

Tópicos de Física Moderna

LEI – 2011 / 2012 – 2º semestre

Teresa Viseu (regente)

Erwin Schrodinger
(1887-1961)
Nobel em 1933



Pieter Zeeman
(1865-1943)
(Nobel em 1902)



Wolfgang Pauli
(1900-1958)
(Nobel em 1945)

Friedrich Hund
(1896-1997)



4. Fundamentos da Física Quântica

Física, Marcelo Alonso, Edward J. Finn, Escolar Editora (2012) capítulos 36 e 37

- 4.1. *A Física Quântica Ondulatória*
 - 4.1.1. *Função de Onda e Densidade de Probabilidade*
- 4.2. *Equação de Onda de Schrödinger*
 - 4.2.1. *Partícula Livre*
 - 4.2.2. *Partícula num poço de potencial infinito e unidimensional*
 - 4.2.3. *Partícula num poço de potencial infinito e tridimensional*
 - 4.2.4. *Partícula sujeita a um potencial geral*
- 4.3. *A Estrutura Atômica à luz da Mecânica Quântica*
- 4.4. *Espetroscopia - transições eletrónicas, vibracionais e rotacionais*

A Física Quântica ondulatória

Como vimos no capítulo anterior, no início do século XX, uma série de situações experimentais estavam em sério **conflito com a física clássica - radiação do corpo negro, efeito fotoelétrico, espectros atômicos de riscas, difusão de Compton**. Para resolver estes conflitos surge, primeiro numa forma empírica e depois dum modo mais formal, o **dualismo onda-corpúsculo** quer para a REM quer para as partículas atômicas, eletrões.

O **dualismo onda-corpúsculo** faz-nos associar um **campo de matéria (onda de de Broglie)** para caracterizar o movimento das partículas subatômicas da mesma forma que, embora de modo inverso, associámos o fóton (partícula) aos campos eletromagnéticos (REM).

A **Mecânica Quântica** é o formalismo que reúne e unifica as relações empíricas que foram surgindo e que permite perceber e calcular grandezas a nível atómico. Qualquer interação da REM com a matéria a nível atómico ou subatómico, interação fóton-eletrão (absorção, emissão, difusão), tem de ser tratada pela Física Quântica.

A Física Quântica ondulatória

Esta nova física foi desenvolvida ao longo da primeira metade do século XX, essencialmente na década de 1920, por Louis de Broglie, Erwin Schrödinger, Albert Einstein, Max Born, Werner Heisenberg, Paul Dirac, entre outros.

Só a Mecânica Quântica permite explicar a realidade a nível microscópico e por isso **toda a nanotecnologia, tão importante hoje em dia, só pode ser tratada à luz desta nova mecânica.** O desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias, desde os telemóveis aos computadores passando por dispositivos médicos são baseados em sensores, chips, microeletrónica e tudo isso só é possível usando a Mecânica Quântica.

Ao nível do nosso mundo macroscópico todos os objetos têm uma forma e um tamanho e sabemos localizá-los no espaço. A nossa tendência é extrapolar essa visão para os "objetos" subatômicos e imaginá-los também como pequenas esferas com tamanho, forma e posição bem definidas. No entanto as experiências têm mostrado que esta extrapolação está errada. **A mecânica quântica é probabilística e o princípio de incerteza (ou de limitação) de Heisenberg é uma limitação fundamental e não uma incerteza experimental.**

Equação de onda de Schrödinger

Entre 1926 e 1928 Schrödinger propõe uma forma matemática para a função de onda que descreve como estas ondas de matéria se comportam no espaço e no tempo. A forma desta função de onda de matéria depende do sistema que se estiver a estudar e das forças que atuam sobre ele.

A equação de onda de Schrödinger constitui assim o elemento chave da teoria da Mecânica Quântica. A equação de onda de Schrödinger foi aplicada com êxito ao átomo de hidrogénio e a muitos outros sistemas microscópicos (veio substituir o modelo atómico de Bohr).

A equação de onda de Schrödinger foi obtida (não deduzida) por combinação de conceitos da Física corpuscular e da Física ondulatória.

Parte-se da expressão que dá a energia total de uma partícula na física clássica

$$E = E_c + E_p(r) = \frac{p^2}{2m} + E_p(r)$$

e da equação de onda clássica

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 \sin(kx - \omega t) = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

Equação de onda de Schrödinger

Fazendo $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e $\omega = 2\pi\nu$ e usando as relações de de Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$, e de Planck, $E = h\nu$, obtém-se

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 \sin \left[\frac{2\pi}{h} (px - Et) \right] = \Psi_0 e^{i \left[\frac{2\pi}{h} (px - Et) \right]}$$

Schrödinger observou então que a **energia e o momento podiam ser relacionados**, respectivamente, **com as derivadas em ordem ao tempo e ao espaço da função de onda**, obtendo-se então, fazendo as derivadas em ordem a t e a x ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -i \frac{2\pi}{h} E \Psi \Leftrightarrow \boxed{\frac{\partial \psi}{\partial t} i\hbar = E \Psi} \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} &= i \frac{2\pi}{h} p \Psi \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 x} = - \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 p^2 \Psi \Leftrightarrow \boxed{\frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 x} \hbar^2 = - p^2 \Psi} \end{aligned}$$

$$\text{Sendo } E = \frac{p^2}{2m} + E_p(r) \Leftrightarrow E \Psi = \left[\frac{p^2}{2m} + E_p(r) \right] \Psi$$

6

pode-se escrever, finalmente

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + E_p(r) \right] \Psi}$$

que é a equação de Schrödinger unidimensional

Equação de onda de Schrödinger

A equação de onda de Schrödinger $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + E_p(r) \right] \Psi$ é tão fundamental para a mecânica quântica como a equação de Newton $F = \frac{\partial p}{\partial t}$ para a mecânica clássica ou as equações de Maxwell para o eletromagnetismo.

No entanto esta equação, embora sendo uma equação de onda, não é do tipo da equação diferencial de uma onda elástica ou eletromagnética, $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$ e por isso é de esperar que as suas soluções sejam diferentes.

Se a partícula se encontrar num estado estacionário, bem definido e independente do tempo, pode-se escrever apenas

$$E \Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + E_p(r) \right] \Psi$$

que é a forma mais geral da **equação de onda de Schrödinger independente do tempo** que se pode ainda escrever na forma mais condensada $E \Psi = H \Psi$

7

Os dois termos de energia que estão dentro dos parêntesis retos representam a **energia total do sistema**, e designam-se por **operador Hamiltoniano do sistema**, H .

Equação de onda de Schrödinger

Se o sistema considerado em vez de ser unidimensional for tridimensional, a equação de onda de Schrödinger independente do tempo escreve-se

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

Consideremos algumas situações simples ilustrativas.

1 - Partícula livre, isto é com energia potencial nula, a deslocar-se segundo x

Para uma partícula livre a energia potencial é zero $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0$

Fazendo $E = \frac{p^2}{2m}$ e $\lambda = \frac{h}{p}$ e $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ verifica-se que $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ reduzindo-se a

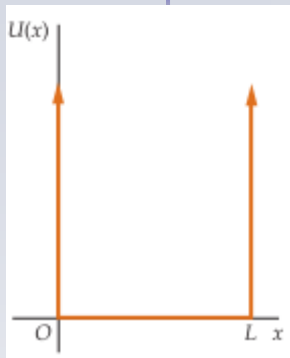
equação de Schrödinger a $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + k^2 \Psi = 0$ equação diferencial que admite

soluções do tipo $\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-i(\omega t \mp kx)}$

- 8** Esta solução representa uma onda a propagar-se na direção $\pm X$, ou seja a posição é indefinida e então, de acordo com o princípio de incerteza, $\Delta p = 0$.

Equação de onda de Schrödinger

2 - Partícula num poço de potencial infinito unidimensional: $E_p = 0$ para $0 < x < L$



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

Dentro do poço de potencial a equação de onda independente do tempo é $\Psi(x) = \Psi_0 e^{\pm ikx} = \Psi_0 (e^{ikx} - e^{-ikx})$

$$\Psi(x) = A \sin kx + A \cos kx$$

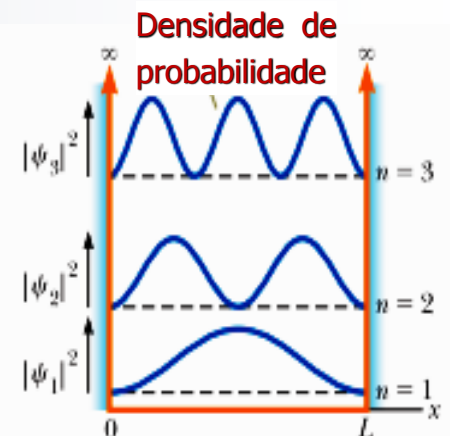
São as condições fronteira, $\Psi(x) = 0$ para $x = 0$ e para $x = L$, que introduzem os constrangimentos e a quantificação.

Para que $\Psi(L) = 0$, $kL = n\pi$, $k_n = \frac{n\pi}{L}$. Como $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ obtém-se $E_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2}{8mL^2} \right)$

Soluções normalizadas da função de onda de uma partícula num poço infinito de potencial

$$\Psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (0 < x < L)$$

$$\Psi_n(x) = 0 \quad (x < 0 \text{ e } x > L)$$



Equação de onda de Schrödinger

3 - Partícula num poço de potencial infinito tridimensional, cúbico, de largura L

Se em vez dum poço de potencial unidimensional tivermos um poço tridimensional

a função de onda adquire a forma $\Psi(x, y, z) = (2/L)^{3/2} \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L}$

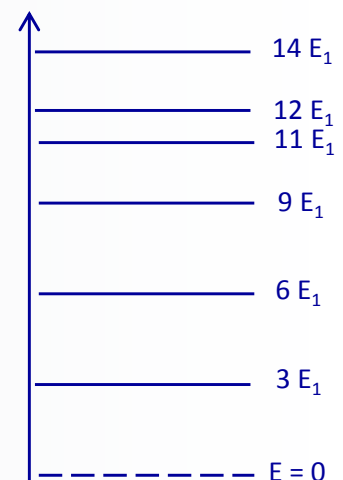
e os estados estacionários de energia são dados por $E_n = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8mL^2}$

Como há restrição ao movimento da partícula nas três direções do espaço, as condições fronteira levam ao aparecimento de três números quânticos.

Os valores possíveis de energia são obtidos dando a n_1, n_2 e n_3 as várias combinações possíveis de valores inteiros. A degenerescência, D, representa o número de funções de onda com a mesma energia.

Combinações de n_1, n_2 e n_3	Energia ($E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$)	D
(1,1,1)	3 E_1	1
(2,1,1), (1,2,1), (1,1,2)	6 E_1	3
(2,2,1), (2,1,2), (1,2,2)	9 E_1	3
(3,1,1), (1,3,1), (1,1,3)	11 E_1	3
(2,2,2)	12 E_1	1
(3,2,1), (2,3,1), (1,2,3), (2,1,3), (1,3,2), (3,1,2)	14 E_1	6

Considerando que a partícula é um eletrão e que a caixa tem 100 pm de lado, dimensões típicas de um átomo, obtém-se $E_1 = 6.024 \times 10^{-18} \text{ J}$.



Equação de onda de Schrödinger

3 - Partícula num poço de potencial infinito tridimensional, cúbico, de largura L

Para a situação apresentada a menor energia possível para a partícula, **energia do estado fundamental**, será $E_0 = 3 E_1 = 1.807 \times 10^{-17} \text{ J} = 112.8 \text{ eV}$.

Todos os outros estados de energia são designados por **estados excitados**.

A **tendência natural** de qualquer partícula ligada, por exemplo num poço de potencial, é **manter-se no estado de menor energia - estado fundamental**.

A partícula absorve ou emite um **fotão com energia igual à diferença de energias entre os estados envolvidos na transição**.

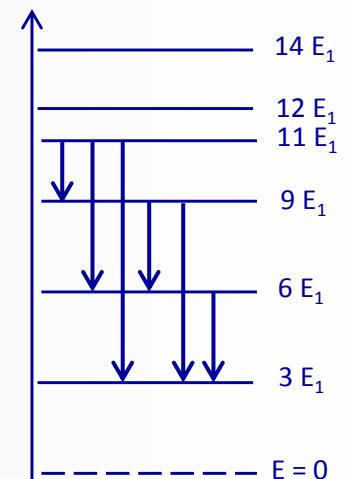
Um eletrão que se encontre, por exemplo, no 3º nível excitado ($E = 11 E_1$) pode sofrer as seis transições assinaladas na figura.

Energias dos fotões emitidos:

$$\begin{aligned} 2E_1 &= 11E_1 - 9E_1 = 75.2 \text{ eV}, \\ 3E_1 &= 9E_1 - 6E_1 \text{ ou } 6E_1 - 3E_1 = 112.8 \text{ eV} \\ 5E_1 &= 11E_1 - 6E_1 = 188.0 \text{ eV} \\ 6E_1 &= 9E_1 - 3E_1 = 225.6 \text{ eV} \\ 8E_1 &= 11E_1 - 3E_1 = 300.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

c.d.o. dos fotões emitidos:

$$\begin{aligned} 2E_1 &\Rightarrow \lambda = 16.5 \text{ nm}, \\ 3E_1 &\Rightarrow \lambda = 11 \text{ nm} \\ 5E_1 &\Rightarrow \lambda = 6.6 \text{ nm} \\ 6E_1 &\Rightarrow \lambda = 5.5 \text{ nm} \\ 8E_1 &\Rightarrow \lambda = 4.1 \text{ nm} \end{aligned}$$

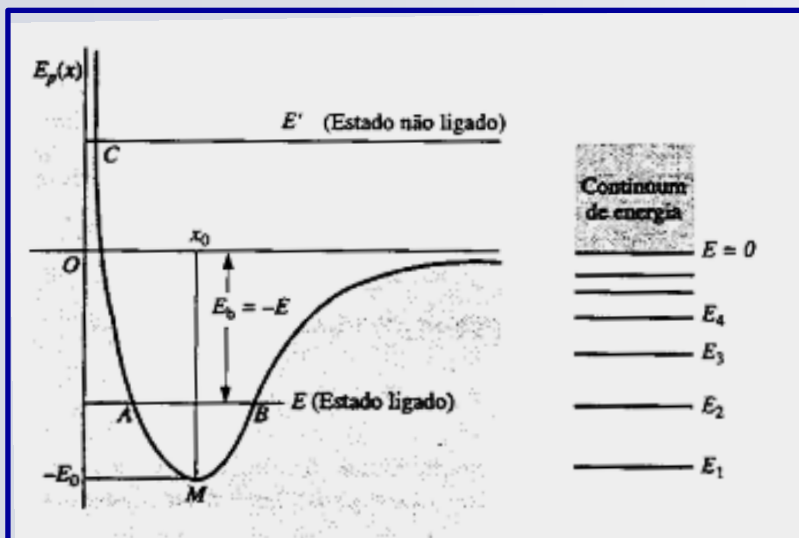


Equação de onda de Schrödinger

4 - Partícula sujeita a um potencial geral

Nenhum sistema atômico real se comporta como na situação acabada de ilustrar de uma partícula num poço de potencial infinito tridimensional. No entanto, embora esta seja uma situação simplificada, é uma aproximação útil para se perceber o comportamento típico de uma partícula confinada a uma região finita do espaço, tal como um eletrão num átomo ou um nucleão num núcleo.

As energias potenciais a que estão sujeitos os átomos, as moléculas, os sólidos e os núcleos são antes do tipo mostrado na figura junta, em que existem **estados ligados, energias potenciais negativas, e estados não ligados**.



A coordenada x representa a distância entre as partículas que interagem. Para valores de x pequenos ($x < x_0$) a energia potencial é fortemente repulsiva. Para valores de x grandes a interação é nula. A energia de interação é mínima (ou máxima em valor absoluto) para $x = x_0$.

Equação de onda de Schrödinger

4 - Partícula sujeita a um potencial geral

Nos sistemas atômicos, moleculares e nucleares reais, é difícil estabelecer, duma forma rigorosa, a energia potencial de interação, devida a forças elétricas e nucleares, e os problemas são também difíceis de tratar matematicamente.

No entanto, extrapolando para esta situação mais próxima da real, as conclusões gerais da situação anterior (poço de potencial infinito) é de esperar que, **na região em que a partícula está confinada, estados ligados, existam estados discretos de energia**, uma vez que os constrangimentos ao movimento da partícula dão origem aos números quânticos.

Na região em que não existe interação ($E > 0$) tem-se um comportamento contínuo para a energia.

Quando a partícula se encontra num estado ligado, de energia potencial negativa, a energia mínima a fornecer à partícula para a retirar da interação a que está sujeita designa-se por **energia de ionização ou de dissociação e é igual ao valor absoluto da energia de ligação** (valor E_b representado na figura).

A estrutura atómica à luz da mecânica quântica

Uma das aplicações mais importantes e de maior alcance da mecânica quântica é ao estudo dos átomos e moléculas.

Os átomos são constituídos por eletrões que se movem numa região do espaço com um raio da ordem de 10^{-10} m (raio atómico) em torno de um núcleo cujo raio é da ordem de 10^{-14} m.

O núcleo tem protões (com carga positiva) e neutrões (partículas sem carga elétrica). Num átomo neutro o número de protões é igual ao número de eletrões. O número de neutrões é sempre igual ou superior ao número de protões, excepto no átomo de hidrogénio em que o número de protões é zero.

Em termos de massa, a massa do eletrão é $m_e = 9.09 \times 10^{-31}$ kg e a massa quer do protão quer do neutrão é cerca de 1833 vezes maior, $m_p \sim m_n \sim 1.67 \times 10^{-27}$ kg.

Designa-se por número atómico e representa-se por Z o número de protões da espécie atómica. ($Z = n^\circ$ protões).

O número de massa, A , refere-se à soma do número de protões com o número de neutrões da espécie atómica. ($A = n^\circ$ protões + n° neutrões).

A estrutura atômica à luz da mecânica quântica

O movimento dos elétrons em torno dos núcleos é determinado pela interação elétrica.

Já vimos como a mecânica clássica, combinada com o postulado de quantificação de Bohr, permitiu obter os níveis de energia do átomo de hidrogénio, de átomos hidrogenóides e até mesmo de outros sistemas atômicos formados por uma carga positiva e uma carga negativa.

No entanto, esta quantificação permite apenas obter os níveis de energia principais (introduz apenas um número quântico).

Uma observação mais pormenorizada dos espectros atômicos permite observar desdobramentos de riscas só possíveis de serem modelizados pelos métodos da mecânica quântica. Também só a mecânica quântica é capaz de prever os espectros de átomos com mais do que um elétron.

A resolução da equação de Schrödinger para um sistema atômico tridimensional leva ao aparecimento de três números quânticos, n , l e m_l , respetivamente o número quântico principal, o número quântico orbital e o número quântico magnético orbital (se considerarmos o spin do elétron surge um quarto n° quântico, m_s)

A estrutura atômica à luz da mecânica quântica

É também a resolução das equações da mecânica quântica que permite saber que
 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

A energia de um dado estado quântico é apenas dependente do valor do número quântico n (se não considerarmos o spin do elétron), como já se viu no modelo atômico de Bohr,

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

Cada conjunto de n° quânticos (n, l, m_l) define um estado quântico diferente.

Todos os estados que têm o mesmo valor de n (diferem apenas nos outros dois n° quânticos) têm a mesma energia e **dizem-se degenerados**. Assim $n = 1$ tem degenerescência 1, $n = 2$ tem degenerescência 4, $n = 3$ tem degenerescência 9, ...

Cada um destes estados quânticos pode acomodar, no máximo, dois elétrons (que diferem entre si por uma outra característica quântica ainda não referida, o spin, que pode assumir apenas dois valores distintos).

A distribuição dos elétrons em volta dos núcleos, preenchendo os diversos estados quânticos por ordem crescente de energias, constitui o que se chama a distribuição eletrônica.

Espetroscopia - transições eletrónicas

Uma das aplicações importantes da mecânica quântica é a explicação da interação da radiação com a matéria a nível atómico: perceber como é que a radiação é absorvida, emitida e difundida pelos átomos e moléculas.

Todos os estados quânticos das partículas atómicas ligadas são quantificados. A partícula pode passar dum estado quântico para outro absorvendo ou emitindo radiação.

As **transições eletrónicas** ocorrem quer em átomos quer em moléculas e correspondem a uma **mudança de estado quântico por parte de um eletrão**. Se estivermos apenas a considerar um eletrão da camada mais exterior do átomo, eletrão de valência, a separação energética entre os diversos estados quânticos deste eletrão situa-se para valores de **energia na região do visível e ultravioleta próximo**. As energias associadas às transições eletrónicas estão assim entre os **eV e os keV**.

São as transições eletrónicas (absorção de radiação na região do visível) que dão origem às cores de todos os objetos que nos rodeiam. Os corantes são moléculas cujas absorções se situam na região do visível.

Espetroscopia - transições vibracionais

Se a radiação incidente num dado material for de menor energia do que a radiação visível pode, mesmo assim, dar origem a processos de absorção quantificados, desde que o material seja formado por moléculas.

Os átomos que constituem as moléculas podem vibrar em relação às suas posições de equilíbrio. Para estes casos a força de interação é do tipo $F = -Kx$, (força elástica que dá origem a um movimento oscilatório sendo K é a constante elástica do oscilador e $\omega = \sqrt{K/m}$ a frequência angular da oscilação) e a energia potencial do oscilador é $V = \frac{1}{2}Kx^2$.

A mecânica quântica prevê, para esta situação simples (oscilador harmónico) que a **energia dos estados vibracionais seja quantificada na forma** $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega \hbar$ com $n = 0, 1, 2, \dots$

Existe uma energia vibracional mínima diferente de zero, $E_0 = \frac{1}{2} \omega \hbar$ e a separação entre estados vibracionais é constante $\Delta E_{vib} = \omega \hbar$. Para sistemas moleculares reais, a energia destas transições situa-se na região dos infravermelhos.

Espetroscopia - transições rotacionais

Os átomos que constituem as moléculas podem ainda **rodar em torno de eixos de simetria**. Tal como na física clássica a energia de um sistema de dois corpos em rotação depende do seu momento angular, L , e do seu momento de inércia I (o momento de inércia relaciona-se com a forma como a massa do sistema se distribui em torno do centro de rotação), sendo $E = \frac{L^2}{2I}$.

Como, pela mecânica quântica, o momento angular está quantificado na forma $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$, com $l = 0, 1, 2, \dots$, obtém-se então $E_l = \frac{l(l+1)}{2I} \hbar^2$

A energia rotacional mínima é zero mas a separação entre os sucessivos estados rotacionais não é constante. Para sistemas moleculares reais, a energia destas transições situa-se na região das micro-ondas.

Se a radiação incidente sobre uma dada molécula for apenas radiação da região das micro-ondas podem-se excitar apenas os níveis rotacionais mas, sempre que as energias de excitação são maiores, ocorrem simultaneamente excitações de níveis roto-vibracionais e eletrónicos, o que torna a análise dos espectros moleculares muito difícil. Nos átomos isolados apenas podem ocorrer transições eletrónicas.