

I) Princípio da Incerteza de Heisenberg (1927)

$$\sigma_x \cdot \sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$$

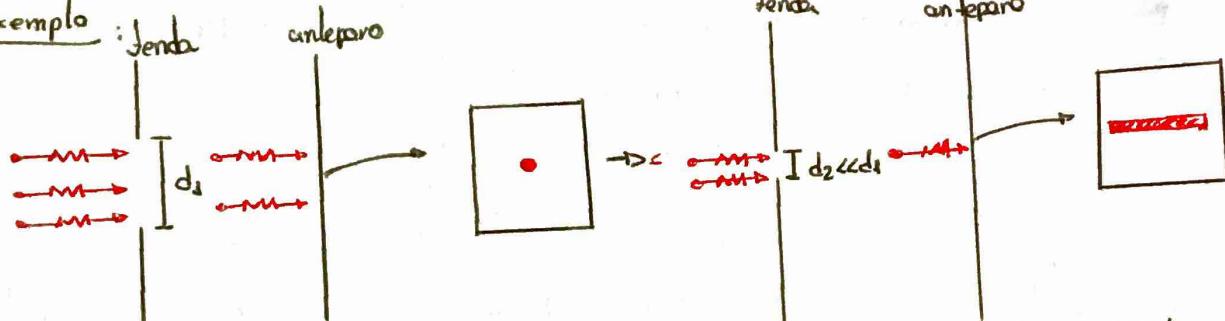
Quando maior a precisão na medição da posição de uma partícula, diminuimos sua incerteza, mas existem um aumento na incerteza do momento, perdendo a qualidade de sua medição.
Nota que o contrário também é verdadeiro.

Fórmula de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Qualidade partícula-onda

- Para ondas é fácil medir a λ e consequentemente o momento. Mas a medição da posição é difícil.
- Para partículas é fácil medir a posição. Mas a medição do momento é desfeita.

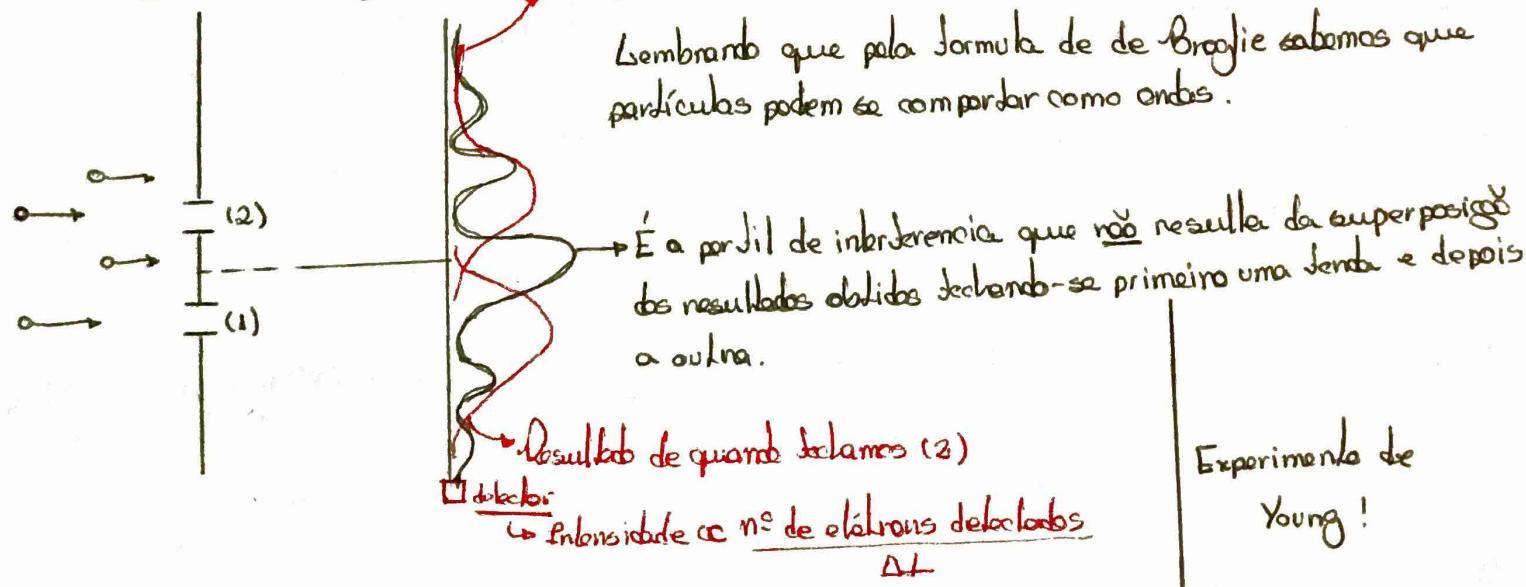
Exemplo:

Quando diminuimos o tamanho da tenda temos um controle maior da posição da partícula e, portanto, a incerteza do momento aumenta causando um espalhamento. \rightarrow Dado experimental.

Obs¹: o princípio da incerteza é válido no espaço: $\sigma_y \cdot \sigma_{p_y} \geq \frac{\hbar}{2}$ e $\sigma_z \cdot \sigma_{p_z} \geq \frac{\hbar}{2}$

Obs²: o princípio da incerteza também pode ser relacionado ao tempo e a energia: $\sigma_E \cdot \sigma_t \geq \frac{\hbar}{2}$

II) A Equação de Schrödinger



Para ondas (luz): $I \propto |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2 = |\vec{E}_1|^2 + |\vec{E}_2|^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2$

$$\propto I_1 \quad \propto I_2$$

Para montar o perfil de interferência dos elétrons precisamos associá-los a ondas de matéria (Jungo de onda) de forma que estes juncos desempenhem uma função análoga ao campo elétrico para a luz.

Definimos: $\psi_1 \rightarrow$ onda de matéria quando (1) está aberta e (2) está fechada.

Funções Compartilhadas $\psi_2 \rightarrow$ onda de matéria quando (2) está aberta e (1) está fechada.

desempenha papel análogo a intensidade da luz

$$\frac{\text{f.c. n.º de partículas}}{\Delta t} \propto |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2\psi_1 \cdot \psi_2$$

ψ desempenha papel análogo ao campo elétrico.

Para ambas as janelas abertas temos: $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2)$

Note que uma medida direta de ψ acaba por colapsar a função de onda, pois, o princípio da superposição de estados ("veríamos o elétron apenas e não a interferência que ocorre devido à superposição de estados"). O que é efetivamente medido é $|\psi|^2$ cuja interpretação é a probabilidade do elétron estar em determinado local (no caso, onde está o detector). Logo $|\psi|^2$ é uma densidade de probabilidade. $\therefore \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx = 1$; $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi|^2 dx$; $P_{ab} = \int_a^b |\psi|^2 dx$

Valor médio da posição

Prob. de encontrar a partícula em $[a, b]$

Equação de Schrödinger:

Ψ : função de onda dependente do tempo (x, t)

ψ : função de onda independente do tempo (x)

$$\boxed{\text{Equação de onda: } \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{V^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} (x,t)}$$

$$\boxed{\text{Equação de Schrödinger independente do tempo: } -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + U(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (*)}$$

$$\boxed{\text{Equação de Schrödinger dependente do tempo: } -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x) \Psi(x,t) - i\hbar \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} (x,t) \quad (**)}$$

Solução Geral da Equação de Onda:

$$\boxed{\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i\omega t} = \psi(x) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}}$$

(*) demonstrações no apêndice!

Casos Particulares:

1) Partícula Livre com $E > 0$

$$\text{Neste caso } U(x) = 0 \text{ ea eq. de Schrödinger é: } -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x) \Rightarrow \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(x)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = -K^2 \Psi(x), \text{ onde } K^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$$

Solução Geral: $\Psi(x) = \Psi_+(x) + \Psi_-(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$; $\Psi(x,t) = \Psi(x) e^{-i\omega t} = A e^{i(kx - \omega t)} + B e^{-i(kx - \omega t)}$

Substituindo (1) na eq. de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (-k) \Psi(x) = E \Psi(x) \Rightarrow E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow$$

sentido decrescente de x

bó energia cinética \Rightarrow só existe partícula livre no sentido estacionário para a mecânica quântica.

não há partícula livre com energia definida

onda se desloca no sentido eros centro de x

onda se desloca no sentido decrescente de x

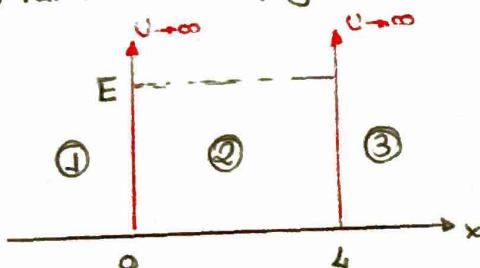
A função de onda da partícula não é normalizável:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_1(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |A|^2 dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx = +\infty$$

Se esse resultado for assim continuamente da localização provável da partícula. Dessa forma terímos um resultado impreciso para o momento e, portanto, a energia cinética obtida anteriormente não teria um valor contínuo, podendo assim a partícula estar em um estado estacionário.

→ Basicamente, não conseguimos dizer o que ocorre com a partícula quando ela está livre.

2) Partícula num poço infinito com $E > 0$.



$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq 0 \\ 0, & 0 < x < L \\ \infty, & x \geq L \end{cases}$$

A partícula não pode estar nas regiões ① e ③. Logo $\psi_1(x) = \psi_3(x) = 0$.

$$\text{Na região } ② \text{ a Eq. de Schrödinger é: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} - E\psi_2 \Rightarrow \frac{d^2\psi_2}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi_2, \boxed{k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\text{Solução: } \psi_2(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{"partícula livre"}$$

Sempre partículas
nos reais!

Pela continuidade de $\psi(x)$: $\psi_2(0) = \psi_1(0) = 0$ e $\psi_2(L) = \psi_3(L) = 0$

$$\psi_2(0) = 0 \Rightarrow A + B = 0 \Rightarrow B = -A \Rightarrow \psi_2(x) = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \psi_2(x) = A(\cos kx + i \sin kx - \cos kx + i \sin kx) \Rightarrow \psi_2(x) = 2A \sin kx \Rightarrow \psi_2(x) = A \sin kx$$

$$\psi_2(L) = 0 \Rightarrow A \sin(kL) = 0 \Rightarrow kL = n\pi, n = 1, 2, 3, \dots \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \Rightarrow$$

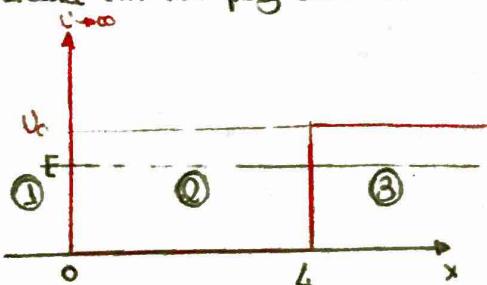
$$\Rightarrow \frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow \boxed{E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2} \quad \text{Níveis de energia quantizados para o poço infinito.}$$

Dai, temos que as funções de onda são: $\psi_n(x) = A \sin(kx) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$.

Para o poço infinito obtemos
n soluções

$$\text{Normalizando: } \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow \int_0^L |A|^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

3) Partícula em um poço semi-infinito



$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq 0 \\ 0, & 0 < x < L \\ U_c, & x \geq L \end{cases}$$

$$\text{Região } ①: x \leq 0 \Rightarrow \psi_1(x) = 0 \quad \text{"partícula livre"}$$

$$\text{Região } ②: 0 < x < L \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} = E\psi_2 \Rightarrow \frac{d^2\psi_2}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi_2 = -k^2 \psi_2 \quad \psi_2 = A \sin(kx) - B \cos(kx) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Região ③: $x \geq L$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dx^2} + U_0 \psi_3 = E \psi_3 \Rightarrow \frac{d^2\psi_3}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \psi_3 \Rightarrow \frac{d^2\psi_3}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) \psi_3 \Rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{d^2\psi_3}{dx^2} = lk^2 \psi_3 \quad \therefore \psi_3 = Ce^{-lkx} + De^{lkx} \quad \text{vai p/oo quando } x \text{ tende a } \infty, \quad lk = \sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}$$

CE:

$$\circ \psi_1(0) = \psi_2(0) = 0 \Rightarrow B = 0 \rightarrow \psi_2(x) = A \sin(kx)$$

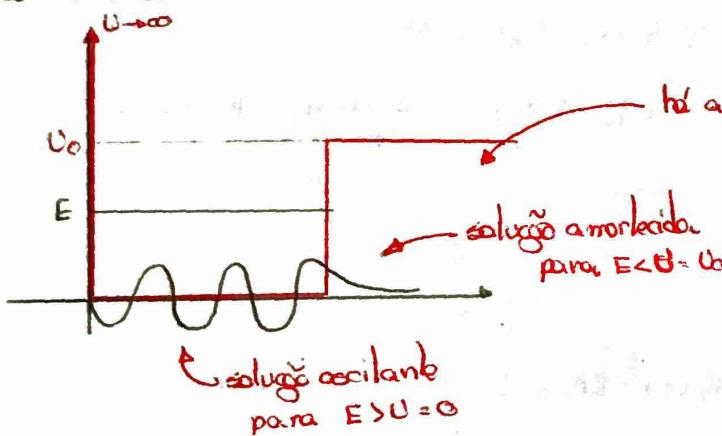
$$\circ \psi_2(L) = \psi_3(L) \Rightarrow A \sin(kL) = C e^{-kL} \quad (\text{I})$$

$$\left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=L} = \left. \frac{d\psi_3}{dx} \right|_{x=L} \rightarrow kA \cos(kL) = -lkC e^{-kL} \quad (\text{II}) \quad \begin{array}{l} \text{→ Divide a continuidade das derivadas} \\ \text{determina os níveis energéticos} \end{array}$$

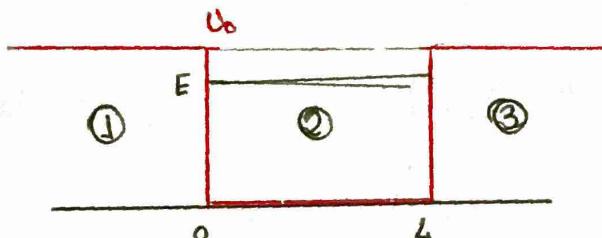
Dividindo (I) por (II):

$$\frac{1}{k} \lg(kb) = -\frac{1}{lk} \Rightarrow \lg(kL) = -\frac{l}{lk} \Rightarrow \lg\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L\right) = -\sqrt{\frac{E}{U_0-E}} \quad \begin{array}{l} \text{se } \sqrt{\frac{E}{U_0-E}} < 0 \text{ (não é)} \\ \text{caso 1: } \text{caso 1: } \text{transcendental} \\ \text{se } U_0 \rightarrow \infty \text{ caso 2: } \end{array}$$

Se U_0 é finito:



4) Partícula em Reg Finib.



$$U(x) = \begin{cases} U_0, & \text{se } x \leq 0 \\ 0, & \text{se } 0 < x < L \\ 0, & \text{se } x \geq L \end{cases}$$

Região ①: $x \leq 0$

$$\psi_1(x) = Ae^{ikx} + De^{-ikx}, \text{ com } lk = \sqrt{\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}}$$

Região ②: $0 < x < L$

$$\psi_2(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}$$

Região ③: $x \geq L$

$$\psi_3(x) = Ee^{-lkx} + Fe^{lkx}$$

aplicar condições de contorno

$$\therefore \begin{cases} \psi_1(x) = Ae^{ikx} \\ \psi_2(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx} \\ \psi_3(x) = Ee^{-lkx} \end{cases}$$

→ Oscilador Harmônico Simples.

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \text{ pois, } \omega^2m = k.$$

Na eq. de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x) \psi(x) = E \psi(x) \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + E \right) \psi(x) \quad (1)$$

As soluções de (1) são dadas por independe do tempo

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \cdot H_n(x\sqrt{m\omega/\hbar})$$

Polinômios de Hermite

Os estados de energia são dados por: $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \Rightarrow E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega + 0$ Estado Fundamental

níveis de energia espalhados por $\hbar\omega$.

No estado fundamental: $\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$

III) A construção do átomo

Poderemos modelar o átomo de hidrogênio a partir da equação de Schrödinger.

A energia do elétron é $U(r) = -\frac{Ke^2}{r}$, onde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

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

Em coordenadas esféricas:

$$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\phi \\ y = r \sin\theta \sin\phi \\ z = r \cos\theta \end{cases}$$

Separação de Variáveis (ver Apêndice B): $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$

→ A solução geral é: $\psi(r, \theta, \phi) = \psi_{n,l,m_l}(r) \cdot \psi_{l,m_l}(\theta, \phi)$ ou depende de n, l, m_l e z

Os níveis de energia só dependem de n : relacionado com a energia

$$E_n = -\left(\frac{ke^2}{2m}\right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

n : nº quântico principal $n=1, 2, \dots$

l : nº quântico orbital $0 \leq l \leq n-1$

m_l : nº quântico magnético orbital $-l \leq m_l \leq l$

Números Quânticos

raio de Bohr

1) Número quântico orbital (l): está relacionado com o módulo do momento angular do elétron, através de $l = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$, com $l = 0, 1, 2, \dots$

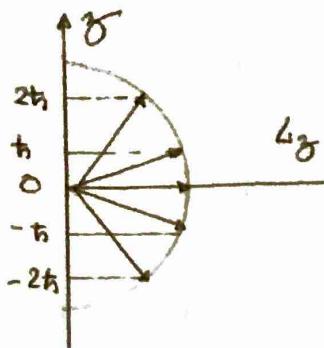
→ pode ser 0!

2) Número quântico magnético orbital (m_l): o qual está associado à projeção deste vetor \vec{l} ao longo de uma direção arbitrária (usualmente direção z):

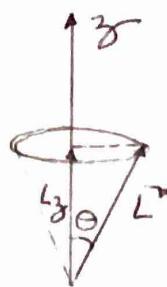
$$l_z = m_l \hbar, \text{ com } -l \leq m_l \leq l$$

Obs: \vec{l} tem um número finito de orientações possíveis e \vec{l} nunca se alinha a z .

para $l=2$.



$$L_z = -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$$



$$\cos\theta = \frac{|L_z|}{L} = \frac{|l\hbar|}{\sqrt{l(l+1)}\hbar} < 1$$

$$\Rightarrow \theta \neq 0$$

Obs: estado fundamental: $n=1 \Rightarrow l=0$

Spin eletrônico:

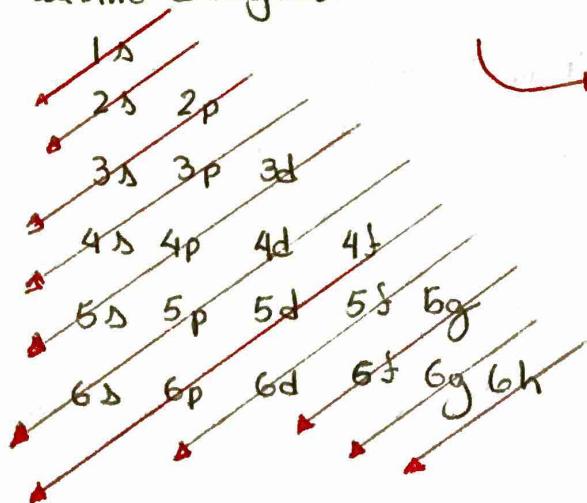
Traça-se de um momento angular intrínseco ao elétron. Não está relacionado com a rotação em torno desí mas a um efeito relativístico.

$$S = \sqrt{2(1+s)} \hbar, s = 1/2 \Rightarrow S = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$m_S = \pm 1/2 \quad \sigma_z = m_S \hbar$$

Princípio da Exclusão de Pauli: dois elétrons quaisquer num átomo não podem ter o mesmo conjunto de números quantíticos n, l, m_l e m_s , ou seja, não podem estar no mesmo estado quantítico.

Os níveis energéticos não tem distribuição associada ao números n e l . Podem ser distribuídos com o auxílio do diagrama de Pauli



devido a interação entre os elétrons

Obs:

$$\text{rotagão: } \Psi_{n,l,m_l}$$

Orbitais: trata-se do estado de um elétron que pode ser caracterizado pelos números n, l, m_l .

em cada orbital podem caber 2 elétrons paralelos (um com $m_S = +1/2$ e outro com $m_S = -1/2$)

Baseado nas notas de aula do Prof. Carlos Eugênio e no livro "Mecânica Quântica" de D. J. Griffiths.

Apêndice A : demonstrações das equações de Schrödinger

Lembrando: $E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{E}{h}$; $\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi E}{h} \Rightarrow \omega = \frac{E}{\hbar}$

Dada a equação de onda: $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x,t) = \frac{1}{V^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}(x,t)$ (1)

A solução geral é: $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i\omega t}$ (2)

De (2): $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x,t) = e^{-i\omega t} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x) = -\frac{\omega^2}{V^2} \psi(x) e^{-i\omega t} \Rightarrow \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x) + \frac{\omega^2}{V^2} \psi(x) = 0$ (3)

Da eq. de energia: $E = \frac{p^2}{2m} + U(x) \Rightarrow p^2 = 2m(E-U)$ (4)

De (4) em (3): $\frac{d^2 \psi}{dx^2}(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E-U) \psi(x) = 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x) + U(x) \psi(x) = E \psi(x)$ (5)

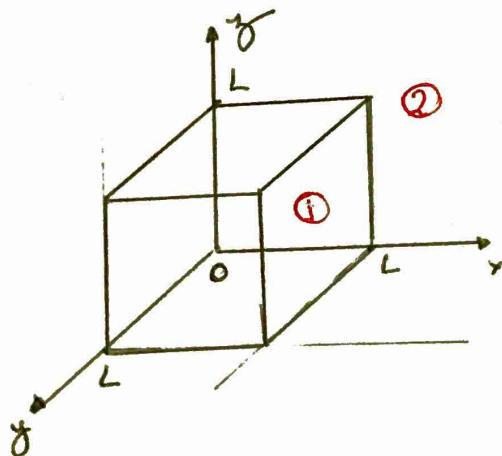
Sabendo que $E = \hbar\omega$ e multiplicando (5) por $e^{-i\omega t}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} e^{-i\omega t} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x) + U(x) \psi(x) e^{-i\omega t} = \hbar\omega e^{-i\omega t} \psi(x) \Rightarrow$$

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

Apêndice B : equação de Schrödinger em 3D.

Partícula numa caixa tridimensional de paredes impenetráveis.



$$U = \begin{cases} 0, & \text{para } 0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L \\ \infty, & \text{fora da caixa} \end{cases}$$

Fora da caixa: $\Psi_2(x,y,z) = 0$

Dentro da caixa: $-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi = E \psi$.

Separação de variáveis: $\Psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$

$\downarrow (xyz)$

Na eq. de Schrödinger: $-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{d^2 X}{dx^2} \right) YZ + X \left(\frac{d^2 Y}{dy^2} \right) Z + XY \left(\frac{d^2 Z}{dz^2} \right) \right] \Psi = E \Psi \cdot XYZ$.

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\frac{1}{X} \cdot \frac{d^2 X}{dx^2}}_{a = cte} + \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\frac{1}{Y} \cdot \frac{d^2 Y}{dy^2}}_{b = cte} - \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\frac{1}{Z} \cdot \frac{d^2 Z}{dz^2}}_{c = cte} = E \Rightarrow (a+b+c) \frac{\hbar^2}{2m} = E \Rightarrow a+b+c = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

As soluções em x são dadas por: $\psi(x) = A e^{\sqrt{\alpha}x} + A' e^{-\sqrt{\alpha}x}$

Condigo de Contorno: $\psi(0) = 0 \Rightarrow A + A' = 0 \Rightarrow A = -A' \Rightarrow A' = -A$

$$\psi(L) = 0 \Rightarrow A(e^{\sqrt{\alpha}L} - e^{-\sqrt{\alpha}L}) = 0 \Rightarrow \sqrt{\alpha}L = n_x \pi, \text{ com } n_x = 1, 2, 3, \dots$$

$$\therefore \psi(x) = A \left(e^{\frac{i n_x \pi}{L} x} - e^{-\frac{i n_x \pi}{L} x} \right) = A \cdot 2i \sin \left(\frac{n_x \pi}{L} x \right) \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \psi(x) = A \sin \left(\frac{n_x \pi}{L} x \right)$$

Analogamente: $V(y) = B \cos \left(\frac{n_y \pi}{L} y \right)$ e $Z(z) = C \cos \left(\frac{n_z \pi}{L} z \right)$, com $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

A solução geral é $\Psi(x, y, z) = A \sin \left(\frac{n_x \pi}{L} x \right) \cos \left(\frac{n_y \pi}{L} y \right) \cos \left(\frac{n_z \pi}{L} z \right)$

A energia será dada por: $E = -\frac{\hbar^2}{2m} (a+b+c) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{n_x^2 \pi^2}{L^2} - \frac{n_y^2 \pi^2}{L^2} - \frac{n_z^2 \pi^2}{L^2} \right) \Rightarrow$

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$