

Aula 21: Física Quântica

Bárbara Amaral
Instituto de Física da USP

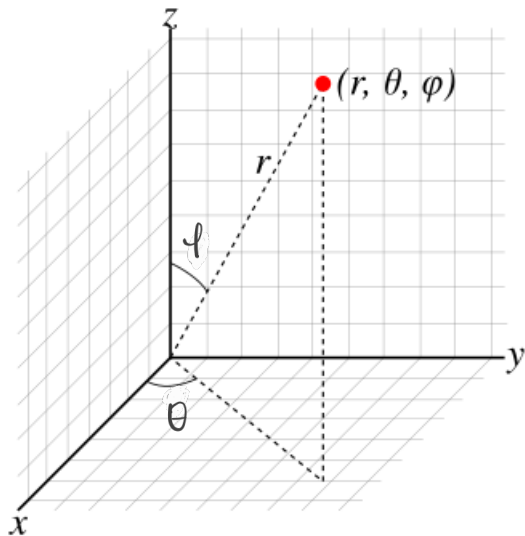
$$\Psi(x, y, z, t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(x, y, z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi + \overset{\text{Potencial}}{V} \psi = E \psi$$

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

Átomo de hidrogênio

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



$$x = r \cos(\theta) \cos(\phi)$$

$$y = r \sin(\theta) \cos(\phi)$$

$$z = r \sin(\phi)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) - \frac{ke^2}{r} \psi = E\psi$$

separação de variáveis

Vamos procurar solução do tipo

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

substituímos $R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$ na

eq. de Schrödinger

independente do tempo.

Resolvendo a equação

$$\frac{r \operatorname{sen}^2 \theta}{R} \frac{d^2}{dr^2}(rR) + \frac{\operatorname{sen} \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \frac{2m_e}{\hbar^2} (V(r) - E) r^2 \operatorname{sen}^2 \theta$$

cte

cte

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \frac{2m_e}{\hbar^2} (V(r) - E) r^2 \sin^2 \theta - \frac{r \sin^2 \theta}{R} \frac{d^2}{dr^2} (rR) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)$$

$$= -m_\ell^2$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_{\ell}^2$$

$$m_{\ell} \in \mathbb{R}$$

$$-\frac{2m_e}{\hbar^2}(V(r) - E)r^2 \sin^2 \theta + \frac{r \sin^2 \theta}{R} \frac{d^2}{dr^2}(rR) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = m_{\ell}^2$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_e^2 \quad \Phi(\phi)$$

$$\Phi'' + m_e^2 \Phi = 0$$

$$\Phi(\phi) = c_1 \cos(m_e \phi) + c_2 \sin(m_e \phi)$$

$$\Rightarrow \underbrace{-\frac{2m_e}{\hbar^2}(V(r) - E)r^2 + \frac{r}{R} \frac{d^2}{dr^2}(rR)}_{cte} = \underbrace{\frac{m_\ell^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)}_{cte}$$

$$= \ell(\ell+1) \qquad \ell \in \mathbb{R}$$

$$\frac{m_{\chi}^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1)$$

$$-\frac{2m_e}{\hbar^2}(V(r)-E)r^2+\frac{r}{R}\frac{d^2}{dr^2}(rR)=l(l+1)$$

Condições de contorno

A função de onda precisa ser normalizável e periodicidade em θ e ϕ .

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(r, \theta, \phi)|^2 dV = 1$$

$$\Psi(\phi + 2\pi) = \Psi(\phi)$$

$$\Theta(\theta + 2\pi) = \Theta(\theta)$$

$$\Phi(\phi) = c_1 \cos(m_e \phi) + c_2 \sin(m_e \phi)$$

||

$$\Phi(\phi + 2\pi) = c_1 \cos(m_e \phi + 2\pi m_e) + c_2 \sin(m_e \phi + 2\pi m_e)$$

$$\Rightarrow m_e \in \mathbb{Z}$$

$$m_e = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$$



quantização

Essas condições só são satisfeitas para alguns valores de E, l, m_l . **A energia do sistema é quantizada.**

Estados estacionários

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi, t) = C e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} e^{im_l \phi} \sin^{|m_l|}(\theta) p_{l|m_l|}(\cos(\theta)) e^{\frac{r}{na_0}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^l q_{nl}\left(\frac{r}{a_0}\right)$$

Estados estacionários

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

$E(n)$ Quantização
da energia

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$$

Quantização do
momento angular

$$m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

Número quântico principal n

Está relacionado à **energia** do elétron.

Número quântico principal n

$$E_n = \frac{-\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n}$$

Número quântico orbital /

Está relacionado ao **momento angular total** do elétron.

Número quântico orbital /

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

L operador associado ao momento angular

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

Número quântico magnético m_l

Está relacionado ao **momento angular na direção z** do elétron.

Número quântico magnético /

$$L_z = m_l \hbar$$

L_z operador momento angular na
direção z

$$L_z (\Psi_{nlm_l}) = m_l \hbar \Psi_{nlm_l}$$

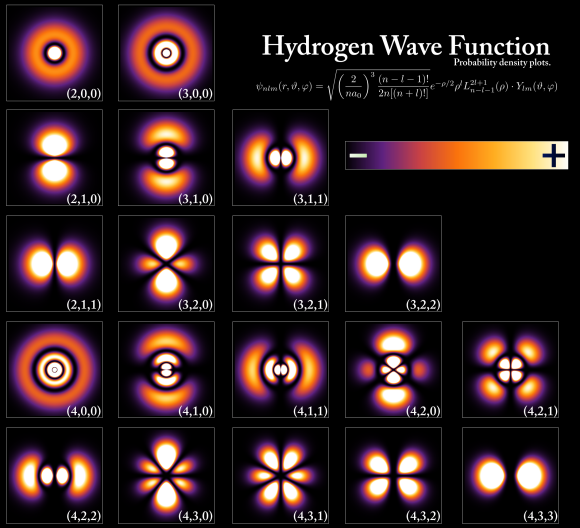
Degenerescência

Existem vários estados estacionários diferentes com a mesma energia.

Hydrogen Wave Function

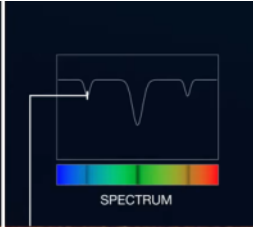
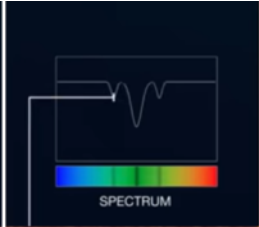
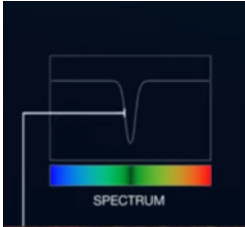
Probability density plots.

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[n+l]!}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$



Efeito Zeeman

O efeito Zeeman consiste no deslocamento das linhas espectrais de um átomo em várias componentes pela ação de um campo magnético.



Análise através da equação de Schrödinger

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi - \alpha B \frac{\partial}{\partial\phi}\psi + U(r)\psi = E\psi$$

Estados estacionários

p/ campo magnético
na direção z .

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi, t) = C e^{\frac{-iE_{n,m_l}t}{\hbar}} e^{im_l\phi} \sin^{|m_l|}(\theta) p_{|m_l|}(\cos(\theta)) e^{\frac{r}{na_0}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^l q_{nl}\left(\frac{r}{a_0}\right)$$

Autovalores de H

$$E_{n,m_l} = E_n + \frac{m_l \hbar e B}{2m}$$

Estados estacionários

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

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

Para um dado valor de l temos $2l + 1$ valores possíveis para m_l .

Na ausência de campo magnético, todos esses estados estacionários possuem a mesma energia.

Na presença de um campo magnético, esses níveis se desdobram em $2l + 1$ níveis de energia.

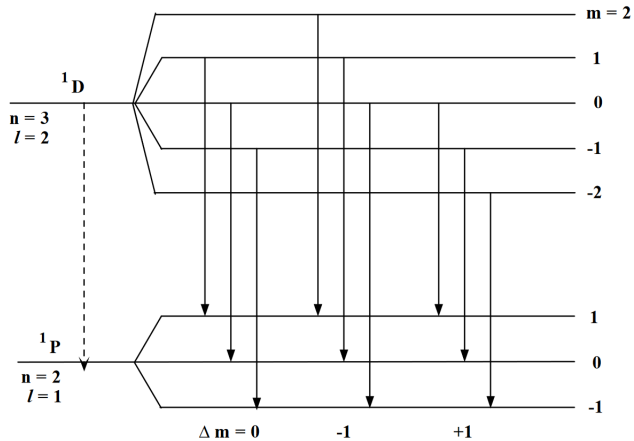
A diferença entre dois níveis adjacentes é igual a

$$U = m_I \mu_B B.$$

A diferença entre dois níveis adjacentes é igual a

$$U = m_I \mu_B B.$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}.$$



Regras de seleção

Efeito Zeeman

O efeito Zeeman consiste no deslocamento das linhas espectrais de um átomo em várias componentes pela ação de um campo magnético.

Autovalores de H

$$E_{n,m_l} = E_n + \frac{m_l \hbar e B}{2m}$$

Para um dado valor de l temos $2l + 1$ valores possíveis para m_l .

Na ausência de campo magnético, todos esses estados estacionários possuem a mesma energia.

Na presença de um campo magnético, esses níveis se desdobram em $2l + 1$ níveis de energia.

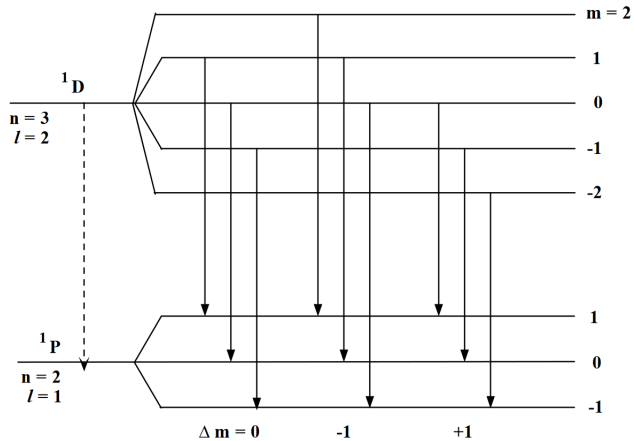
A diferença entre dois níveis adjacentes é igual a

$$U = m_I \mu_B B.$$

A diferença entre dois níveis adjacentes é igual a

$$U = m_I \mu_B B.$$

$$\mu_b = \frac{e\hbar}{2m}.$$



Por que não vemos nenhuma linha espectral associada à transição do nível $n = 3, l = 2, m_l = -2$ para o nível $n = 2, l = 1, m_l = 1$?

Regras de seleção

Nem todas as combinações de níveis inicial e final são possíveis. É preciso satisfazer a **conservação do momento angular**.

Momento angular do fóton

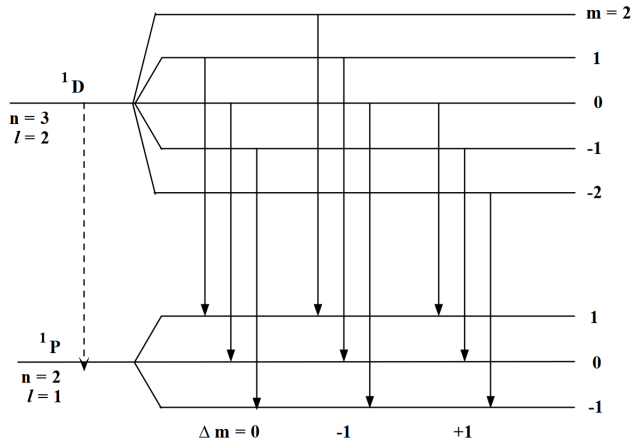
Cada fóton emitido possui momento angular igual a $\pm\hbar$.

Para que o momento angular se conserve, l só pode variar de 1 e m_l só pode variar de -1 , 0 ou 1.

Essas exigências são chamadas **regras de seleção**.

Transições que obedecem essas exigências são **transições permitidas**.

Transições que não obedecem essas exigências são **transições proibidas**.



Átomos com muitos elétrons

Em um átomo com número atômico Z , cada elétron interage com o núcleo e com os outros $Z - 1$ elétrons.

A função de onda depende de 3Z coordenadas.

Resolver a equação de Schrödinger é um problema tão difícil que soluções analíticas não são conhecidas nem para o átomo de hélio.

Aproximações

Aproximação de campo central

Vamos supor que todos os elétrons constituem uma nuvem eletrônica **esfericamente simétrica**.

Cada elétron se move sob a ação do campo elétrico resultante da soma do campo elétrico produzido pelo núcleo com o campo elétrico médio da nuvem eletrônica formada pelos outros elétrons.

Temos então um **potencial efetivo** $U(r)$ esfericamente simétrico.

Essa descrição é conhecida como **aproximação de campo central**.

Para cada elétron resolvemos a equação de Schrödinger correspondente.

Separação de variáveis

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

As funções angulares permanecem as mesmas.

A solução radial muda e agora a energia depende de n e l .

As funções de onda dos estados estacionários ainda são descritas pelos números quânticos n, l, m_l, m_s .

Estados estacionários

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

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Princípio de Exclusão de Pauli

Estado fundamental: todos os elétrons deveriam estar no estado de mais baixa energia $n = 1$.

No estado fundamental de um átomo, os elétrons **não** podem ocupar todos simultaneamente o nível $n = 1$.

Por quê?

Para entender a estrutura atômica de átomos com muitos elétrons precisamos de uma regra adicional.

Para entender a estrutura atômica de átomos com muitos elétrons precisamos de uma regra adicional.

Princípio de Exclusão de Pauli

Dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico em um sistema.

Princípio de Exclusão de Pauli

Dois elétrons não podem ter os mesmos valores de n, l, m_l, m_s .

Princípio de Exclusão de Pauli

Para cada valor de n, l, m_l podemos ter apenas dois elétrons, um para cada valor possível de m_s .

Princípio de Exclusão de Pauli

Quando um átomo possui mais de dois elétrons, eles não podem ocupar todos o nível $n = 1$, pois esse nível só comporta **dois** elétrons.

Estatística

Valores esperados
médios

A função de onda é um conceito probabilístico.

O tipo de informação que podemos obter a partir do estado de uma partícula é bem diferente de sua contrapartida clássica.

Uma partícula é descrita pela função de onda $\Psi(x, t)$.

Não é possível afirmar que a partícula possui um valor da coordenada x bem definido.

Ao medir a posição da partícula, a probabilidade de encontrar a partícula entre x e $x + dx$ é dada por

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

↳ densidade de probabilidade

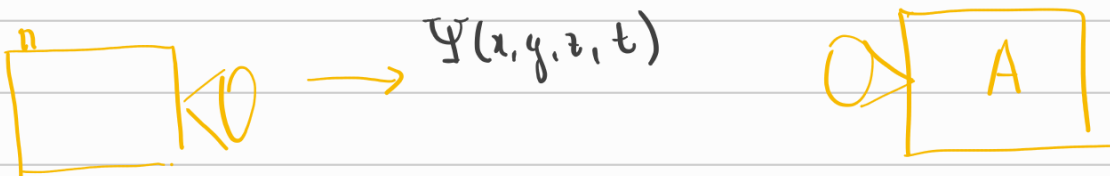
Probabilidade de encontrar a partícula num intervalo I

$$P(x \in I) = \int_I |\Psi(x, t)|^2 dx$$

Em uma região R

$$P((x, y, z) \in R) = \iiint_R |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV$$

Experimento imaginário



Experimento imaginário

Vamos repetir esse procedimento várias vezes para partículas preparadas da mesma forma e para o mesmo valor de t .

Anotamos o resultado de cada uma dessas medições e calculamos o **valor médio**, ou **valor esperado**.

$\langle A \rangle$ valor médio de A

Como calcular o valor esperado de A

Dimensão finita

$$A = \sum_i a_i P_i$$

P_i projetores
 $p_i = \langle \Psi | P_i | \Psi \rangle$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_i a_i p_i = \sum_i a_i \langle \Psi | P_i | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \underbrace{\sum_i a_i P_i}_A | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | A | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$$

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

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) x^2 \psi(x, t) dx$$

Variação

$$\text{var}(A) = \langle A^2 \rangle - (\langle A \rangle)^2$$

É uma medida de incerteza

$\text{var}(A) = 0 \Rightarrow A$ tem valor bem definido

$\text{var}(A)$ grande $\Rightarrow A$ incerto

Valor esperado do momento

Há uma associação entre a grandeza dinâmica p e o operador diferencial $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$.

Essa é uma manifestação matemática da nossa nova descrição da natureza.

Os observáveis não são mais funções vetoriais do tempo,
mas sim **operadores**.

Se medirmos o operador momento, o que vamos encontrar?

Os valores possíveis são os autovalores do operador associado.

As autofunções do momento representam estados com momento bem definido.

Em geral, o estado do sistema é uma superposição de autofunções e não possuem valor para o momento bem definido.

Essa superposição determina a **probabilidade** de encontrar cada valor possível.

Vamos repetir esse procedimento várias vezes para partículas preparadas da mesma forma e para o mesmo valor de t .

Anotamos o resultado de cada uma dessas medições e calculamos o **valor médio**, ou **valor esperado**.

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

Relação de incerteza

$$\text{var}(A) \text{var}(B) \geq \frac{1}{4} |\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle|^2$$

$$[A, B] = AB - BA$$

Desvio padrão

$$\Delta x = \sqrt{\langle x - \langle x \rangle \rangle}.$$

Desvio padrão

$$\Delta p = \sqrt{\langle p - \langle p \rangle \rangle}.$$

Relação de incerteza para posição e momento

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar.$$

Relação de incerteza para energia e tempo

A incerteza na energia depende do intervalo de tempo em que um sistema permanece em um determinado estado.

Relação de incerteza para energia e tempo

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar.$$