

Notas de Aula de Física Quântica (BCK0103)

Prof. Dr. Marcelo Augusto Leigui de Oliveira

Física atômica I

I. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER EM TRÊS DIMENSÕES

Vimos em 1 dimensão:

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

Estendendo para 3 dimensões:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2\psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right] + V(x, y, z)\psi(x, y, z) &= E\psi(x, y, z) \Rightarrow \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) &= E\psi(x, y, z) \Rightarrow \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) &= E\psi(x, y, z), \end{aligned}$$

onde usamos o operador *laplaciano*: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

II. O POÇO INFINITO EM TRÊS DIMENSÕES

Seja o potencial:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{, dentro do cubo } (0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L); \\ \infty & \text{, fora do cubo.} \end{cases}$$

Separação de variáveis: $\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$.

Aplicando-se as condições de contorno, temos soluções senoidais em cada dimensão:

$$\psi(x, y, z) = A \text{sen}(k_1x) \text{sen}(k_2y) \text{sen}(k_3z),$$

como:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -k_1^2\psi, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = -k_2^2\psi, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -k_3^2\psi,$$

e dentro da caixa $V(x, y, z) = 0$, vem:

$$\begin{aligned} +\frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)\psi &= E\psi \Rightarrow \\ E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) &= \frac{1}{2m}(\hbar^2k_1^2 + \hbar^2k_2^2 + \hbar^2k_3^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m}. \end{aligned}$$

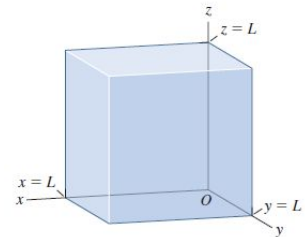


Figura 1: Partícula confinada numa caixa cúbica.

Separadamente, temos as quantizações:

$$\text{sen}(k_1 L) = 0 \Rightarrow k_1 L = n_1 \pi,$$

$$\text{sen}(k_2 L) = 0 \Rightarrow k_2 L = n_2 \pi,$$

$$\text{sen}(k_3 L) = 0 \Rightarrow k_3 L = n_3 \pi,$$

de onde:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

com n_1, n_2 e n_3 números inteiros (quânticos) independentes.

O estado fundamental ($n_1 = n_2 = n_3 = 1$) neste caso é:

$$\psi_{111} = A \text{sen}(\pi x/L) \text{sen}(\pi y/L) \text{sen}(\pi z/L),$$

com:

$$E_{111} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \cdot (1^2 + 1^2 + 1^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \cdot 3 \equiv 3E_1.$$

Um primeiro estado excitado ($n_1 = 2, n_2 = n_3 = 1$) é:

$$\psi_{211} = A \text{sen}(2\pi x/L) \text{sen}(\pi y/L) \text{sen}(\pi z/L),$$

com:

$$E_{211} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \cdot (2^2 + 1^2 + 1^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \cdot 6 = 6E_1.$$

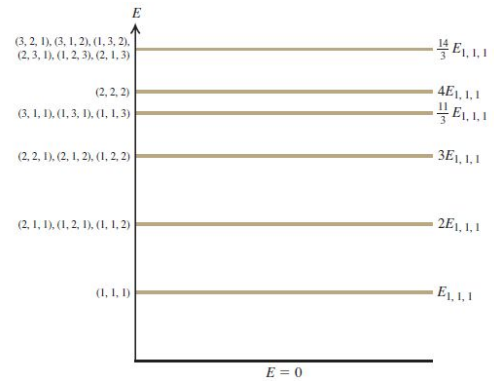


Figura 2: Níveis de energia para uma partícula confinada em uma caixa cúbica.

Note que há 3 estados com este mesmo valor de energia. Tais estados são ditos, **degenerados**: $E_{211} = E_{121} = E_{112} = 6E_1$.

Se a caixa fosse um paralelepípedo ($0 < x < L_1, 0 < y < L_2, 0 < z < L_3$) teríamos:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right),$$

sem degenerescência ou com a degenerescência quebrada.

III. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER EM COORDENADAS ESFÉRICAS

Seja um elétron no átomo de hidrogênio, sujeito ao potencial coulombiano:

$$V(r) = -\frac{kZe^2}{r},$$

onde $Z = 1$ para o hidrogênio.

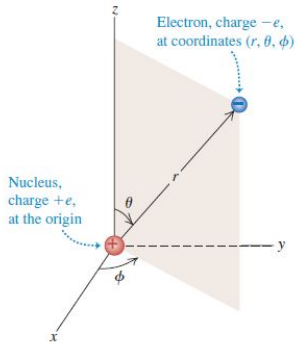


Figura 3: Coordenadas esféricas.

A equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V(r)\psi = E\psi$$

deve ser resolvida em coordenadas esféricas:

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \cos \theta = z/r \\ \tan \varphi = y/x \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Em coordenadas esféricas, a equação de Schrödinger fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + V(r)\psi = E\psi.$$

A. Separação das variáveis radiais das angulares

Para a separação de variáveis, propomos: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)f(\theta)g(\varphi)$. Substituindo na equação diferencial:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{fg}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{Rg}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{Rf}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g}{\partial \varphi^2} \right] + VRfg = ERfg.$$

Dividindo toda a equação por $(-\hbar^2/2\mu r^2)Rfg$, vem:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = - \left[\frac{1}{f(\theta) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} f(\theta) \right) + \frac{1}{g(\varphi) \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} g(\varphi) \right] = l(l+1) = \text{const.} \quad (1)$$

Note que assim conseguimos separar as variáveis e funções radiais das angulares. Como cada lado da igualdade depende de somente um tipo de variável (ou radial, r , ou angular, θ ou φ), a igualdade como um todo é constante. Por conveniência, definimos a constante como $l(l+1)$. Ademais, podemos trocar as derivadas parciais por ordinárias:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R(r) \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = - \left[\frac{1}{f(\theta) \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} f(\theta) \right) + \frac{1}{g(\varphi) \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} g(\varphi) \right] = l(l+1) = \text{const.}$$

A solução da parte angular é a mesma para todos os potenciais centrais $V(r)$.

Separando-se a equação angular, vem:

$$\frac{1}{g(\varphi)} \frac{d^2}{d\varphi^2} g(\varphi) = -l(l+1) \operatorname{sen}^2 \theta - \frac{\operatorname{sen} \theta}{f(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left[\operatorname{sen} \theta \frac{d}{d\theta} f(\theta) \right] = -m^2 = \text{const.}$$

E separando-se a equação azimutal (φ), vem:

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} g(\varphi) = -m^2 g(\varphi),$$

cuja solução é conhecida:

$$g_m(\varphi) = e^{im\varphi} = \cos m\varphi + i \operatorname{sen} m\varphi.$$

Agora, como $g_m(\varphi)$ é periódica: $g_m(\varphi + 2\pi) = g_m(\varphi)$, então m é um número inteiro.

Na variável θ temos a equação generalizada de Legendre:

$$\frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\operatorname{sen} \theta \frac{d}{d\theta} f(\theta) \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right] f(\theta) = 0,$$

cujas soluções são as *funções associadas de Legendre*:

$$f_{lm}(\theta) = \frac{(\operatorname{sen} \theta)^{|m|}}{2^l l!} \left[\frac{d}{d(\cos \theta)} \right]^{l+|m|} (\cos^2 \theta - 1)^l,$$

que, para serem finitas entre $0 \leq \theta \leq \pi$, impõe-se que l é um inteiro que limita os valores possíveis de m : $-l \leq m \leq l$. Para $m = 0$, essas funções são os *polinômios de Legendre*: $f_{l0}(\theta)$.

O produto das funções angulares formam os *harmônicos esféricos*:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = f_{lm}(\theta) g_m(\varphi),$$

que são as soluções da parte angular da função de onda para **todos** os potenciais centrais, ou com simetria esférica: $V = V(r)$.

Alguns exemplos de harmônicos esféricos:

$l = 0$	$m = 0$	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$l = 1$	$m = 1$	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \text{sen } \theta e^{i\varphi}$
	$m = 0$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
	$m = -1$	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \text{sen } \theta e^{-i\varphi}$
$l = 2$	$m = 2$	$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{sen}^2 \theta e^{2i\varphi}$
	$m = 1$	$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{sen } \theta \cos \theta e^{i\varphi}$
	$m = 0$	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$m = -1$	$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{sen } \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$
	$m = -2$	$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{sen}^2 \theta e^{-2i\varphi}$

IV. QUANTIZAÇÃO DO MOMENTO ANGULAR

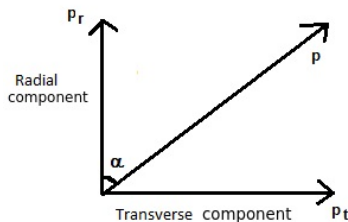
O momento angular de uma partícula em torno da origem é definido pelo produto vetorial do seu vetor posição pelo momento linear:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v}.$$

Problema) Mostre que se o potencial é esfericamente simétrico, então o momento angular é conservado:

$$V = V(r) \Rightarrow \vec{F} = -\nabla V(r) = -\left(\frac{\partial V}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \text{sen } \theta} \frac{\partial V}{\partial \varphi} \hat{\varphi}\right) = -\frac{\partial V}{\partial r} \hat{r} = F(r) \hat{r}$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \Rightarrow \frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{v} \times m\vec{v} + \vec{r} \times \vec{F} = 0 \Rightarrow \boxed{\vec{L} = \text{const.}}$$



Observe a figura 4. O momento na direção radial é:

$$p_r = p \cos \alpha = \mu v_r = \mu \frac{dr}{dt},$$

e o momento na direção transversal é:

$$p_t = p \text{sen } \alpha = \mu v_t = \mu r \omega = \mu r \frac{d\alpha}{dt},$$

Figura 4: Decomposição do momento nas direções radial e transversal.

onde $[\alpha] = \text{rad}$. Então:

$$L = r p \text{sen } \alpha = r p_t.$$

A energia cinética é:

$$\frac{p^2}{2\mu} = \frac{p_r^2 + p_t^2}{2\mu} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2}.$$

De onde a energia total fica:

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{ef},$$

onde V_{ef} é o *potencial efetivo*.

A. Os operadores momento angular

Em coordenadas esféricas, os operadores são:

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \quad \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$

Da equação (1), vem:

$$-\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} [f(\theta)g(\varphi)] \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} [f(\theta)g(\varphi)] \right] = l(l+1)[f(\theta)g(\varphi)]$$

e lembrando que $Y_{lm}(\theta, \varphi) = f_{lm}(\theta)g_m(\varphi)$, vem:

$$-\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

ou, ainda, usando que $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\boxed{\hat{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi(r, \theta, \varphi)}.$$

Esta é uma equação de autovalores, cujos valores permitidos (autovalores) levam à quantização do momento angular:

$$\boxed{L = |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar}, \text{ para } l = 0, 1, 2, \dots,$$

onde l é o *número quântico orbital*. Analogamente, podemos verificar que a componente z do momento angular é quantizada:

$$\boxed{L_z = m\hbar}, \text{ para } |m| \leq l$$

e m é o *número quântico magnético*.

Obs.: para cada valor de l existem $(2l+1)$ valores possíveis de m : $-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$.

De forma que podemos propor o seguinte modelo:

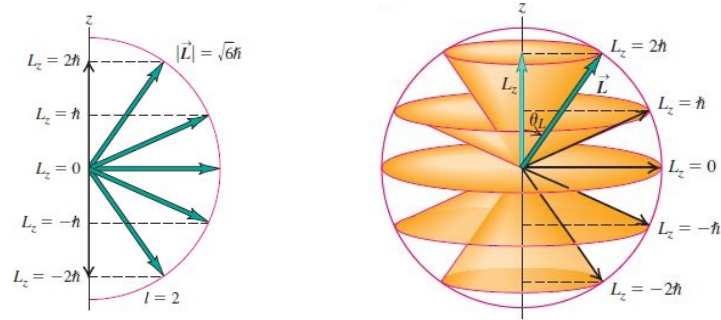


Figura 5: O modelo vetorial do átomo.

Exemplo 1)

Seja um sistema com número quântico orbital $l = 2$. Determine os valores possíveis de L_z , o módulo de \vec{L} e o menor ângulo entre L e L_z .

Os valores possíveis de L_z :

$$L_z = m\hbar, \text{ onde } |m| \leq l \Rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2 \Rightarrow \boxed{L_z = -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar}.$$

O módulo de L :

$$L = |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar \Rightarrow \boxed{L \approx 2,45\hbar}.$$

O menor ângulo entre L e L_z :

$$\cos \theta_{min} = \frac{L_z}{L} = \frac{m\hbar}{\sqrt{l(l+1)}\hbar} = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} = \frac{2}{\sqrt{6}} \approx 0,816 \Rightarrow \boxed{\theta_{min} \approx 35,3^\circ}$$

V. EXERCÍCIOS

1. Considere uma partícula movendo-se num espaço bidimensional definido por $V = 0$, para $0 < x < L$ e $0 < y < L$, e $V = \infty$ para quaisquer outros valores de x e y .
 - (a) Resolva a equação de Schrödinger deste potencial e determine os autoestados da função de onda. Dica: tome para a constante de normalização um fator $\sqrt{2/L}$ para cada dimensão;
 - (b) Determine o espectro de energia da partícula;
 - (c) Quais são os conjuntos de números quânticos do estado degenerado de menor energia?
2. Mostre que, para o potencial de uma força central, $V = V(r)$, o momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ é conservado.
3. Seja um sistema quântico preparado no estado de momento angular orbital $l = 2$.
 - (a) Escreva os valores possíveis de L_z ;
 - (b) Calcule o módulo de \vec{L} ;
 - (c) Determine o menor ângulo entre \vec{L} e L_z .

Respostas:

1.
 - (a) $\psi_{1,2}(x, y) = \left(\frac{2}{L}\right) \sin\left(\frac{n_1\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2\pi y}{L}\right)$;
 - (b) $E_{1,2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2)$;
 - (c) $(n_1, n_2) = \{(1, 2), (2, 1)\}$.
2. Demonstração.
3.
 - (a) $-2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$;
 - (b) $2,45\hbar$;
 - (c) $35,3^\circ$.