

A Partícula na Caixa: soluções semiclássicas, quânticas e numéricas

Gabriel César Pereira
g212083@dac.unicamp.br

Rogério Custodio*
rogerct@unicamp.br
 Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 30 de setembro de 2021
 Aceito em 28 de outubro de 2021

Palavras-chave:

Partícula na caixa
 Sistemas uni e bidimensional
 Métodos numéricos
 Equações diferenciais
 Coordenadas cartesianas

Resumo

O modelo da partícula na caixa é uma aproximação fundamental para a descrição do sistema quântico mais simples no qual uma partícula translada em um espaço limitado por um potencial infinito. Invocando os postulados da mecânica quântica, a solução para este sistema nos fornece os valores das energias permitidas (E) e suas respectivas funções de onda Ψ . Em virtude da sua simplicidade, o sistema da partícula na caixa oferece um bom ponto de partida para a experimentação de métodos para a solução das equações diferenciais que caracterizam a descrição de sistemas quânticos mais complexos. Neste texto é apresentada uma descrição do modelo da partícula na caixa com diferentes abordagens, ou seja, abordagens semiclássicas, analíticas e numéricas para caixas representadas pelo sistema cartesiano. Os métodos numéricos apresentados são implementados na linguagem PYTHON para experimentação por parte do leitor, utilizando o código fonte apresentado ao final do texto.



Introdução

Alguns poucos sistemas simples são resolvidos exatamente através da mecânica quântica. Podem ser citados os exemplos do *rotor rígido*, *oscilador harmônico*, *átomos hidrogenóides* e outros sistemas que possam ser reduzidos ao problema de uma partícula. Sistemas que apresentem mais de duas partículas ou problemas de muitos corpos são usualmente resolvidos empregando-se técnicas numéricas, que podem atingir confiabilidades consideráveis se forem utilizadas de maneira apropriada.

O caso mais simples e usualmente apresentado como primeira aplicação dos postulados da mecânica quântica é o *modelo da partícula na caixa*. Neste modelo, uma única partícula está confinada em uma determinada região do espaço, não havendo qualquer potencial agindo diretamente ou indiretamente sobre ela. A única manifestação do potencial ocorre através de obstáculos na trajetória da partícula.

A quantização de Wilson-Sommerfeld

Uma alternativa inicial simplificada que pode ser utilizada para a solução da partícula na caixa é o *princípio de mínima ação* aplicado em quântica por Wilson e Sommerfeld [1]. Em mecânica clássica define-se uma propriedade denominada *ação*, S , que possui unidades de *energia vezes tempo* ou *momento vezes posição*, pela equação:

$$S = \int_{t_i}^{t_f} L \cdot dt = \int_{q_i}^{q_f} p dq \quad (1)$$

sendo L a função *lagrangiana*, t o *tempo*, p o *momento linear* e q a *coordenada de posição generalizada*. Repare que não é por coincidência que vemos o produto dessas grandezas aparecer em mecânica quântica, como por exemplo: na unidade da *constante de Planck*, no *princípio da incerteza de Heisenberg*, na *quantização do momento angular de Bohr* e na *equação de de Broglie* [2,3]. Inspirados no modelo de Bohr e tentando explicar detalhes de espectros eletrônicos, Wilson [4] e Sommerfeld [5] propuseram independentemente que estados estacionários permitidos seriam aqueles que obedecessem a relação:

$$\oint p_k dq_k = n_k h \quad (2)$$

sendo esta integração realizada sobre toda a trajetória da partícula e retornando ao ponto inicial. Considere que uma partícula qualquer esteja confinada em uma região do espaço e que se movimente em uma única direção e nos dois sentidos, para frente e para trás. Alinhando-se esse movimento com o eixo x no intervalo entre $x = 0$ e $x = a$ pode-se afirmar que fora desse domínio a partícula não pode ser encontrada. Para evitar que a partícula escape dessa região considera-se que ela sente o efeito

de um potencial infinito além das extremidades do intervalo entre $x = 0$ e $x = a$ (Figura 1). Dentro desse intervalo o potencial é nulo e a partícula movimenta-se livremente sem qualquer força agindo sobre ela. Nestas condições a energia da partícula confinada corresponde apenas à sua energia cinética (E_x), que seria uma representação da função lagrangiana do sistema, ou seja:

$$L_x = E_x = \frac{mv_x^2}{2} = \frac{p_x^2}{2m} \quad (3)$$

sendo m a massa da partícula e p_x o seu *momento linear*.

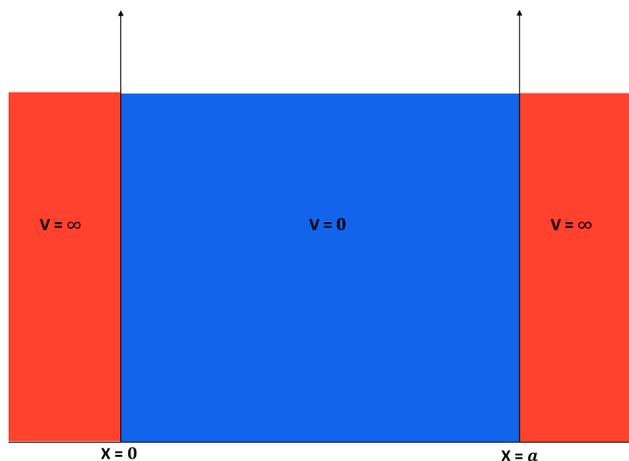


Figura 1. Barreira de potencial infinito fora dos limites da caixa.

Considerando-se a relação entre *momento linear* e o *comprimento de onda* dado pela equação de de Broglie [3]:

$$p_x \lambda_x = h \quad (4)$$

isolando p_x e substituindo na equação 3, tem-se que:

$$E_x = \frac{h^2}{2m\lambda_x^2} \quad (5)$$

Para que uma onda seja preservada no espaço de confinamento, deve-se admitir que o processo de ida e volta não cause qualquer efeito de interferência destrutiva. Em outras palavras, considerando-se uma trajetória ondulatória ao redor de um círculo, a Figura.2.a corresponde a um comportamento construtivo e a Figura.2.b a um comportamento destrutivo. Assim, a condição construtiva é satisfeita se a onda que descreve o comportamento dinâmico da partícula apresentar o mesmo valor ao completar um ciclo completo no sistema, ou seja, a distância igual $2a$ deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda:

$$n_x \lambda_x = 2a \quad (6)$$

Isolando-se λ_x e substituindo na equação 5 tem-se a equação para a energia da partícula confinada em uma dimensão:

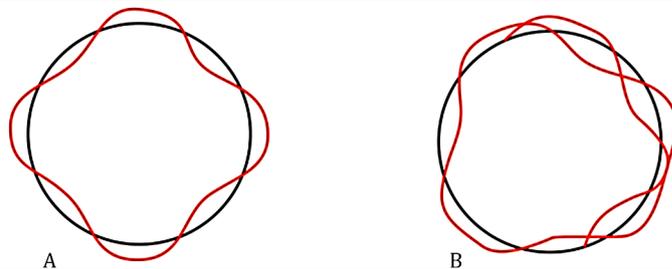


Figura 2. Ilustração do comportamento construtivo (A) e destrutivo (B) de uma onda.

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad (7)$$

Esta equação deixa claro que a partícula só pode ter valores quantizados de energia que dependem do valor de n_x , que passa a ser chamado de *número quântico*, uma vez que define quais são os valores específicos que definem a energia do sistema. Pode-se chegar nesta mesma equação usando a condição dada pela equação 2 ou $p_x \cdot 2a = n_x \cdot h$, sendo $2a$ a distância completa realizada pela partícula e p_x constante. Isolando p_x e substituindo na equação 3 chega-se também na equação 7.

Para um sistema bidimensional ou tridimensional o mesmo raciocínio pode ser aplicado. A única diferença é que se tem um número maior de graus de liberdade e para cada grau de liberdade deve-se impor uma condição de quantização adicional. Na caixa bidimensional, por exemplo, tem-se mais uma coordenada (y) e na caixa tridimensional mais duas (y e z) (Figura 3). Assim, a expressão para a energia de uma partícula confinada incluindo-se a direção y entre 0 e b e a direção z entre 0 e c , torna-se, para a partícula na caixa bidimensional:

$$E_{x,y} = \frac{1}{2m} [p_x^2 + p_y^2] = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad (8)$$

e para a caixa tridimensional:

$$E_{x,y,z} = \frac{1}{2m} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2} \quad (9)$$

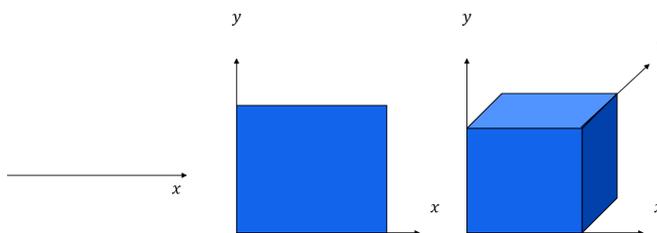


Figura 3. Caixa em uma, duas e três dimensões.

Este é um modelo de uma partícula isolada. Se fossem acrescentadas mais partículas ao sistema e elas não apresentassem qualquer efeito de interação entre si, ou seja, se fosse um conjunto de partículas não-interagentes, a energia cinética total seria o somatório das energias de cada partícula com os respectivos conjuntos de números quânticos:

$$E_{\text{cinética total}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} [p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2] = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{8m_i} \left[\frac{n_{xi}^2}{a^2} + \frac{n_{yi}^2}{b^2} + \frac{n_{zi}^2}{c^2} \right] \quad (10)$$

A solução analítica da partícula na caixa unidimensional

A solução quântica para a partícula confinada em um poço de potencial unidimensional com barreiras infinitas em $x=0$ e $x=a$ corresponde a uma solução estacionária, ou seja, não sofre alteração com o tempo e, portanto, deve ser obtida através da *equação de Schrödinger independente do tempo* [2]:

$$\hat{H}\Psi(x) = E_x \Psi(x)$$

O operador hamiltoniano é definido como a soma da energia cinética e potencial. Assim, a equação de Schrödinger independente do tempo para este sistema deve ser escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E_x \Psi(x) \quad (11)$$

Como mencionado acima, o poço de potencial é infinito fora da caixa e igual a zero no seu interior. Logo, a única possibilidade de solução reside no intervalo entre 0 e a , quando o potencial é nulo e a equação de Schrödinger passa a ser escrita somente em termos da energia cinética como:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \Psi(x) \quad (12)$$

A solução para este tipo de equação diferencial segue a mesma abordagem apresentada anteriormente [2]. Para esta equação diferencial, as soluções podem ser quaisquer funções matemáticas que derivadas duas vezes reproduzam a própria função multiplicada por uma constante. Uma alternativa considerando o intervalo de coordenada utilizado seria: $\Psi(x) = A \sin(kx)$. Derivando-se duas vezes a função seno, tem-se $d^2\Psi(x)/dx^2 = -k^2 A \sin(kx) = -k^2 \Psi(x)$. Substituindo-se na equação 12 verifica-se que $2mE_x/\hbar^2 = k^2$.

Para o poço de potencial com paredes infinitas a função de onda está restrita ao comprimento da caixa. Portanto, nos limites e fora da caixa a função de onda será nula, ou seja, $\Psi(0) = \Psi(a) = 0 = A \sin(kx)$. Para $x = 0$ a igualdade é imediata pois $\Psi(0) = 0 = A \sin(k0)$. Mas, para $x = a$, $\Psi(a) = 0 = A \sin(ka)$ e a função seno será nula apenas se $ka = n\pi$, sendo $n=1, 2, 3, \dots$, o que determina que $k = n\pi/a$.

Definindo-se o valor de k , verifica-se que:

$$E_x = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (13)$$

e

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (14)$$

A amplitude A que aparece na equação acima é determinada através da *condição de normalização* da função de onda definida como:

$$1 = \int_0^a \Psi^*(x)\Psi(x)dx = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx \quad (15)$$

Esta condição de normalização simplesmente ajusta a probabilidade de encontrar a partícula no intervalo entre 0 e a ao valor máximo de 1. Usualmente a condição de normalização é definida em todo o espaço de coordenadas. Assim, seria necessário efetuar a integral entre os limites de $\pm\infty$. Porém, considerando que a barreira de potencial infinita não permite que se encontre a partícula fora da caixa, é suficiente realizar a integração entre 0 e a . Resolvendo-se a integral definida na equação 15, determina-se o valor de A e obtém-se a função de onda normalizada como:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (16)$$

Antes de analisar as informações provenientes da solução para este sistema, será apresentada uma alternativa numérica para este mesmo problema.

Aproximações para o cálculo da derivada segunda

A ideia fundamental por trás de uma *solução numérica* para uma equação diferencial é produzir uma tabela de valores das variáveis envolvidas no problema sujeitas às condições de contorno e, através de alguma técnica matemática, encontrar o valor da função para toda a tabela de valores das variáveis. Embora a solução analítica para a partícula na caixa seja conhecida, a aplicação de métodos numéricos ao mesmo problema é extremamente útil no sentido de permitir conhecer a sensibilidade desses métodos aproximados e o esforço necessário para se atingir determinado limite de exatidão.

Ao invés de considerar a solução particular sem qualquer potencial, será considerada a solução mais geral da equação de Schrödinger independente do tempo que poderá ser aplicada tanto para o modelo da partícula na caixa quanto para qualquer outro sistema unidimensional. Desta forma, a equação de Schrödinger será reescrita como:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m[E_x - V(x)]}{\hbar^2} \Psi(x) = g(x)\Psi(x) \quad (17)$$

sendo $g(x) = -2m[E_x - V(x)]/\hbar^2$. Resolver esta equação diferencial corresponde a determinar as funções $\Psi(x)$ e as energias E_x que satisfazem a igualdade dada pela equação 17.

Para que a solução numérica seja encontrada, necessita-se inicialmente de uma expressão simplificada para a derivada segunda à esquerda da igualdade. A representação desta aproximação define o método numérico em si e o seu desempenho em termos de exatidão, estabilidade

numérica e convergência. Há uma vasta literatura tratando os casos mais utilizados [6,7].

Uma expressão aproximada para a derivada segunda pode ser obtida através de uma expansão em *série de Taylor* [8–10]. Considerando-se uma função de onda arbitrária $\Psi(x)$, a série de Taylor permite estimar o valor desta mesma função em um ponto $x+\Delta$ ou $x-\Delta$, sendo que Δ define um intervalo pequeno e arbitrário na vizinhança de um ponto x , a partir das equações:

$$\Psi(x+\Delta) = \Psi(x) + \frac{d\Psi(x)}{dx} \Delta + \frac{1}{2!} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \Delta^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\Psi(x)}{dx^3} \Delta^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4\Psi(x)}{dx^4} \Delta^4 + \dots \quad (18)$$

e

$$\Psi(x-\Delta) = \Psi(x) - \frac{d\Psi(x)}{dx} \Delta + \frac{1}{2!} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \Delta^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3\Psi(x)}{dx^3} \Delta^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4\Psi(x)}{dx^4} \Delta^4 - \dots \quad (19)$$

Somando-se estas duas equações elimina-se as derivadas primeira, terceira, quinta, etc. e preserva-se as derivadas segunda, quarta, sexta, etc. obtendo-se:

$$\Psi(x+\Delta) - 2\Psi(x) + \Psi(x-\Delta) = \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \Delta^2 + \frac{1}{12} \frac{d^4\Psi(x)}{dx^4} \Delta^4 \dots \quad (20)$$

Desta forma, uma maneira aproximada para determinar a derivada segunda seria desprezando todas as derivadas presentes na equação 20, exceto a derivada segunda, de modo a obter a seguinte aproximação:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \cong \frac{1}{\Delta^2} [\Psi(x+\Delta) - 2\Psi(x) + \Psi(x-\Delta)] \quad (21)$$

Esta equação permite determinar aproximadamente a derivada segunda de $\Psi(x)$ se forem conhecidos os valores da função de onda em três pontos distintos de x (Figura 4). A equação 20 mostra ainda que se a derivada segunda for isolada e se forem mantidas todas as outras derivadas, a derivada quarta será multiplicada por Δ^2 e as outras derivadas superiores nesta expressão serão multiplicadas por valores de Δ elevados a potências ainda maiores. Desta forma, se o valor de Δ for pequeno e tendendo a zero, Δ^2 será um número muito menor e, conseqüentemente, os outros valores de Δ elevados a potências maiores produzirão números ainda mais próximos de zero. Baseado nesta consideração pode-se dizer que o maior erro que deve ser encontrado na aproximação utilizada para produzir a equação 21 será proporcional a Δ^2 .

Expansões em série de Taylor como as apresentadas nas Equações 18 e 19, podem ser obtidas para intervalos 2Δ em vez de Δ . A combinação das expansões em série de potência a partir de somas ou subtrações das equações com Δ e 2Δ podem produzir representações aproximadas para a derivada segunda com erros da ordem de Δ^4 . Como exemplo desta possibilidade, a equação abaixo foi obtida empregando-se esta técnica:

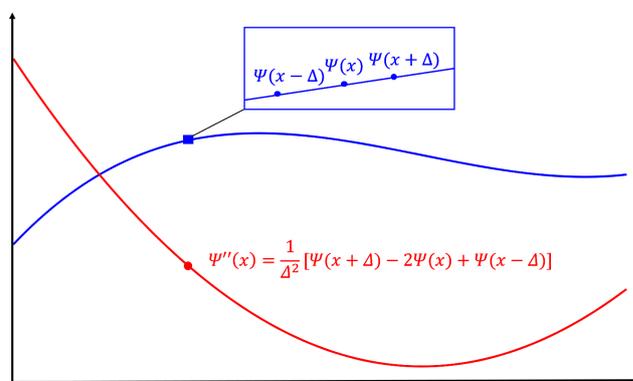


Figura 4. Ilustração da obtenção da derivada segunda $\Psi''(x)$ de uma função $\Psi(x)$ utilizando três pontos.

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \cong \frac{1}{12\Delta^2} [-\Psi(x+2\Delta) + 16\Psi(x+\Delta) - 34\Psi(x) + 6\Psi(x-\Delta) - \Psi(x-2\Delta)] \quad (22)$$

Esta equação corresponde a uma expressão mais rigorosa para a derivada segunda. A determinação do valor da derivada segunda, neste caso, depende do conhecimento da função de onda Ψ em cinco pontos diferentes $\{x+2\Delta, x+\Delta, x, x-\Delta, x-2\Delta\}$.

Apesar da escolha pela equação 22 em detrimento da equação 21 parecer óbvia para uma determinação mais rigorosa, deve-se levar em consideração aspectos dos quais a utilização destas aproximações depende. Um dos inconvenientes da equação 22 está na sua possível *instabilidade numérica*, que será elucidada abaixo no processo de obtenção das funções Ψ .

A busca por expressões aproximadas que apresentem os menores erros possíveis e que se mantenham estáveis durante uma simulação numérica levou ao desenvolvimento de outros métodos e entre eles o método de Numerov [11–13]. Este método é aplicável apenas às equações diferenciais de segunda ordem como a equação 17.

Numerov [11–13] definiu uma nova função arbitrária $Q(x)$ como:

$$Q(x) = \Psi(x) - \frac{1}{12} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \Delta^2 \quad (23)$$

que também pode ser expandida em série de Taylor como nas equações 18 e 19, resultando em:

$$Q(x+\Delta) = Q(x) + \frac{dQ(x)}{dx} \Delta + \frac{1}{2!} \frac{d^2Q(x)}{dx^2} \Delta^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3Q(x)}{dx^3} \Delta^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4Q(x)}{dx^4} \Delta^4 \dots \quad (24)$$

e

$$Q(x-\Delta) = Q(x) - \frac{dQ(x)}{dx} \Delta + \frac{1}{2!} \frac{d^2Q(x)}{dx^2} \Delta^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3Q(x)}{dx^3} \Delta^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4Q(x)}{dx^4} \Delta^4 \dots \quad (25)$$

Substituindo-se a definição dada pela equação 23 nas equações 24 e 25 e simplificando, obtém-se as equações:

$$Q(x\pm\Delta) = \Psi(x) \pm \frac{d\Psi(x)}{dx} \Delta + \frac{5}{12} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \Delta^2 \pm \frac{1}{12} \frac{d^3\Psi(x)}{dx^3} \Delta^3 \mp \frac{1}{180} \frac{d^5\Psi(x)}{dx^5} \Delta^5 - \frac{1}{480} \frac{d^6\Psi(x)}{dx^6} \Delta^6 \dots \quad (26)$$

que originará, de maneira análoga a equação 20, a seguinte equação:

$$Q(x+\Delta) - 2Q(x) + Q(x-\Delta) = \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}\Delta^2 - \frac{1}{240}\frac{d^6\Psi(x)}{dx^6}\Delta^6 \dots \quad (27)$$

em que se vê que o termo de quarta ordem desaparece, sendo o erro local agora proporcional a Δ^6 . Desprezando-se as derivadas de ordem superior a 2, tem-se como aproximação a seguinte equação:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \cong \frac{1}{\Delta^2} [Q(x+\Delta) - 2Q(x) + Q(x-\Delta)] \quad (28)$$

A obtenção da derivada segunda pode ser feita a partir das equações 21, 22 ou 28, além de uma série de outras expressões que podem ser desenvolvidas com o objetivo de minimizar o erro na determinação da derivada segunda e de fornecer soluções estáveis. Qualquer uma das expressões poderá ser substituída na equação 17 e posteriormente definir uma sistemática para determinar os valores de Q e Ψ em função da coordenada x . Considerando a simplicidade do cálculo de três pontos em relação às outras duas aproximações apresentadas, será mostrado o processo de utilização do método menos rigoroso, mas que permitirá ao leitor ter conhecimento suficiente para a determinação das soluções numéricas.

Solução numérica da equação de Schrödinger

Inicialmente combina-se a equação 17 com a equação 21 eliminando-se a derivada segunda analítica e chegando-se em:

$$\frac{1}{\Delta^2} [\Psi(x+\Delta) - 2\Psi(x) + \Psi(x-\Delta)] = -\frac{2m[E_x - V(x)]}{\hbar^2} \Psi(x) \quad (29)$$

Isola-se a função de onda com o deslocamento positivo

$$\Psi(x+\Delta) = \left[2 - \frac{2m[E_x - V(x)]}{\hbar^2} \Delta^2 \right] \Psi(x) - \Psi(x-\Delta) \quad (30)$$

ou

$$\Psi(x+\Delta) = [2 + g(x)\Delta^2] \Psi(x) - \Psi(x-\Delta) \quad (31)$$

Esta equação é uma expressão fundamental para a obtenção das soluções numéricas da equação de Schrödinger ou de qualquer equação diferencial similar a equação 17. O procedimento sistemático de obtenção da função de onda e sua energia (x) segue os passos resumidos na Figura 5 ou na sequência abaixo:

- 1- Define-se um conjunto arbitrário de valores de x igualmente espaçados pela distância Δ . A escolha do conjunto igualmente espaçado é uma conveniência e não uma necessidade. É possível resolver a equação de Schrödinger numericamente com espaçamento não constante;
- 2- Define-se um valor arbitrário, mas que se suponha estar próximo do valor correto para a energia E_x que se deseja descrever através da função $\Psi(x)$;
- 3- Com o valor "suposto" da energia, pode-se calcular os valores de $g(x) = -2m[E_x - V(x)]/\hbar^2$ nos diferentes pontos de x ;
- 4- Constrói-se uma tabela com duas colunas para acomodar valores de $g(x)$ e os valores de $\Psi(x)$;
- 5- Para determinar os valores de $\Psi(x+\Delta)$, parte-se de dois valores iniciais de $\Psi(x)$ e $\Psi(x-\Delta)$ e emprega-se a equação 31. Uma vez determinado o valor de $\Psi(x+\Delta)$ pode-se utilizar a equação 31 substituindo-se agora o valor de $\Psi(x+\Delta)$

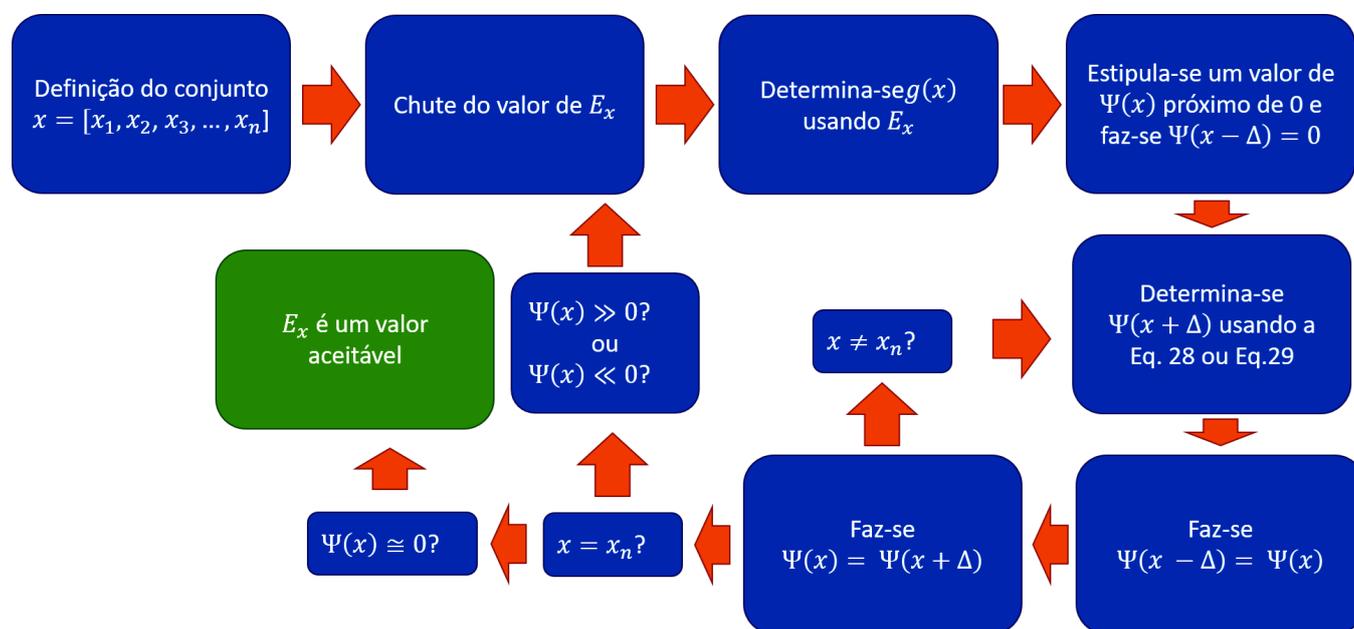


Figura 5. Fluxograma para a determinação numérica da energia

no lugar de $\Psi(x)$ e o de $\Psi(x)$ no lugar de $\Psi(x-\Delta)$. Desse modo, a equação 31 passa a ser escrita como

$$\Psi(x+2\Delta) = [2 + g(x)\Delta^2]\Psi(x+\Delta) - \Psi(x)$$

determinando o valor de $\Psi(x+2\Delta)$. Este processo é então repetido para a determinação dos valores de $\Psi(x+3\Delta)$, $\Psi(x+4\Delta)$ e assim sucessivamente, sempre se utilizando os dois valores de Ψ anteriores para determinação do valor na coordenada de interesse;

6- Ao completar a tabela de valores das funções radiais deve-se analisar a sua validade através das condições que se espera para funções de onda bem-comportadas. A função de onda deve apresentar valores finitos, regulares em todo espaço de coordenadas e contínua tanto para a função quanto sua primeira e segunda derivadas [14]. O número de nós das funções obtidas permite verificar e ordenar os estados de acordo com suas energias (autovalores). A função de onda correta deve ter um comportamento convergente nos limites da coordenada x . Caso a função obtida apresente um comportamento divergente, isto indica que não foi obtido um autoestado do sistema e que todo o processo deve ser reiniciado escolhendo-se um novo valor para a energia inicial, E_x .

Este procedimento esconde em sua simplicidade uma série de dificuldades para sua implementação prática que pode ser realizado utilizando-se computadores ou mesmo uma planilha ou calculadora.

A pergunta mais difícil que pode ser feita sobre esta simulação é: como encontrar os dois primeiros pontos, $\Psi(x)$ e $\Psi(x-\Delta)$, para gerar todos os valores para a série de pontos x previamente escolhidos? Na verdade, o primeiro ponto deste problema é definido por *condições de contorno*. Note que para resolver a equação de Schrödinger analiticamente, utilizou-se dois valores que são conhecidos para a função de onda: $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$. Estas são condições de contorno. Portanto, pode-se dizer que o primeiro valor para a função de onda é conhecido, ou seja: $\Psi(x-\Delta)=0$. O segundo ponto, $\Psi(x)$, é um valor “hipotético” mesmo. Pode-se perguntar qual é a consequência dessa suposição? Pode parecer estranho, mas qualquer “suposição” próxima de zero para a função de onda proporciona um resultado correto e permite identificar a função de onda e a energia corretas de uma das soluções da equação de Schrödinger. O único problema que precisa ser considerado é se a função de onda está *normalizada* ou não. Este é o impacto do uso arbitrário para o segundo ponto da função de onda. Porém, uma vez calculados todos os valores de $\Psi(x)$, pode-se normalizar a função de onda empregando-se a *condição de normalização*. A equação 15 mostra a condição de normalização e será reescrita aqui como:

$$P = \int_0^a \Psi^*(x)\Psi(x)dx \approx \sum_{i=1}^N \Psi(x_i)\Psi(x_i)\Delta x \quad (32)$$

Como não se sabe se a função de onda está normalizada, não se pode dizer que a integral será igual a 1, mas sim que será igual a uma probabilidade diferente de 1, mas constante. Note que do lado direito a integral foi aproxi-

mada por um somatório. Logo, para normalizar a função de onda, calcula-se o valor de P empregando os valores da *função de onda discretizada* e a expressão em termos do somatório. Com o valor de P , a normalização é obtida por:

$$\Psi_{\text{norm}}(x_i) = \frac{1}{\sqrt{P}} \Psi(x_i) = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^N \Psi(x_i)\Psi(x_i)\Delta x}} \Psi(x_i) \quad (33)$$

Repare que todos os valores da função de onda foram divididos pela raiz quadrada de P . Se esta função de onda normalizada for colocada na integral de normalização, ela produzirá o resultado desejado:

$$1 = \int_0^a \Psi_{\text{norm}}(x)\Psi_{\text{norm}}(x)dx \approx \sum_{i=1}^N \Psi_{\text{norm}}(x_i)\Psi_{\text{norm}}(x_i)\Delta x \quad (34)$$

Note ainda que a tabela de valores da função de onda é dada em termos de números reais e não há necessidade de utilizar o complexo conjugado da função de onda. Estas soluções numéricas são normalmente empregadas para a determinação de funções reais.

Mesmo uma função de onda que não é uma solução da equação de Schrödinger pode ser normalizada. Aqui surge outra dúvida: como vou saber que encontrei a função de onda exata ou que corresponde a uma das soluções procuradas? A resposta está na condição de contorno. Se a equação foi resolvida utilizando-se a condição de contorno do tipo $\Psi(0) = 0$, uma resposta correta será obtida quando se chegar em uma simulação em que $\Psi(a) = 0$. Qualquer solução que não produzir um resultado muito próximo do valor esperado da segunda condição de contorno não será aceitável. Isto também indica que pode ser estabelecido um limite de exatidão da resposta, como por exemplo, considerar que somente simulações que atinjam um desvio menor que 10^{-8} da condição de contorno final é aceitável. Lembre-se que este valor só é obtido quando a ‘suposição’ da energia é aceitável também. Assim, ao se encontrar a segunda condição de contorno, encontrou-se ao mesmo tempo a energia de um dos estados aceitáveis da equação de Schrödinger.

Como mencionado anteriormente, para se realizar uma simulação é necessário considerar o erro da determinação numérica da derivada. Se o cálculo aproximado da derivada segunda fosse definido com uma representação de 5 pontos, como da equação 22, seria necessário “supor” 3 valores para a função de onda e isso pode dificultar a simulação, produzindo o que se chama de *problema de convergência*. Este exemplo deixa claro que uma derivada numérica com 5 pontos tem um valor definido pela condição de contorno, mas apresenta 4 valores desconhecidos. Para uma melhor representação da derivada com um número maior de pontos, tem-se um número maior de indefinições para atribuir valores arbitrários para a função de onda tentativa.

Uma possibilidade para contornar este problema é utilizar um procedimento matricial para procurar as raízes da equação de Schrödinger. Para tal, inicia-se combinando a equação 17 e equação 21 para estabelecer um sistema de equações em que cada equação assume a forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} [\Psi(x+\Delta) - 2\Psi(x) + \Psi(x-\Delta)] = [E_x - V(x)]\Psi(x) \quad (35)$$

Sabe-se que $V(x) = 0$ dentro dos limites da caixa e, portanto, pode-se reescrever a equação 35 para cada um dos pontos do espaço discretizado de coordenadas x omitindo o termo potencial e fazendo $-\hbar/2m\Delta^2 = \alpha$:

$$\alpha\Psi(x - \Delta) - 2\alpha\Psi(x) + \alpha\Psi(x + \Delta) = E_x\Psi(x)$$

$$\alpha\Psi(x) - 2\alpha\Psi(x + \Delta) + \alpha\Psi(x + 2\Delta) = E_x\Psi(x + \Delta)$$

$$\alpha\Psi(x + \Delta) - 2\alpha\Psi(x + 2\Delta) + \alpha\Psi(x + 3\Delta) = E_x\Psi(x + 2\Delta)$$

$$\dots$$

$$\alpha\Psi(x + (N - 1)\Delta) - 2\alpha\Psi(x + N\Delta) + \alpha\Psi(x + (N + 1)\Delta) = E_x\Psi(x + N\Delta)$$

Para não exagerar, neste exemplo assume-se que o espaço de coordenadas foi subdividido em 5 pontos. Lembrando que o primeiro e último pontos são iguais a zero:

$$\Psi(x - \Delta) = \Psi(x + (N + 1)\Delta) = 0$$

pode-se solucionar a equação de Schrödinger lançando mão da seguinte representação matricial para o problema. Todas as cinco equações na sequência apresentada acima podem ser agrupadas como:

$$\begin{bmatrix} -2\alpha & \alpha & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & -2\alpha & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & -2\alpha & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & -2\alpha & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & \alpha & -2\alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi(x) \\ \Psi(x + \Delta) \\ \Psi(x + 2\Delta) \\ \Psi(x + 2\Delta) \\ \Psi(x + N\Delta) \end{bmatrix} = E_x \begin{bmatrix} \Psi(x) \\ \Psi(x + \Delta) \\ \Psi(x + 2\Delta) \\ \Psi(x + 2\Delta) \\ \Psi(x + N\Delta) \end{bmatrix} \quad (36)$$

Um olhar atento à equação 36 revelará que ela é meramente uma representação matricial da equação 12. A primeira matriz acima corresponde à coeficientes que são multiplicados pela função de onda discretizada que é apresentada através do vetor de pontos na segunda matriz. O produto das duas matrizes reproduz todas as derivadas segunda da função de onda com relação as posições definidas pela discretização. Do lado direito da igualdade temos a mesma função de onda, ou vetor, multiplicada por uma constante, a energia, tal como apresentado na equação 12. Assim, o problema se resume a encontrar o que chamamos de *vetor-função* e a energia E_x , os quais são denominados de autofunção e autovalor do operador $d^2\Psi(x)/dx^2$ no contexto da equação 12. Esta representação matricial facilita a determinação dos valores de E_x e os valores da função de onda discretizadas: $\Psi(x)$, $\Psi(x + \Delta)$, $\Psi(x + 2\Delta)$. Existem diferentes métodos para a obtenção dos autovalores e autovetores de matrizes. O leitor é encorajado a visitar as referências [15, 16] para uma descrição de alguns algoritmos disponíveis para essa tarefa.

Os valores de E_x para cada nível de energia $n = 1, 2, 3 \dots, N$ são, então, dados pelos *autovalores* da primeira matriz mais à esquerda na equação 36, a qual corresponde à derivada de 3 pontos aplicada a cada ponto $\Psi(x)$. Desse modo, o estado de menor energia ($n = 1$) será igual ao menor autovalor obtido, o estado excitado $n = 2$ corresponderá ao segundo menor autovalor e assim sucessivamente.

Embora o método de solução matricial proposto na equação 36 seja praticamente uma elaboração alternativa do método esquematizado pelo fluxograma da Figura 5, uma diferença importante a ser enfatizada é que agora não é preciso mais realizar 'suposições' para valores arbitrários

de $\Psi(x)$ nem de E_x . Com efeito, os valores obtidos de E_x , neste caso, já são as raízes que estão sendo procuradas ou os *autovalores da função de onda* quando a derivada segunda é aplicada, uma vez que as condições de contorno já foram incluídas na montagem das matrizes. Desse modo, garante-se que cada autovalor corresponde a um nível de energia do sistema.

Analisando algumas simulações

O modelo da partícula na caixa unidimensional pode ser aplicado em diferentes sistemas microscópico ou macroscópico. Mas, encontra-se sua aplicação principalmente na descrição do comportamento de elétrons em estruturas eletrônicas características, como por exemplo, elétrons em ligações do tipo π . A aplicação restrita aos sistemas microscópicos está associada à manifestação pronunciada de efeitos quânticos. Em sistemas macroscópicos, representações clássicas podem ser suficientes para descrever o ambiente que está sendo estudado.

Para exemplificar as abordagens numéricas para a solução da partícula na caixa, é apresentado a seguir o código PYTHON (versão 3.9) utilizado para a determinação da energia de um elétron confinado em uma caixa unidimensional a partir da implementação do método iterativo ilustrado na Figura 5 e a partir do método matricial.

Método Iterativo

Inicia-se declarando as constantes que serão usadas para o cálculo da energia, isto é, \hbar e m . Por conveniência utilizou-se unidades atômicas para essas constantes, ou seja, $\hbar = 1 u.a$ e a massa de um elétron é dada por $m = 1 u.a$.

```
import numpy as np # biblioteca para manipulação de arranjos
from numpy import pi # importação do número pi
```

```
m = 1 #massa do elétron
h_ = 1 #constante de Planck reduzida
```

O algoritmo descrito buscará os autovalores da função de onda realizando uma busca em um intervalo arbitrário de energias. Para cada valor de energis 'suposto' (Energy guess) será construída a função de onda para o elétron confinado numa caixa de tamanho também desejado denominado 'box_size'. Essa função de onda será construída a partir dos valores de $\Psi(x)$ calculados usando a derivada de três pontos no intervalo de x discretizado em um número de N intervalos igualmente espaçados denominado 'steps'. Pode-se finalmente criar a função PYTHON denominada 'search' para o cálculo da energia, a qual tomará como argumento as informações: Energy_guess, box_size e steps, que correspondem a um valor de energia escolhido, o tamanho da caixa e o número de passos que dividirá a coordenada x em pedaços, respectivamente:

```
def search (Energy_guess, box_size, steps):
    d = box_size/steps #delta (espaçamento)
    X = np.linspace(0,box_size, steps) #pontos gerados
    Ex = Energy_guess #chute para energia
    psls = [ ] #array vazio para guardar os valores de psi(x)
```

Define-se agora uma função para a determinação de $\Psi(x + \Delta)$ chamada 'psiplus', que levará os argumentos 'psiminus' e 'psi' e retornará os valores de $\Psi(x)$ e $\Psi(x + \Delta)$ na forma de 'psi' e 'psiplus', respectivamente:

```
def psiplus(psiminus, psi):
    gx = -2*m*Ex/(h_**2)
    psi = psi
    psiplus = (2 + gx*d**2)*psi - psiminus
    return psi, psiplus
```

Por fim, inicia-se os valores de $\Psi(x - \Delta) = 0$ e $\Psi(x) = 10^{-6}$ e cria-se o *ciclo* ou *loop* para a atualização de 'psiminus' e 'psi' para cada valor de x no intervalo discreto criado acima

```
psiminus = 0
psi = 10**(-6)
for x in X:
    psis.append(psi)          #guardamos o atual valor de psi(x)
    O = psiplus(psiminus, psi) #extração dos novos 'psi' e
                              #'psiplus'

    psiminus = O[0]
    psi = O[1]
```

O último valor do conjunto de 'psis' corresponde a $\Psi(N)$. Portanto, será extraído e armazenado na variável 'boundary' para verificar se a condição de contorno foi atendida.

```
boundary = psis[-1]
```

O critério de aceitação é estabelecido e, caso o resultado tenha sido aceitável, imprime-se o valor de psis[-1] juntamente com o valor de energia correspondente. De cada função de onda são extraídos os valores dentro de 'psis' para montar a função de onda posteriormente.

```
if abs(boundary) <= 10**-8:
    print('Accepted', boundary, Energy_guess)
    return (psis)
```

Por fim, inicializa-se o *script* acima predefinindo o tamanho para a caixa, o número de 'steps' ou pontos discretos da coordenada x e o intervalo de energia varrido. Para o exemplo a seguir foram escolhidos arbitrariamente os valores 2, 100, e o intervalo [0, 20] com 1.10^5 pontos, respectivamente.

```
size = 2
steps = 100
eng_range = np.linspace(0,20,100000)
```

```
for i in eng_range:
    search(i, size, steps)
```

Executando o *script* acima verifica-se que os valores de energia no intervalo [0,20] que permitem que a função $\Psi(x)$ atenda a condição de contorno $\Psi(2) = 0$ são: 1,233612, 4,933249, 11,095111 e 19,713197 u.a.. Esses valores são as energias do elétron confinado na caixa unidimensional de tamanho 2 u.a. quando $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ e $n = 4$, respectivamente, tal como pode ser verificado empregando-se a equação 7. O programa completo para re-

solver o problema na caixa unidimensional está apresentado a seguir:

```
import numpy as np
from numpy import pi
m = 1
h_ = 1

def search(Energy_guess, box_size, steps):
    d = box_size/steps
    X = np.linspace(0,box_size,steps)
    Ex = Energy_guess
    psis = []
    #
    def psiplus(psiminus, psi):
        gx = -2*m*Ex/(h_**2)
        psi = psi
        psiplus = (2 + gx*d**2)*psi - psiminus
        return psi, psiplus

    psiminus = 0
    psi = 0.000001
    for x in X:
        psis.append(psi)
        O = psiplus(psiminus, psi)
        psiminus = O[0]
        psi = O[1]

    boundary = psis[-1]
    if abs(boundary) < 10**-8:
        print('boundarycheck', boundary, Energy_guess)
        return(psis)

    size = 2
    steps = 100
    eng_range = np.linspace(0,20,100000)

    for i in eng_range:
        search(i, size, steps)
```

Método Matricial

Inicia-se computando α para o preenchimento da matriz na equação 35. Em seguida inicializa-se com zeros uma matriz quadrada com o número de linhas e colunas igual ao número de pontos em que o espaço compreendido pela caixa será dividido. Neste caso, foi escolhido um valor arbitrário de 5000. Inicializa-se também um contador para nos ajudar a iterar através de toda a matriz enquanto são preenchidos cada um de seus valores:

```
m = 1
h_ = 1
steps = 5000
size = 2
d = size/steps          #delta
X = np.linspace(0,size,steps) #espaço discretizado
h = 2*pi                #constante de Plank
                          não reduzida

a = -h**2/(2*m*d**2)
M = np.zeros((len(X), len(X)))
count = 0
```

Cria-se um ciclo repetitivo ou *loop* para adaptar toda a matriz $M_{(5000 \times 5000)}$ de modo que, para cada linha i substi-

tui-se o valor na coluna i por $-2a$, e os valores nas colunas $i-1$ e $i+1$ por a . Faz-se isto para todas as linhas exceto a primeira e a última, uma vez que a primeira não possui valor na coluna $i-1$ e a última não possui valor na coluna $i+1$. Para essas duas linhas substituímos os valores por $-2a$ e a 'manualmente':

```
for i in range(len(X):
    if i == 0:
        M[i][count] = -2*a
        M[i][count+1] = a
        count+=1
    elif i == len(X)-1:
        M[i][-1] = -2*a
        M[i][-2] = a
        count+=1
    else:
        M[i][count] = -2*a
        M[i][count-1] = a
        M[i][count+1] = a
        count+=1

Eigen = np.linalg.eig(M)      #computa os autovalores e
                              #autovetores da matriz M
Energies = sorted(Eigen[0])[0] #ordena os autovalores em
                               #ordem #crescente
Print('Energies = ', Energies)
```

O código completo para o *script* acima está apresentado a seguir:

```
import numpy as np
from numpy import pi
m = 1
h_ = 1
steps = 5000
size = 2
d = size/steps
X = np.linspace(0,size,steps)
h = 2*pi
a = -(h_**2/(2*m*d**2))
M = np.zeros([len(X),len(X)])
count = 0
for i in range(len(X)):
    if i == 0:
        M[i][count] = -2*a
        M[i][count+1] = a
        count+=1
    elif i == len(X)-1:
        M[i][-1] = -2*a
        M[i][-2] = a
        count+=1
    else:
        M[i][count] = -2*a
        M[i][count-1] = a
        M[i][count+1] = a
        count+=1

Eigen = np.linalg.eig(M)
Energies = sorted(Eigen[0])
print('Energies', Energies)
```

A solução matricial nos gera o valor de menor energia igual a 1,233207. Tendo em mãos os valores aceitáveis da energia bem como os valores de $\Psi(x)$ obtidos através do método iterativo podemos normalizar a função de onda e obter sua representação gráfica também em PYTHON utilizando a biblioteca 'matplotlib'. O programa e as figuras correspondentes as funções de onda em seus respectivos estados energéticos são mostrados a seguir:

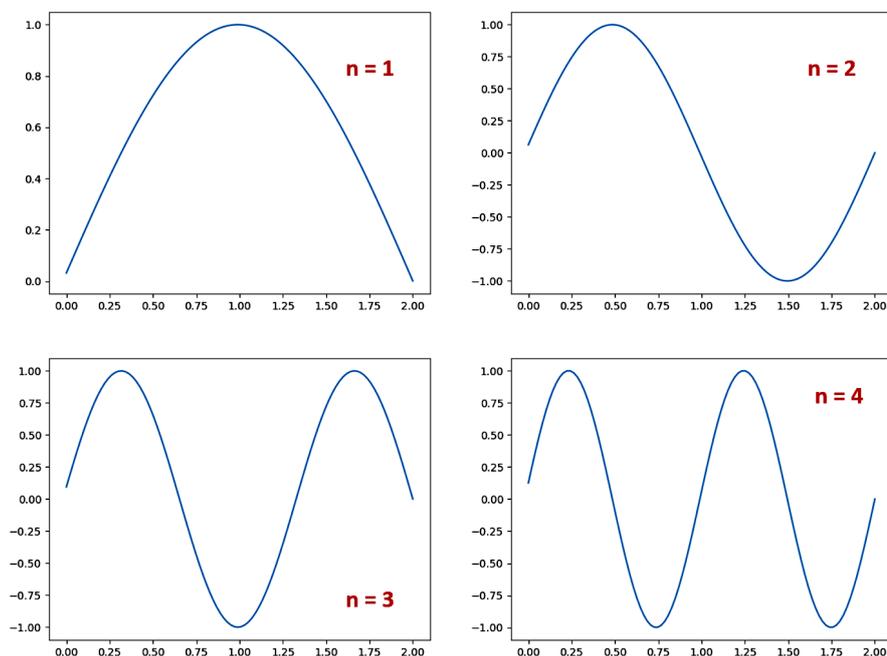


Figura 6. Funções de onda para partícula na caixa unidimensional em diferentes níveis de energia

Programa

```
#NORMALIZACAO
steps = 100
box_size = 2
X = np.linspace(0,box_size,steps)
psis1 = search(1.233207,box_size, steps)
N = 1/((sum([(i**2)*(box_size/steps) for i in psis1]))**0.5)
psis1 = N*np.array(psis1)
```

```
#GRAFICO
import matplotlib.pyplot as plt
plt.plot(X, psis1)
plt.show()
```

Referências

[1]- **Pauling L, Wilson EB.** Introduction to Quantum Chemistry with Applications to Chemistry. New York: Dover Publications; 1963.

[2]- **Custodio R.** Mecânica Quântica. Rev. Chemkeys 2021; 3:e021001. Disponível em: <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v3i00.15466>.

[3]- **Morgon NH.** O comportamento do elétron: uma análise do efeito Compton e da relação De Broglie. Quim Nova 2008; 31:1869-74.

[4]- **Wilson W.** LXXXIII. The quantum-theory of radiation and line spectra. London, Edinburgh, Dublin Philos Mag. J. Sci.1915; 29:795-802. <https://doi.org/10.1080/14786440608635362>.

[5]- **Sommerfeld A.** Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Ann. Phys. 1916; 356:1-94. <https://doi.org/10.1002/andp.19163561702>.

[6]- **Atkinson KE.** An Introduction to Numerical Analysis. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1978.

[7]- **Hamming RW.** Numerical Methods for Scientists and Engineers. 2nd ed. New York: Dover Publications; 1987.

[8]- **Boas ML.** Mathematical Methods in the Physical Sciences. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 2005.

[9]-**DeVries PL.** A First Course in Computational Physics. 1a ed. New York: John Wiley & Sons; 1993.

[10]- **Giordano NJ, Nakanishi H.** Computational Physics. 2nd edition. New Jersey: Benjamin Cummings; 2007.

[11]- **Kubach C.** Illustration of quantization and perturbation theory using microcomputers. J. Chem. Educ 1983; 60:212-3.

[12]- **Blukis U, Howell JM.** Numerical Solution of the One-Dimensional Schrodinger Equation. J. Chem. Educ 1983; 60:207-12.

[13]- **Custodio R, Politi JR dos S, Segala M, Haiduke RLA, Cyrillo M.** Quatro alternativas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Quim. Nova 2002; 25:159-70. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100025>.

[14]- **Custodio R, Gomes AS, Martins LR.** Postulados da mecânica quântica. Rer. Chemkeys 2018:1-5. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9638>.

[15]- **Halton, J.** A Very Fast Algorithm for Finding Eigenvalues and Eigenvectors. [Internet], 1996 [acesso em 29 set 2021]. Disponível em: <https://www.cs.unc.edu/techreports/96-043.pdf>

[16]- **Panju M.** Iterative Methods for Computing Eigenvalues and Eigenvectors. [Internet], 2011 [acesso em 29 set 2021]. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1105.1185>