

# Física Geral I • FIS0703

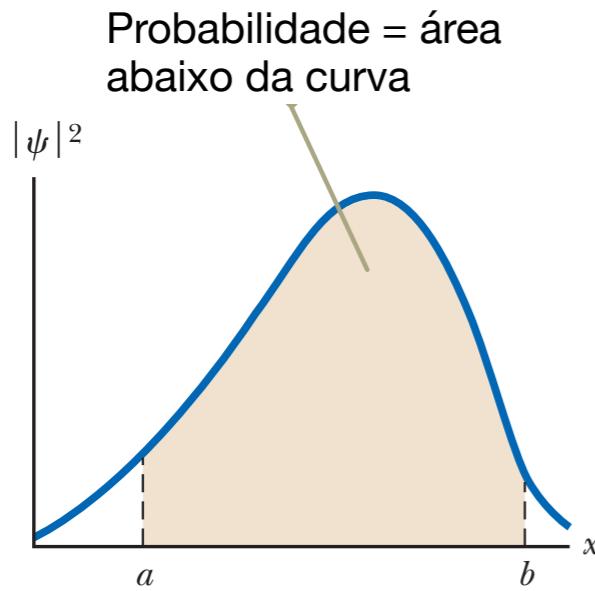
---

Aula 25

19/12/2016

# Observáveis

- \* Toda a informação sobre um sistema está contida na sua função de onda.
- \* Como é que se pode **extrair** esta informação?



A probabilidade de encontrar a partícula entre  $x=a$  e  $x=b$  é

$$P_{ab} = \int_a^b |\psi|^2 dx$$

**Valores médios:**  $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x \psi dx$

(o valor esperado da posição no estado quântico  $\psi$ )

Qualquer função  $f(x)$ :  $\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* f(x) \psi dx$

- Os valores médios (ou “valores expectáveis”) correspondem a médias ponderadas.
- A fórmula para  $\langle f(x) \rangle$  também é válida quando  $f$  é um **operador diferencial**.

Por exemplo, para o **momento linear** temos  $p \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx}$

este operador diferencial  
“representa” o momento linear

Com  $\psi_p(x) = Ae^{ipx/\hbar}$  podemos verificar esta afirmação:

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_p(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} Ae^{ipx/\hbar} = -i\hbar(ip/\hbar)Ae^{ipx/\hbar} = pAe^{ipx/\hbar} = p\psi_p(x)$$

# A equação de Schrödinger

Erwin Schrödinger (em 1926) desenvolveu uma equação de ondas que determina a função de onda de uma partícula com massa  $m$  que se movimenta num potencial  $U(x)$ .

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

A equação de Schrödinger independente do tempo a uma dimensão

Como a 2<sup>a</sup> lei de Newton, a equação de Schrödinger não pode ser deduzida, mas é aceite após muitos testes experimentais.

Mas há uma relação com a lei da conservação da energia:

$$K + U = E \quad \text{com } p \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \text{obtemos} \quad K = \frac{p^2}{2m} \longrightarrow \frac{(-i\hbar d/dx)^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

↑  
Interpretar como relação entre operadores:  $K\psi + U\psi = E\psi \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\psi + U\psi = E\psi$

Em geral, esta equação tem soluções admissíveis apenas para certas energias (quantização!).

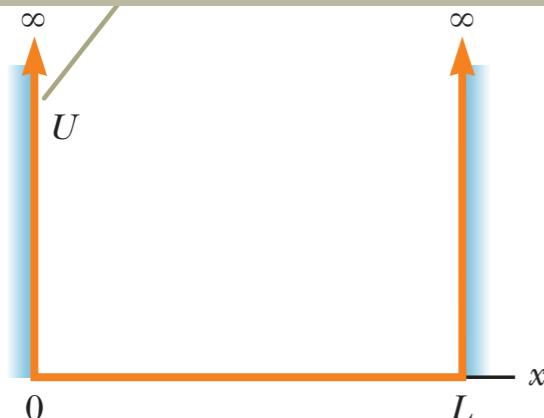
Condições para  $\psi(x)$ :

- ▶  $\psi(x)$  tem de ser normalizável.
- ▶  $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = 0$
- ▶  $\psi(x)$  tem de ser finito e contínuo.
- ▶  $d\psi/dx$  tem de ser finito e contínuo em todos os pontos onde  $U(x)$  é finito.

# A partícula numa caixa

Consideremos uma partícula confinada numa “caixa” unidimensional de largura  $L$ .

A energia potencial  $U$  é infinita no exterior da caixa, e pode ser escolhida 0 no seu interior.



► A probabilidade é zero para  $x < 0$  e  $x > L$

$$\longrightarrow \psi(x) = 0 \quad \text{nesta região}$$

► A função de onda tem de ser uma função **contínua**

$$\longrightarrow \psi(0) = 0 \quad \text{e} \quad \psi(L) = 0 \quad \text{condições fronteira}$$

► A equação de Schrödinger é, para  $0 \leq x \leq L$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi$$

$$\psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \longrightarrow \psi'' + k^2 \psi = 0$$

tem a mesma forma como a equação dum oscilador harmónico linear

Solução geral:  $\psi(x) = A \operatorname{sen}(kx) + B \cos(kx)$

$$\psi(0) = B = 0 \longrightarrow \psi(x) = A \operatorname{sen}(kx)$$

$$\psi(L) = A \operatorname{sen}(kL) = 0 \longrightarrow kL = n\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$k = \frac{\pi}{L}n \quad \psi_n(x) = A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Normalização:  $\int_0^L |\psi_n(x)|^2 = 1 \longrightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$

(independente de  $n$ )

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

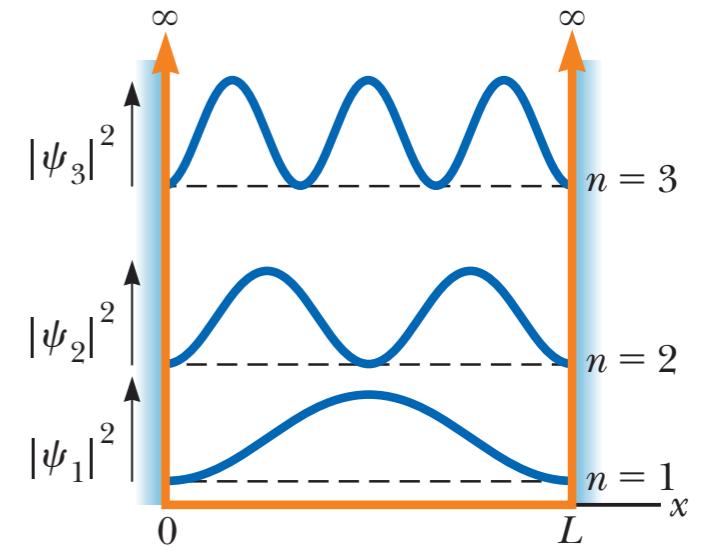
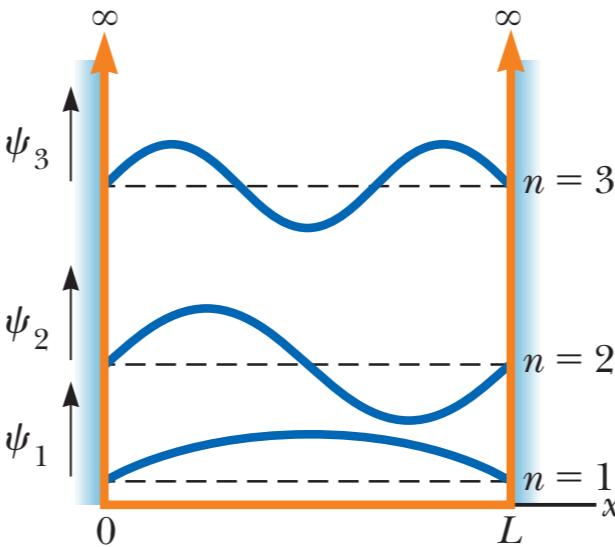
A função de onda da partícula numa caixa no estado  $n$ .

# A partícula numa caixa

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

- Quais são os **momentos lineares** possíveis?

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2L/n} = \frac{nh}{2L}$$

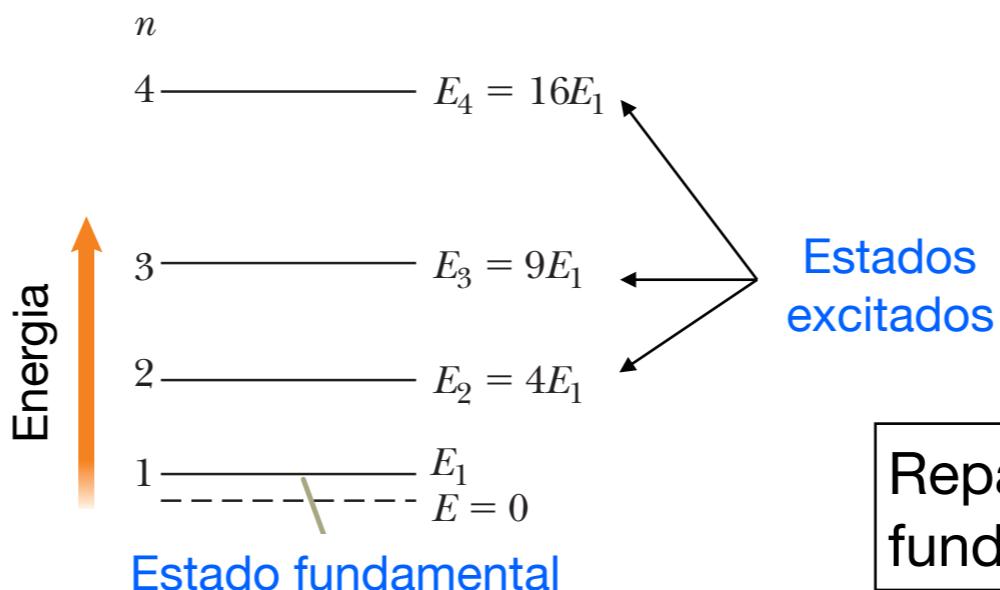


- A **energia total** da partícula no estado  $n$  é

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{(nh/2L)^2}{2m}$$

$$E_n = \left( \frac{h^2}{8mL^2} \right) n^2 \quad \text{com} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

A energia da partícula numa caixa é quantizada.

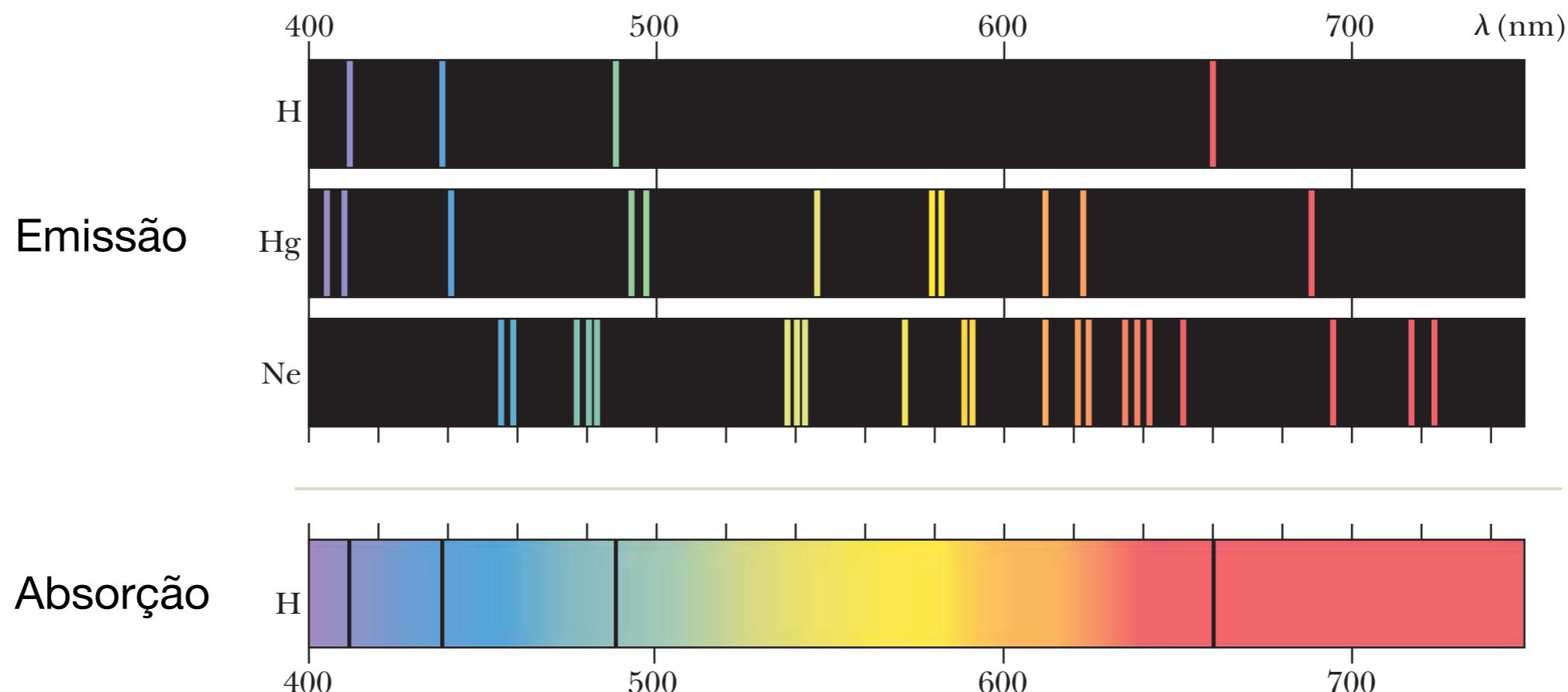


Repare que a energia do estado fundamental não é zero!

# Átomos

# Espectros atómicos dos gases

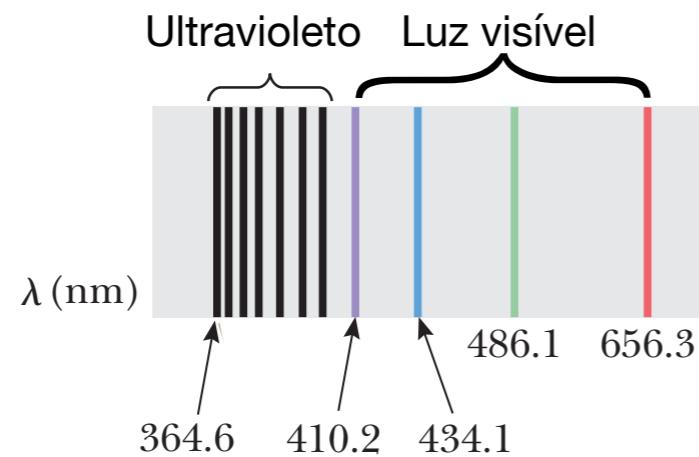
- A radiação térmica emitida por todos os objetos tem uma **distribuição contínua**.
- No entanto, numa descarga elétrica **gases sob baixa pressão** emitem um **espectro discreto**. (Observação de riscas características através de **espectroscopia de emissão**.)
- Em **espectroscopia de absorção**, radiação com espectro contínuo passa por uma gás e é absorvida em certos comprimentos de onda (riscas escuras).



# As séries de riscas espectrais do hidrogénio

- \* Na segunda metade do séc. XIX foram efetuadas muitas medições espectroscópicas das emissões de muitos gases diferentes.

Hidrogénio:



Riscas no espectro visível:

Risca	$\lambda$ (nm)
$H_\alpha$	656.3
$H_\beta$	486.1
$H_\gamma$	434.1
$H_\delta$	410.2

- Em 1885, Johann Balmer (um professor de escola secundária) encontrou uma **fórmula empírica** que descreve as 4 riscas do hidrogénio no espectro visível:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$R_H = 1.0973732 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Fórmula de Balmer  
(na versão de Rydberg)

a constante de Rydberg

- A fórmula de Balmer também descreve corretamente a continuação ( $n > 6$ ) da série de riscas na parte ultravioleta do espectro.
- O limite da série ( $n \rightarrow \infty$ ), i.e. a risca com o menor  $\lambda$ , também é previsto corretamente.

# As séries de riscas espectrais do hidrogénio

Após a descoberta de Balmer, outras séries de riscas espectrais do hidrogénio foram encontradas.

\* Série de Lyman:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

\* Série de Paschen:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

\* Série de Brackett:

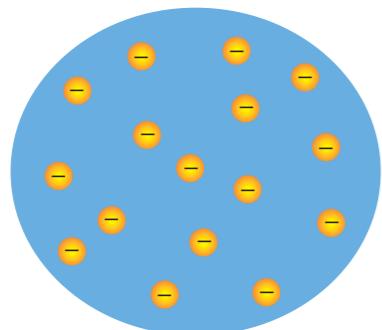
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

Estas fórmulas empíricas produzem as riscas espectrais que são observadas, mas não havia fundamento teórico que explicasse por que razão elas funcionam.

# Modelos dos átomos

- Antigamente os **átomos** eram imaginados como **pequenas esferas duras** sem estrutura interna.
- Após a descoberta que **átomos contêm constituintes com carga elétrica**, esta ideia tinha de ser abandonada.
- Procurou-se um modelo que explique o espectro observado da radiação dos átomos.
- **J.J. Thomson** (1898) propôs o seu modelo do “bolo de ameixas”.

Eletrões com carga negativa num fluido uniforme de carga positiva



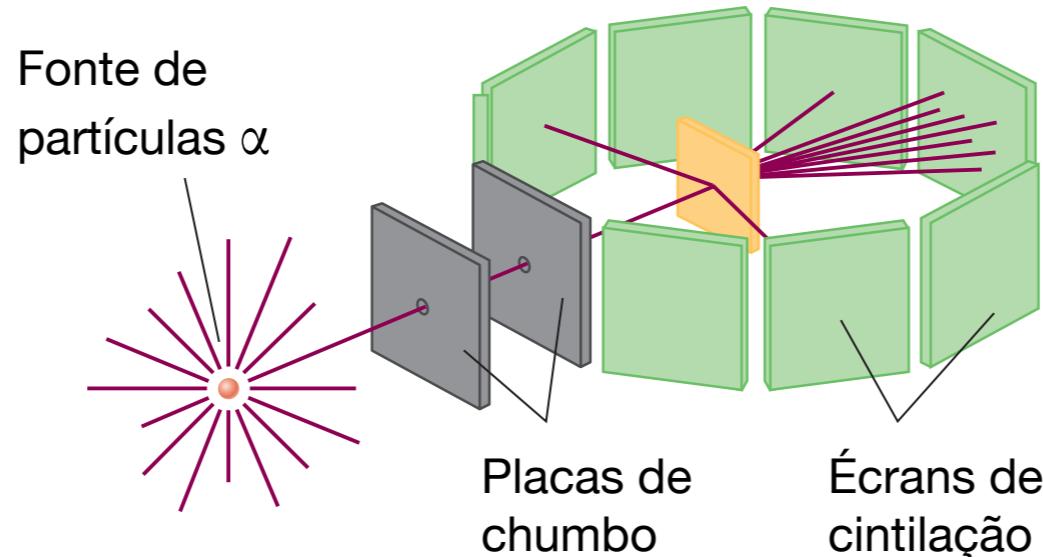
**Eletrodinâmica clássica:** as frequências da luz emitida devem ser as frequências dos **modos normais** de oscilação dos eletrões.

Thomson **não encontrou** configurações estáveis dos eletrões cujas frequências normais coincidem com o **espectro observado**.

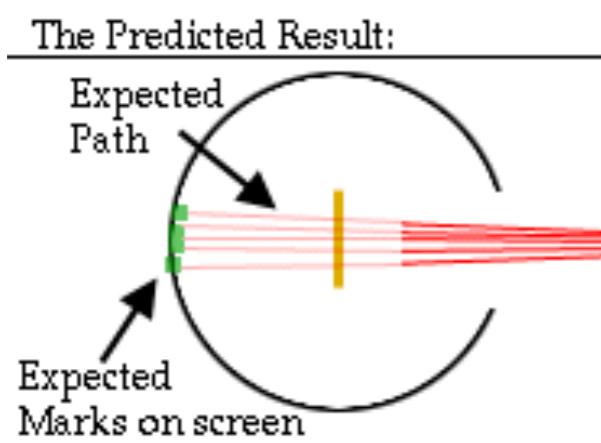
**O átomo é neutro:** a carga negativa dos eletrões e a carga positive espalhada anulam-se.

# A experiência de Rutherford

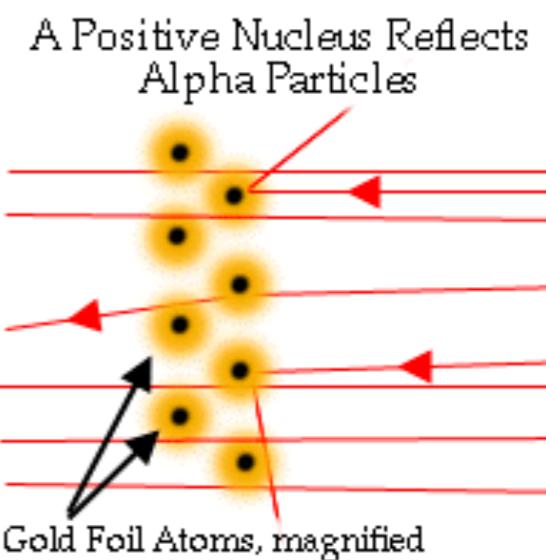
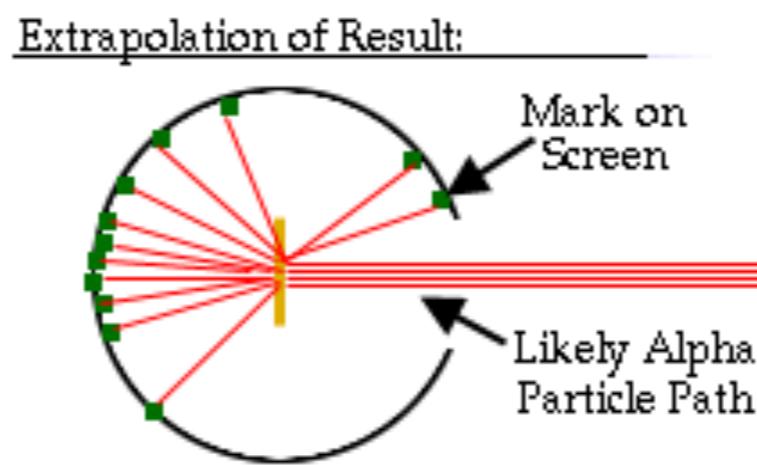
- Em 1911, Ernest Rutherford e colaboradores fizeram uma série de experiências que revelaram a estrutura dos átomos.
- Um **feixe de partículas  $\alpha$**  com carga positiva dirigido para uma folha fina de ouro.



Resultado **previsto** pelo modelo do átomo de Thomson:



Resultado **observado** por Rutherford e colaboradores:



Desvios tão grandes não são possíveis no modelo de Thomson!

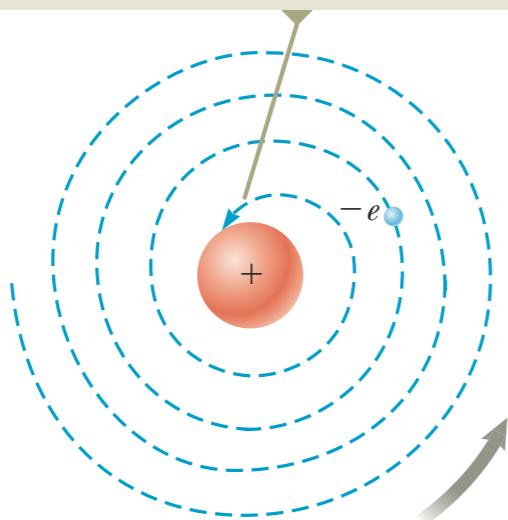
# A experiência de Rutherford

## Interpretação

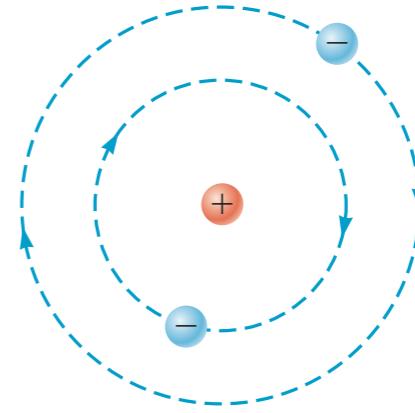
O átomo consiste em:

- ▶ Um **núcleo** muito pequeno ( $\sim 10^{-15}$  m), com **quase toda a massa** do átomo, e com **carga positiva**.
- ▶ Eletrões, que orbitam em torno do núcleo (distância do núcleo  $\sim 10^{-10}$  m).
- ▶ Muito “espaço vazio”.

O eletrão é acelerado e perde energia por emissão de radiação eletromagnética. O raio da órbita diminui e o eletrão cai para o núcleo.



## O modelo do átomo de Rutherford



Os eletrões estão em órbita do núcleo para não cair nele

- ▶ A eletrodinâmica clássica prevê que cargas elétricas aceleradas emitem radiação.
- ▶ Um eletrão em órbita é acelerado.



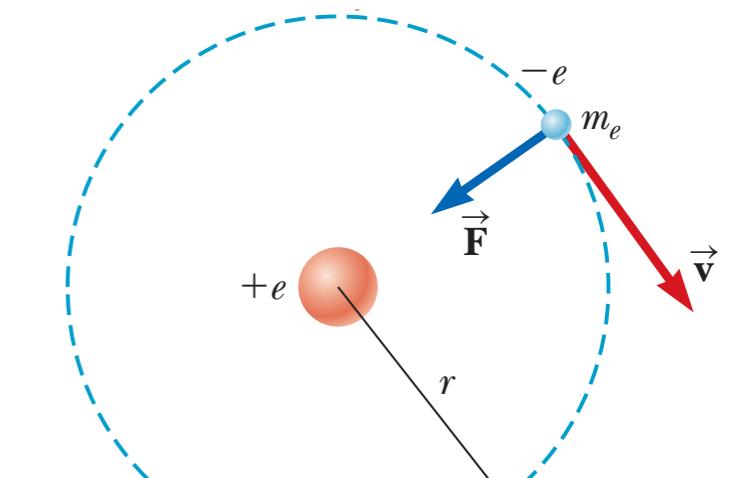
O átomo de Rutherford não é estável.

# O modelo de Bohr

Niels Bohr, em 1913, propôs um modelo do átomo de hidrogénio que procurou encontrar uma solução para os problemas do modelo de Rutherford, usando ideias da física quântica.

## Postulados:

- O eletrão move-se em **órbitas circulares** em torno do núcleo (1 protão), sob influência da força elétrica atrativa entre os dois.
- Apenas **certas órbitas** são estáveis, e neles o eletrão **não emite radiação** (estados estacionárias).
- O átomo **emite radiação** quando o eletrão faz uma **transição** duma órbita com energia  $E_i$  para outro com energia mais baixa  $E_f$ .  
A energia do fotão emitido é  $E_i - E_f = hf$ .
- As órbitas estáveis são determinadas pela condição que o **momento angular do eletrão é quantizado**.



$$m_e v r = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- Estes postulados representam uma mistura de princípios clássicos e novas ideias que contradizem a física clássica (e sem fundamento teórico, na altura).

# O modelo de Bohr

A partir dos postulados do modelo de Bohr podemos **calcular as energias permitidas**, e o espectro da radiação emitida pelo átomo de hidrogénio.

$$U = k_e \frac{q_1 q_2}{r} = -k_e \frac{e^2}{r}$$

$$k_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Energia potencial elétrica entre duas cargas  $q_1$  e  $q_2$

Constante de Coulomb

Energia total do átomo:

$$E = K + U = \frac{1}{2} m_e v^2 - k_e \frac{e^2}{r}$$

Movimento circular uniforme:

$$k_e \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \text{força sobre o eletrão} = \text{força centrípeta}$$

$$K = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{k_e e^2}{2r} \longrightarrow E = -\frac{k_e e^2}{2r}$$

Quantização:  $m_e v r = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \longrightarrow v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e^2 r^2}$  mas também  $v^2 = \frac{k_e e^2}{m_e r}$

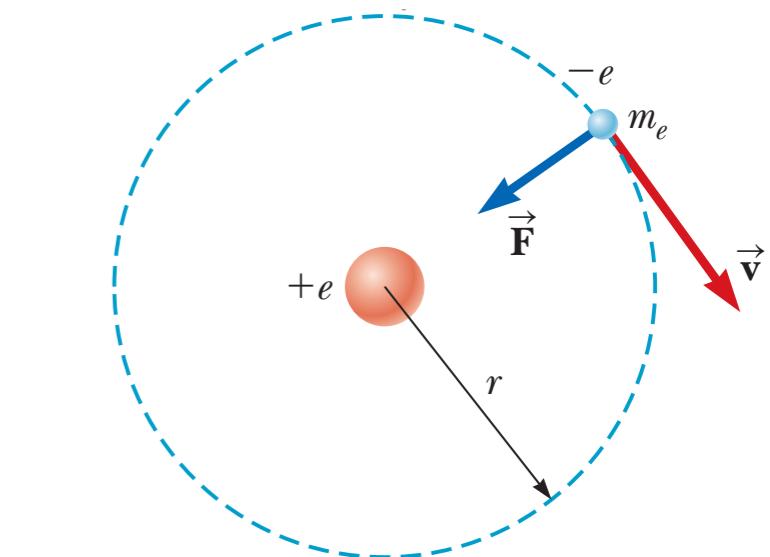
$$\frac{n^2 \hbar^2}{m_e^2 r^2} = \frac{k_e e^2}{m_e r} \longrightarrow r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e k_e e^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Raios das órbitas permitidas}$$

O raio da órbita mais pequena ( $n=1$ ) é o **raio de Bohr**

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e k_e e^2} = 0.0529 \text{ nm}$$

Os raios das órbitas permitidas podem ser escritos

$$r_n = a_0 n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



# O modelo de Bohr

$$E = -\frac{k_e e^2}{2r} \quad r_n = a_0 n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

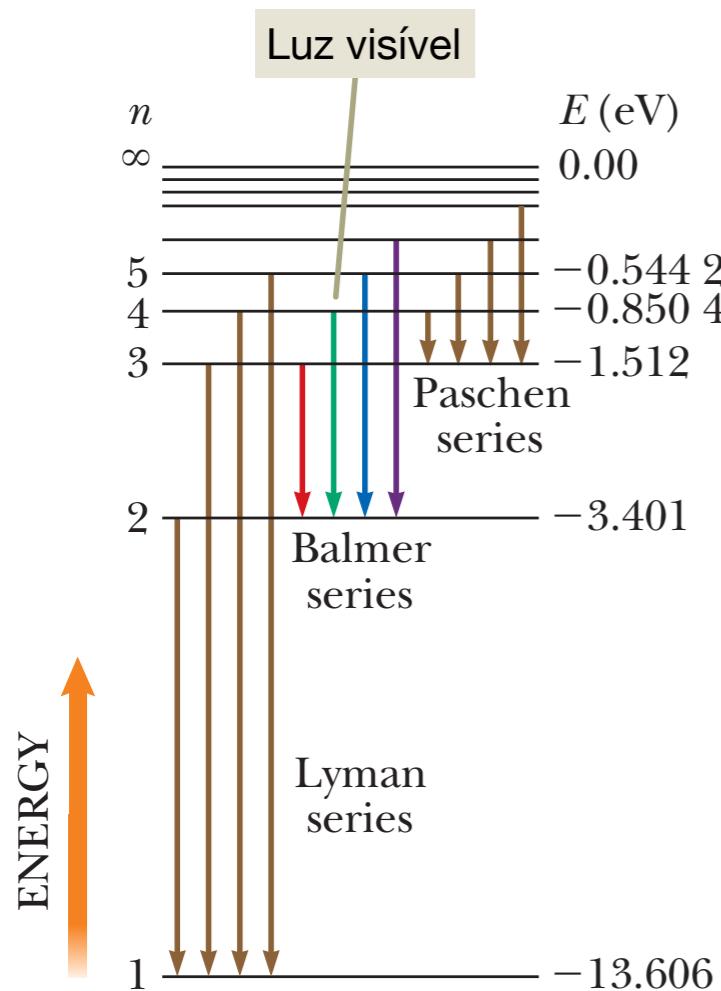
$$\rightarrow E_n = -\frac{k_e e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

ou

Substituir valores numéricos:

$$E_n = -\frac{13.606 \text{ eV}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Com estas energias dos estados permitidos podemos calcular as **frequências do espectro**.



$$f = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{k_e e^2}{2a_0 h} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = \frac{k_e e^2}{2a_0 h c} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Comprimentos  
de onda

Esta expressão tem a mesma forma que as fórmulas empíricas

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Cada série corresponde  
a um  $n_f$  diferente.

A fórmula de Bohr reproduz corretamente o valor da constante de Rydberg, e descreve todas as séries de riscas espectrais.

# Limitações do modelo de Bohr

---

O modelo de Bohr descreve corretamente também os iões com 1 eletrão de outros elementos:

Núcleo com carga  $+Ze$ : basta substituir  $k_e e^2 \rightarrow k_e Ze^2$

Para estes iões obtém-se

$$r_n = \frac{a_0}{Z} n^2 \quad E_n = -\frac{k_e e^2}{2a_0} \frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

## Limitações e problemas

- ▶ Não se consegue usar o modelo de Bohr para átomos com mais eletrões.
- ▶ Com técnicas de medição mais precisas descobriu-se que muitas riscas são de facto riscas múltiplas muito próximas uma a outra.
- ▶ Num campo magnético forte, certas riscas simples separam-se em três.
- ▶ Foi medido que o estado fundamental do átomo de hidrogénio tem momento angular zero, não  $\hbar$  como no modelo de Bohr.

Neste modelo, o eletrão tem sempre simultaneamente uma posição e um momento linear bem definido – não é compatível com o princípio de incerteza!

Poucos anos mais tarde, a teoria sem-clássica de Bohr foi substituída por outra: a Mecânica Quântica.

# O átomo de hidrogénio em mecânica quântica

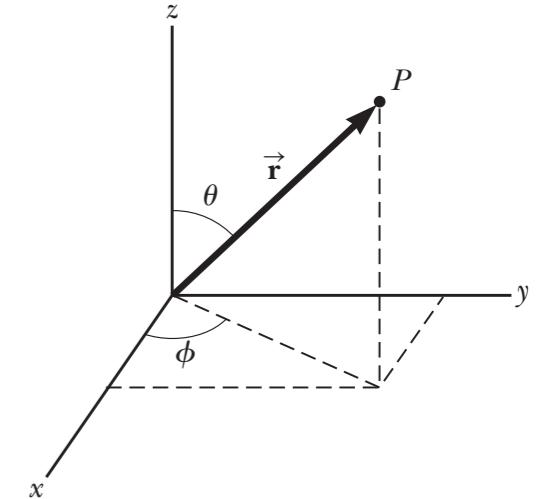
Em **mecânica quântica**, os estados estacionários do átomo de hidrogénio são encontrados através da resolução da **equação de Schrödinger independente do tempo**.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi$$

Energia potencial do eletrão       $U(r) = -k_e \frac{e^2}{r}$

É mais fácil resolver a equação em coordenadas esféricas  $(r, \theta, \phi)$

Coordenadas esféricas



Devido às condições fronteira, a equação tem soluções apenas quando certos **números quânticos** assumem certos valores inteiros.

$\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi)$

$$E_n = -\frac{k_e e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

As energias são iguais às do modelo de Bohr!

Com as soluções  $\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi)$  podemos calcular as probabilidades de encontrar o eletrão em certas regiões do espaço.