**Universidade de São Paulo**
**Instituto de Física**

# FÍSICA MODERNA I

# AULA 25 - REVISÃO

**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

**19/06/2015**

# Conteúdo P3

- **Panorama da Física no final do século XIX**
- **Natureza Ondulatória da Radiação eletromagnética**
  - **Radiação Térmica – Hipótese de Planck**
- **Dualidade onda – partícula: Radiação eletromagnética e as propriedades corpusculares**
  - **Efeito fotoelétrico**
  - **Efeito Compton**
  - **Produção e aniquilação de pares**
  - **Difração de raios-X**
- **Dualidade onda – partícula: Matéria e as propriedades corpusculares**
  - **Natureza atômica da matéria**
  - **Modelo de Thomson**
  - **Modelo de Rutherford**
  - **Modelo de Bohr**
  - **Modelo de Sommerfeld –FranckHertz**
- **Dualidade onda – partícula: Matéria e as propriedades ondulatórias**
  - **Postulado de de Broglie**
  - **Difração de elétrons,**
  - **Difração de Bragg**
  - **Principios de incerteza**
- **Teoria de Schroedinger da Mecânica Quântica**
  - **Equação de Schroedinger – equação de onda para o elétron**
  - **Autofunções e autovalores**
  - **Valores esperados**
  - **Equanção de Schroedinger Depende e independente do tempo**
  - **Potenciais nulo, degrau ,barreira , oscilador harmônico e poço quadrado**
- **Equação de Schroedinger 1,2 3 dimensões**
- **Átomo de Hidrogênio**

# BIBLIOGRAFIA

1) Física Quântica, Eisberg e Resnick (ER);
Capítulo 5, 6 e 7
2) Modern Physics for scientists and engineers, T. Thornton e Andrew Rex (TR);
Capítulo 6 e 7
3) Modern Physics de Serway, Moses e Moyer (SMM);
Capítulo 6, 7 e 8
4) Física Moderna, Paul A. Tipler e Ralph A. Liewellyn (TL);
Capítulo 6 e 7 (até 7.3)
5) Notas de aula do Professor Roberto V. Ribas (RR)
Capítulo 6 e 7
6) Física Moderna, Francisco Caruso e Vitor Oguri (FV)
Capítulo 14 (alguns itens)

# Revisão

## Equação de Schrödinger

Conteúdo básico:

- É consistente com de Broglie-Einstein;
- Consistente com E = $p^2/2m$ + V (portanto não-relativística);
- Linear em $\Psi$, de tal forma que, se $\Psi_1$ e $\Psi_2$ são soluções $\Rightarrow$
  $\Rightarrow \Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ também é solução (combinação linear). Interferência é possível.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

# Revisão

## A equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V(x,t)\Psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

Método da separação de variáveis transforma uma eq. diferencial parcial em um conjunto de eqs. diferenciais ordinárias. Solução deve ser produto de funções: $\Psi(x,t)=\psi(x)\varphi(t)$

Caso o potencial $V(x,t)$ não dependa do tempo, seja apenas $V(x)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \qquad \Rightarrow \Psi(x,t)=\psi(x)e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

# Revisão

## Valores esperados

Conteúdo básico:

1. Valor médio de uma função de x:

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

2. Desvio padrão de uma variável:

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \Delta x$$

3. Momento da partícula: $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

4. Energia: $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

Condição de normalização: $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2\, dx = 1$

# Revisão

## Propriedades das autofunções

Por representarem propriedades de um sistema físico, as autofunções devem apresentar características que reflitam isso.

Assim:

$\psi(x)$ deve ser finita (1)

$\psi(x)$ deve ser unívoca (2)

$\psi(x)$ deve ser contínua (3)

$\mathrm{d}\psi(x)/\mathrm{d}x$ deve ser finita (4)

$\mathrm{d}\psi(x)/\mathrm{d}x$ deve ser unívoca (5)

$\mathrm{d}\psi(x)/\mathrm{d}x$ deve ser contínua (6)

$P(x)$ finita e unívoca $\Rightarrow$ (1) & (2)

Valores esperados finitos e unívocos $\Rightarrow$ (4) & (5)

(4) $\Rightarrow$ (3)

$V(x)$, $E$ e $\psi(x)$ finitos $\Rightarrow d^2\psi/dx^2$ finita $\Rightarrow$ (6)

# Revisão : Partícula livre

**O potencial nulo**: $V(x) = 0,\ \forall x.$

Partícula livre, pois $F(x) = -\,\mathrm{d}V(x)/\mathrm{d}x = 0.$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)\ ;\ \text{e}\quad \Psi(x,t) = \psi(x)e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

válido para qualquer valor de $E \geq 0.$

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

$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ deve ser a solução geral

Momento da partícula:

$$\bar{p} = \langle p\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)\,dx$$

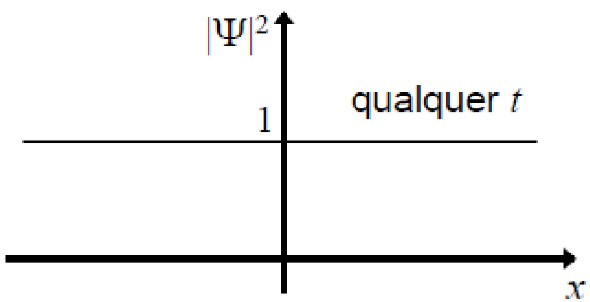
Mas $-i\hbar\dfrac{\partial\psi(x)}{\partial x} = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}Ae^{i(kx-\omega t)} = -i\hbar ik\psi(x) = \hbar k\psi(x) = +\sqrt{2mE}\,\psi(x)$

Portanto, $\langle \mathrm{p}\rangle = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)\sqrt{2mE}\,\psi(x)dx = \sqrt{2mE}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)\psi(x)dx = \sqrt{2mE}$

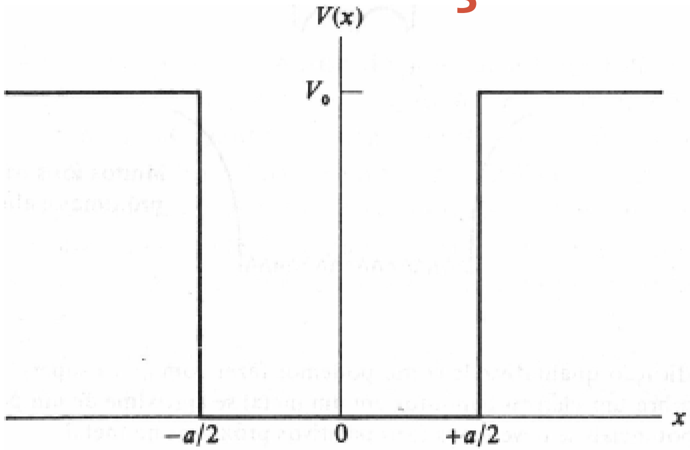
No outro caso, $\Psi(x,t) = e^{-i(kx+\omega t)}$, teremos: $\langle p\rangle = -\sqrt{2mE}$

Posição da partícula: $\Psi^*\Psi = A^*e^{-i(kx-\omega t)}Ae^{i(kx-\omega t)} = A^*A$

Nesse caso, $\Delta x = \infty$. Mas $\Delta p = 0.$



# Revisão: Poço de Potencial finito




## Poços de potencial: $E < V_0$

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

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

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

Ondas com a mesma amplitude nos 2 sentidos.

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

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

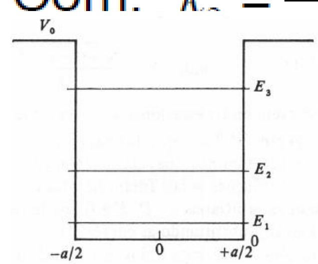
$$A = -B \Rightarrow \psi(x) = A' \operatorname{sen} k_1 x \Rightarrow \Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

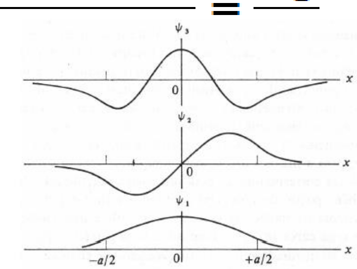
Se ambas são soluções $\Rightarrow$ solução geral será uma combinação linear: $\psi(x) = A' \operatorname{sen} k_1 x + B' \cos k_1 x$

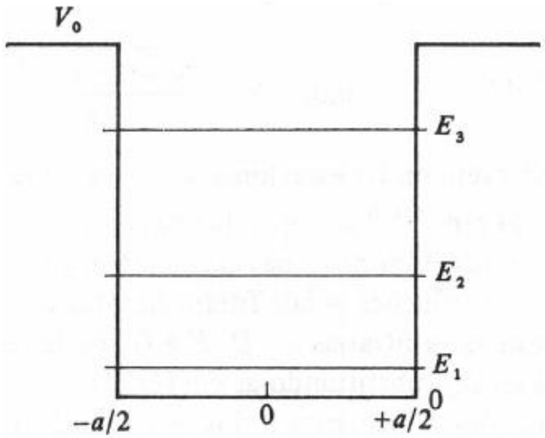
Regiões fora do poço:

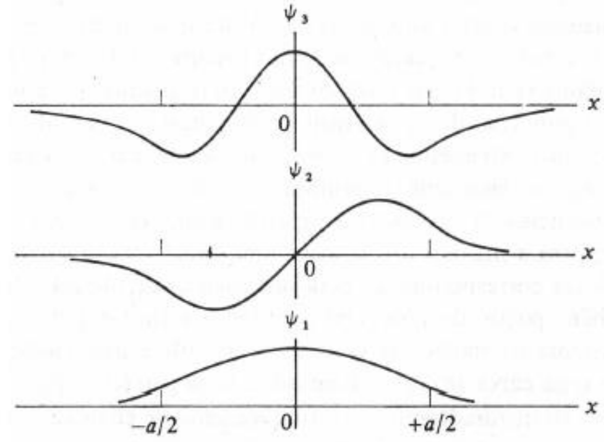
$\psi(x) = Ce^{k_2 x} + De^{-k_2 x}$ para $x < -a/2$ . Com: $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{} = \frac{p_2}{}$

$\psi(x) = Fe^{k_2 x} + Ge^{-k_2 x}$ para $x > a/2$






5) Normalização: neste caso, o limite de integração reduz-se ao intervalo $[-a/2, a/2]$, única região em que as funções de onda são não nulas.

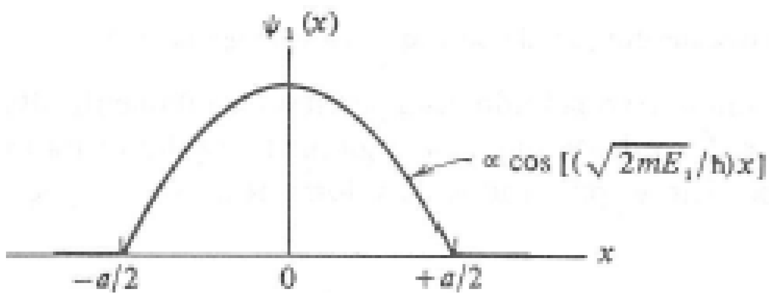
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_n|^2 \, dx = \int_{-a/2}^{a/2} \frac{2}{a} \cos^2 \frac{n\pi x}{a} dx =$$

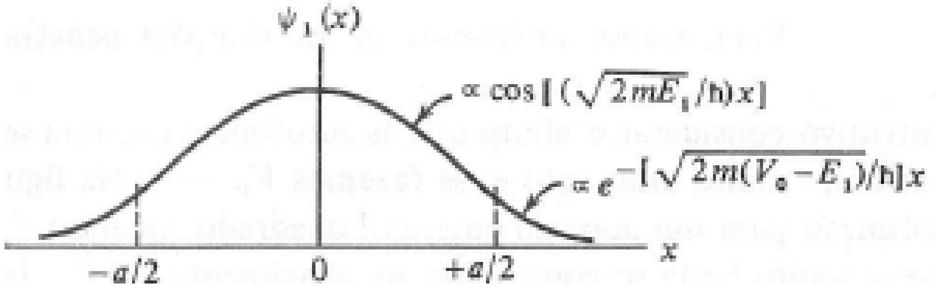
$$= \frac{2}{a} \int_{-a/2}^{a/2} \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{2n\pi x}{a}\right) dx = \frac{1}{a} \left(x + \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{a}\right)\Bigg|_{-a/2}^{a/2} = 1$$

# Mecânica Quântica – Equação de Schrödinger

## “Partícula presa em um poço finito quadrado”

Comparando o primeiro estado do sistema do poço infinito com o poço finito




O fato da função de onda não ser zero nas paredes aumenta o comprimento de onda de de Broglie na parede (em comparação com o poço infinito), e isto torna menor a energia e o momento da partícula. Esta observação pode ser usada para aproximar as energias permitidas para a partícula ligada. A função de onda penetra na região exterior, numa escala de comprimento definido peça profundidade de penetração δ dado por:

$$\delta = \frac{1}{k_1} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

A função de e onda no exterior é essencialmente zero além da distância δ, em ambos os lados do poço de potencial

$$E_n \approx \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m(L+2\delta)^2}$$

Energia da partícula ligada no poço finito

# Revisão : Potencial Degrau

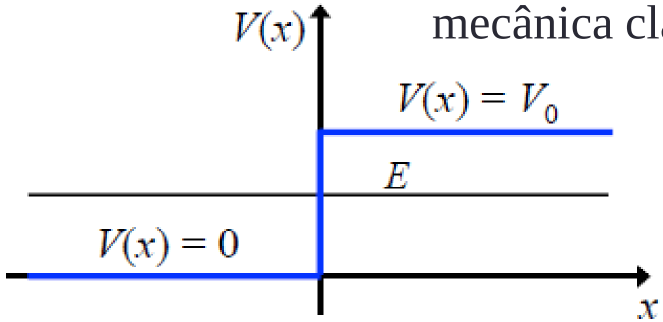


$$\boxed{R = 1}$$

## O potencial degrau I $-\ E < V_0$

De pleno acordo com a mecânica clássica para x<0

$$V(x) = \begin{cases} V_0 \text{ , se } x > 0 \\ 0 \text{ , se } x \le 0 \end{cases}$$




$$x < 0 : -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \ ; \qquad x > 0 : -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi$$

Região $x \le 0$: solução para a partícula livre: $\psi(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$

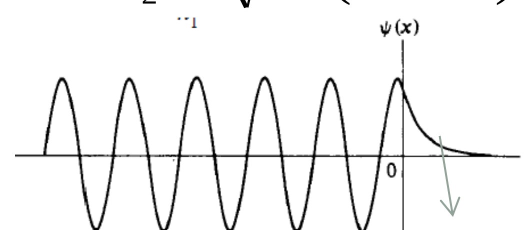
Penetração da barreira

com: $k_1 = \dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ $\qquad k_2 = \dfrac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$

$$\delta \approx \frac{1}{k_2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(Vo - E)}}$$

Solução geral, para $x > 0$: $\psi(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x}$

Determinar as constantes $A$, $B$, $C$ e $D$, que satisfaçam os requisitos para $\psi$ e $d\psi/dx$: finitas, unívocas e contínuas.




$D^* De^{-2k_2x} > 0$

$x \to \infty, \psi(x) \to 0$

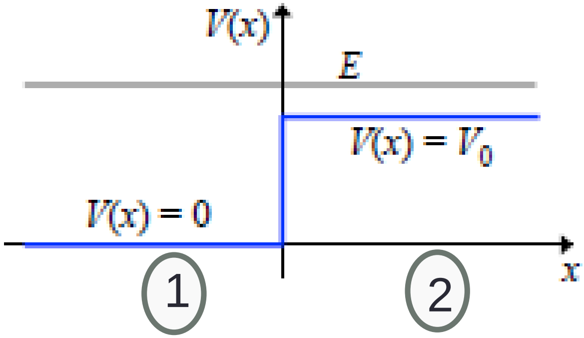
$\psi(x)$ finita $\forall x \Rightarrow C = 0.$

Continuidade no ponto $x = 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} \dfrac{D}{2}\left(1 + \dfrac{ik_2}{k_1}\right)e^{ik_1x} + \dfrac{D}{2}\left(1 - \dfrac{ik_2}{k_1}\right)e^{-ik_1x}, x \le 0 \\ De^{-k_2x}, x \ge 0 \end{cases}$$

# 2 ) Caso E> Vo

# "Potencial Degrau"




$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$ Região 1 $$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\psi_2(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x}$$ Região 2 $$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$$

**1) Condição de finitude**

**x > 0 região 2**

$$x \to \infty, \psi(x) \to 0$$

**D=0** A onda não volta

$$\psi_2(x) = Ce^{ik_2x}$$

**2) Condição de continuidade**

**em x = 0**

Região 1 : x< 0

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + A\left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)e^{-ik_1x} \\ A\frac{2k_1}{k_1+k_2}e^{ik_2x} \end{cases}$$

Região 2 : x> 0

reflexão: $$R = \left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)^2$$

transmissão: $$T = \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{2k_1}{k_1+k_2}\right)^2$$

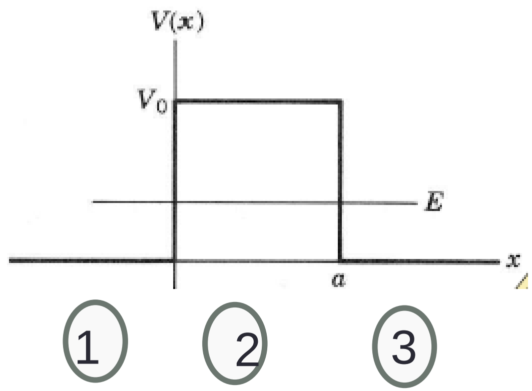
$$R = 1-T = \left(\frac{1-\sqrt{1-\frac{V_0}{E}}}{1+\sqrt{1-\frac{V_0}{E}}}\right)$$

# Mecânica Quântica – Equação de Schrödinger

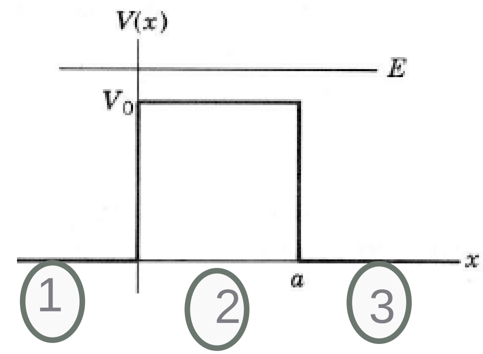
E < Vo

## “Barreira de Potencia”

E > Vo




$$V(x)=\begin{cases} \text{Vo} & 0<x>a \\ 0 & x<0,\ x>a \end{cases}$$

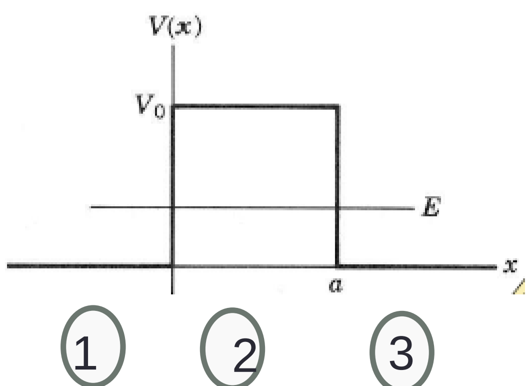



Região 1 x<0

## 1 ) Caso E< Vo

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) \qquad k_1=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\psi_1(x)=Ae^{ik_1x}+Be^{-ik_1x}$$ Solução da partícula livre




Região 2 0<x>a

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi(x)$$

$$\psi_2(x)=Ce^{-k_2x}+De^{k_2x} \qquad k_2=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$$

Região 3 x>a

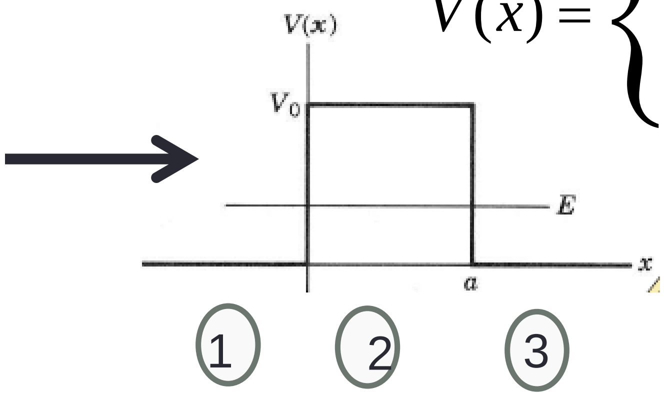
$$\psi_3(x)=Fe^{ik_1x}+Ge^{-ik_1x}$$

# "Barreira de Potencia"



E < Vo

$$V(x) = \begin{cases} V_o & 0<x>a \\ 0 & x<0,\ x>a \end{cases}$$




Região 1   x<0   $\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$

Região 2   0<x>a   $\psi_2(x) = Ce^{-k_2x} + De^{k_2x}$

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Região 3   x>a

$$\psi_3(x) = Fe^{ik_1x} + Ge^{-ik_1x}$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

## 1) Condição de finitude

Se a partícula incide da esquerda **B=0**

Não tem onda vinda da direita G =0

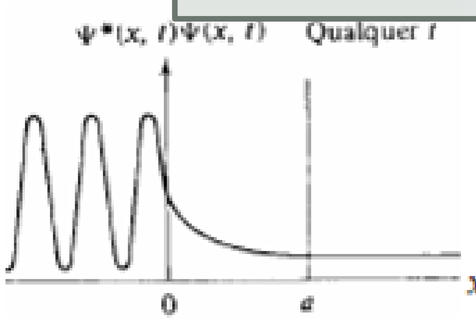
Mas não podemos fazer D=0

**Tunelamento**

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x}$$

$$\psi_3(x) = Fe^{ik_1x}$$

$$R = \frac{B^*B}{A^*A} \qquad T = \frac{F^*F}{A^*A}$$




## 2) Condição de continuidade da função e da derivada para x=0

$$R = \frac{B^*B}{A^*A} \qquad T = \frac{F^*F}{A^*A} \qquad T = \left[1 + \frac{V_0^2 senh^2(k_2a)}{4E(V_0 - E)}\right]^{-1}$$

Na situação em que $k_2a >> 1$

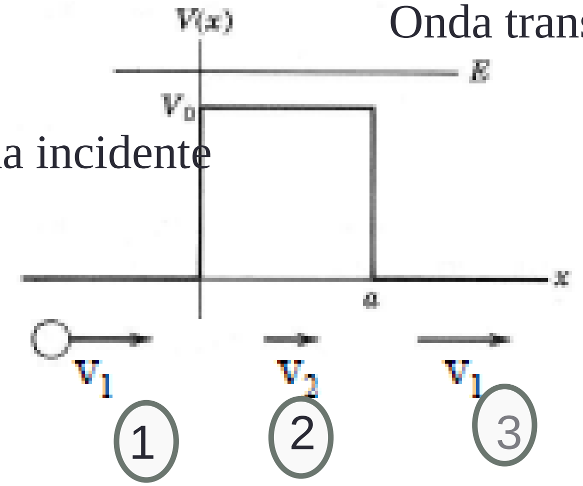
$$T \approx 16\frac{E}{V_0}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right)e^{-2k_2a}$$

## 2) Caso E> Vo

Onda refletida

Onda transmitida

Onda incidente




$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$ Região 1

$$\psi_3(x) = Fe^{ik_1x}$$ Região 3

$$\psi_2(x) = Ce^{-ik_2x} + De^{ik_2x}$$ Região 2

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$$

$$R = \frac{B^*B}{A^*A} \qquad T = \frac{F^*F}{A^*A}$$

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2 sen^2(k_2a)}{4E(E-V_0)}\right]^{-1}$$

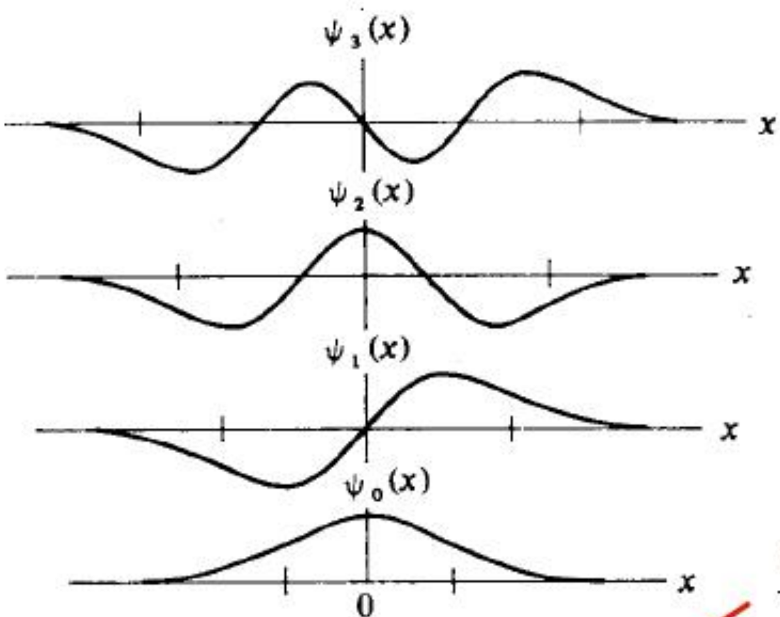
A probabilidade de transmissão é 1, isto é T=1 quando $k_2a=n\pi$

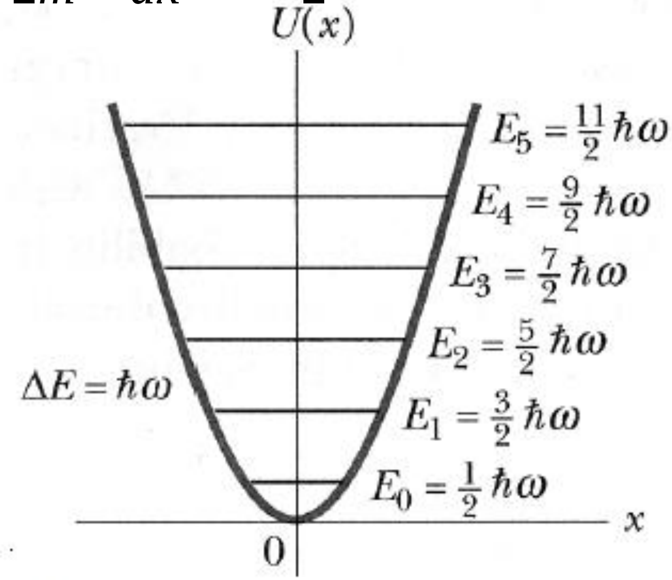
## “Partícula sujeita ao potencial dos oscilador harmônico simples”

$$V(x)=\frac{1}{2}Kx^2=\frac{1}{2}m\omega^2 x$$

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

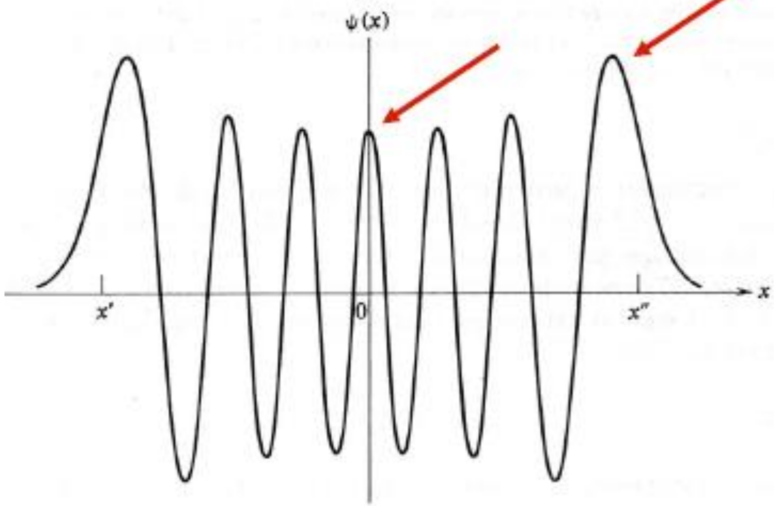
Voltando ao oscilador harmônico



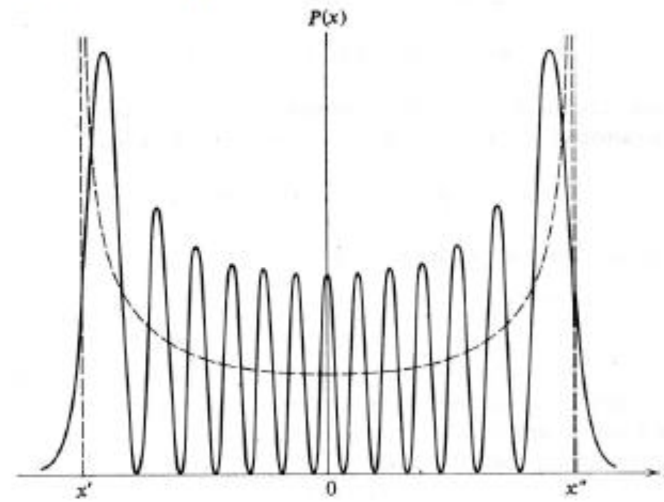




$$E\neq 0$$

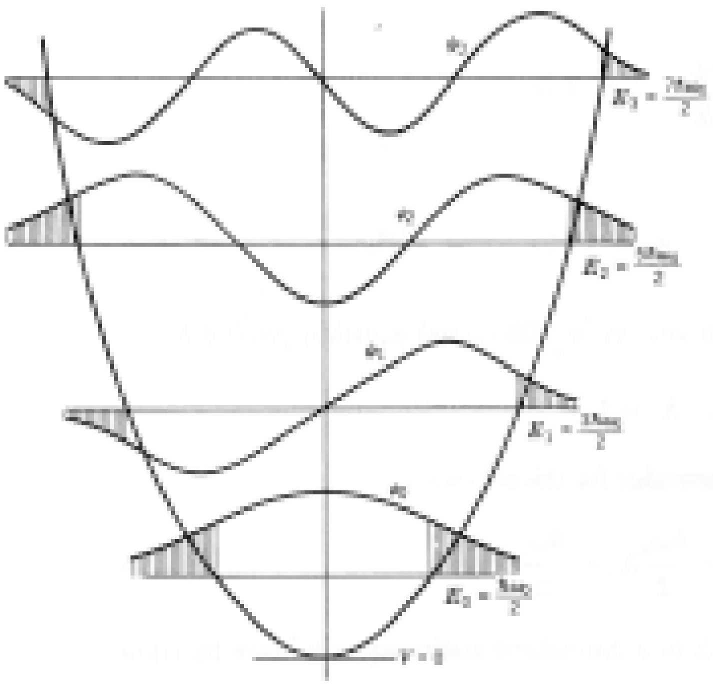
$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{2m}{\hbar^2}\left[V(x)-E\right]\psi$$




$$\xrightarrow{|\psi|^2}$$



# Revisão



$$E_n = (n + 1/2)h\nu \qquad \text{n=0,1,2,3....}$$

Podemos escrever a solução da função de onda como:

$$\psi_n(x) = H_n[u(x)]e^{-\frac{u(x)^2}{2}}$$

$$u(x) = \left[\frac{(Cm)^{1/4}}{\hbar^{1/2}}\right] x$$

Onde $H_n$ são polinômios de ordem n, com n>=0

As funções $H_n$ são relacionadas aos polinômios de Hermite que são tabelados tabulado

$$H_0[u(x)] = 1$$
$$H_1[u(x)] = 2u(x)$$
$$H_2[u(x)] = 4u(x)^2 - 2$$
$$H_3[u(x)] = 8u(x)^3 - 12u(x)$$

$$\psi_0 = A_0 e^{-\frac{u^2}{2}} \qquad \psi_2 = A_2(1 - 2u^2)e^{-\frac{u^2}{2}}$$

$$\psi_1 = A_1 u e^{-\frac{u^2}{2}} \qquad \psi_3 = A_3(3u - 2u^3)e^{-\frac{u^2}{2}}$$

# Equação de Schrödinger em três dimensões

**Até o momento com consideramos apenas uma dimensão (x)**
**Na realidade para o sistema físico temos 3 dimensões**

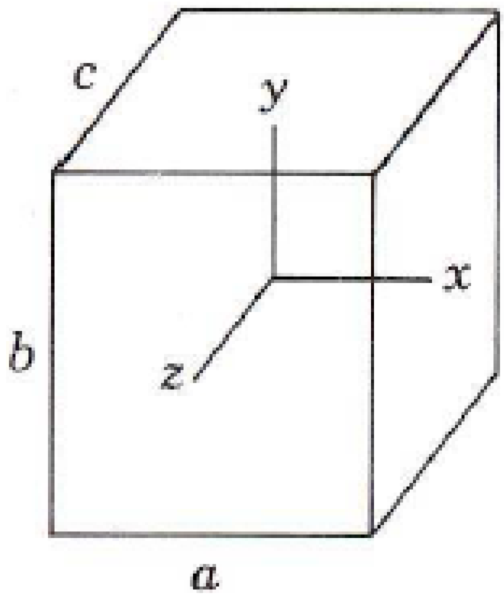
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

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

**Podemos fazer separação de variáveis:**

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

# Partícula em uma caixa retangular



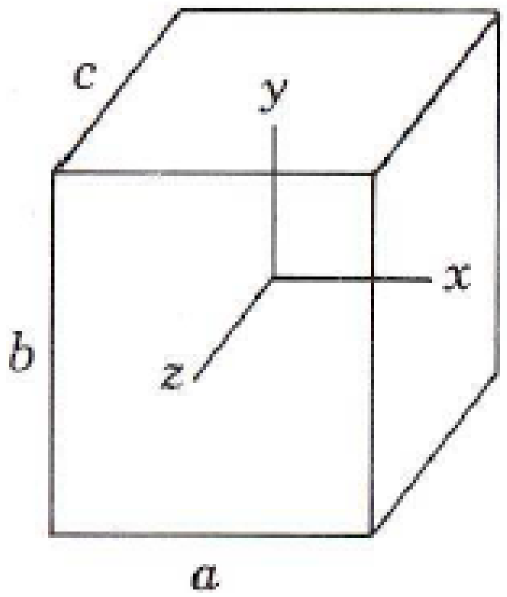

- Vamos considerar uma partícula livre "presa" em uma caixa retangular
- Este problema é equivalente ao poço infinito, porém em três dimensões

$$\psi_n(x) = A\cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right), A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

n=1,3,5...

$$\psi(x) = \sqrt{2/a}\sqrt{2/b}\sqrt{2/c}\cdot cos\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right)\cdot cos\left(\frac{n_2\pi}{b}y\right)\cdot cos\left(\frac{n_3\pi}{c}z\right)$$

# Partícula em uma caixa retangular



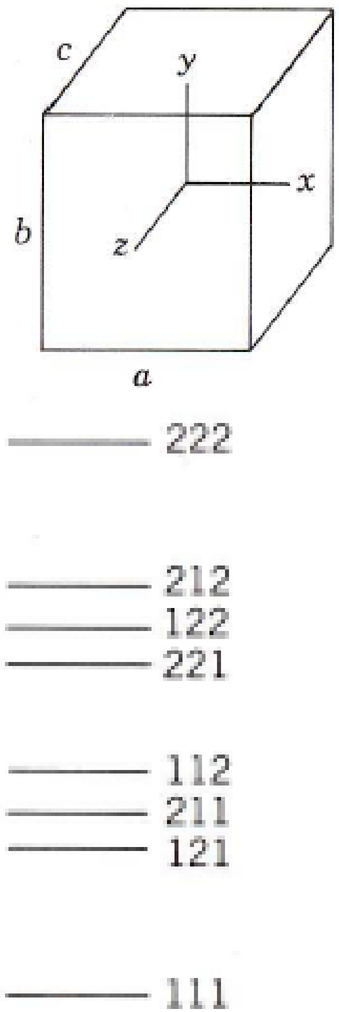

- Vamos considerar uma partícula livre "presa" em uma caixa retangular
- Este problema é equivalente ao poço infinito, porém em três dimensões

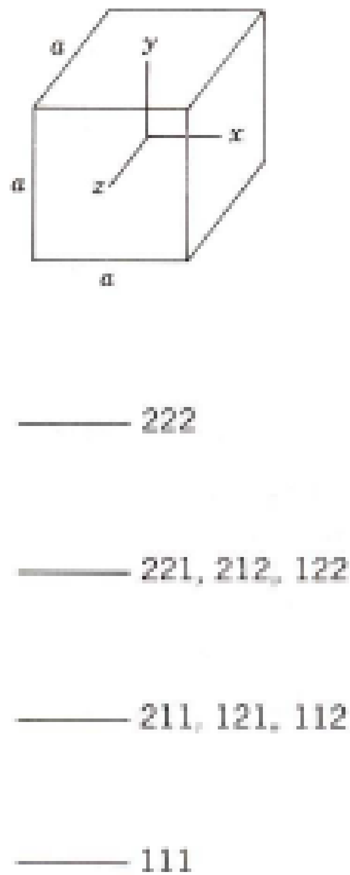
$$\psi_n(x) = Asen(\frac{n\pi}{a}x), A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$ n=2,4,6....

$$\psi(x) = \sqrt{2/a}\sqrt{2/b}\sqrt{2/c} \cdot sen\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) \cdot sen\left(\frac{n_2\pi}{b}y\right) \cdot sen\left(\frac{n_3\pi}{c}z\right)$$

# Partícula em uma caixa retangular

Temos a quantização de energia $E = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} n^2$ $\quad E = E_{n1} + E_{n2} + E_{n3}$



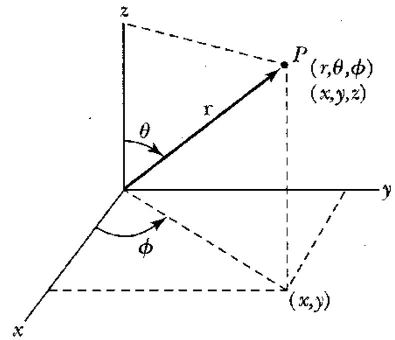




Porém, se os lados do retângulo forem iguais, isto é, existir uma **simetria** no problema, diferentes combinações de números quânticos ($n_1$, $n_2$, $n_3$) podem levar ao mesmo valor de energia

**Degenerescência esta ligada a simetria do problema**

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

# Resumo

## A eq. de Schrödinger em coordenadas esféricas

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

Separação de variáveis:

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

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

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2 \qquad \Phi(\phi)=e^{im\phi}$$

$$|m|=0,1,2,3......$$

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi)=\Theta_{\ell m}(\theta)e^{im\phi}$$

, com $m$ inteiro, positivo ou negativo

$$\Theta_{\ell m}(\theta)=\frac{(sen\theta)^{|m|}}{2^\ell \ell}\left[\frac{d}{d\cos\theta}\right]^{\ell+|m|}\left(\cos^2\theta-1\right)^\ell$$

**Soluções: Funções de Legendre**

$$R_{n\ell}=e^{-\rho/n}\frac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho} \qquad \text{com} \quad \rho=\frac{r}{a}.$$

**São as funções denominadas polinômios de Laguerre**

$\ell = 0$ $m = 0$ $Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$

$\ell = 1$ $m = 1$ $Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi}$

$m = 0$ $Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$

$m = -1$ $Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$

$\ell = 2$ $m = 2$ $Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{2i\phi}$

$m = 1$ $Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{i\phi}$

$m = 0$ $Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$

$m = -1$ $Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\phi}$

$m = -2$ $Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$

São normalizados de acordo com a relação:

$$1 = \int_{\text{all }\Omega} |Y_{\ell m}(\theta,\phi)|^2\, d\Omega$$

com $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\phi$

$$Y(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

São chamados de harmônicos esféricos

momento angular orbital, associada a R(r), $\Theta(\theta)$ e ao módulo de L
número quântico magnético, associado a componente z do momento angular

1. os autovalores de $L^2$ são iguais a $\hbar^2\ell(\ell+1)$, sendo $\ell$ um inteiro não negativo

$$L_{op}^2\psi(r,\theta,\phi)=\hbar^2 l(l+1)\psi(r,\theta,\phi)$$

2. os autovalores de $L_z$ são iguais a $\hbar m$, sendo $m$ um inteiro tal que: $-\ell \le m \le \ell$

$$L_z\,\psi(r,\theta,\phi)=m\hbar\,\psi(r,\theta,\phi)$$

Isso mostra que os valores possíveis de $L^2$ e de $L_z$ são discretos **(quantizados)**, evidenciando a quantização do momento angular e da componente z do momento angular.

$$l=0,1,2,3,.....$$

$$m_l=-l,-l+1,.....,0,1,.......l-1,l$$

$$|L|=\hbar\sqrt{l(l+1)}$$

$$L_z=m_l\hbar \quad m=0,\pm1,\pm2,\pm3,...,$$

Assim, as funções são definidas por: $R_{n\ell} = e^{-\rho/n} \dfrac{F_{n\ell}(\rho)}{\rho}$ com $\rho = \dfrac{r}{a}$.

São as funções denominadas polinômios de Laguerre

Alguns exemplos de funções **radiais** normalizadas:

$n = 1$ $\quad \ell = 0 \quad R_{10} = \dfrac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\rho}$

$n = 2$ $\quad \ell = 0 \quad R_{20} = \dfrac{1}{\sqrt{2a^3}}\left(1 - \dfrac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$

$\ell = 1 \quad R_{21} = \dfrac{1}{2\sqrt{6a^3}} \rho e^{-\rho/2}$

$n = 3$ $\quad \ell = 0 \quad R_{30} = \dfrac{2}{3\sqrt{3a^3}}\left(1 - \dfrac{2}{3}\rho + \dfrac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}$

$\ell = 1 \quad R_{31} = \dfrac{8}{27\sqrt{6a^3}} \rho\left(1 - \dfrac{\rho}{6}\right) e^{-\rho/3}$

$\ell = 2 \quad R_{32} = \dfrac{4}{81\sqrt{30a^3}} \rho^2 e^{-\rho/3}$

O problema 3D requer, como esperado, o aparecimento de 3 números quânticos. Como vimos, $\ell$ e $m$ estão associados à parte angular da função de onda e para cada valor de $E_{n\ell}$ existem $2\ell + 1$ funções de onda diferentes, uma para cada possível valor de $m$. Dessa forma, a degenerescência do nível $n$, será: $d_n = n^2$

degenerescência

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi,t) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)e^{-E_{nl}t/\hbar}$$

$\boldsymbol{n} = 1, \boldsymbol{l} = 0, \boldsymbol{m} = 0$ $\quad \psi_{100} = R_{10}Y_{00}e^{-E_1 t/\hbar}$ estado não degenerado

$$\left.\begin{array}{ll} \boldsymbol{n} = 2, \boldsymbol{l} = 0, \boldsymbol{m} = 0 & \psi_{200} = R_{20}Y_{00}e^{-E_2 t/\hbar} \\ \boldsymbol{l} = 1; \boldsymbol{m} = 1,0,-1 & \psi_{21m} = R_{21}Y_{1m}e^{-E_2 t/\hbar} \end{array}\right\} \text{4 estados degenerados}$$

Os valores permitidos para os números quânticos n, $\ell$ ,m associados as variáveis r, $\theta$ e $\phi$ são:

$$n = 1,2,3..... \qquad n > 0$$

$$l = 0,1,2,3,....., n-1 \qquad l < n$$

$$m_l = -l, -l+1,.....,0,1,.......l-1, l \qquad |m_l| \leq l$$

Para qualquer potencial V= V(r) o momento angular é **quantizado**, e seus módulos permitidos (autovalores) são dados por:

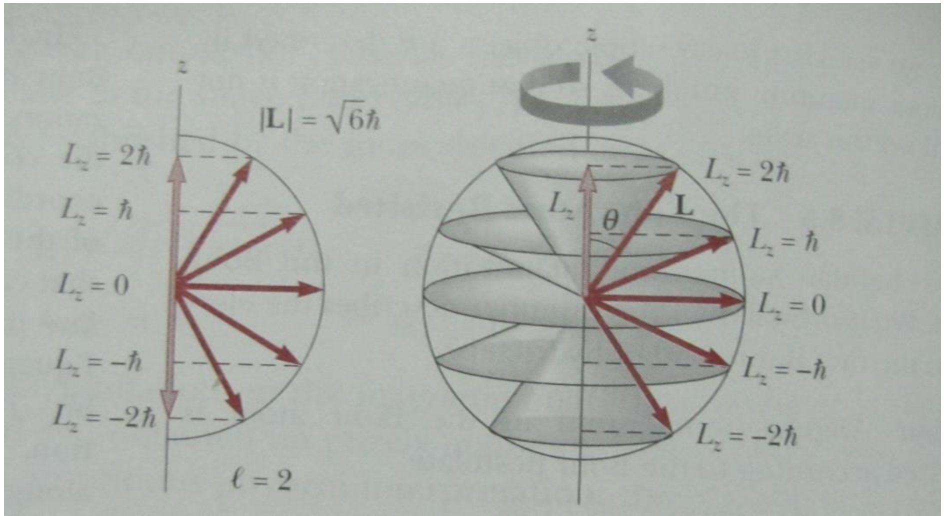
$$|\boldsymbol{L}| = \hbar\sqrt{\boldsymbol{l}(\boldsymbol{l}+1)}$$

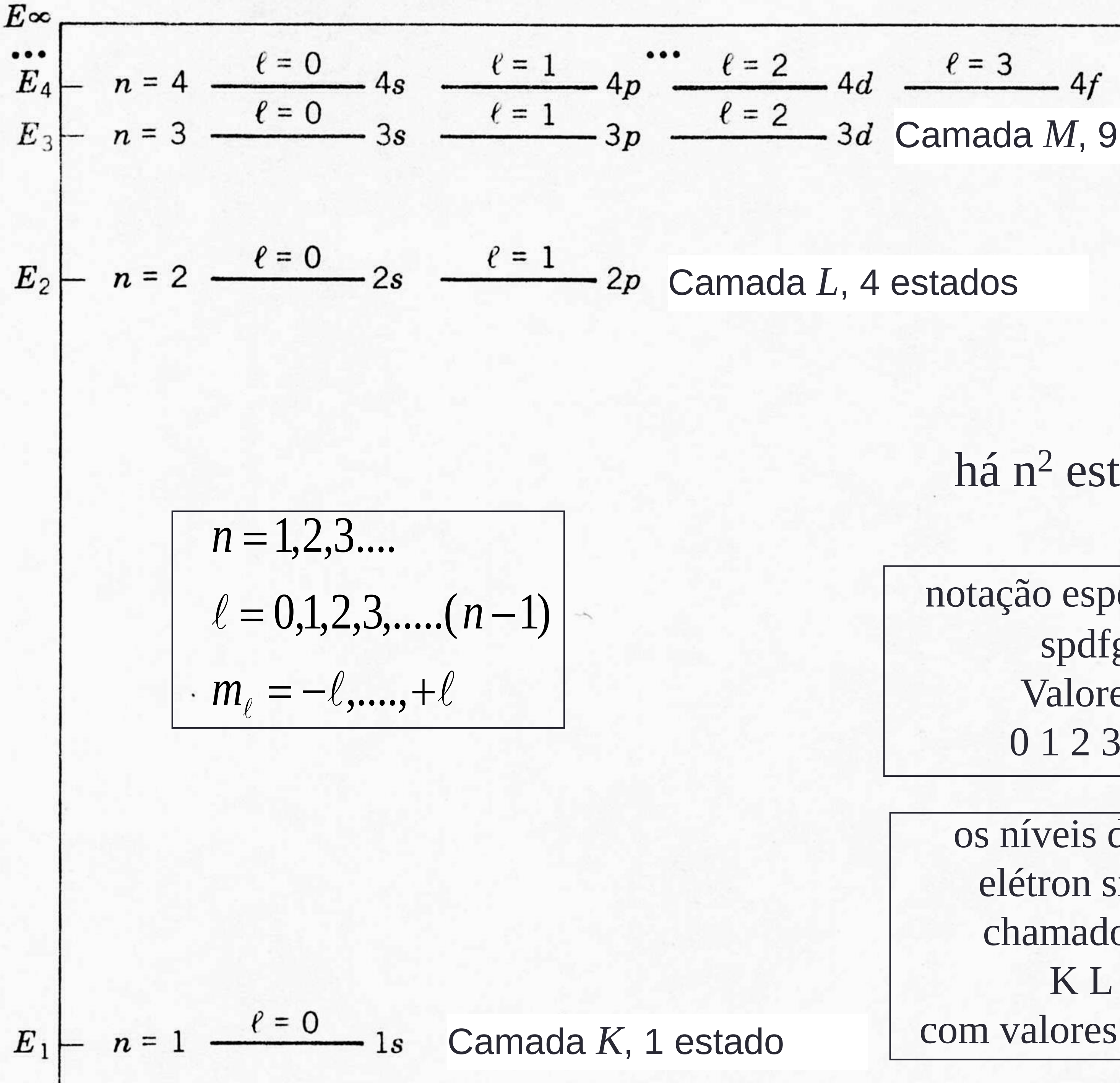
$l = 0,1,2,3,...,$ , $l$ é chamado número quântico momento angular

$$\boldsymbol{L_z} = \boldsymbol{m_l}\hbar$$

A componente z do momento angular também é **quantizada**,

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ..., \pm \ell$$






Camada $N$, 16 estados

Camada $M$, 9 estados

Camada $L$, 4 estados

Camada $K$, 1 estado

$$d_n = n^2$$

há $n^2$ estados distintos

$$n = 1,2,3....$$
$$\ell = 0,1,2,3,.....(n-1)$$
$$m_\ell = -\ell,....,+\ell$$

notação espectroscópica
spdfgh....
Valores de l
0 1 2 3 4 5....

os níveis de energia do
elétron simples são
chamados camadas
K L M N...
com valores de n 1 2 3 4 ...

# Átomos com 1 elétron

Parte radial da eq. de Schrödinger, com autovalor de energia $E$:

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

Vamos inicialmente nos concentrar nos casos em que $\ell = m = 0$, o que nos restringe aos harmônicos esféricos $Y_{00}$ (que são constantes): (isto seria o estado fundamental n=1)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu.}\left[\frac{2}{r}\left(\frac{dR}{dr}\right)+\frac{d^2R}{dr^2}\right]-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}R=ER$$

Potencial Coulomb

Como a solução deve tender a 0, quando $r$ tende a infinito, podemos tentar uma função que decaia exponencialmente:

$$R(r)=Ae^{-r/a}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(R''+\frac{2}{r}R'\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R=ER.$$

$$R(r) = Ae^{-r/a} \qquad R' = -\frac{A}{a}e^{-r/a} = -\frac{R}{a} \quad \text{e} \quad R'' = \frac{A}{a^2}e^{-r/a} = \frac{R}{a^2}$$

Temos, então, que:

Substituindo na equação:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = E$$

$$\left(\frac{1}{a^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\right) + \left(\frac{2\mu Ze^2}{4\pi\varepsilon_o\hbar^2} - \frac{2}{a}\right)\frac{1}{r} = 0$$

Essa igualdade vale para qualquer $r$,

$$\left(\frac{2\mu Ze^2}{4\pi\varepsilon_o\hbar^2} - \frac{2}{a}\right) = 0$$

O que fornece um valor para o parâmetro $a$:

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu}$$

Que é o raio de Bohr:

autovalores da energia:

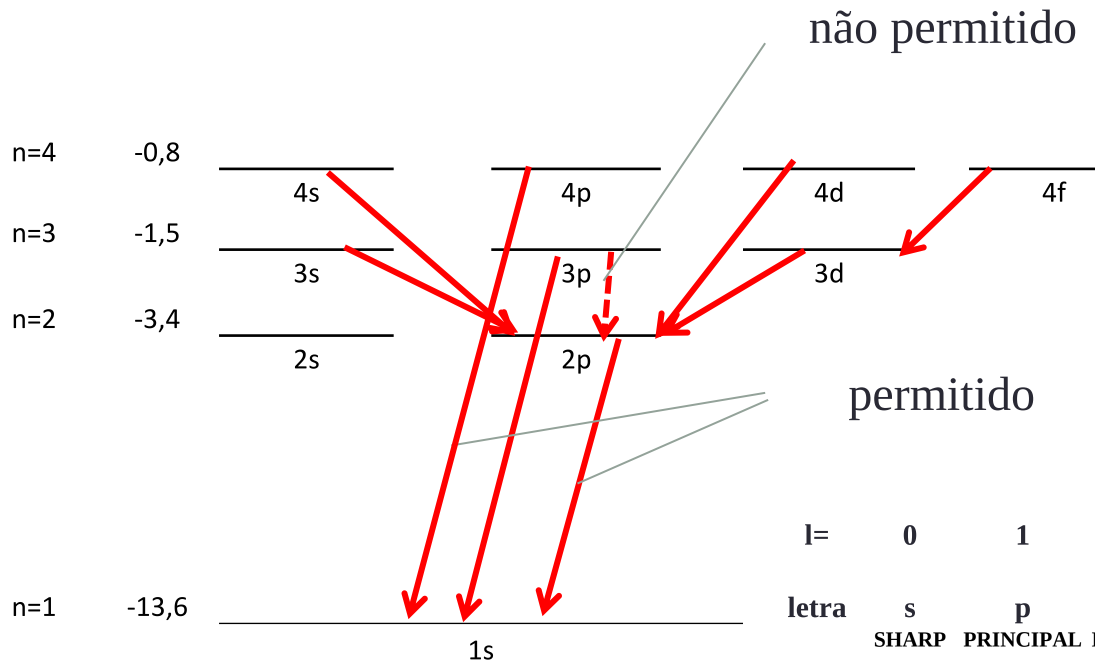
$$\left(\frac{1}{a^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\right) = 0 \Longrightarrow E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{(Ze^2\mu)^2}{(4\pi\varepsilon_o\hbar^2)^2} = -\frac{Z^2e^4\mu}{(4\pi\varepsilon_o)^2 2\hbar^2}$$

Coincide com a expressão de Bohr para o estado fundamental do H.

$$E_n = -\frac{Z^2e^4\mu}{(4\pi\varepsilon_o)^2 2\hbar^2 n^2}$$

# Diagrama de níveis de energia do H




| l= | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | .... . |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| letra | s | p | d | f | g | h | ... .... |
| | SHARP | PRINCIPAL | DIFUSE | FUNDAMEN TAL | | | |

Cada transição representa a mudança de energia do átomo e deve ser compensada por emissão (ou absorção) e energia de outra forma. Para conservar o momento angular total (átomo+ fóton) em uma transição óptica, o momento angular do elétron de um estado inicial e um estado final deve diferenciar de uma unidade isto é:

$$\left|\ell_f - \ell_i\right| = 1$$

$$\Delta\ell = \pm 1$$

A distância média entre o elétron e o núcleo é dado pelo valor esperado:

$$\langle r \rangle = \int \psi^{*}_{nlm} r \psi_{nlm} d\tau$$

Para o estado estacionário:

$$\langle r \rangle = an^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\},$$

Para o estado fundamental:

$$n = 1, l = 0$$

$$\langle r \rangle = a \left\{ 1 + \frac{1}{2} \right\}$$

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} a$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{an^2},$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{a^2 n^3 (2\ell + 1)},$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 \ell(\ell + 1)(2\ell + 1)}.$$

# A função de onda para o estado fundamental do átomo de H

$$\psi_{100} = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-iE_1^{Bohr} t/\hbar}$$

Não depende do ângulo, todo l=0 (estado s) são esfericamente simétricos

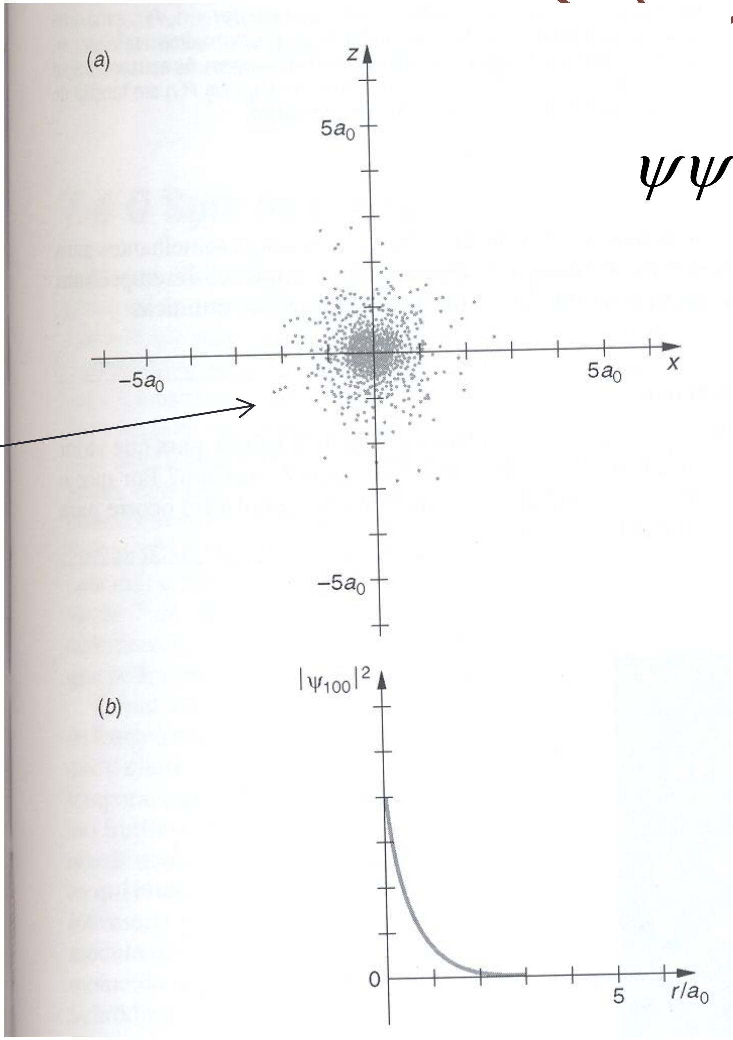
Um elétron descrito pela função de onda acima é encontrado com probabilidade por unidade de volume dada por:

$$|\psi_{100}|^2 = \frac{e^{-2r/a}}{\pi a^3}$$

A "posição" do e- agora é diluída no espaço não é mais bem determinada

$$\psi\psi^*$$

- DENSIDADE DE PROBABILIDADE
- a probabilidade tem simetria esférica
- é máxima na origem
- diminui exponencialmente com r



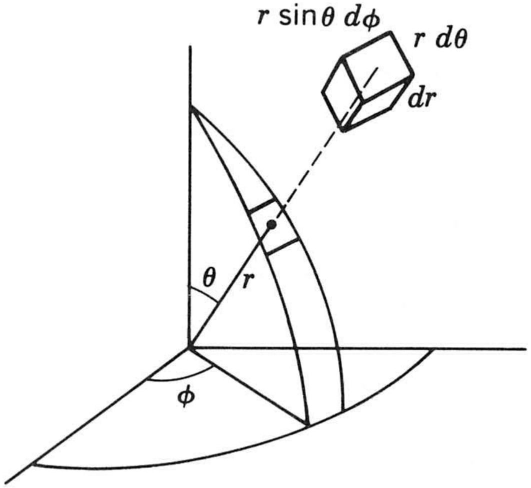
# Observáveis

Determinação de probabilidades: medidas de $|\Psi(r,\theta,\phi,t)|^2$ num $d\Omega$ em torno de uma certa orientação $\theta$, em um número grande de sistemas.
Mas o elemento de volume em coordenadas esféricas é:

$$d\tau = r^2\, dr \sin\theta\, d\theta\, d\phi = r^2\, dr\, d\Omega$$

Pela condição de normalização, temos que:

$$1 = \int_{\text{espaço}} |\Psi|^2\, d\tau$$




Portanto:

$$1 = \int_{\text{espaço}} |\Psi_{n\ell m}|^2\, d\tau$$

$$= \int_0^\infty r^2\, dr \int_{\text{all }\Omega} d\Omega |R_{n\ell}(r)|^2 |Y_{\ell m}(\theta,\phi)|^2.$$

# E pela propriedade de normalização dos harmônicos esféricos

$$1 = \int_{\text{all }\Omega} |Y_{\ell m}(\theta,\phi)|^2 \, d\Omega$$ com $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$

temos que: $$1 = \int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 \, dr$$

O que nos permite introduzir uma densidade de probabilidade radial, dada por:

$$P_{n\ell}(r) = r^2 |R_{n\ell}(r)|^2$$

sujeita à condição de normalização: $$1 = \int_0^\infty P_{n\ell}(r) \, dr$$

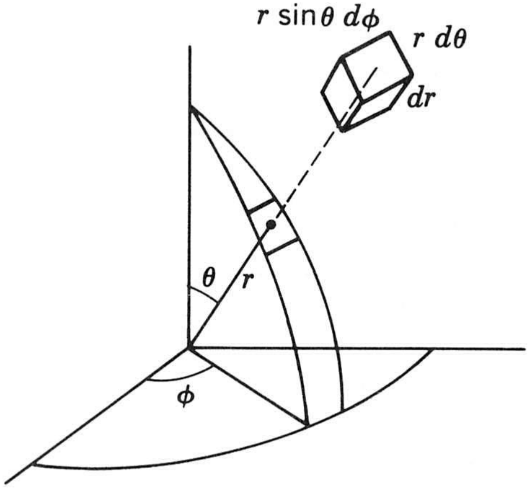
$P_{n\ell}$ é interpretada como a probabilidade da partícula ser encontrada em uma casca esférica de espessura $dr$ a uma distância $r$ da origem. Notem o aparecimento do fator $r^2$ na definição de $P_{n\ell}$, que faz com que a densidade de probabilidade radial tenda a zero quando $r$ o faz. Isso se deve ao fato de que o volume da casca esférica tende a zero com $r^2$.

$P_{n\ell}$ nos dá a densidade de probabilidade radial para qualquer estado, para o estado s de simetria esférica é o mesmo que $4\pi r^2 |\psi^2|$

Já que $$\psi(r) = \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right) R(r)$$

# Observáveis

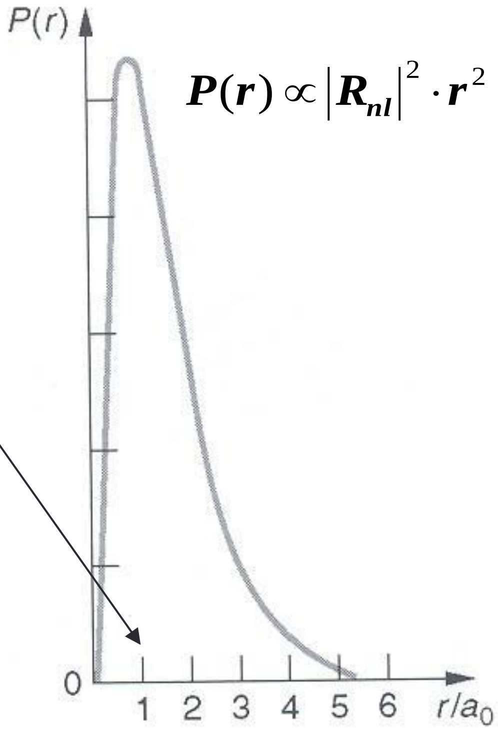
A probabilidade de encontrar um elétron em uma casca esférica entre r e r+dr ⟶ P(r) dr = densidade de probabilidade radial




$$P(r)dr = R_{nl}^{*} \cdot R_{nl} r^2 dr$$

$$P(r)dr = C_{nl}^{2} \cdot e^{-2r/a} r^2 dr$$

a distância mais provável é igual ao raio de Bohr =a= $a_0$




Notem o aparecimento do fator $r^2$ na definição de $P(r)$, que faz com que a densidade de probabilidade radial tenda a zero quando $r$ o faz. Isso se deve ao fato de que o volume da casca esférica tende a zero com $r^2$.

# Densidades de probabilidade

Distribuições angulares da densidade de carga do elétron dependem do valor de l

$$\psi^* \psi$$

Apresentam simetria esférica $\ell$ =0

Dependem de θ ($\cos^2\theta$)

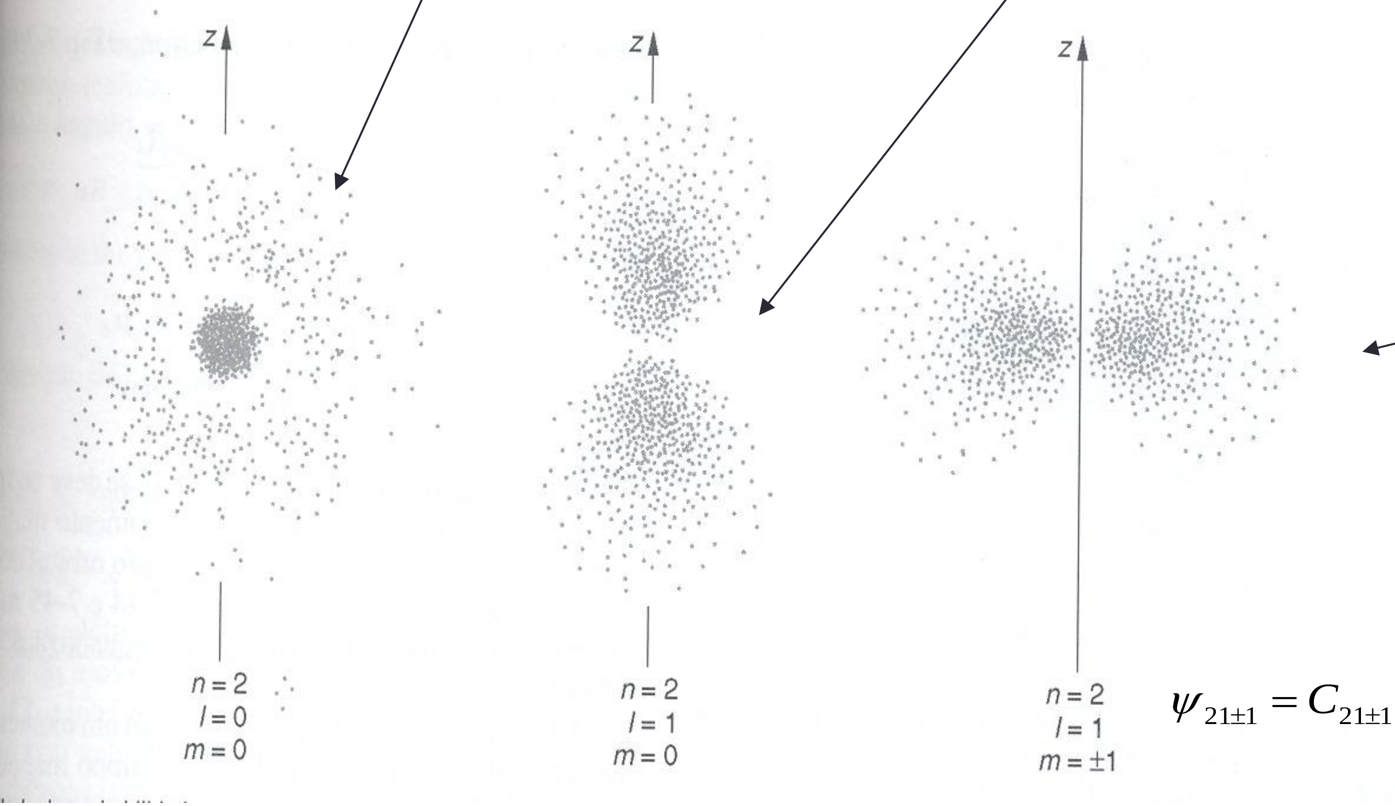
$\ell =$ 1, m=0

2s

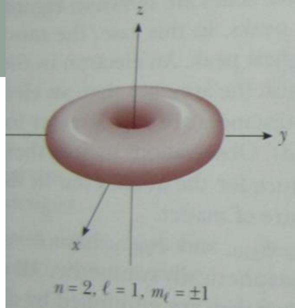
2p

2p $\boldsymbol{\psi_{210} = C_{210} \frac{r}{2a} e^{-r/2a} \cdot \cos\theta \cdot e^{-iE_1^{Bohr} t/\hbar}}$

Dependem de θ ($sen^2\theta$) quando $\ell$ =1, m=1 ou m= -1

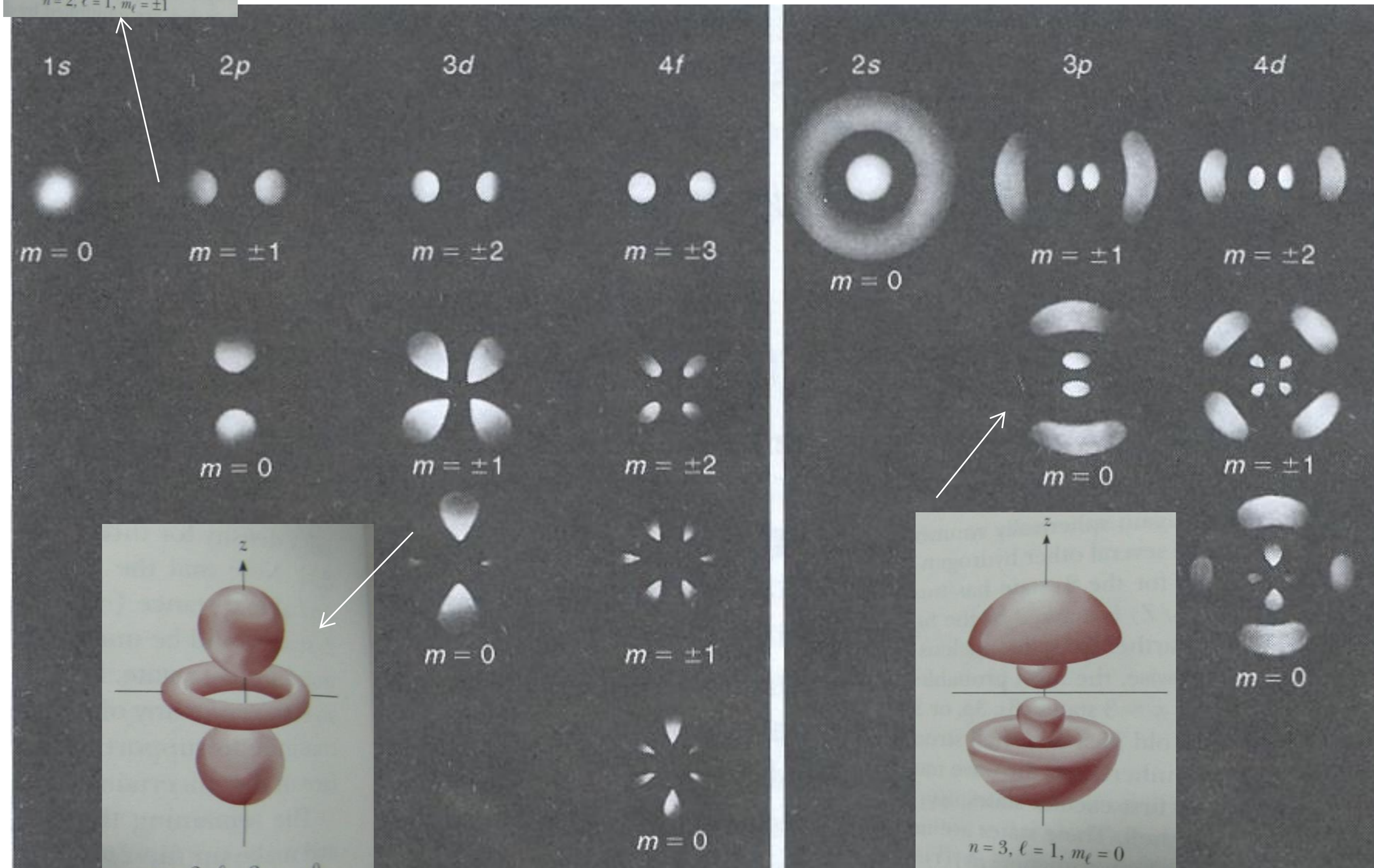



$$\psi_{21\pm1} = C_{21\pm1} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cdot sen\theta \cdot e^{\pm i\phi} e^{-iE_1^{Bohr} t/\hbar}$$




# Representação da densidade de probabilidade

$$\left|\psi_{nlm}\right|^2$$




Figuras simétrica em relação a um eixo vertical no plano do papel