Valores esperados

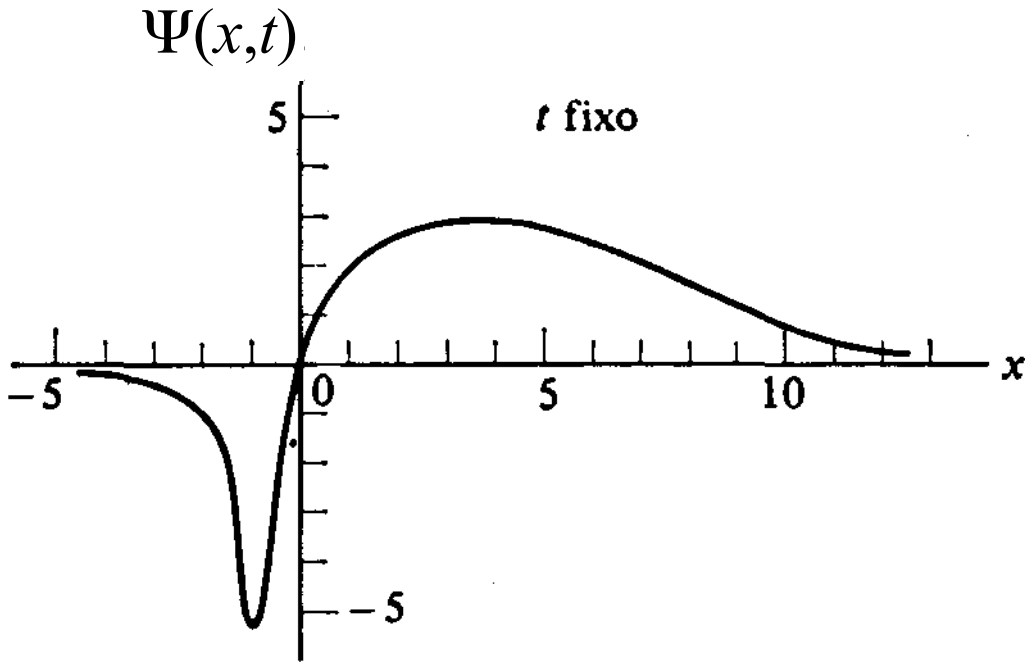
Vimos que: $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x)\, dx \equiv \dfrac{\int x P(x)\, dx}{\int P(x)\, dx} = \dfrac{\int \psi^* x \psi\, dx}{\int \psi^* \psi\, dx}$

No caso geral de uma função de x:

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

Para o momento e a energia: $\hat{p} = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x}$ e $\hat{E} = i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}$.

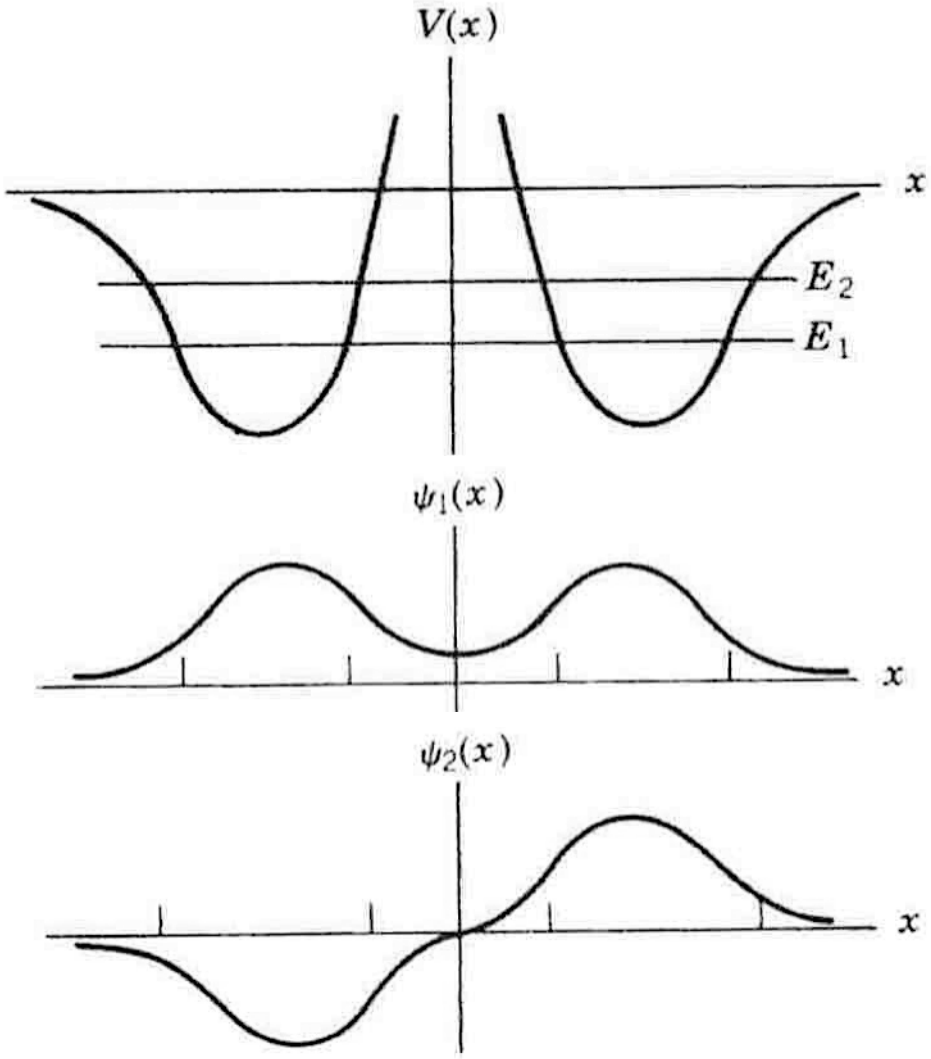
Lista 3, Problema 2) Em um certo instante, uma função de onda depende da posição conforme está mostrado na figura abaixo. (a) Se fosse feita uma medida que possa localizar a partícula associada em um elemento dx do eixo x nesse instante, onde seria maior a probabilidade de encontrá-la ? (b) Onde seria menor esta probabilidade ? (c) As chances de que ela seja encontrada em *qualquer* valor positivo do eixo x seriam melhores do que as chances de que seja encontrada em *qualquer* valor negativo ?



Vamos voltar ao caso da molécula de amônia, NH_3:

Potencial de duplo poço, que representa o potencial ao qual o átomo de N está submetido na molécula de amônia.

A simetria do potencial implica na existência de autofunções com paridade definida. Propriedades de simetria + curvaturas das funções de onda nos dão indicações sobre a forma das soluções. As figuras mostram as funções de onda dos 2 primeiros estados ligados.

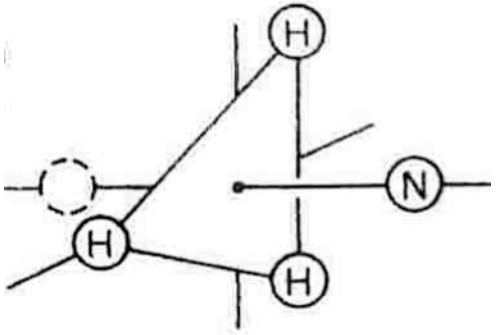


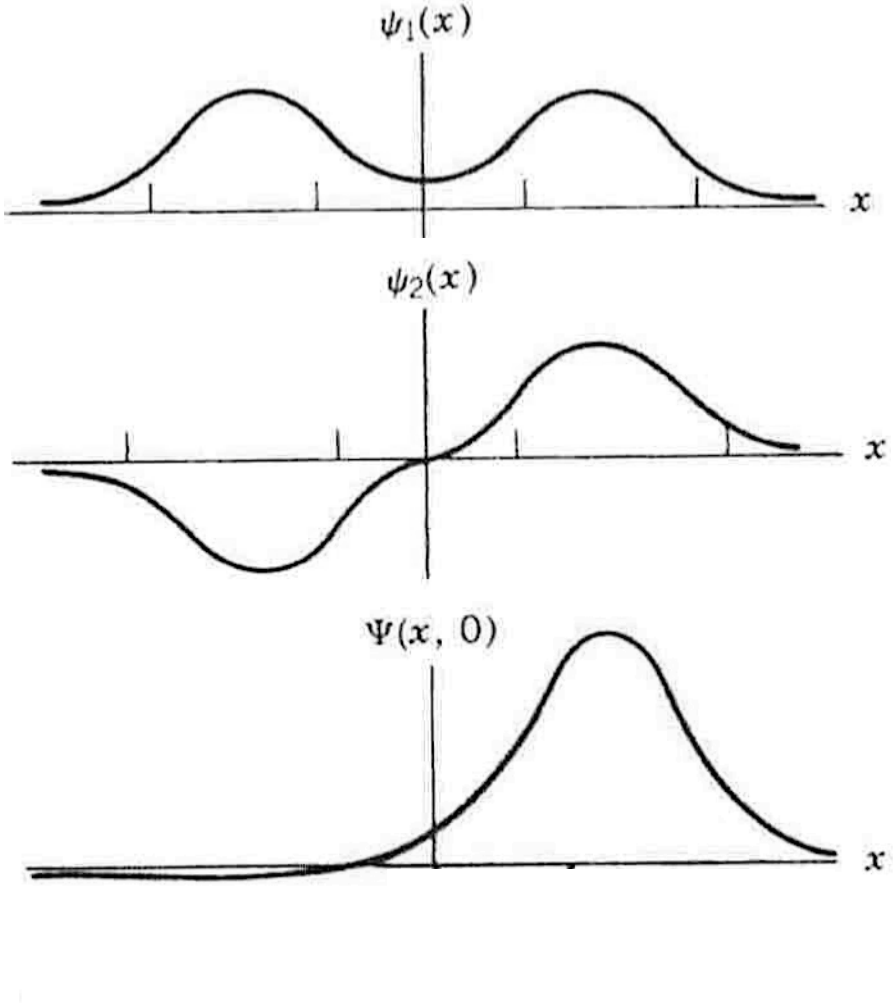
Suponhamos que a função de onda do N seja uma combinação linear dessas duas soluções, por exemplo:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + \psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar}\right]$$

Esta superposição de estados estacionários produz um valor esperado para a posição do N que oscila no tempo com uma frequência dada por:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$





$\nu = 23870$ MHz

Transições Radiativas

Vimos que o modelo de Bohr previa estados estacionários para o e^- e transições radiativas entre estes estados. No modelo, porém, não havia um mecanismo capaz de determinar essas transições.

A forma adequada de se determinar as probabilidades de transição e outras propriedades relacionadas é por meio da eletrodinâmica quântica, mas isso está além do nosso programa.

Mas há uma forma semi-clássica de incluir as transições radiativas. Esta forma usa os níveis de energia atômicos da teoria de Schrödinger e trata a excitação e desexcitação dos níveis por meio da teoria clássica da radiação.

As hipóteses de Bohr aparecem naturalmente. Os estados estacionários e as transições radiativas surgem com clareza da inspeção do módulo quadrado da função de onda.

Transições Radiativas

Um aspecto importante, uma vez que estamos tratando de transições radiativas é incluir a carga do elétron, e , explicitamente nos cálculos. Introduzimos então o momento de dipolo elétrico, como o produto do valor esperado de $<x>$ pela carga e: $e\langle x\rangle = e\int_{-\infty}^{\infty} x\left|\Psi(x,t)\right|^2 dx$

Estamos particularmente interessados nas situações em que esta grandeza oscila no tempo, uma vez que um dipolo oscilante emite radiação, de acordo com a eletrodinâmica clássica.

Não há dependência temporal e, portanto, nenhuma radiação emitida, se Ψ representa um estado estacionário, uma vez que, neste caso:

$\left|\Psi(x,t)\right|^2 = \left|\psi(x)\right|^2$, pois a dependência temporal é:

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

Transições Radiativas

O momento de dipolo elétrico, então, fica:

$$e\langle x\rangle = e\int_{-\infty}^{\infty} x\left|\Psi(x,t)\right|^2 dx = e\int_{-\infty}^{\infty} x\left|\psi(x)\right|^2 dx$$

que não oscila no tempo e portanto não emite radiação, de acordo com a hipótese de Bohr para os estados estacionários.

Um sistema capaz de irradiar corresponde a uma situação na qual Ψ é dada por uma superposição de estados estacionários.

Vamos superpor dois estados n e n', supondo que $E_n > E_{n'}$:

$$\Psi(x,t) = c\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} + c'\psi_{n'}(x)e^{-iE_{n'}t/\hbar}$$

Chamamos este tipo de estado de *estado de transição*, uma vez que a função de onda fornece, simultaneamente, probabilidades de encontrar o sistema em 2 estados de energia diferentes. A densidade de probabilidade inclui termos dependentes e independentes do tempo.

Transições Radiativas

Assim, o momento de dipolo elétrico, então, fica:

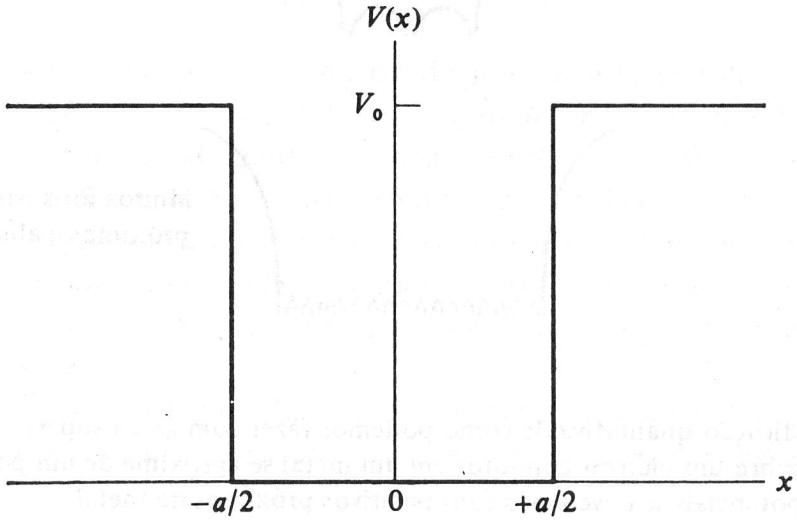
$$e\langle x\rangle = e\int_{-\infty}^{\infty} x\left\{|c\psi_n|^2 + c^* c'\psi_n^*\psi_{n'}e^{i(E_n-E_{n'})t/\hbar} + c'^* c\psi_{n'}^*\psi_n e^{-i(E_n-E_{n'})t/\hbar} + |c'\psi_{n'}|^2\right\}dx$$

As integrais dos termos estacionários são nulas para funções de onda com paridade bem definida, além de não serem associadas a emissão ou absorção de radiação.

As outras duas integrais apresentam termos oscilantes, com frequência:

$$\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h}$$

Os produtos c^*c' e c'^*c são chamados de amplitudes de transição para, respectivamente, transições $n' \longrightarrow n$ e $n \longrightarrow n'$.



Poço de potencial: $E < V_0$

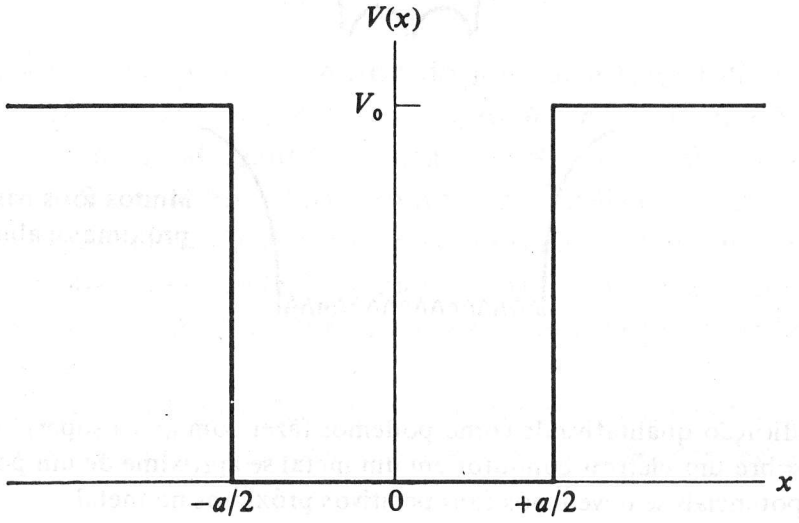
Clássica: partícula confinada dentro do poço. Qualquer valor de $E \geq 0$ possível.

Quântica: 3 regiões. À esquerda, dentro e à direita do poço. Vamos analisá-las por partes.

Dentro, $-a/2 < x < a/2$: $\psi(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x}$

com: $k_1 = \dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \dfrac{p_1}{\hbar}$

Essa solução representa uma partícula oscilando dentro do poço. Pela simetria do problema, devemos ter ondas com a mesma amplitude nos 2 sentidos.



Poços de potencial: $E < V_0$

Dentro, $-a/2 < x < a/2$:

$$\psi(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x}$$

com: $k_1 = \dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \dfrac{p_1}{\hbar}$

Ondas com a mesma amplitude nos 2 sentidos.
Elas se combinam formando uma onda estacionária. Então podemos fazer $A = B$:

$$\psi(x) = B\left(e^{ik_1 x} + e^{-ik_1 x}\right) = B' \frac{e^{ik_1 x} + e^{-ik_1 x}}{2}$$

$$\therefore \psi(x) = B' \cos k_1 x \Rightarrow \Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$$

A autofunção terá nós fixos nos pontos onde $\cos k_1 x = 0$.

Mas essa não é a única maneira de igualar as amplitudes: fazer $A = -B$ é tão bom quanto. Assim:

$$\psi(x) = A\left(e^{ik_1x} - e^{-ik_1x}\right) = A' \frac{e^{ik_1x} - e^{-ik_1x}}{2i}$$

$$\therefore \psi(x) = A' \operatorname{sen} k_1 x \Rightarrow \Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$$

Se ambas são soluções $\Rightarrow$ solução geral será uma combinação linear: $\psi(x) = A' \operatorname{sen} k_1 x + B' \cos k_1 x$

Tem 2 constantes arbitrárias e é equivalente à solução com exponenciais complexas.

Regiões fora do poço:

$\psi(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x}$ para $x < -a/2$. Com: $k_2 = \dfrac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = \dfrac{p_2}{\hbar}$

$\psi(x) = Fe^{k_2x} + Ge^{-k_2x}$ para $x > a/2$

Também são soluções estacionárias, mas não apresentam nós.

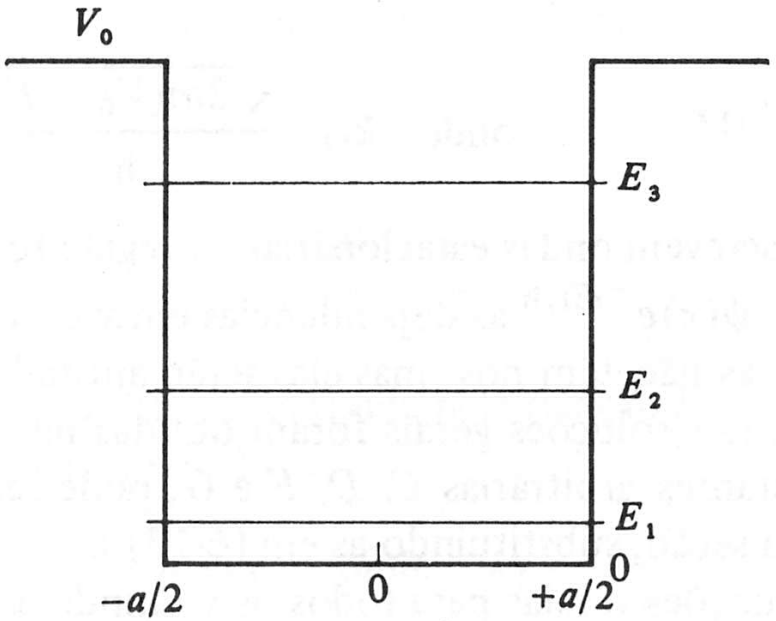
As autofunções válidas para todo o espaço são obtidas unindo as 3 soluções, que envolvem as 6 constantes arbitrárias, obedecendo as propriedades das autofunções:

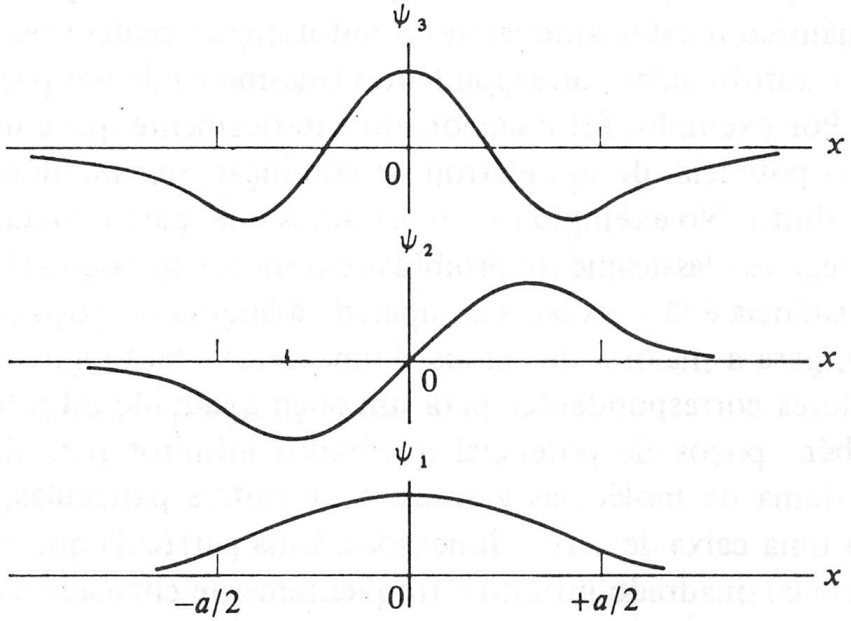
$$\psi(x) \text{ finita} \Rightarrow D = F = 0$$

Assim ficamos com 4 constantes e 4 equações (continuidade da autofunção e de sua derivada em $a/2$ e $-a/2$).

Mas uma deve continuar não especificada, pois a amplitude deve ser normalizada.

Mas temos mais 1 parâmetro para ajustar: a energia total, E. Isso faz com que apenas um conjunto de valores da energia seja admissível.





A solução (das equações transcendentais*) é apresentada no apêndice G, pág. 879 (Eisberg).

Curvatura aumenta com E. Mais oscilações $\Rightarrow > k$.

Notar que não existe um 4º estado ligado, pois $E_4 > V_0$.

$$* \begin{cases} \varepsilon \tan\varepsilon = \sqrt{\left(mV_0a^2/2\hbar^2\right) - \varepsilon^2}\,; \text{ e} \\ -\varepsilon \cot\varepsilon = \sqrt{\left(mV_0a^2/2\hbar^2\right) - \varepsilon^2} \end{cases} \qquad \text{com: } \varepsilon = \sqrt{mEa^2/2\hbar^2}$$