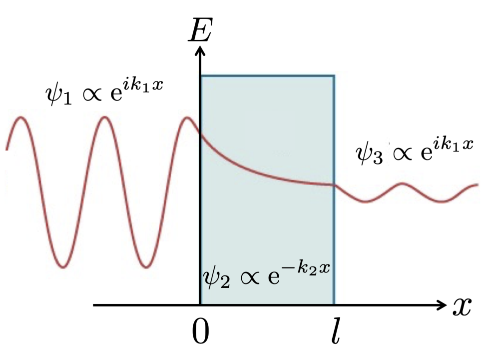

Figura 4: Tunelamento quântico

4 Referências

[1] H. Moysés Nussenzveig, *Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, Editora Edgard Blücher, 1997. Capítulos 9.5, 9.7, 10.1, 10.2, 10.4