5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Breve revisão

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

Equação de Schrödinger independente do tempo (1 partícula em 1 dimensão)

- $\psi(x)$ é a função de onda e define o estado do sistema
- $\Psi(x,t)=\psi(x)\exp(-iEt/\hbar)$ é a solução da eq. de Schrödinger dep. do tempo.

Estamos interessados em estados estacionários:

- Propriedades independentes do tempo
- $V=V(x)$

- $|\psi(x)|^2$: densidade de probabilidade
- $|\psi(x)|^2dx$: probabilidade entre x e $x+dx$

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 1

A função de onda, $\psi(x)$, ou função de estado determina o estado do sistema.

Toda informação possível do sistema pode ser obtida de $\psi(x)$.

$\psi^*(x)\psi(x)dx$ é a probabilidade da partícula estar no intervalo dx, ao redor do ponto x.

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 1

Para três dimensões:

$$\psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z)\,dxdydz$$

Para duas partículas em uma dimensão:

$$\psi^*(x_1,x_2)\psi(x_1,x_2)\,dx_1dx_2$$

Para duas partículas em três dimensões:

$$\psi^*(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2)\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2)dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2$$

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 1

$|\psi|^2$ tem interpretação probabilística e deve satisfazer alguns requerimentos

$$\int_{\text{todo espaço}} \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau = 1$$

Todo espaço:
- $-\infty, \infty$
- $0, \infty$
- $-A, A$
- Etc.

- Unívoca
- Contínua e derivada primeira contínua
- Quadraticamente integrável
- "Bem comportada"

Postulados da Mecânica Quântica
Postulado 2

A função de onda deve satisfazer a equação

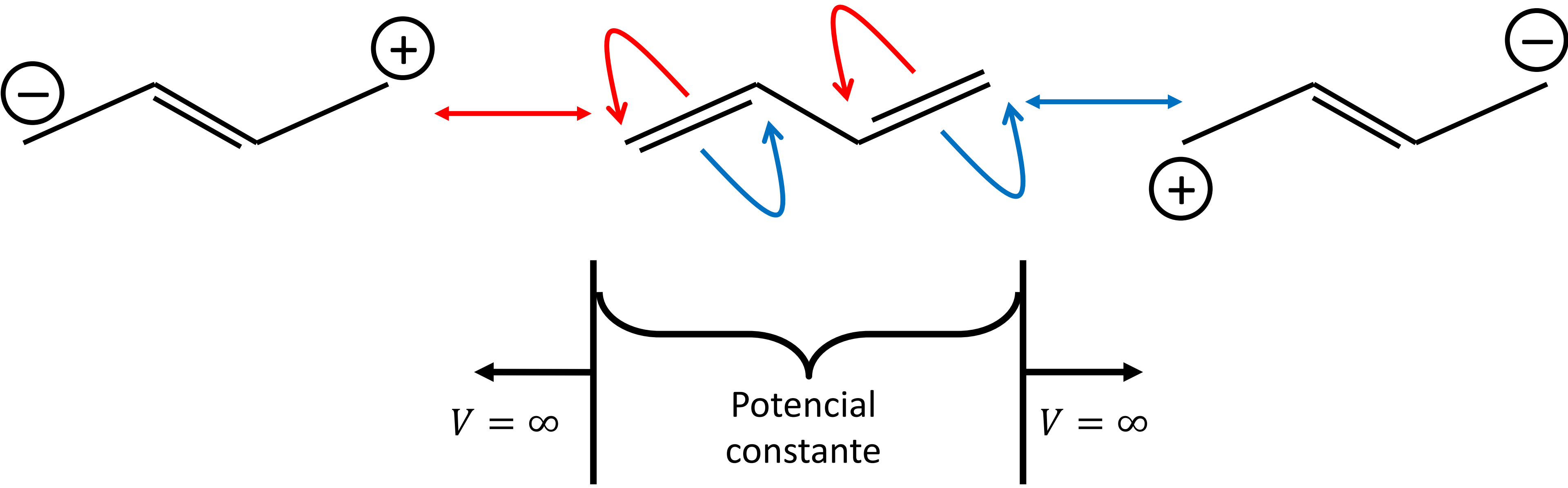
de Schrödinger

- dependente do tempo (geral)
- independente do tempo (est. estacionário)

Partícula na caixa

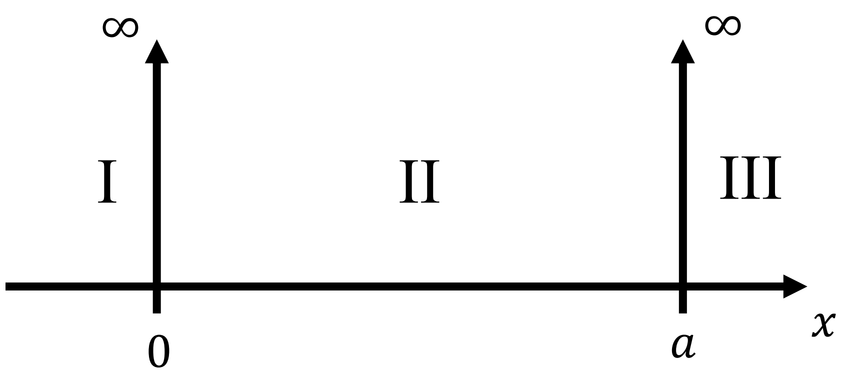
- Porque sistemas/moléculas com ligações π conjugadas absorvem radiação eletromagnética?
- Qual o valor de energia será absorvido?
- Qual a energia dos níveis envolvidos?
- Observação experimental: quanto maior a cadeia conjugada, menor a energia da radiação absorvida.

Partícula na caixa
Butadieno



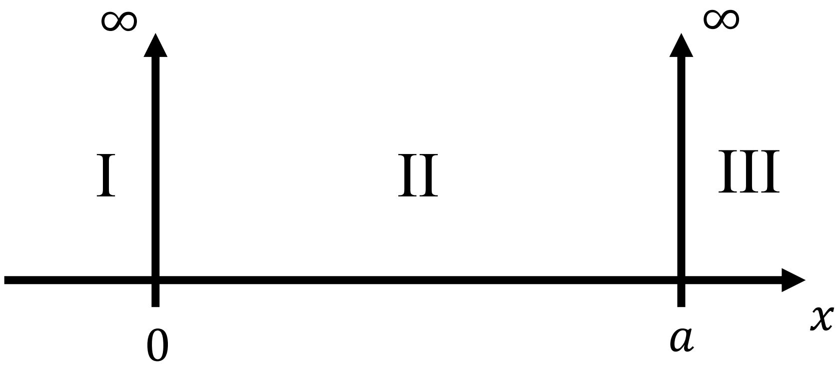
Partícula na caixa
Butadieno

Modelo simples



$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para}\, 0 \le x \le a \\ \infty & \text{para}\, x < 0\, \text{ou}\, x > a \end{cases}$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger



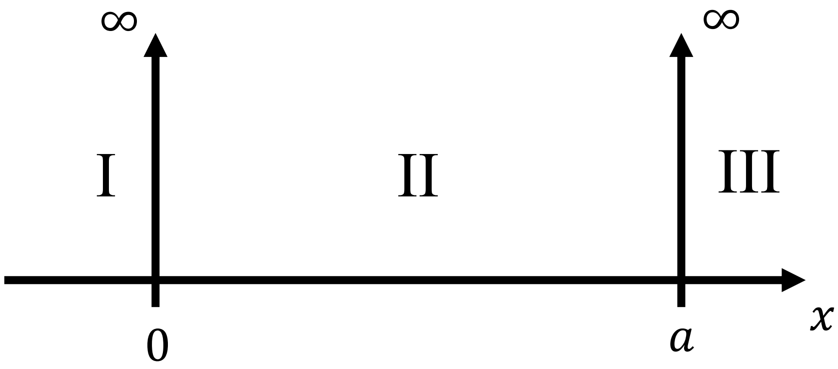
$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para}\, 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{para}\, x < 0\, \text{ou}\, x > a \end{cases}$$

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

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

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

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger



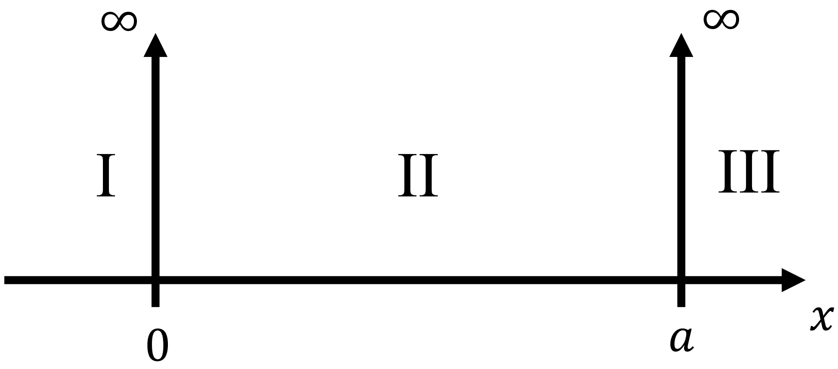
$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para}\, 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{para}\, x < 0\, \text{ou}\, x > a \end{cases}$$

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

Fora da caixa (I e III): $V = \infty$

$$\psi(x < 0 | x > a) = 0 \xrightarrow[\text{contínua}]{\text{Função}} \begin{cases} \psi(x = 0) = 0 \\ \\ \psi(x = a) = 0 \end{cases}$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger



$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para}\, 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{para}\, x < 0\, \text{ou}\, x > a \end{cases}$$

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

Dentro da caixa (II): $V = 0$

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

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2}\psi$$

Qual função que, derivada duas vezes, resulta nela mesma vezes uma constante, mas com o sinal trocado?

sen e cos

$$f(x) = A\,\text{sen}\,rx$$

$$\frac{df}{dx} = Ar\cos rx$$

$$\frac{d^2f}{dx^2} = -Ar^2\,\text{sen}\,rx \;= -r^2 f(x)$$

$$g(x) = B\cos sx$$

$$\frac{dg}{dx} = -Bs\,\text{sen}\,sx$$

$$\frac{d^2g}{dx^2} = -Bs^2\cos sx \;= -s^2 g(x)$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\psi(x) = A\,\mathrm{sen}\,rx + B\cos sx$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2}\psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -r^2 A\,\mathrm{sen}\,rx - s^2 B\cos sx \quad = -\frac{2mE}{\hbar^2}A\,\mathrm{sen}\,rx - \frac{2mE}{\hbar^2}B\cos sx$$

Devem ser iguais

$$r = s = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2}\psi$$

$$\psi(x) = A\,\mathrm{sen}\,rx + B\cos sx$$

$$\psi(x) = A\,\mathrm{sen}\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}x\right] + B\cos\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}x\right]$$

- $\psi(x)$ deve ser comportada: contínua, etc.
  - Fora da caixa: $\psi(x) = 0$
  - $\psi(x = 0) = 0$
  - $\psi(x = a) = 0$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\psi(x) = A\,\mathrm{sen}\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right] + B\cos\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right]$$

$\psi(x=0) = 0$

$$\psi(x=0) = A\,\cancelto{0}{\mathrm{sen}\,0} + B\,\cancelto{1}{\cos 0} = 0$$

$$B = 0$$

$$\psi(x) = A\,\mathrm{sen}\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right]$$

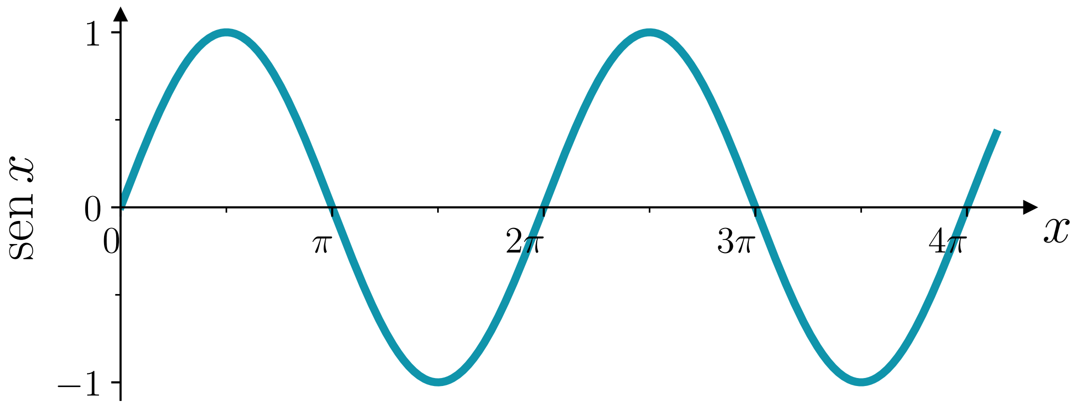
Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\psi(x) = A\,\mathrm{sen}\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right]$$

$$\psi(x = a) = 0$$

$$\psi(x = a) = A\,\mathrm{sen}\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} a\right] = 0$$

Quando o seno é zero?



$\mathrm{sen}\,x = 0$ se $x = n\pi$

$n = 0, 1, 2, \ldots$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\psi(x=a) = A\,\mathrm{sen}\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} a\right] = 0$$

$$\mathrm{sen}\, x = 0 \quad \text{se} \quad x = n\pi$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots$$

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} a = n\pi$$

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

- Solução com $n = 0$ não é aceitável:
  - $\psi = 0$
  - $|\psi|^2 = 0$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} a = n\pi \qquad\qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

$$= \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad\qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

O número quântico, n, aparece da resolução da equação.

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}\left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right] \qquad E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

$$= A \operatorname{sen}\left[\left(\frac{\cancel{2m}}{\cancel{\hbar^2}}\frac{n^2\pi^2\cancel{\hbar^2}}{\cancel{2m}a^2}\right)^{1/2} x\right]$$

$$= A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

Só falta determinar A.

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\psi(x) = A\,\mathrm{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \qquad\qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Normalização:

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{0} |\cancelto{0}{\psi(x)}|^2 dx + \int_{0}^{a} |\psi(x)|^2 dx + \int_{a}^{\infty} |\cancelto{0}{\psi(x)}|^2 dx = 1$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\psi(x) = A\,\mathrm{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = 1$$

$$\int_0^a |A|^2\,\mathrm{sen}^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = 1$$

$$|A|^2 \int_0^a \mathrm{sen}^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = 1$$

Integral indefinida

$$\int \mathrm{sen}^2\,cx\,dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4c}\mathrm{sen}\,2cx$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$|A|^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = 1$$

Integral indefinida

$$\boxed{\int \operatorname{sen}^2 cx\, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4c}\operatorname{sen} 2cx}$$

$$\int_0^a \operatorname{sen}^2 cx dx = \left[\frac{x}{2} - \frac{1}{4c}\operatorname{sen} 2cx\right]_0^a$$

$$= \frac{a}{2} - \frac{1}{4c}\operatorname{sen} 2ca - \cancelto{0}{\left(\frac{0}{2} - \frac{1}{4c}\operatorname{sen} 0\right)}$$

$$= \frac{a}{2} - \frac{1}{4c}\operatorname{sen} 2ca$$

$$c = \frac{n\pi}{a}$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$\int_0^a \operatorname{sen}^2 cx dx = \frac{a}{2} - \frac{1}{4c}\operatorname{sen} 2ca \qquad c = \frac{n\pi}{a}$$

$$\int_0^a \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{a}{2} - \frac{1}{4}\frac{a}{n\pi}\operatorname{sen}\left(2\frac{n\pi}{\cancel{a}}\cancel{a}\right)$$

$$= \frac{a}{2} - \frac{1}{4}\frac{a}{n\pi}\cancelto{0}{\operatorname{sen}(2n\pi)}$$

$$\int_0^a \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{a}{2}$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

$$|A|^2 \int_0^a \mathrm{sen}^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = 1$$

$$\int_0^a \mathrm{sen}^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{a}{2}$$

$$|A|^2 \frac{a}{2} = 1$$

$$|A|^2 = \frac{2}{a}$$

$$A = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}$$

Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

Solução final

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a} \qquad 0 \leq x \leq a \qquad n = 1, 2, \ldots$$

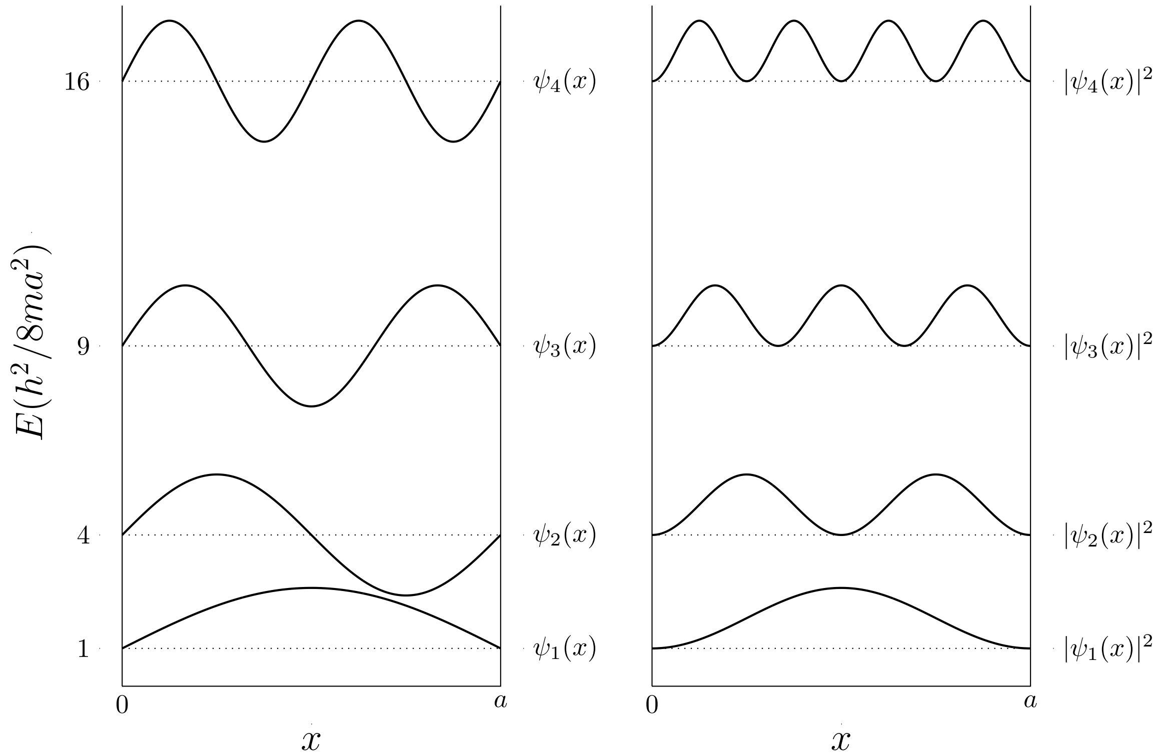
$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad n = 1, 2, \ldots$$

a é o comprimento da caixa

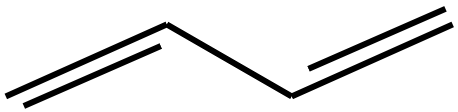
Partícula na caixa
Equação de Schrödinger

Visualizando as soluções

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a} \qquad E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

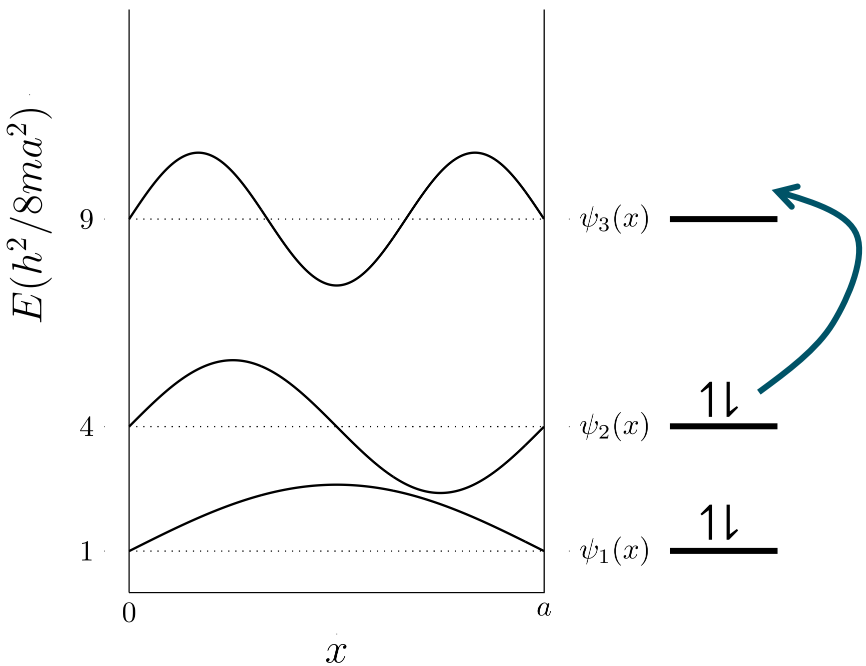


Partícula na caixa
Butadieno



$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

- Distribuir 4 elétrons (das duas ligações π) nos níveis de energia



- Não observamos os valores de energia absoluta diretamente.
- Observamos o espectro.
- Radiação corresponde a transição entre os níveis

Partícula na caixa
Diferença de energia entre dois níveis sucessivos

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n$$

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

$$= \frac{h^2(n+1)^2}{8ma^2} - \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

$$= (n^2 + 2n + 1 - n^2)\frac{h^2}{8ma^2}$$

$$= (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$

Partícula na caixa
Comprimento de onda da transição

$$\Delta E = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\Delta E = h\nu \qquad \nu = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\lambda\nu = c \qquad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

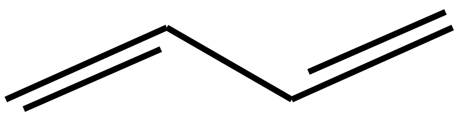
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\lambda = \frac{8mc}{h(2n+1)}a^2$$

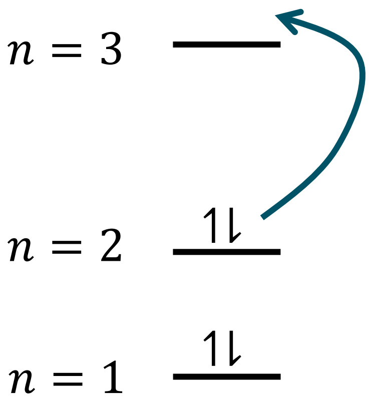
Partícula na caixa
Butadieno

$$a = 8r_\mathrm{C} \qquad r_\mathrm{C} = 70\ \mathrm{pm}$$

$$a = 560\ \mathrm{pm} \quad = 5{,}6 \times 10^{-10}\ \mathrm{m}$$



$$\lambda = \frac{8mc}{h(2n+1)}a^2$$



$$m = m_\mathrm{e} = 9{,}109\,383\,701\,5 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$$

$$c = 2{,}997\,924\,58 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$$

$$h = 6{,}626\,070\,15 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$$

$$n = 2$$

$$\lambda = 207\ \mathrm{nm}$$

Partícula na caixa
Butadieno

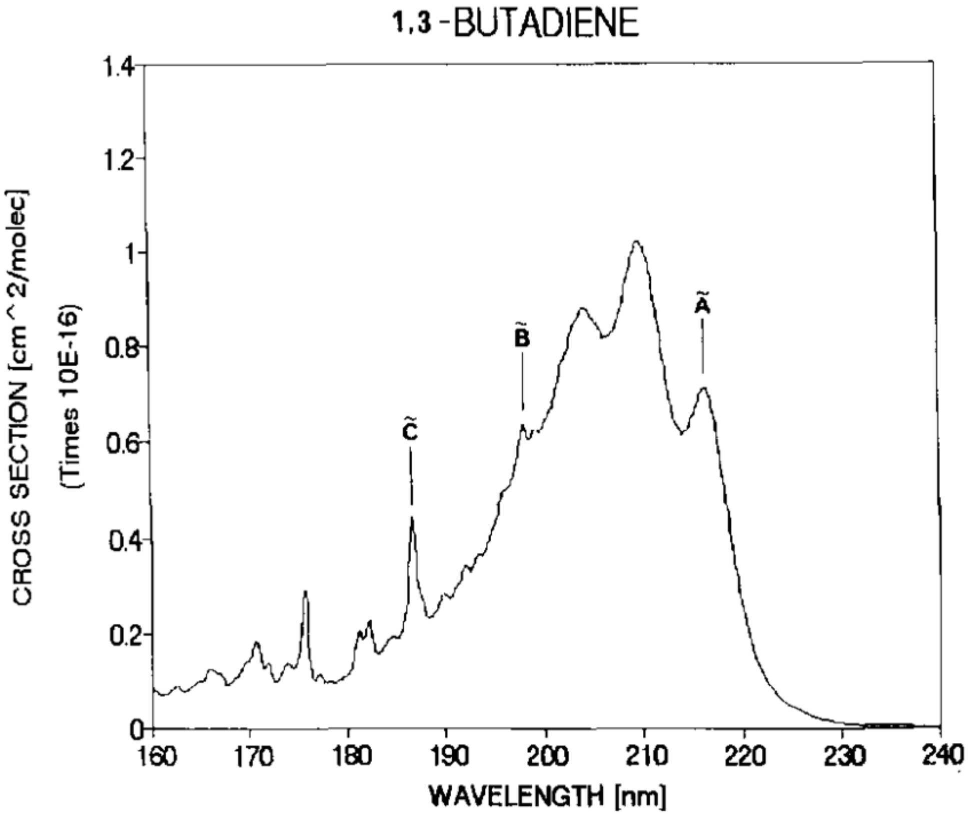


Fig. 1. The ultraviolet absorption spectrum of 1,3-butadiene at 295 K.

$$\lambda = 207\ \mathrm{nm}$$ (partícula na caixa)

$$\lambda_{\mathrm{exp}} = 217\ \mathrm{nm}$$

A. Fahr, A. K. Nayak, *Chem. Phys.* **189**, 725–731 (1994).

Partícula na caixa
Outros resultados importantes

- $\lambda \propto a^2$: quanto maior a caixa, maior λ, menor E.
  - maior conjugação → absorção no visível

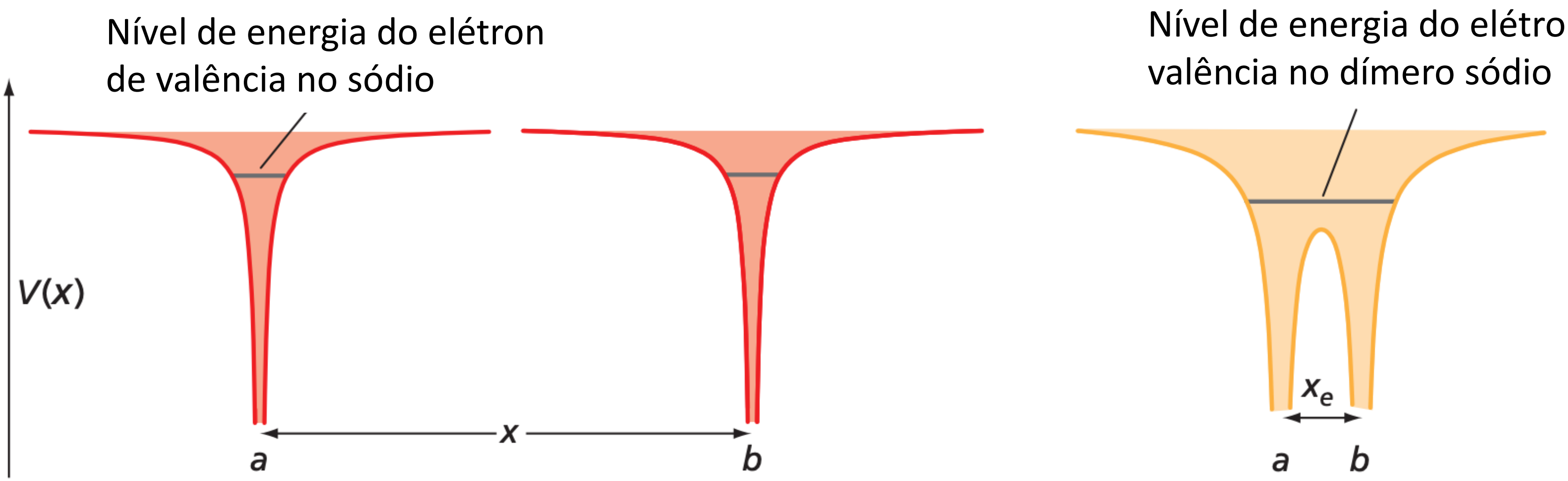
- $\Delta E \propto \frac{1}{a^2}$: $\lim_{a \to \infty} \Delta E = 0$ (limite clássico – partícula livre)

- $\Delta E \propto \frac{1}{m}$: $\lim_{m \to \infty} \Delta E = 0$ (limite clássico – corpos macroscópicas)

- Energia mínima para $n = 1$: $E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} \neq 0$ (energia do ponto zero)

Partícula na caixa
Condutividade elétrica em metais

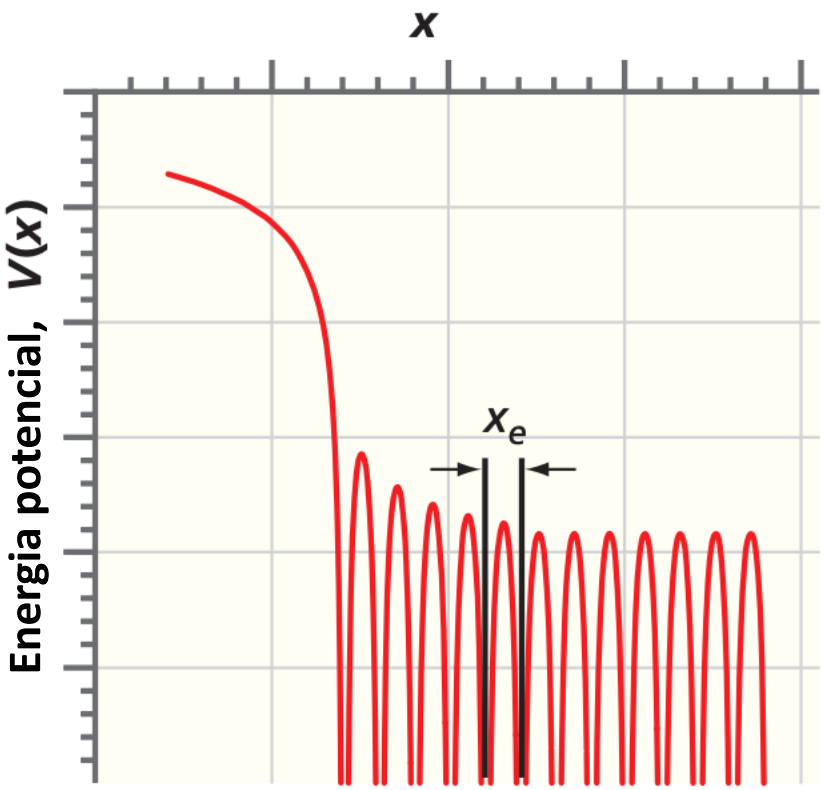
- Sódio metálico – baixo potencial de ionização
- $Na^+ + e^-$: partículas carregadas – potencial de Coulomb



(a) Para distâncias grandes, o nível de energia de valência em cada átomo de Na é localizado naquele átomo

(b) Quando os átomos de Na formam um dímero, o nível de energia é deslocalizado sobre os dois átomos

Partícula na caixa
Condutividade elétrica em metais



- Potencial resultante de uma rede periódica unidimensional de íons Na^+.
- Um elétron de valência por átomo de Na é deslocalizado na caixa.
- x_e representa a separação entre os átomos ($x_e(\mathrm{Na}) = 4$ Å)

Partícula na caixa

Qual é o espaçamento entre os níveis para os elétrons delocalizados em uma caixa de 1 cm?

$$\Delta E = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$

$$m = m_\mathrm{e} = 9{,}109\,383\,701\,5 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$$

$$h = 6{,}626\,070\,15 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$$

$$n = \frac{1\ \mathrm{cm}}{4\ \text{Å}} = 2 \times 10^{7}$$

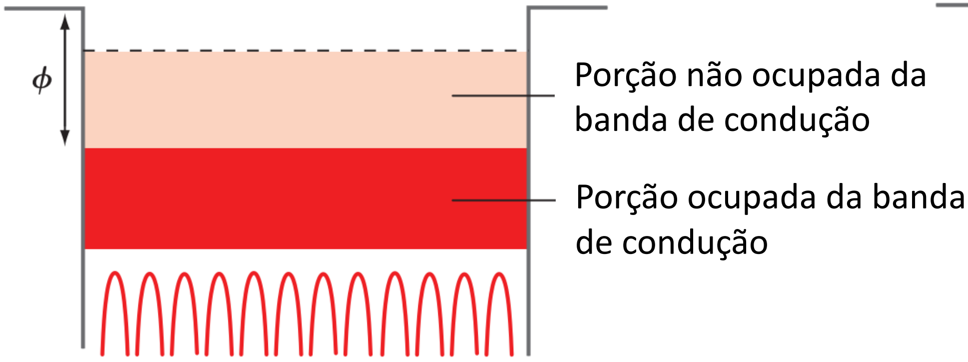
$$a = 1\ \mathrm{cm} = 1 \times 10^{-2}\ \mathrm{m}$$

$$\Delta E = 2{,}4 \times 10^{-26}\ \mathrm{J} \quad << k_\mathrm{B} \times (T = 300K) = 4{,}1 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

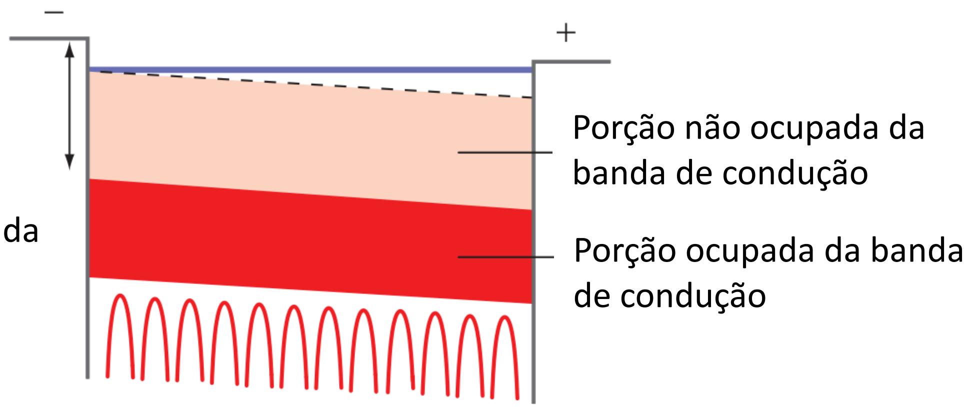
Os níveis de energia são essencialmente contínuos.

Banda de energia: conjunto de níveis contínuos

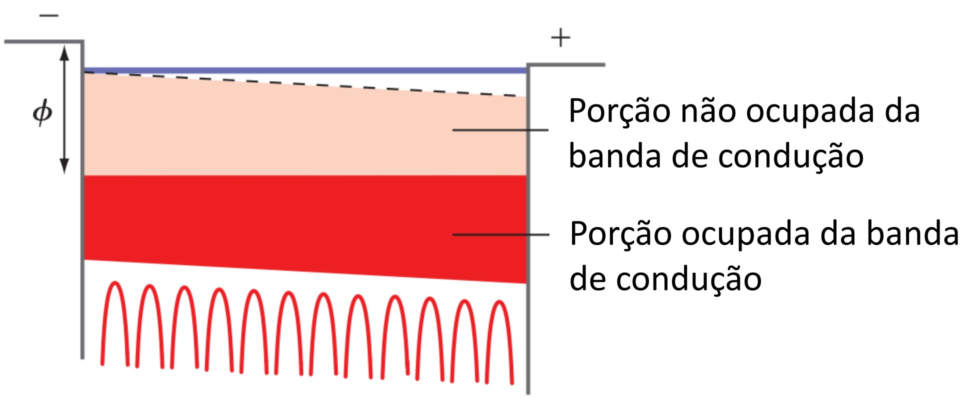
Partícula na caixa
Condutividade elétrica em metais



(a) Metal sem potencial aplicado.



(b) Efeito na energia da da aplicação de um campo elétrico.



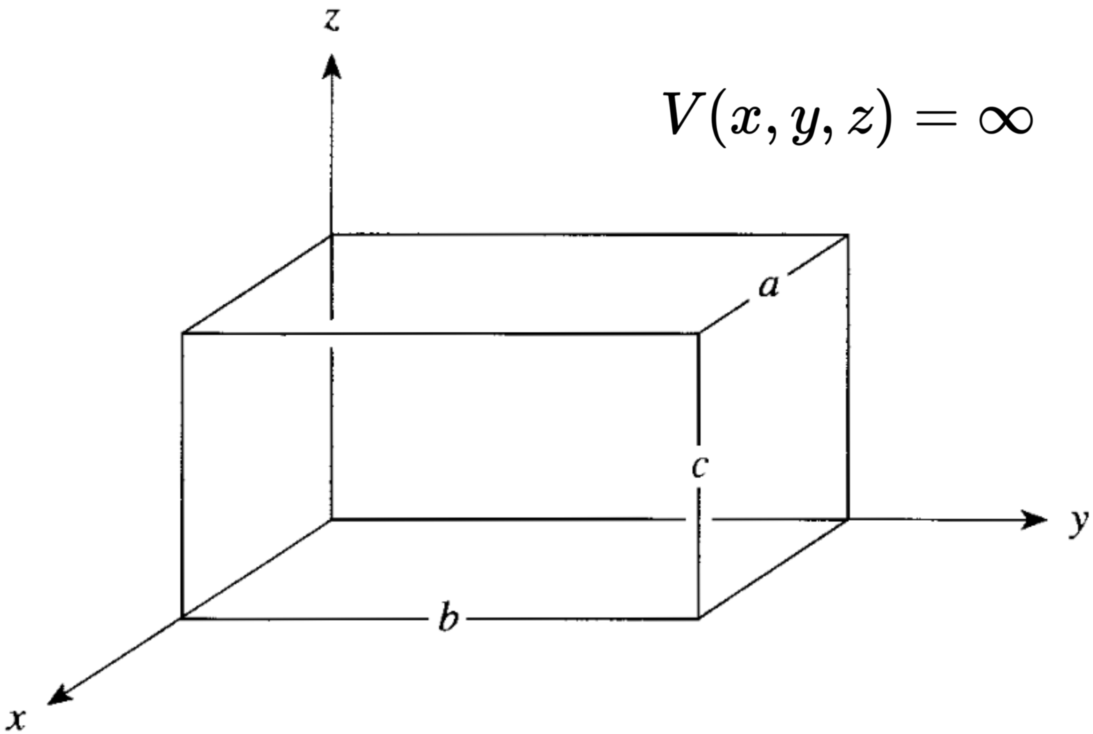
(c) Resposta do metal à mudança nos níveis de energia induzida pelo campo elétrico.

- O intervalo de energias preenchido pelos elétrons de valência é indicado em vermelho.
- O nível de energia mais alto nesta banda é indicado pela linha tracejada.
- A função trabalho é indicada por ϕ.

Partícula na caixa tridimensional

$$V(x,y,z) = 0 \text{ para } \begin{matrix} 0 \le x \le a \\ 0 \le y \le b \\ 0 \le z \le c \end{matrix}$$

$$V(x,y,z) = \infty \quad \text{para} \quad \begin{matrix} 0 < x & \text{ou} & x > a \\ 0 < y & \text{ou} & y > b \\ 0 < z & \text{ou} & z > c \end{matrix}$$



Partícula na caixa tridimensional
Equação de Schrödinger

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

$$0 \leq x \leq a$$
$$0 \leq y \leq b$$
$$0 \leq z \leq c$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Operador Laplaciano

Partícula na caixa tridimensional
Equação de Schrödinger

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

$$0 \le x \le a$$
$$0 \le y \le b$$
$$0 \le z \le c$$

Condições de contorno

$$\psi(0,y,z)=\psi(a,y,z)=0 \text{ para todo } y \text{ e } z$$
$$\psi(x,0,z)=\psi(x,b,z)=0 \text{ para todo } x \text{ e } z$$
$$\psi(x,y,0)=\psi(x,y,c)=0 \text{ para todo } x \text{ e } y$$

Separação de variáveis

$$\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)$$

Partícula na caixa tridimensional
Separação de variáveis

$$\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = Y(y)Z(z)\frac{d^2 X}{dx^2}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = X(x)Z(z)\frac{d^2 Y}{dy^2}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = X(x)Y(y)\frac{d^2 Z}{dz^2}$$

Partícula na caixa tridimensional
Separação de variáveis

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

$$\begin{cases}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=Y(y)Z(z)\dfrac{d^2X}{dx^2}\\[2ex]\dfrac{\partial^2\psi}{\partial y^2}=X(x)Z(z)\dfrac{d^2Y}{dy^2}\\[2ex]\dfrac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=X(x)Y(y)\dfrac{d^2Z}{dz^2}\end{cases}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(Y(y)Z(z)\frac{d^2X}{dx^2}+X(x)Z(z)\frac{d^2Y}{dy^2}+X(x)Y(y)\frac{d^2Z}{dz^2}\right)=EX(x)Y(y)Z(z)$$

$$\div X(x)Y(y)Z(z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X}{dx^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y}{dy^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2}=E$$

Partícula na caixa tridimensional
Separação de variáveis

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X}{dx^2}}_{E_x}\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y}{dy^2}}_{E_y}\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2}}_{E_z}=E$$

$$E_x + E_y + E_z = E$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X}{dx^2}=E_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y}{dy^2}=E_y$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2}=E_z$$

$$X(0) = X(a) = 0$$
$$Y(0) = Y(b) = 0$$
$$Z(0) = Z(c) = 0$$

Partícula na caixa tridimensional

$$X(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n_x \pi x}{a} \quad n_x = 1, 2, 3, \ldots \qquad E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2}$$

$$Y(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n_y \pi y}{b} \quad n_y = 1, 2, 3, \ldots \qquad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2}$$

$$Z(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n_z \pi z}{c} \quad n_z = 1, 2, 3, \ldots \qquad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}$$

Partícula na caixa tridimensional

$$\psi_{n_x n_y n_z} = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen} \frac{n_y \pi y}{b} \operatorname{sen} \frac{n_z \pi z}{c} \qquad \begin{aligned} n_x &= 1, 2, 3, \ldots \\ n_y &= 1, 2, 3, \ldots \\ n_z &= 1, 2, 3, \ldots \end{aligned}$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \qquad \begin{aligned} n_x &= 1, 2, 3, \ldots \\ n_y &= 1, 2, 3, \ldots \\ n_z &= 1, 2, 3, \ldots \end{aligned}$$

- Três dimensões → três números quânticos independentes
- O sistema é especificado por estes três números
- Os números quânticos determinam a função de onda (estado do sistema) e a energia

Partícula na caixa tridimensional

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \quad \begin{aligned} n_x &= 1, 2, 3, \ldots \\ n_y &= 1, 2, 3, \ldots \\ n_z &= 1, 2, 3, \ldots \end{aligned}$$

Estado fundamental (menor energia)

$$n_x = n_y = n_z = 1$$

$$E_{111} = \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)\frac{h^2}{8m}$$

Partícula na caixa tridimensional

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \quad \begin{aligned} n_x &= 1, 2, 3, \ldots \\ n_y &= 1, 2, 3, \ldots \\ n_z &= 1, 2, 3, \ldots \end{aligned}$$

Se $a = b = c$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

$$E_{111} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6h^2}{8ma^2}$$

- Mesma energia para estados diferentes (ψ diferentes)
- Mesmo nível de energia (valor de energia)
- Nível degenerado
- Degenerescência ↔ simetria

Partícula na caixa tridimensional