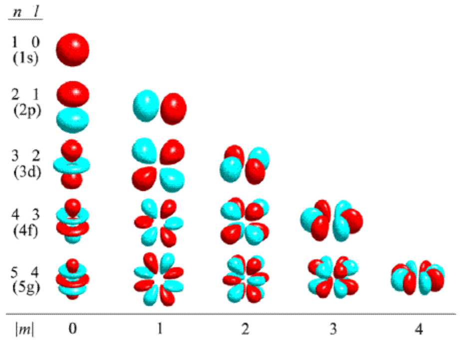
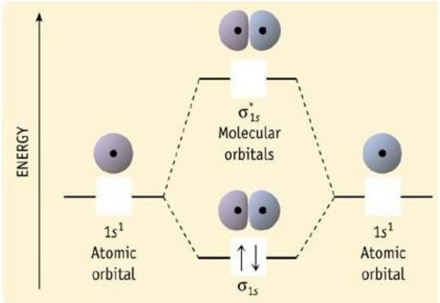
Interações Atômicas e Moleculares

Universidade Federal do ABC

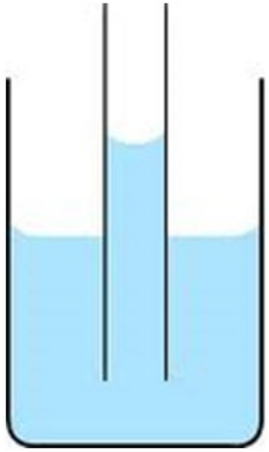


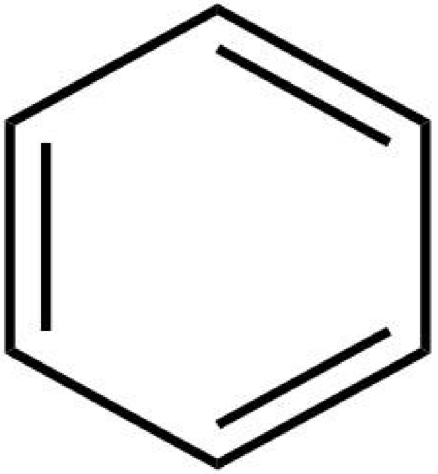
2. Repetição da Física Quântica



Prof. Pieter Westera
pieter.westera@ufabc.edu.br

http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/IAM.html





Física Quântica

- Física das escalas atômicas e sub-atômicas.

- Clássica <=> Quântica (desde ~1900)

- Certas grandezas (matéria, carga elétrica, energia, momento angular, …) ocorrem somente em determinadas valores => Quantizadas

- Partículas têm propriedades de ondas (comprimento de onda, interferência, …) e vice-versa (quantização, momento linear, localização no espaço, …) => Dualidade partícula-onda

- Estas partículas/ondas são descritos por funções de ondas (distribuições de probabilidades), que satisfazem a Equação de Schrödinger.

Física Quântica

- A física quântica não é determinista

- Existem indeterminações nas grandezas físicas (posição, momento linear, ...) cujos limites inferiores são relacionados pelo princípio de incerteza de Heisenberg.

- Partículas idênticas são indistinguíveis e intercambiáveis.

- Certas partículas (elétrons, prótons) seguem o princípio de exclusão de Pauli: Dois elétrons (ou prótons, ou …) não podem estar ao mesmo tempo no mesmo estado (quântico).

- Os efeitos da física quântica se manifestam no mundo microscópico (átomos, partículas elementares).
Para ordens de grandeza do mundo macroscópico, as leis da física quântica têm que tender às leis da física clássica
=> princípio de correspondência

Resumo

A luz (e outra radiação eletromagnética) tem propriedades ondulatórias: Interferência, difração, ...

Mas ela também tem propriedades corpusculares: Corpo Negro, Efeito Fotoelétrico, Efeito Compton, …
As “partículas de luz” são chamadas de fótons. A energia e o momento linear dos fótons dependem da sua frequência, resp. do seu comprimento de onda, e são dados pelas relações:

$E = h \cdot \nu = c \cdot h/\lambda$

$p = E/c = h \cdot \nu/c = h/\lambda$

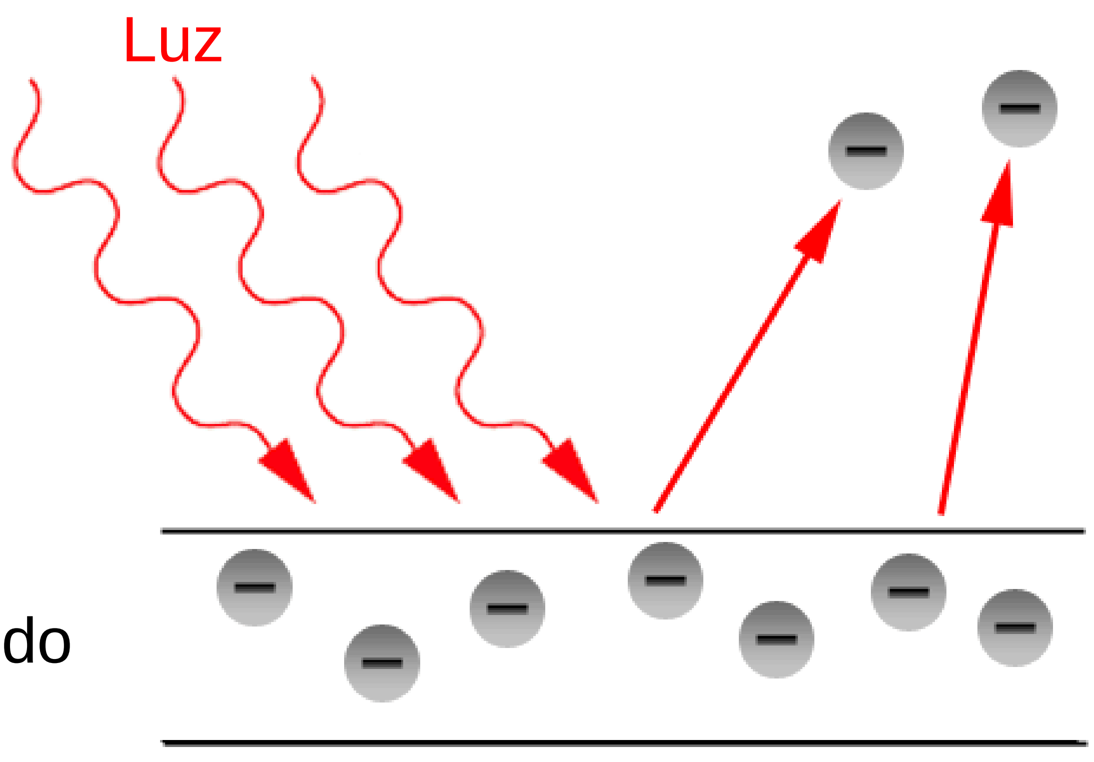
Onde h é a constante de Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ m^2 kg/s)

As duas manifestações da luz, onda e partícula, são complementares.
O experimento determina o caráter observado.

O Efeito Fotoelétrico

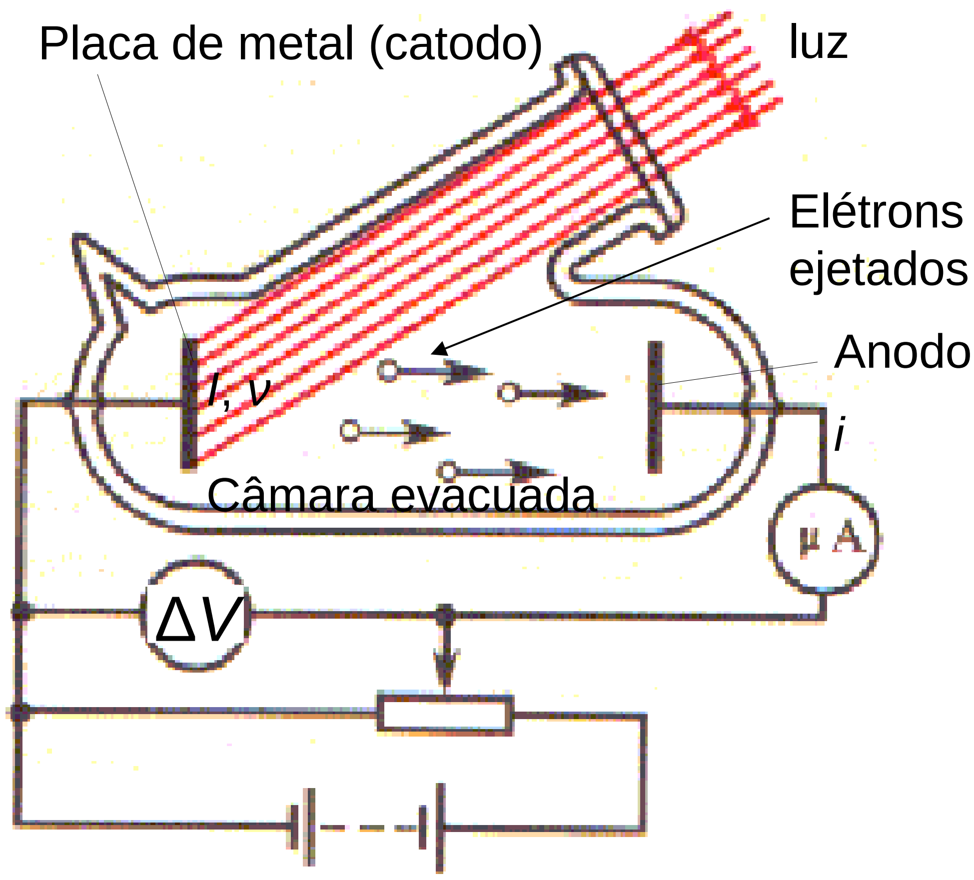
O efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons por um material, geralmente metálico, quando exposto a uma radiação eletromagnética (como a luz) suficientemente energética, ou seja, de frequência suficientemente alta, que depende do material.

Ele pode ser observado quando a luz incide numa placa de metal, literalmente arrancando elétrons da placa!



O Efeito Fotoelétrico

O experimento de Hertz (1887)



1. Luz (frequência ν, intensidade I) incide numa placa de metal.
2. Elétrons são ejetados da placa.
3. Parte dos elétrons chega no anodo e constitui a corrente i.

Quando ΔV aumenta, mais elétrons chegam no anodo
=> i aumenta.

De baixo de um certo valor (negativo) de ΔV, o potencial de corte (ou de frenamento) V_0, os elétrons não conseguem mais superar a barreira de potencial. Eles "recaem" no catodo
=> i é zero.

O Efeito Fotoelétrico

O experimento de Hertz (1887)

O que Hertz esperava (usando a hipótese que luz é uma onda)

- A luz esquenta a placa com uma taxa que depende apenas da intensidade I (potência por unidade de área) da luz, e não da sua frequência.

=> Após um tempo, o metal alcança temperatura suficiente (ou seja, os elétrons ganham energia cinética suficiente) para expulsar os elétrons. A corrente i deve começar a fluir.

- Após mais um tempo alcança-se um equilíbrio: A energia levada pelos elétrons expulsos é ígual à energia da luz incidente.

=> Já que o potencial de corte é proporcional à energia cinética máxima dos elétrons após serem expulsos:

$e \cdot V_0 = (\frac{1}{2} \cdot m_e v^2)_{max}$,

ele deve aumentar quando a intensidade da luz incidente aumenta:

V_0 deve depender (apenas) de I.

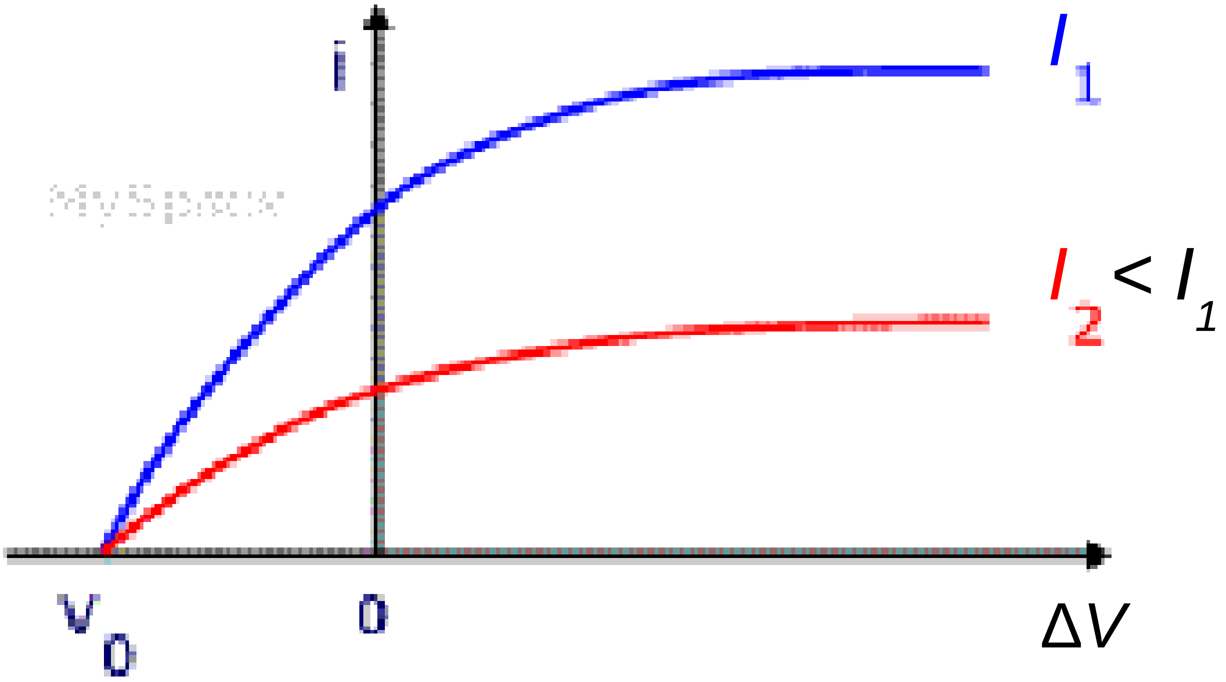
O Efeito Fotoelétrico

O experimento de Hertz (1887)

O que ele observou

- A corrente *i* flui, ou seja, elétrons são ejetados da placa, instantaneamente quando se liga a luz incidente.

- O potencial de corte V_0, e, então, a energia cinética máxima dos fotoelétrons, não depende da intensidade da luz, mas sim, da frequência ν (mas a corrente *i* depende, sim, da intensidade)



O Efeito Fotoelétrico

O experimento de Hertz (1887)

O que ele observou

- O potencial de corte, e, então, a energia cinética máxima dos fotoelétrons aumenta com a frequência!

Equação do efeito fotoelétrico:

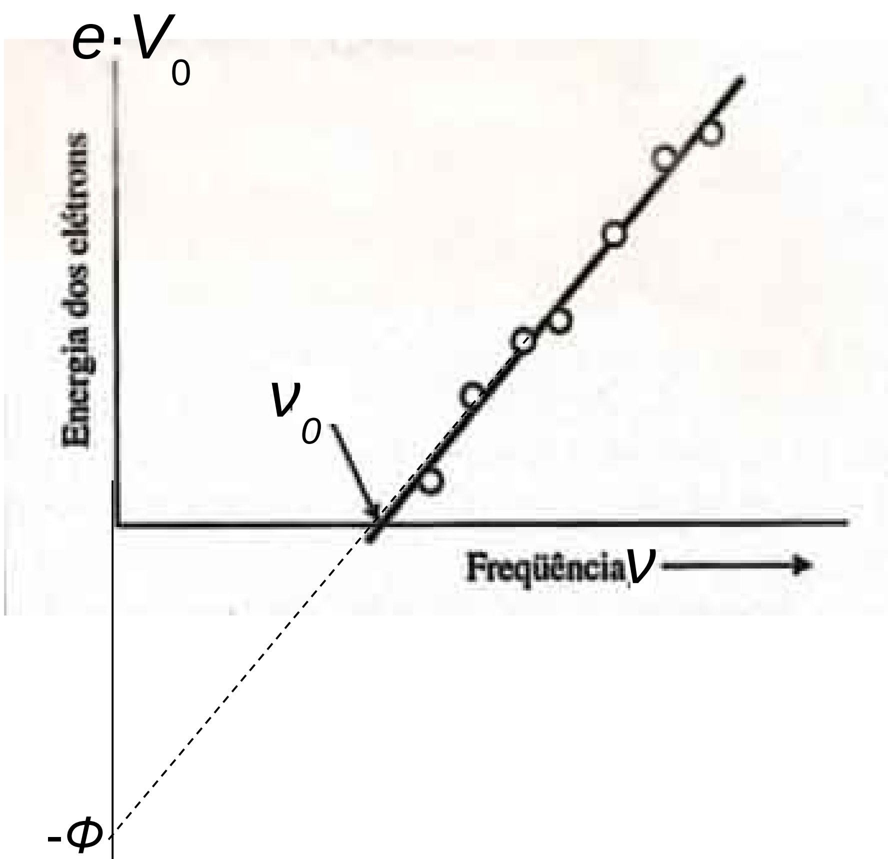
$$e \cdot V_0 = (½ \cdot m_e v^2)_{max} = h \cdot \nu - \Phi$$

onde

h = constante de Planck

Φ := função de trabalho, constante que é característica do material, corresponde à energia de ionização

Debaixo de uma certa frequência de corte $\nu_0 = \Phi/h$, não há ejeção de elétrons.



O Efeito Fotoelétrico

O experimento de Hertz (1887)

Como explicar isto?

Einstein (1905):

- A luz consiste de "pacotes/partículas" de energia $E = h \cdot \nu$, os fótons.
=> Quantização da luz.

- A energia necessária para arrancar um elétron de um material corresponde à função de trabalho Φ.

- Quando um fóton com energia suficiente para arrancar um elétron, $h \cdot \nu \geq \Phi$, ou seja $\nu \geq \nu_0$, incide na placa, ele é absorvido, e a sua energia é usada para expulsar um eletron.
A energia cinética do elétron será $h \cdot \nu - \Phi$.

- Se esta energia cinética é o suficiente para passar a barreira do potencial elétrico, $h \cdot \nu - \Phi \geq e \cdot \Delta V$, os elétrons chegam no anodo, e corrente flui.

O Efeito Fotoelétrico

O experimento de Hertz (1887)

Como explicar isto?

=> A energia cinética dos fotoelétrons, e então o potencial de corte, depende apenas da frequência da luz incidente.

O número de elétrons emitidos, e então a corrente *i*, é proporcional ao número de fótons, ou seja à intensidade da luz incidente.

A hipótese dos fótons consegue explicar todas as observações do Hertz.

Obviamente, a luz tem propriedades de partículas também.

Einstein ganhou o prêmio Nobel de física para esta explicação do efeito fotoelétrico.

Louis V. de Broglie (1924)

Sugeriu que os elétrons em movimento deveriam ter propriedades de onda.
A frequência resp. o comprimento de onda desta onda pode ser calculada a partir da energia, resp. do momento linear, do elétron, usando as mesmas relações que para o fóton.

Relações de de Broglie

$\nu = E/h$ (onde E é a energia total, $E = U + K$)

$\lambda = h/p$

! As relações $E = c \cdot h/\lambda$ e $p = h \cdot \nu/c$ não valem para partículas, por que para eles não vale $c = \lambda\nu$ e nem $p = E/c$.

Relações de Indeterminação

Há indeterminações intrínsecas nas propriedades quantificáveis das ondas/partículas (posição, momento linear, energia, tempo (i.e. de vida), e outras) e há relações entre estas indeterminações chamadas relações de indeterminação ou princípio de incerteza de Heisenberg (1927):

$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$,

$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$

Onde $\hbar$ é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi = 1.055 \cdot 10^{-34}$ m^2 kg/s)

Existem relações similares para outros pares de grandezas.

Relações de Indeterminação

Em palavras:

Quanto melhor determinada é a posição de uma partícula, tanto menos bem definida é o seu momento linear.

e

Quanto melhor determinada é a energia (por exemplo, a energia de excitação de um estado quântico), tanto menos bem definida é o seu "tempo" (neste caso, o tempo de vida do estado).

A Função de Onda

Descreve a partícula/onda:

Função complexa $\psi(x)$ (ou $\Psi(x,t)$, a função de onda dependente do tempo) para aquela:

$P(x)\,dx = |\psi(x)|^2\,dx = \psi(x)^*\,\psi(x)\,dx$ ou

$P(x,t)\,dx = |\Psi(x,t)|^2\,dx = \Psi(x,t)^*\,\Psi(x,t)\,dx$

é a probabilidade de encontrar a partícula numa posição entre x e $x+dx$ (no tempo t),
onde $\psi(x)^*$ é a complexamente conjugada de $\psi(x)$
e $\Psi(x,t)^*$, a complexamente conjugada de $\Psi(x,t)$.

A Função de Onda

Para calcular a probilidade de encontrar a partícula entre as posições *a* e *b*, temos que integrar $P(x(,t))$ de *a* a *b*:

$$P_{a\to b}(t) = \int_a^b P(x,t)dx = \int_a^b |\Psi(x,t)|^2 dx = \int_a^b \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx$$

$$P_{a\to b} = \int_a^b P(x)dx = \int_a^b |\psi(x)|^2 dx = \int_a^b \psi^*(x)\psi(x)dx$$

Integrada sobre o espaço inteiro, a probabilidade de estadia da partícula tem que ser 1 (a partícula tem que estar em algum lugar):
Condição de normalização da função de onda:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x,t)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1$$

O Princípio de Exclusão de Pauli

Duas (ou mais) partículas idênticas de uma classe de partículas chamada férmions (exemplos: elétrons, prótons, nêutrons; são as partículas com spin semi-inteiro) não podem encontrar-se ao mesmo tempo no mesmo estado quântico, dado pela função de onda.

Para a outra classe de partículas, chamada bósons (ex. fótons, partículas α, partículas com spin inteiro), o princípio de exclusão não vale (Pelo contrário, bósons indênticos têm uma certa preferência por encontrar-se no mesmo estado, i.e. os fótons num raio de laser).

Operadores

Função f_{op}, que age sobre $\psi(x)$, tal que $f_{op}\psi(x)$ é o produto de alguma grandeza física $f(x)$ e a função de onda (pelo menos no caso dos operadores usados nesta disciplina): $f_{op}\psi(x) = f(x)\cdot\psi(x)$

Exemplos:

Operador momento linear: $p_{op} = \hbar/i \cdot \partial/\partial x$ => $\hbar/\mathrm{i} \cdot \partial\psi/\partial\mathrm{x} = p(x)\psi(x)$

Operador energia cinética: $-\hbar^2/2m \cdot \partial^2/\partial x^2$

Operador energia total (hamiltoniano): H_{op} ou $\hat{H} = -\hbar^2/2m \cdot \partial^2/\partial x^2 + V(x)\cdot$

$V(x)$ é a função energia potencial, ou simplesmente o potencial, que é a energia potencial que a partícula teria na posição x.

Operador hamiltoniano dependente do tempo: H_{op} ou $\hat{H} = i\hbar \cdot \partial/\partial t$

Operador componente z do mom. ang.: $L_{z,op} = \hbar/i \cdot \partial/\partial\varphi = -i\hbar \cdot \partial/\partial\varphi$

Valores Esperados

O valor esperado para uma grandeza física *f* relacionada a uma partícula/onda descrita por uma função de onda $\psi(x)$ é a média ponderada de todos os valores possíveis desta grandeza, os pesos sendo as probabilidades de ocorrência destes valores:

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)\, f(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \psi(x) f(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* f(x) \psi(x)\, dx$$

ex. valor esperado para a posição da partícula (isto é, $f(x) = x$):

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^*\, x\, \psi(x)\, dx$$

Para grandezas dadas por operadores, $f(x)\psi(x)$ vira $f_{op}\psi(x)$:

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^*\, f_{op} \psi(x)\, dx$$

ex. valor esperado para o momento linear da partícula:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^*\, p_{op} \psi(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \cdot \hbar/\mathrm{i} \cdot \partial\psi/\partial \mathrm{x}\, dx$$

!!! O valor esperado não necessariamente coincide com o valor mais provável!

Autofunções e Autovalores

Uma função de onda ψ é chamada autofunção do operador f_{op}, se $f_{op}\psi$ é um múltiplo de ψ:

$f_{op}\psi = \text{const.}\cdot\psi$

A constante é chamada autovalor do operador, e seu valor corresponde ao valor (constante) da grandeza representada pelo operador.

Exemplo:

A função de onda da partícula livre, $\psi = C\cdot e^{i(kx-\omega t)}$ (vide daqui a pouco), é autofunção do operador momento linear, já que

$p_{op}\psi = \hbar/i \cdot \partial(C\cdot e^{i(kx-\omega t)})/\partial x = \hbar/i \cdot ik\cdot C\cdot e^{i(kx-\omega t)} = \hbar k\cdot\psi = \text{const.}\cdot\psi$,

e o valor constante do momento linear é $p = \hbar k$.

A Equação de Schrödinger

Como achar a Função de Onda, dado o potencial $V(x(,t))$?

Para partículas (grandeza de interesse: a posição $x(t)$):

2ª Lei de Newton: $a = F/m$ ou $\partial^2 x/\partial t^2 = -1/m \cdot \partial V/\partial x$

Para ondas (Grandeza de interesse $y(x,t)$ ou λ, ω e φ):

Equação de onda: $\partial^2 y/\partial x^2 = 1/v^2 \cdot \partial^2 y/\partial t^2$

Para funções de onda (Grandeza de interesse $\Psi(x,t)$):
Equação de Schrödinger (dependente do tempo):

$$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 + V(x,t)\cdot\Psi(x,t) = i\hbar \cdot \partial\Psi(x,t)/\partial t$$

(Esta não usaremos muito)

Erwin Schrödinger

A Equação de Schrödinger

Em muitos casos, o potencial não depende do tempo $V = V(x)$.
Nestes casos, podemos separar $\Psi(x,t)$ em uma função que depende apenas da posição, e uma que depende só do tempo:

$\Psi(x,t) = \psi(x)\cdot\varphi(t)$, onde $\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}$

! O módulo de $\varphi(t)$ é sempre 1, tal que $\varphi(t)$ não influencia na distribuição de probabilidade:

$P(x,t) = |\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)\cdot\varphi(t)|^2 = |\psi(x)|^2\cdot|\varphi(t)|^2 = 1\cdot|\psi(x)|^2 =: P(x)$

e $\partial\varphi(t)/\partial t = \partial(e^{-iEt/\hbar})/\partial t = -iE/\hbar\cdot e^{-iEt/\hbar} = -iE/\hbar\cdot\varphi(t)$

A Equação de Schrödinger vira:

$$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2(\psi(x)\cdot\varphi(t))/\partial x^2 + V(x)\cdot\psi(x)\cdot\varphi(t) = i\hbar\cdot\partial(\psi(x)\cdot\varphi(t))/\partial t$$

$$\Rightarrow -\cancel{\varphi(t)}\hbar^2/2m \cdot \partial^2(\psi(x))/\partial x^2 + \cancel{\varphi(t)}\cdot V(x)\cdot\psi(x)$$
$$= \psi(x)\cdot i\hbar\cdot\partial\varphi(t)/\partial t = \psi(x)\cdot \cancel{i\hbar}\cdot(\cancel{-i}E/\cancel{\hbar}\cdot\cancel{\varphi(t)})$$


Erwin Schrödinger

A Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\psi(x)/\partial x^2 + V(x)\cdot\psi(x) = E\cdot\psi(x)$$

A Equação de Schrödinger

A Equação de Schrödinger independente do tempo
(os ∂ viram d, já que agora x é a única variável):

$$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi(x) = E\cdot\psi(x)$$

O lado esquerdo desta equação é justamente o operador hamiltoniano independente do tempo aplicado em ψ, e podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo como

$$H_{op}\psi(x) = E\cdot\psi(x)$$

A resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo para um dado potencial $V(x)$ é, então, nada outro que a determinação das autofunções do operador hamiltoniano independente do tempo
(as funções de onda procuradas), e dos autovalores
(os valores de energia) correspondentes.

Erwin Schrödinger

A Equação de Schrödinger

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

Normalmente, há mais de uma solução $\psi_i(x)$, i = 1, ...

Isto significa que existem várias funções de onda possíveis.
Cada função de onda ψ_i tem seu própria valor de energia E_i.

A Equação de Schrödinger

Quando as energias de duas funções de onda, $\psi_i(x)$ e $\psi_j(x)$, onde $i \neq j$, são iguais, $E_i = E_j$, se diz que este nível de energia é degenerado.

Neste caso, a Equação de Schrödinger é linear, isto é:
Se, para um dado potencial $V(x)$, ψ_1 e ψ_2 são soluções com a mesma energia,

$$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi_1(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi_1(x) = E\cdot\psi_1(x) \text{ e}$$

$$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi_2(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi_2(x) = E\cdot\psi_2(x),$$

então qualquer combinação linear de ψ_1 e ψ_2,
$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ também é solução com
a mesma energia:

$$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi(x) = E\cdot\psi(x)$$

Erwin Schrödinger

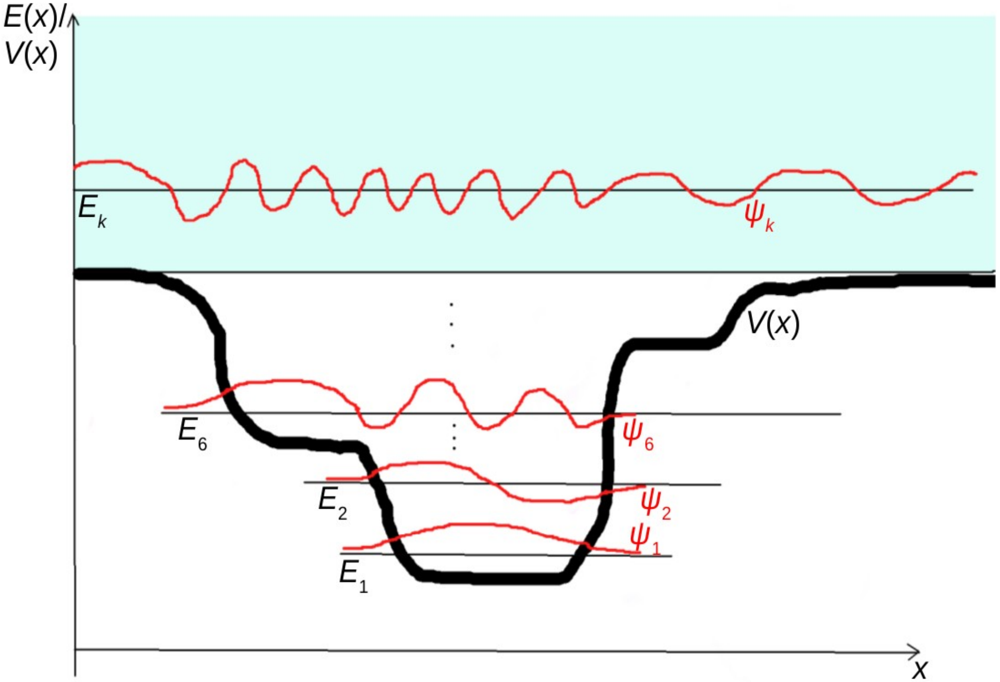
É um bom exercício mostrar isto em casa.

Condições, que uma função de onda tem que satisfazer

- $\psi(x)$ tem que satisfazer a Equação de Schrödinger
- $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ têm que ser contínuas (exceção: pode ter quinas em posições de transição para regiões com potenciais infinitos)
- $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ têm que ser finitas
- $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ têm que ser unívocas
- condição de normalização: $\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^*\psi(x)dx = 1$

“Receita de Bolo”

Dado $V(x)$ => Procurar combinações $\psi(x)$, E (resolver a E. d. S.)



Para $E > V(-\infty)$ e/ou $E > V(+\infty)$:
estado “livre”,
espectro contínuo de energias

Para $E < V(-\infty)$ e $E < V(+\infty)$,
“poço de potencial”:
estado ligado,
níveis de energia quantizados

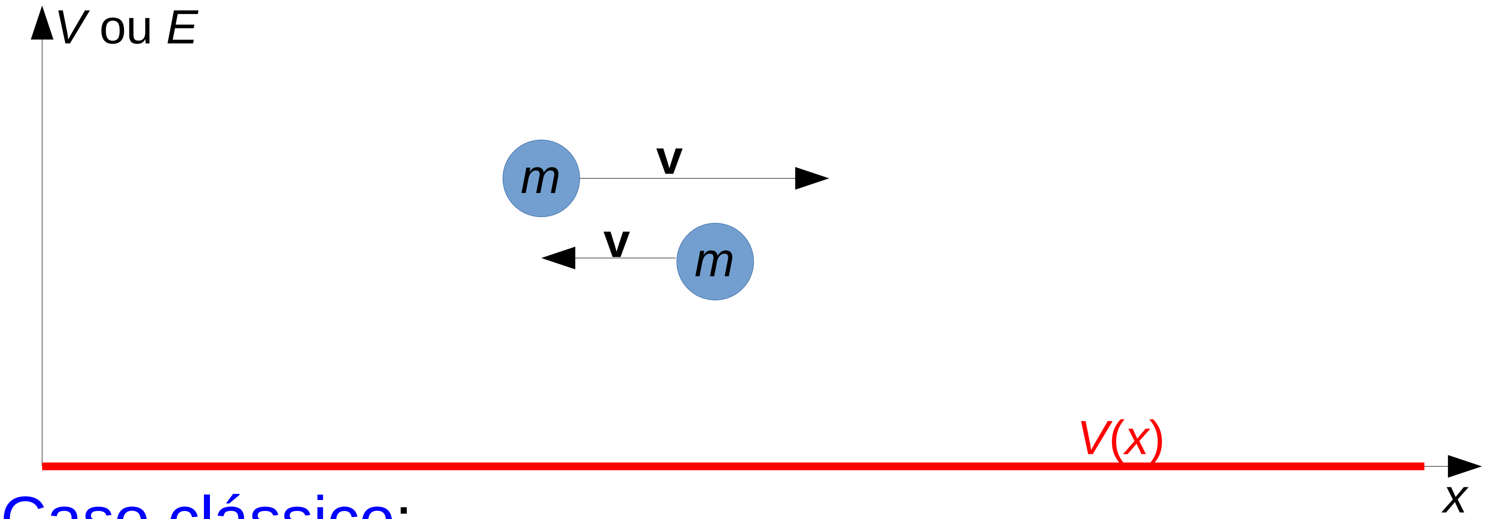
Para $E < V_{min}$ não há solução

Em regiões, onde:

- $E > V(x)$ (classicamente “permitido”)
  => sinal de $\psi''/\psi = 2m(V-E)/\hbar^2$ negativo:
  $\psi(x)$ oscilatório, cos/sen kx, ou $e^{\pm ikx}$, onde $k = \sqrt{2m(E-V)}/\hbar$ ($\lambda = 2\pi/k$)
- $E < V(x)$ (classicamente “proibido”) => sinal de ψ''/ψ positivo:
  $\psi(x)$ exponencial, $e^{\pm\alpha x}$, onde $\alpha = \sqrt{2m(V-E)}/\hbar$
- $V(x) = \infty$: $\psi(x) = 0$

A Partícula Livre

$V(x) = 0$



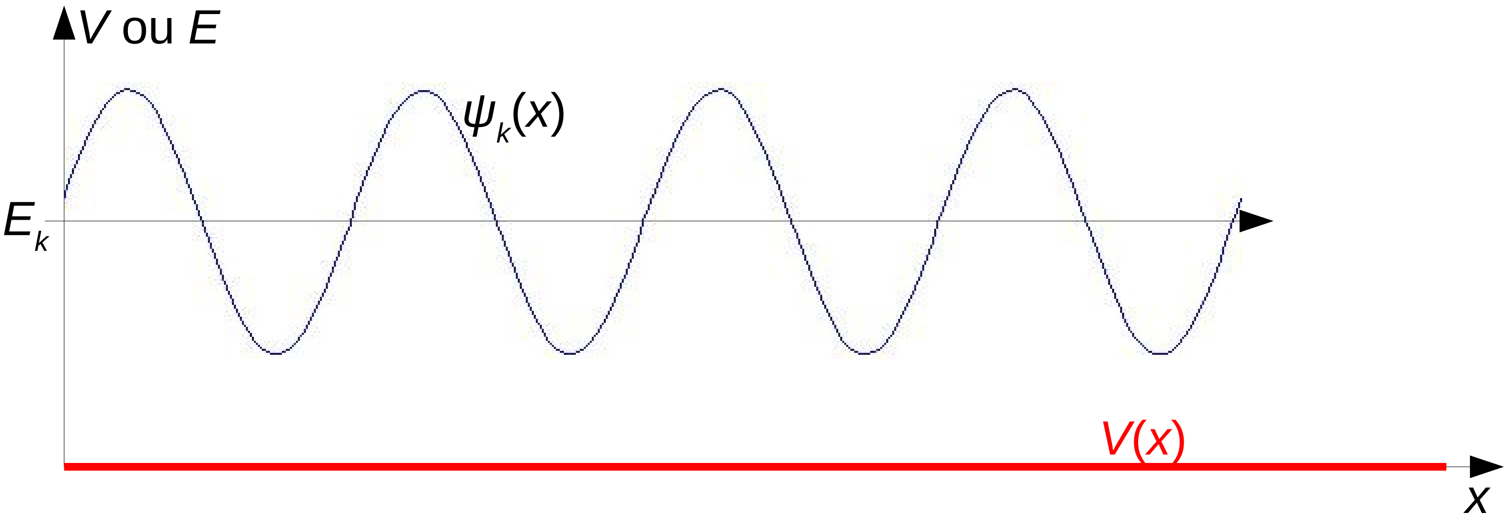
Caso clássico:

$E > 0$: Uma partícula se movimentando com velocidade constante pra direita ou esquerda ($v = \pm\sqrt{2E/m}$)

$E < 0$: Não existe

A Partícula Livre

Caso quântico



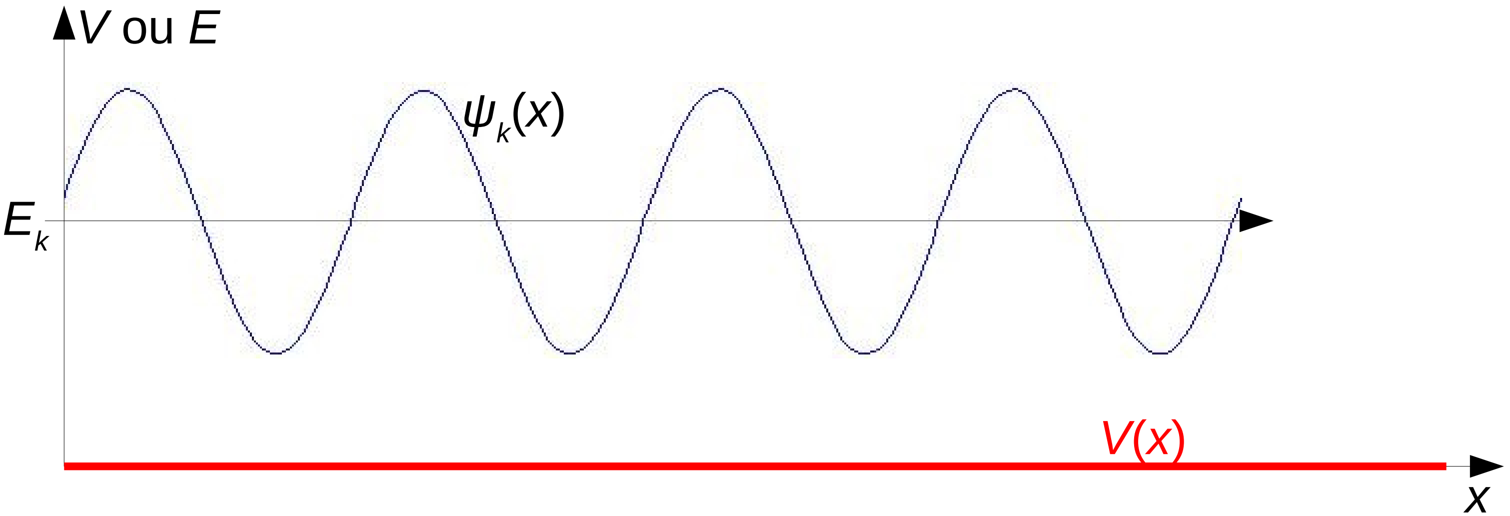
Equação de Schrödinger dependente do tempo p. $E > 0$:

$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 = i\hbar \cdot \partial\Psi(x,t)/\partial t$

solução: $\Psi(x,t) = C \cdot e^{\,i(\pm kx - \omega t)}$, já que
$\partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 = C \cdot i^2 k^2 \cdot e^{\,i(\pm kx - \omega t)} = -k^2 \cdot \Psi(x,t)$, e
$\partial\Psi(x,t)/\partial t = C \cdot (-i\omega) \cdot e^{\,i(\pm kx - \omega t)} = -i\omega \cdot \Psi(x,t)$
=> E.d.S.: $-\hbar^2 k^2/2m \cdot \Psi(x,t) = \hbar\omega \cdot \Psi(x,t)$

A Partícula Livre

Caso quântico



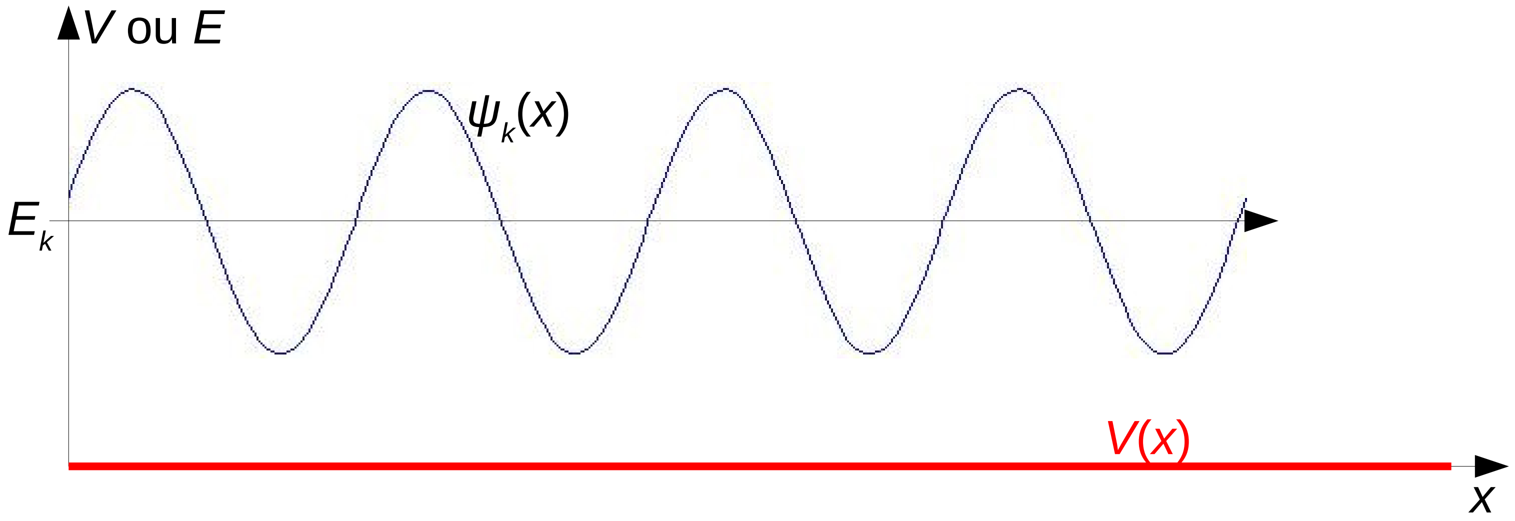
Equação de Schrödinger dependente do tempo p. $E > 0$:

$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 = i\hbar \cdot \partial\Psi(x,t)/\partial t$

solução: $\Psi(x) = C \cdot e^{\,i(\pm kx - \omega t)} = e^{\,-i\omega t} \cdot C \cdot e^{\,\pm ikx} = \varphi(t) \cdot \psi(x)$, onde
$\varphi(t) = e^{\,-i\omega t} = e^{\,-iEt/\hbar} \Rightarrow E = \hbar\omega$,
$\psi(x) = C \cdot e^{\,\pm ikx}$, $\quad E = E_k = \hbar^2 k^2/2m \Leftrightarrow k = \sqrt{2mE}/\hbar$

A Partícula Livre

Caso quântico

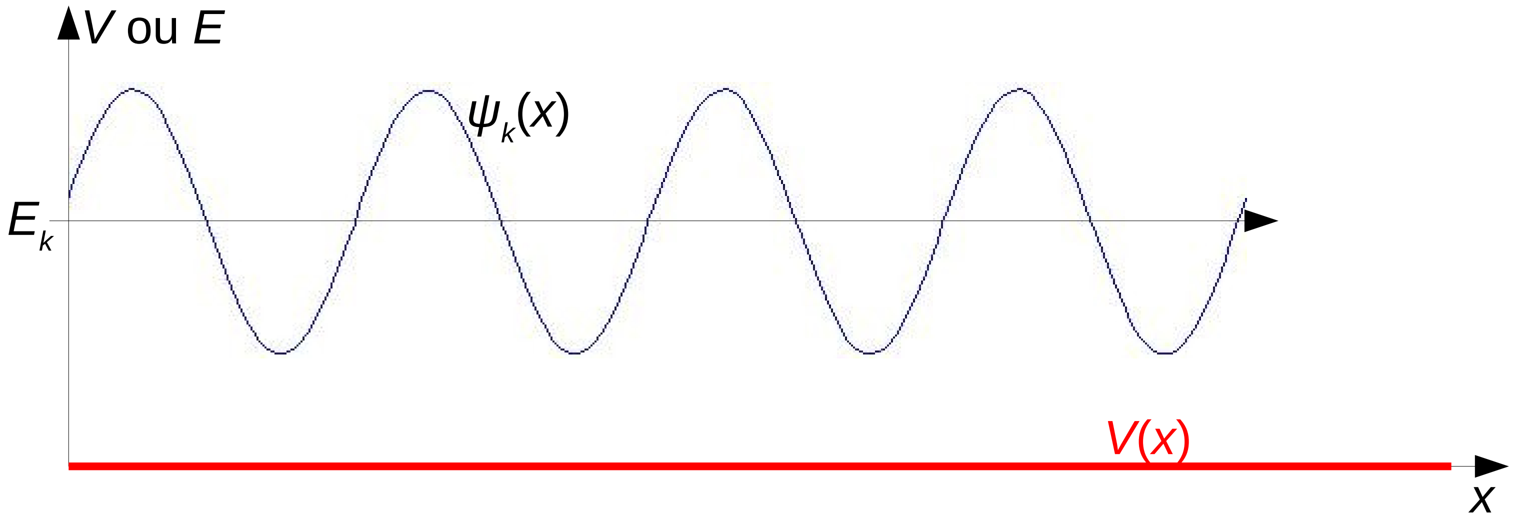


$$\Psi(x) = C\cdot e^{\,i(\pm kx-\omega t)}$$

A solução com $+k$ corresponde a uma onda propagando-se pra direita, já que $\Psi(x) = C\cdot e^{\,i(kx-\omega t)} = C\cdot e^{\,ik(x-vt)}$, com $v = \omega/k$, é da forma $g(x\text{-}vt)$ e analógicamente, a com $-k$, a uma onda propagando-se pra esquerda.

A Partícula Livre

Caso quântico



Já que $V(x) = 0$ não depende do tempo, também deve ser possível resolver o problem da partícula livre usando a Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\psi(x)/\partial x^2 = E \cdot \psi(x)$$

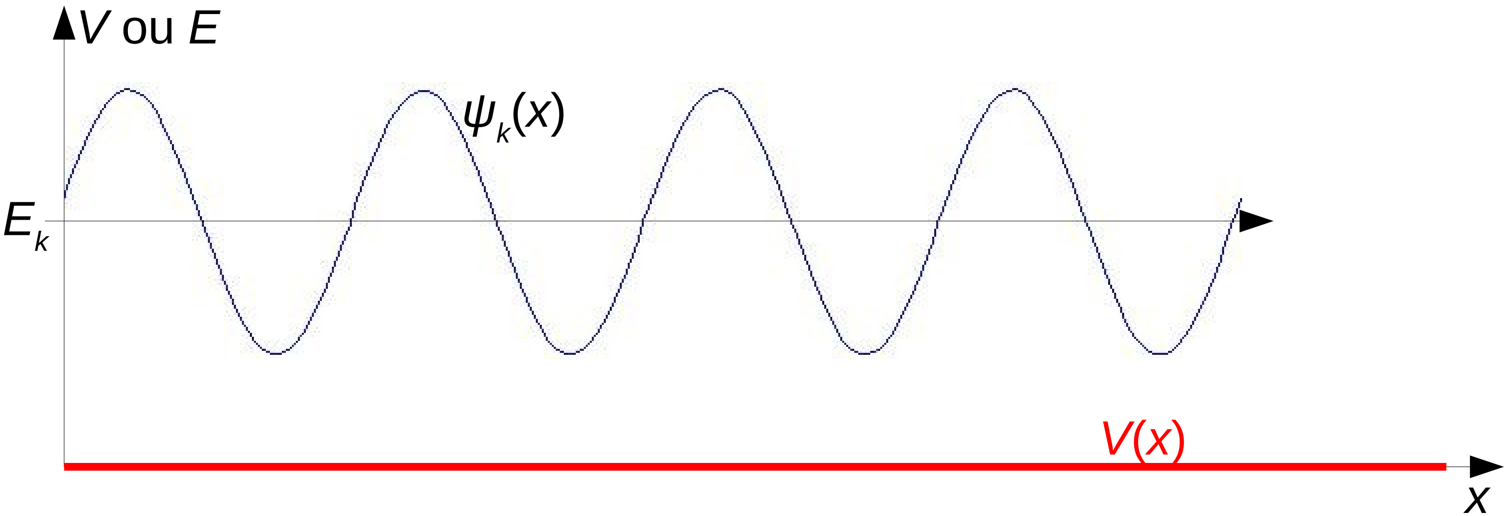
$\psi(x) = A \cdot \text{sen}\, kx + B \cdot \cos kx$

$\Rightarrow \partial^2\psi(x)/\partial x^2 = A \cdot (-k^2) \cdot \text{sen}\, kx + B \cdot (-k^2) \cdot \cos kx = -k^2 \cdot \psi(x)$

$\Rightarrow$ E.d.S.: $\hbar^2 k^2/2m \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x)$

A Partícula Livre

Caso quântico



Já que $V(x) = 0$ não depende do tempo, também deve ser possível resolver o problem da partícula livre usando a Equação de Schrödinger independente do tempo:

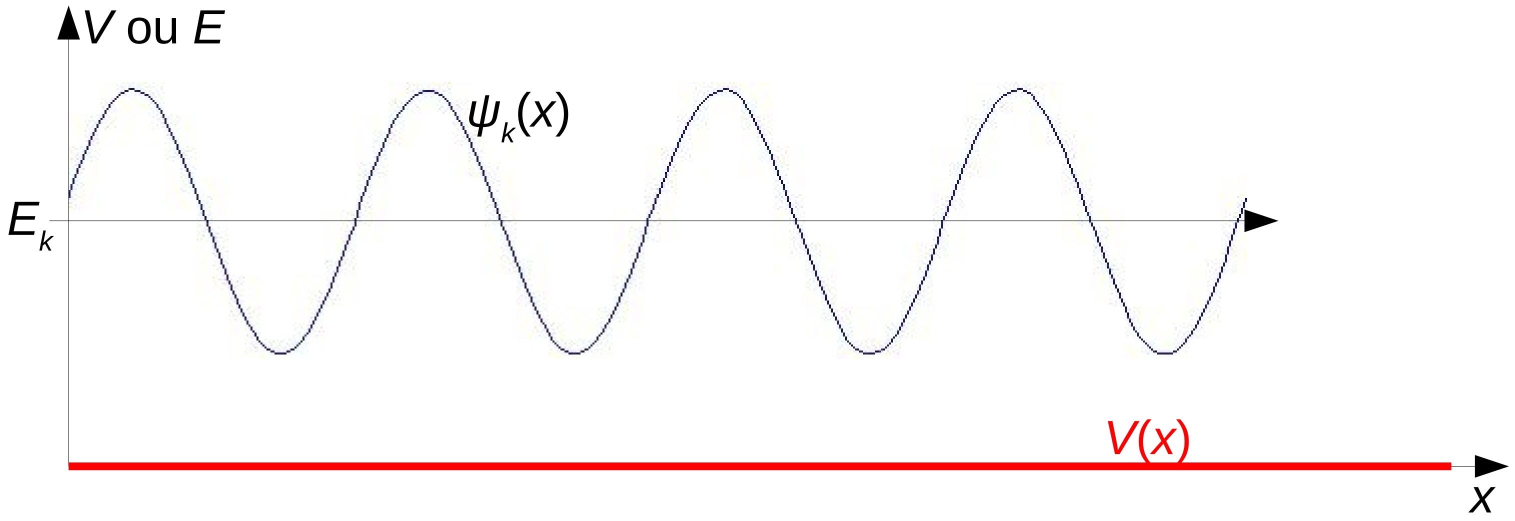
$$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\psi(x)/\partial x^2 = E \cdot \psi(x)$$

$$\psi(x) = A \cdot \text{sen } kx + B \cdot \cos kx, \text{ onde } E = E_k = \hbar^2 k^2/2m \Leftrightarrow k = \pm\sqrt{2mE}/\hbar$$

$E < 0$: sem solução

A Partícula Livre

Caso quântico



Mas o que as soluções encontradas usando a Equação de Schrödinger dependente do tempo, $C\cdot e^{\pm ikx}$, e estas últimas têm a ver uma com a outra?

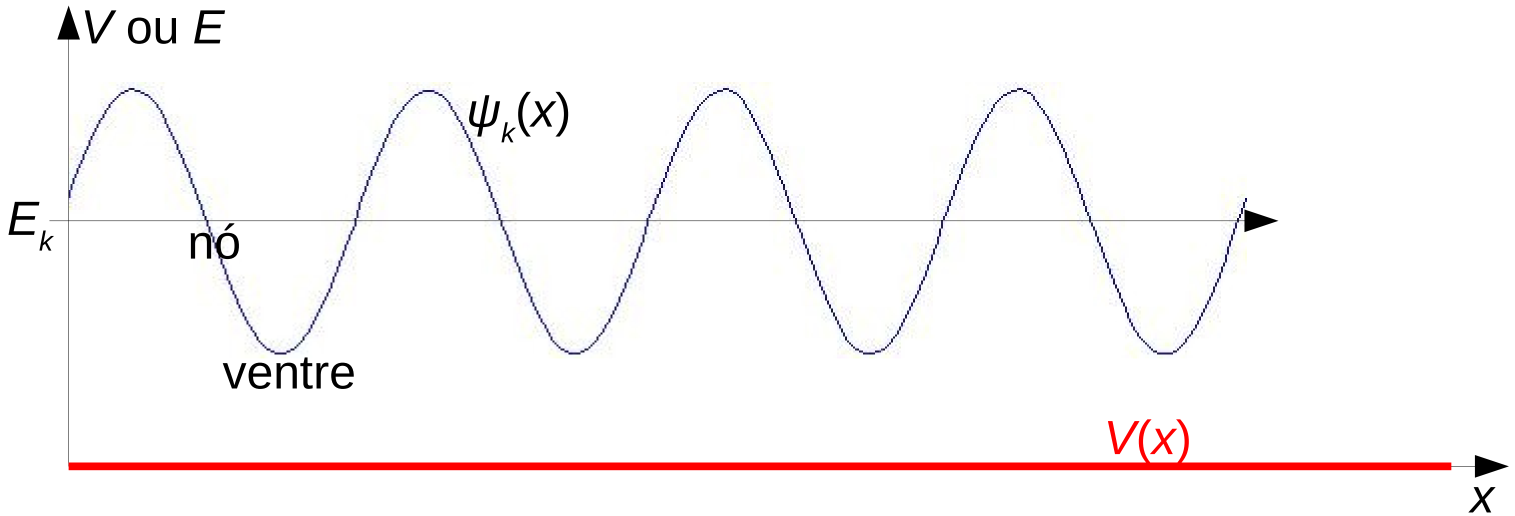
As últimas são combinações lineares das soluções $C\cdot e^{\pm ikx}$, já que:

$\cos kx = ½\cdot(e^{+ikx}+e^{-ikx})$ e $\text{sen}\, kx = -i/2\cdot(e^{+ikx}-e^{-ikx})$

(e vice-versa: $e^{+ikx} = \cos kx + i\cdot\text{sen}\, kx$ e $e^{-ikx} = \cos kx + -i\cdot\text{sen}\, kx$)

A Partícula Livre

Caso quântico

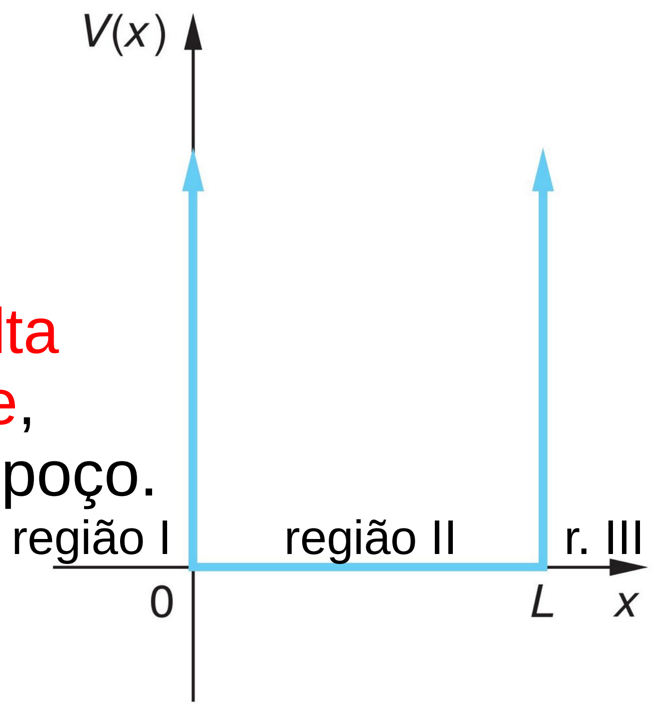


=> $A \cdot \text{sen}\, kx$ e $B \cdot \cos kx$ correspondem a combinações de ondas propagando-se pra direita, e ondas propagando-se pra esquerda, ou seja, a ondas estacionárias.

Não esqueçam, que a função de onda completa ainda contém a parte dependente do tempo, $\varphi(t) = e^{-i\omega t} = e^{-iEt/\hbar}$.

O Poço Quadrado Infinito

$V(x) = 0$ para $0 < x < L$ (região II),
∞ para $x < 0$ ou $x > L$ (regiões I e III).



Caso clássico

- $E > 0$: Partícula movimentando-se ida e volta entre $x = 0$ e $x = L$ com velocidade constante, $v = \pm\sqrt{2E/m}$, sendo refletida nas paredes do poço.

- $E < 0$: Impossível

Caso quântico

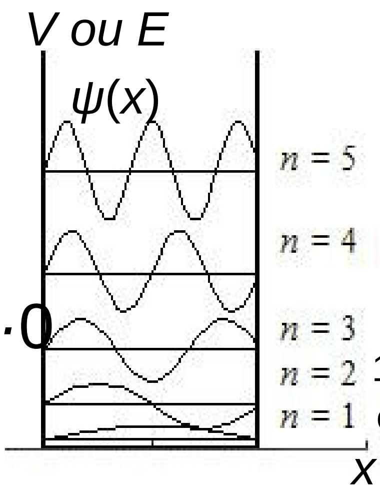
- $E < 0$: Sem solução

- $E > 0$:
  - $0 < x < L$: "partícula livre", $\psi_{II}(x) = A \cdot \text{sen}\, kx + B \cdot \cos kx$, onde $k = \pm\sqrt{2mE}/\hbar$
  - $x < 0$ e $x > L$: $\psi_I(x) = 0$, $\psi_{III}(x) = 0$

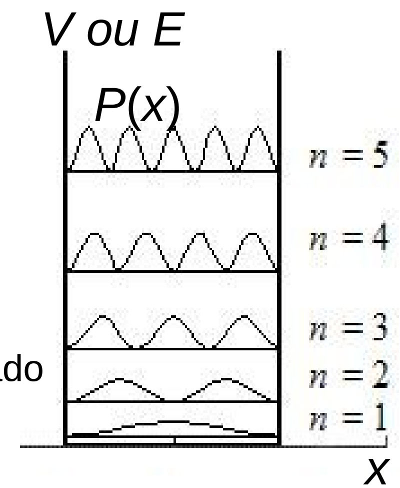
O Poço Quadrado Infinito

Mas ψ tem que ser contínua:

$\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$ e $\psi_{II}(L) = \psi_{III}(L)$



1º estado excitado
estado funda-
mental



$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) = 0$

$\Rightarrow \psi_{II}(0) = A\cdot\text{sen } k\cdot 0 + \cancel{B\cdot\cos k\cdot 0}$

$\psi_{II}(L) = \psi_{III}(L) = 0$

$\Rightarrow \psi_{II}(L) = A\cdot\text{sen } kL = 0 \;\; \Rightarrow kL = n\cdot\pi$

$\Rightarrow k = k_n = n\pi/L,$

$E = E_n = \hbar^2 k_n^{\,2}/2m = n^2\pi^2\hbar^2/2mL^2 = n^2E_1,$ onde $E_1 = \pi^2\hbar^2/2mL^2$

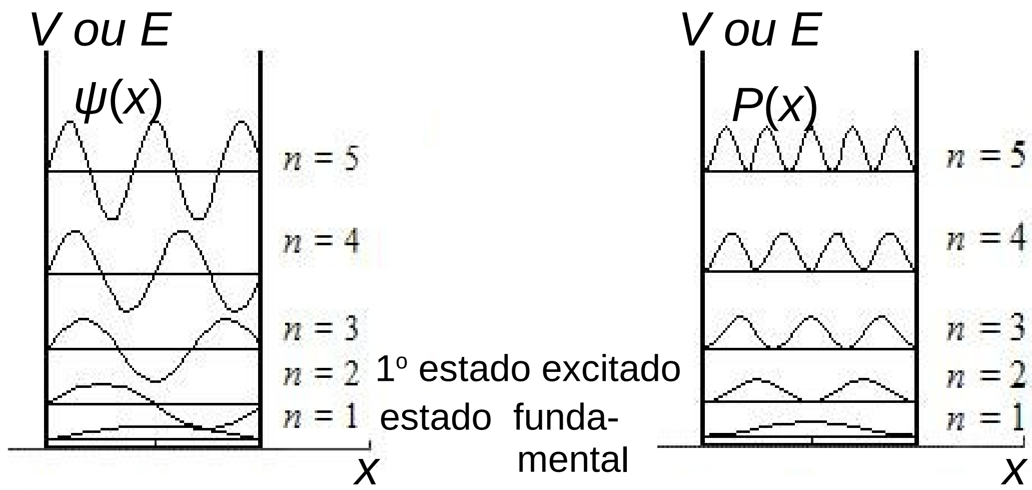
As condições de contorno causam a quantização da energia, resp., do número de onda!

O Poço Quadrado Infinito

Lembrando que a solução completa $\Psi(x,t)$ ainda contém a parte

$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}$,

que corresponde a uma oscilação com frequência



$$\omega = E/\hbar = \hbar k_n^2/2m = n^2\pi^2\hbar/2mL^2 = \omega_n$$

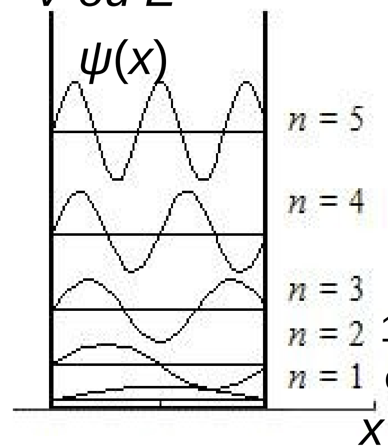
=> Solução completa:

$$\Psi_n(x) = \psi_n(x)\varphi_n(t) = A_n \cdot \text{sen}\, k_n x \cdot e^{-i\omega n t} \text{ para } 0 < x < L,$$

$$0 \text{ para } x < 0 \text{ ou } x > L$$

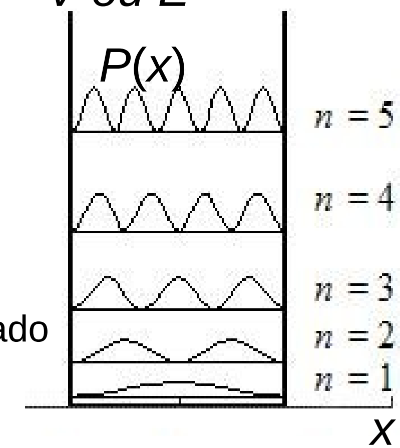
A resolução do poço quadrado infinito é matematicamente análoga àquela da corda vibrante.

O Poço Quadrado Infinito



1º estado excitado

estado funda-mental



Resumo:

=> Solução:

$\psi_n(x) = A_n \cdot \mathrm{sen}\, k_n x$, onde $k_n = n\pi/L$ para $0 < x < L$

0 para $x < 0$ ou $x > L$

$E_n = \hbar^2 k_n^{\,2}/2m = n^2\pi^2\hbar^2/2mL^2 = n^2 E_1$

Falta achar A_n:

Condição de normalização:

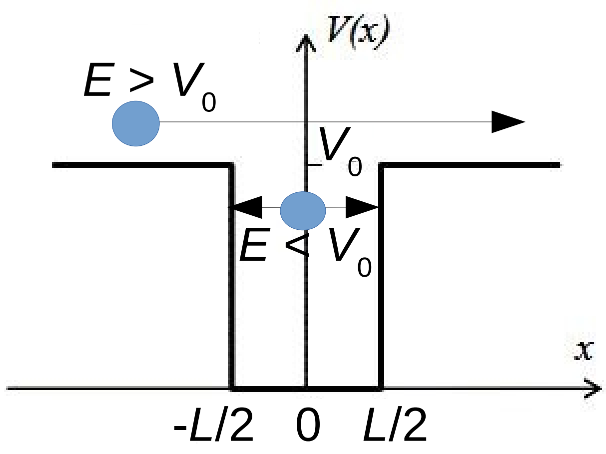
$$\int_{-\infty}^{\infty} P_n(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x)^* \psi_n(x) dx = \cancel{\int_{-\infty}^{0} 0 \cdot 0\, dx} + \int_0^L A_n^{\,2} \cdot \mathrm{sen}^2\, k_n x\, dx + \cancel{\int_L^{\infty} 0 \cdot 0\, dx}$$

$$= A_n^{\,2} \cdot \int_0^L \mathrm{sen}^2\, n\pi x/L\, dx = A_n^{\,2} \cdot L/2 = 1$$

=> $A_n = \sqrt{2/L}$

O Poço Quadrado Finito

É como o poço quadrado infinito, mas com paredes de altura finita:



$V(x) = 0$ para $-L/2 < x < L/2$,
V_0 para $x < -L/2$ ou $x > L/2$

! Agora o sistema de coordenadas é escolhido tal, que $x = 0$ fica no meio do poço.

Caso Clássico

- $E < V_0$: Partícula movimentando-se ida e volta entre $x = -L/2$ e $x = L/2$ com velocidade constante, $v = \pm\sqrt{2E/m}$, sendo refletida nas paredes do poço (mesmo comportamento que no poço infinito).

- $E > V_0$: Partícula movimentando-se até chegar no poço com $v = \pm\sqrt{2(E-V_0)/m}$, atravessando o poço com $v = \pm\sqrt{2E/m}$, e continuando na mesma direção com a velocidade inicial.

O Poço Quadrado Finito

Caso Quântico

Solução ($E < V_0$):

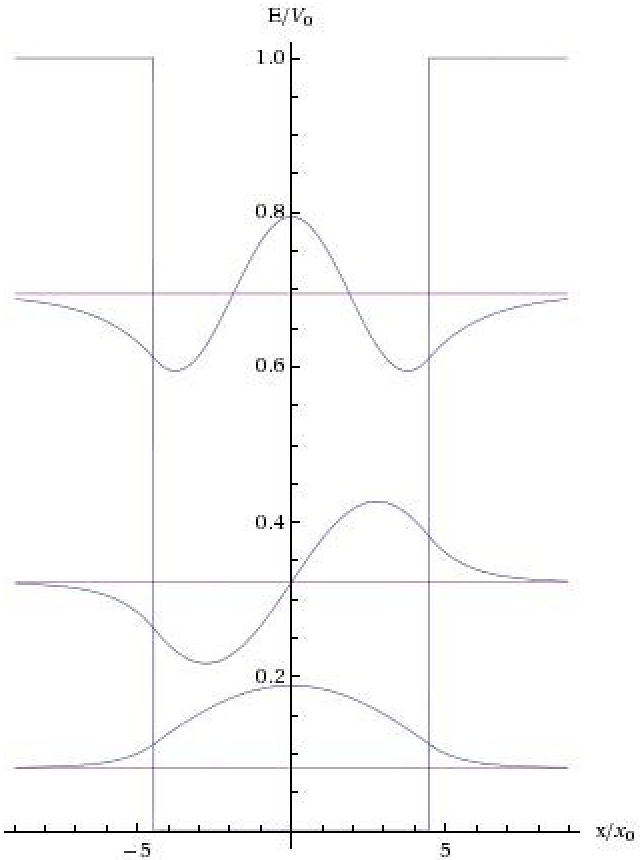
$\psi_n(x) = A\cdot \text{sen/cos}\ k_n x$, onde $k_n = \pm\sqrt{2mE_n}/\hbar$

para $-L/2 < x < L/2$

$B\cdot e^{\alpha x}$, onde $\alpha = \sqrt{2m(V_0 - E_n)}\ /\ \hbar$

para $x < -L/2$

$\pm B\cdot e^{-\alpha x}$ para $x > L/2$



A função de onda "penetra" um pouco nas regiões classicamente "proibidas".

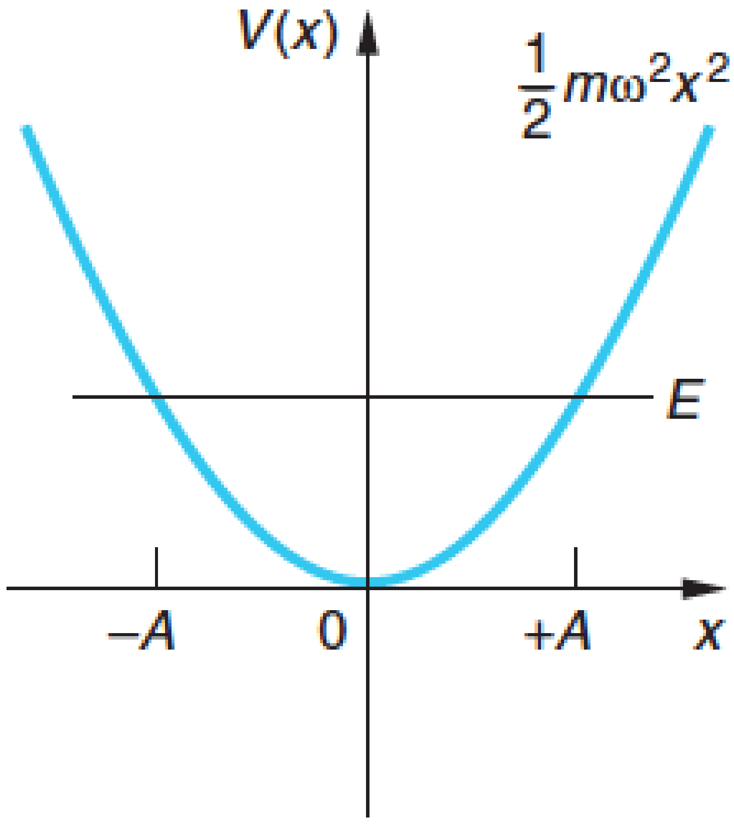
Por isto, no poço finito cabe uma onda com c. d. o. um pouco maior, do que num poço infinito do mesmo tamanho.

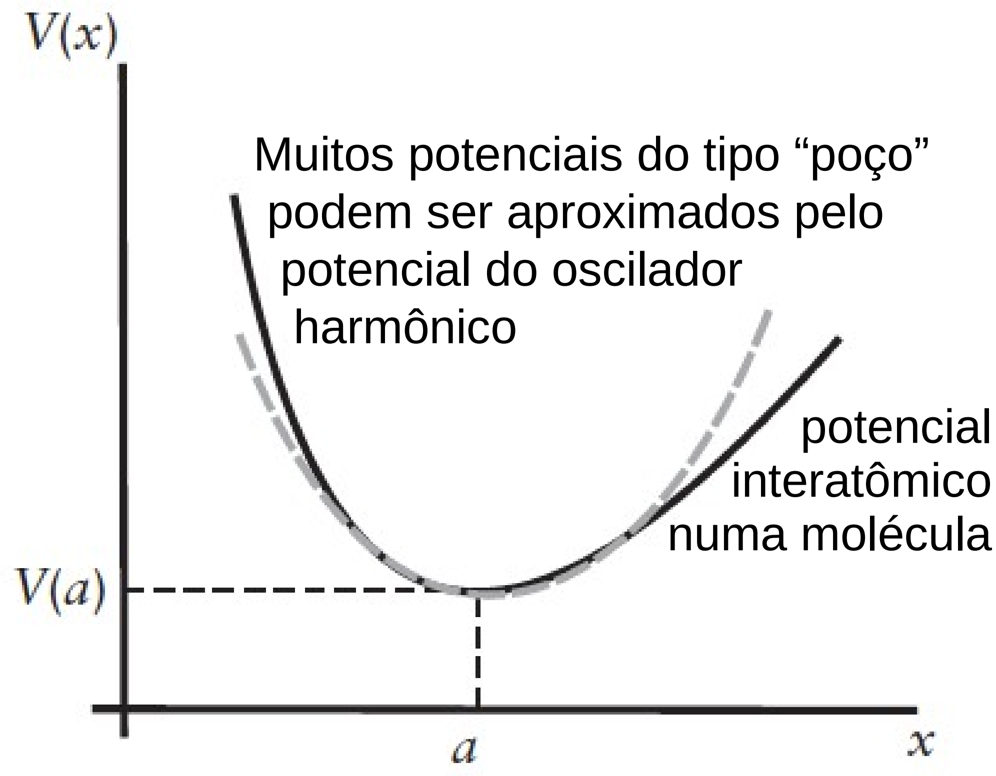
=> As energias E_n são um pouco menores que no poço infinito.

(Não tratamos o caso $E > V_0$ aqui)

O Oscilador Harmônico

Potencial $V(x) = ½ \cdot kx^2 = ½ \cdot m\omega^2 x^2$



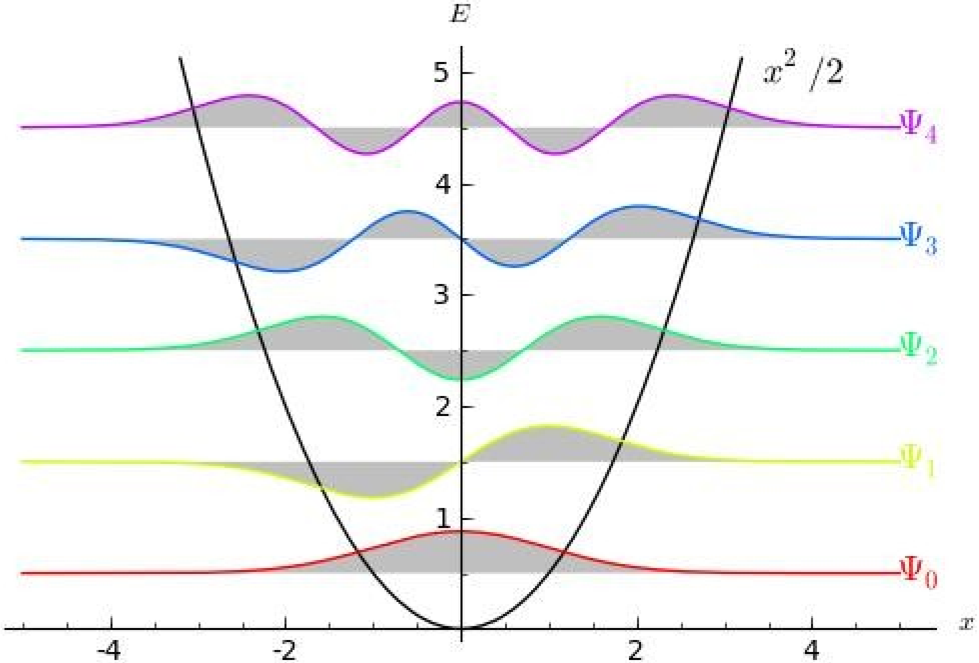


Na física clássica (exemplo mola), a partícula com energia E oscila com frequência angular ω entre as posições $-A$ e $+A$, onde $E = ½ \cdot m\omega^2 A^2$.
A probabilidade de estadia é mais alta perto dos pontos de retorno $-A$ e $+A$, por que lá, a partícula se movimenta com velocidade menor.

O Oscilador Harmônico

Caso quântico: Pela simetria de $V(x)$, esperamos que $P(x) = |\psi(x)|^2$ seja simétrica também => $\psi(x)$ tem que ser simétrica, $\psi(x) = \psi(-x)$, ou antissimétrica, $\psi(x) = -\psi(-x)$.

Funções de Onda do Oscilador Harmônico



As energias são:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

As soluções são da forma:

$\psi_n(x) = C_n \cdot e^{-m\omega x^2/2\hbar} \cdot H_n(x)$,

onde C_n = const. de norm.

$e^{-m\omega x^2/2\hbar}$ é uma gaussiana, e

$H_n(x)$ = polinômio de Hermite de n-ésimo grau

$$\Psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-y^2/2}$$

$$\Psi_1 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2}y\, e^{-y^2/2}$$

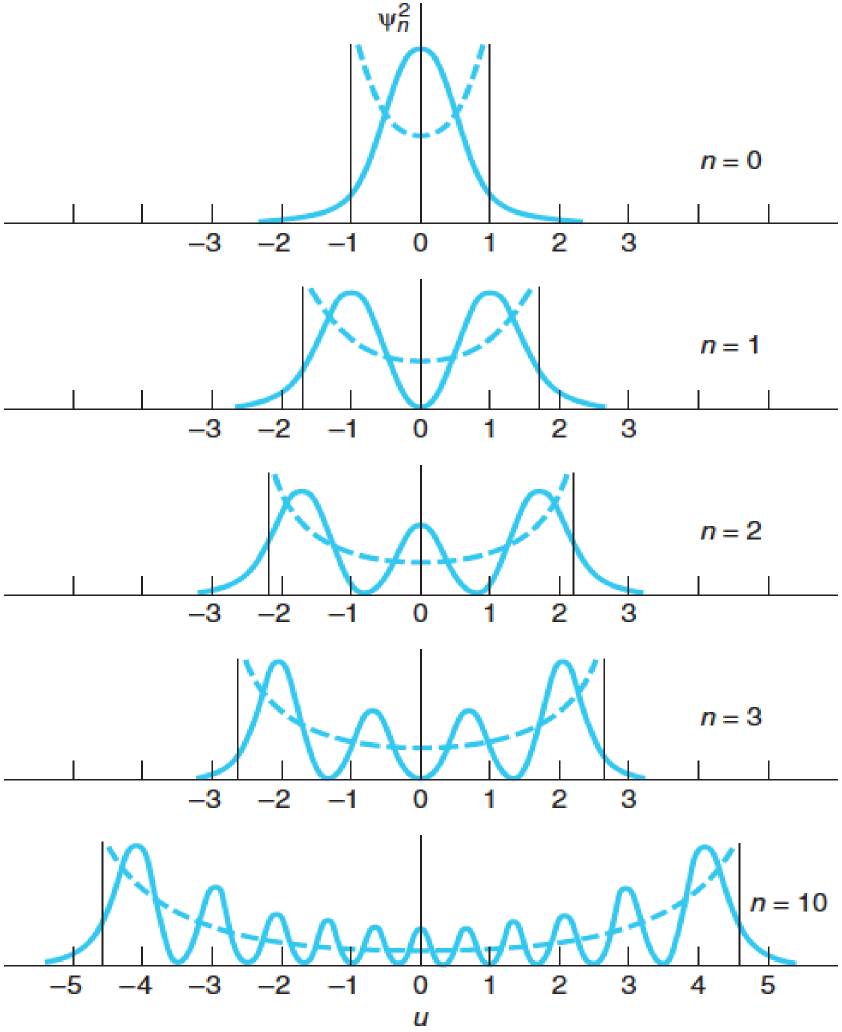
$$\Psi_2 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2}}(2y^2 - 1)\, e^{-y^2/2}$$

$$\Psi_3 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{3}}(2y^3 - 3y)\, e^{-y^2/2}$$

$$\alpha = \frac{m\omega}{\hbar} \qquad y = \sqrt{\alpha}\, x$$

O Oscilador Harmônico

As funções de onda levam a estas distribuições de probabilidade:

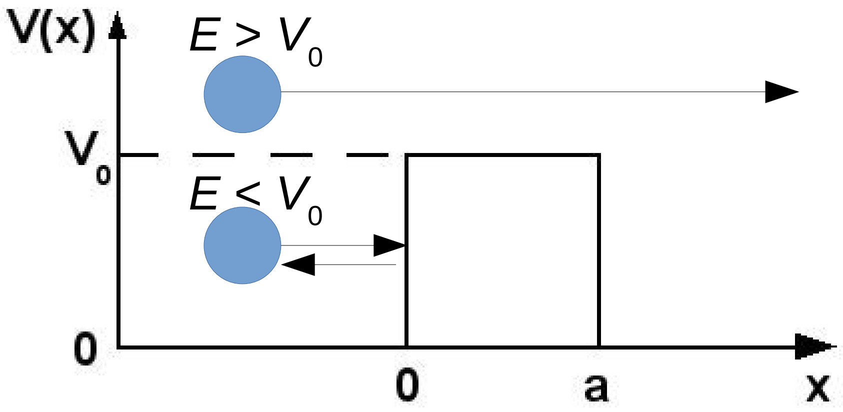


Para grandes números quânticos, a probabilidade de estadia é mais alta perto dos pontos de retorno clássicos.
=> Princípio de correspondência

O Efeito Túnel / Tunelamento

Barreira de Potencial:

$V(x) = 0$ para $0 < x < a$,
V_0 para $x < 0$ ou $x > a$



Caso Clássico

- $E < V_0$: Barreira "impassável", a partícula é refletida de volta para de onde ela veio

- $E > V_0$: Todas as partículas passam a barreira (perdendo velocidade chegando na barreira, e recuperando a velocidade inicial saindo do outro lado)

O Efeito Túnel / Tunelamento

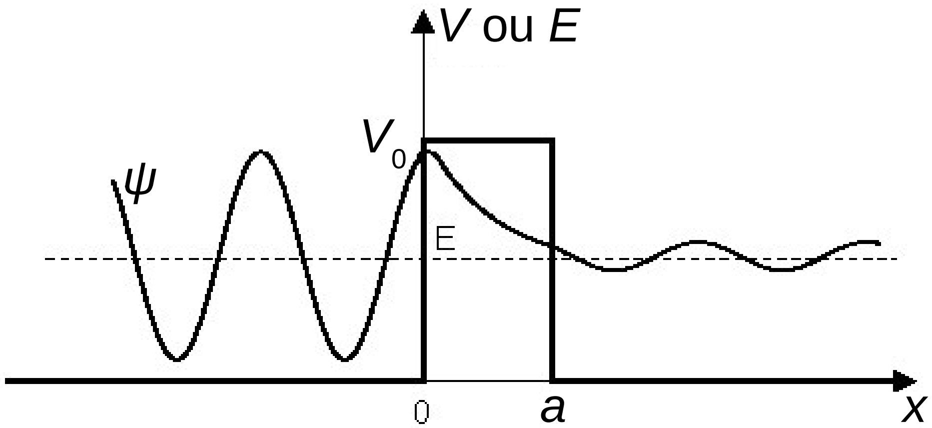
Caso Quântico

- $E < V_0$:

A barreira é passável com coeficiente de transmissão

$T = |A_2|^2/|A_1|^2$ prop. $e^{-\alpha a}$,

onde $\alpha = \sqrt{2m(V_0-E)}\,/\,\hbar$

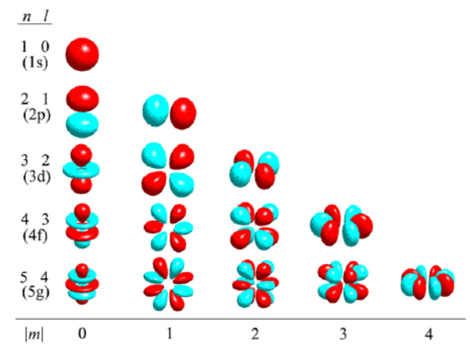


Isto é, uma partícula com energia $E < V_0$ passa a barreira com probabilidade T, ou quando um feixe de partículas / uma onda com intensidade $|A_1|^2$ chega na barreira uma parte com intensidade $T \cdot |A_1|^2$ consegue passar a barreira (e uma parte de intensidade $(1-T) \cdot |A_1|^2$ é refletida).

(Não tratamos o caso $E > V_0$ aqui)

Interações Atômicas e Moleculares

Universidade Federal do ABC



FIM PRA HOJE