Universidade de São Paulo
Instituto de Física

FÍSICA MODERNA I

AULA 22

Profa. Márcia de Almeida Rizzutto
Pelletron – sala 220
rizzutto@if.usp.br

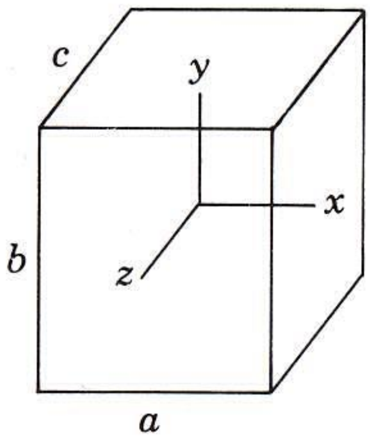
1o. Semestre de 2015

Monitor: Gabriel M. de Souza Santos

Página do curso:
http://disciplinas.stoa.usp.br/course/view.php?id=5215

10/06/2015

Aplicação: Partícula confinada em uma caixa retangular

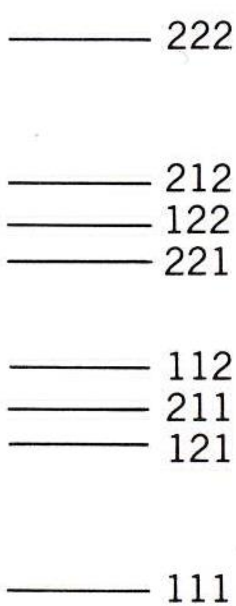


$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, \text{ se: } -a/2 < x < a/2;\ -b/2 < y < b/2; \\ -c/2 < z < c/2 \\ \infty \text{ no resto do espaço} \end{cases}$$

o caso tridimensional $\psi_{n_1 n_2 n_3}(x,y,z) = \psi_{n_1}(x)\psi_{n_2}(y)\psi_{n_3}(z)$

$$a \neq b \neq c$$

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \begin{Bmatrix} \cos \\ \text{sen} \end{Bmatrix} \left(\frac{n_1 \pi x}{a} \right) \cdot \sqrt{\frac{2}{b}} \begin{Bmatrix} \cos \\ \text{sen} \end{Bmatrix} \left(\frac{n_2 \pi y}{b} \right) \cdot \sqrt{\frac{2}{c}} \begin{Bmatrix} \cos \\ \text{sen} \end{Bmatrix} \left(\frac{n_3 \pi z}{c} \right)$$



Os autovalores de energia são dados em termos dos 3 n^{os} quânticos (n_1,n_2 e n_3)

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

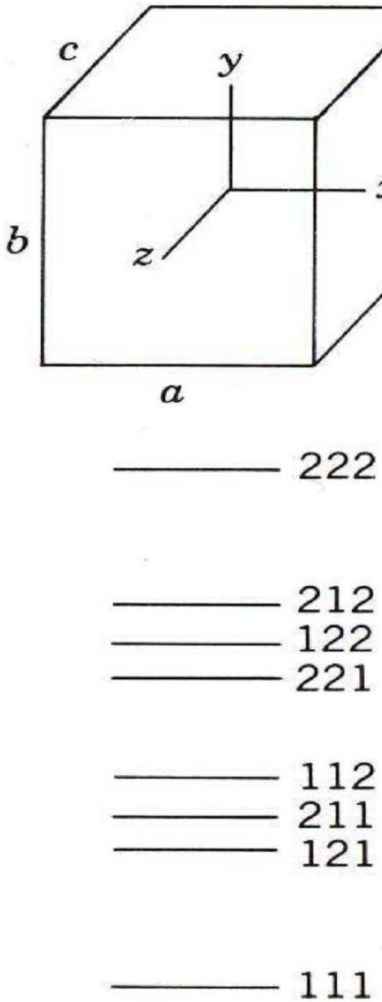
$$E = E_{n1} + E_{n2} + E_{n3}$$

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{c} \right)^2 \right]$$

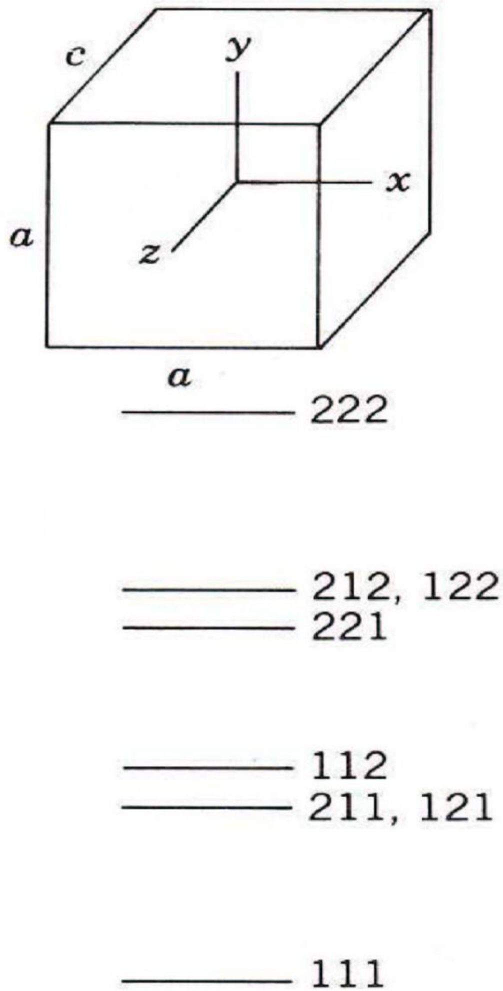
$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left[\left(\frac{n_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{c}\right)^2\right]$$

Degenerescência: diferentes estados apresentam a mesma energia

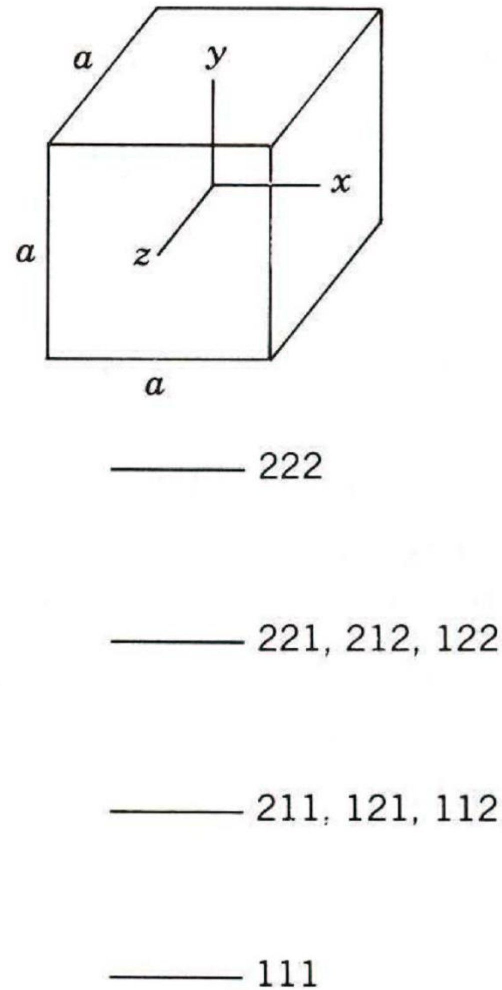
$\boldsymbol{a \neq b \neq c}$



$\boldsymbol{a = b \neq c}$



$\boldsymbol{a = b = c}$



Equação de Schröedinger para o átomo de H

Para uma boa aproximação para a energia potencial do sistema elétron-próton : é eletrostática:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

O potencial depende somente da distância entre o próton e o elétron

Este será o primeiro sistema que será necessário a complexidade total da Equação de Schroedinger em três dimensões.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x,y,z)}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial z^2}\right) = E - V(r)$$

Massa reduzida

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi$$

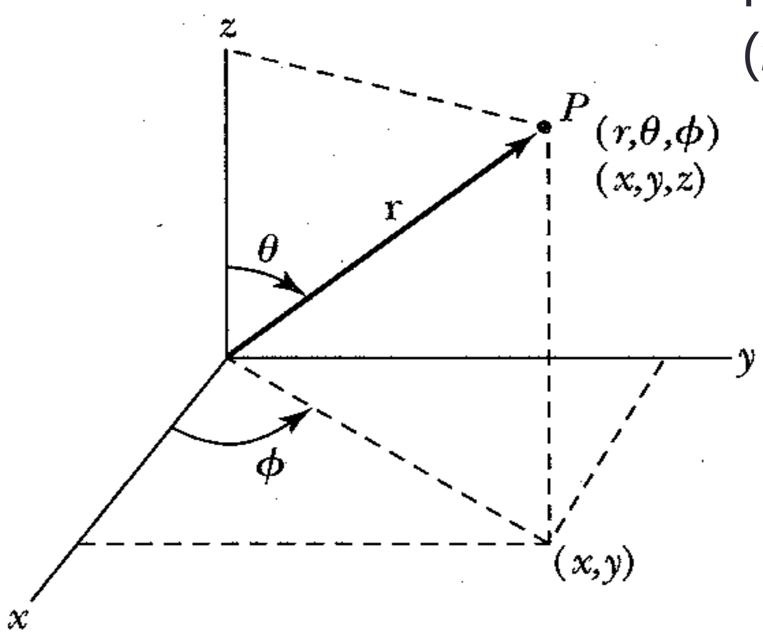
Forças centrais ⟶ Interação Coulombiana entre um elétron e o núcleo de um átomo

Agora é função das coordenadas r, θ e ϕ

Átomo de hidrogênio

Coordenadas esféricas: $\psi \equiv \psi(r,\theta,\varphi)$ e

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$



Relações entre coordenadas esféricas (r,θ,φ) e cartesianas (x,y,z)

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$z = r\cos\theta$$

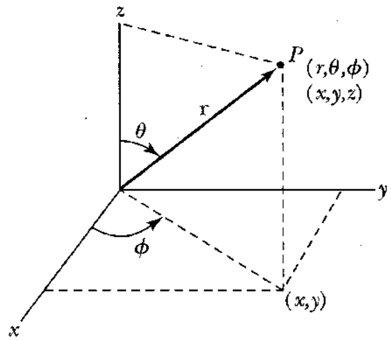
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\theta = \cos^{-1}\frac{z}{r}$$ (Ângulo polar)

$$\phi = \tan^{-1}\frac{y}{x}$$ (Ângulo azimutal)

A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$



Lembre-se que a dependência temporal é parametrizada por um autovalor da energia, E.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi$$

Podemos, então, escrever a eq. de Schrödinger como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi$$

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

Separação de variáveis

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$$

Ao aplicarmos a equação de Schrödinger temos:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)Y(\theta,\phi)+\frac{R(r)}{r^2 sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{R(r)}{r^2 sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right]+VR(r)Y(\theta,\phi)=ER(r)Y(\theta,\phi)$$

$$\text{x}\left\{\frac{\boldsymbol{r}^2}{\boldsymbol{RY}}\right.$$

$$\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)Y(\theta,\phi)+R(r)\left(\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)\right]+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V)R(r)Y(\theta,\phi)=0$$

$$\frac{1}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)\right]+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))=-\left(\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)\frac{1}{Y(\theta,\phi)}$$

Essa igualdade entre funções de variáveis diferentes só pode valer se ambas forem iguais a uma mesma constante, que escolheremos como λ.

Então:

$$\frac{1}{R}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))R\right]=\lambda$$

Este termo só depende de *r*,

$$-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left(\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)=\lambda$$

Este termo só depende de θ e ϕ

Então:
$$\frac{1}{R}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))R\right]=\lambda$$

e

$$\frac{d}{dr}r^2\frac{dR}{dr}+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))R=\lambda R$$

A nossa hipótese inicial será válida se conseguirmos encontrar soluções para as equações acima, que são ligadas pela constante λ.

Vamos tratar inicialmente da parte angular. Lembrando :

$$-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left(\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\cancel{sen^2\theta}}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)=\lambda$$

Podemos multiplicar por $\text{sen}^2\theta$ e rearranjar:

$$\cancel{Y(\theta,\varphi)sen^2\theta}$$

$$-\left(sen\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right)=\lambda Y(\theta,\phi)sen^2\theta$$

$$-\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}=\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}+\lambda\sin^2\theta\, Y.$$

Então: $$-\frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \lambda \sin^2\theta\, Y.$$

E aí podemos fazer a segunda separação de variáveis, uma vez que o lado esquerdo só opera em ϕ e o direito só em θ. Propomos então uma forma:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

que, substituída na eq. acima e dividida por **ΘΦ**, leva a:

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \frac{1}{\Theta}\left(\sin\theta \frac{d}{d\theta}\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \lambda \sin^2\theta\, \Theta\right)$$

Posso escrever que: $$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2$$ Assim, $$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0$$

A eq. em ϕ é bem conhecida e tem soluções oscilatórias da forma:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$$, com m positivo ou negativo

Parte que depende de ϕ

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$$, com m positivo ou negativo

Aí aparece uma diferença fundamental com a partícula na caixa 3D: a variável ϕ é cíclica e se repete após o intervalo $[0,2\pi]$.

As autofunções devem ser *unívocas .* Então, para garantir a unicidade da função de onda, temos que impor uma condição de periodicidade à autofunção:

$$\psi(2\pi) = \psi(0) \text{ o que implica em:}$$

$$e^{im(2\pi)} = e^{im0} \Rightarrow \cos 2\pi m \pm i \operatorname{sen} 2\pi m = 1$$

Portanto os valores de m ficam restritos, uma vez que m tem que ser inteiro.

$$|m| = 0,1,2,3......$$, m só pode ser inteiro, positivo ou negativo

Temos um novo *número quântico m*