Aula 1 : As Bases da Mecânica Quântica

Historicamente, as bases experimentais e teóricas da MQ resultaram no desenvolvimento do seu formalismo. Vamos fazer uma rápida revisão (da Física Quântica) dos conceitos mais importantes que vamos usar para avançar nesta disciplina. Os pontos a revisar são: radiação do corpo negro e fótons; espectros atômicos; mecânica ondulatória e a equação de Schrödinger e a interpretação probabilística da função de onda.

Fótons

A densidade de energia de radiação é

$$\rho(\nu, T) = \frac{\bar{E}(T)\, N(\nu)}{V}$$

onde $\bar{E}$ é a energia média dos osciladores dentro da caixa (cavidade), $N(\nu)$ é a densidade de modos normais com frequência ν, e V é o volume.

1) A situação considerada é a de uma cavidade à Temperatura T em equilíbrio com a radiação dentro dela.

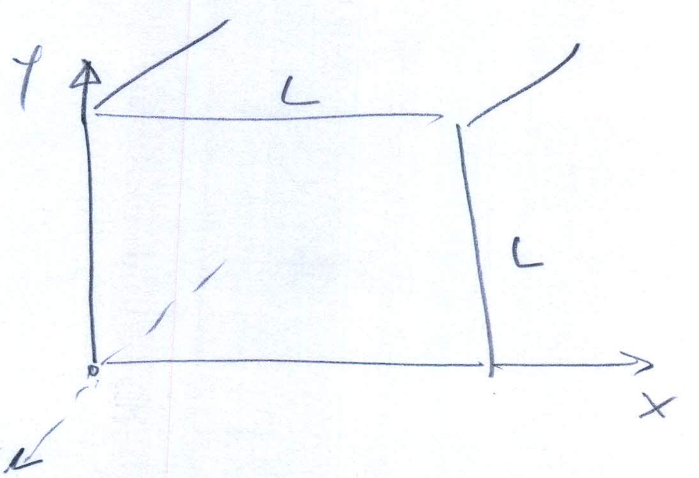
Dado que a radiação está confinada, os campos podem ser expandidos em modos de Fourier e modos normais de oscilação.

Por exemplo, numa cavidade cúbica de lado L temos que o coeficiente de Fourier da expansão é dado por

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}}$$

Impondo que as condições de contorno nas paredes são as mesmas (periódicas) a fase deve ser um múltiplo de 2π quando $|\vec{x}|=L$.

$\Rightarrow$



$$q_x L = 2\pi m_x$$

$$q_y L = 2\pi m_y$$

$$q_z = 2\pi m_z$$

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{L}\vec{m}$$

dado que a frequência é

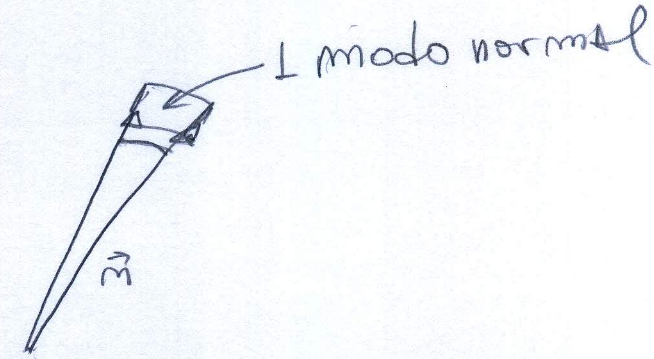
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$; λ: comprimento de onda

$$\Rightarrow \boxed{\nu = \frac{|\vec{q}|}{2\pi}\, c = \frac{c|\vec{m}|}{L}} \qquad \left(\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{q}|}\right)$$

⇒ O número de modos normais no intervalo de frequências

$\nu \longleftrightarrow \nu + d\nu$ é

$$N(\nu)\, d\nu = \underbrace{2}_{\text{2 polarizações dos fótons}} \times \underbrace{4\pi |\vec{m}|^2}_{\text{"área" in } \vec{m} \text{ space}} d|\vec{m}|$$



⇒ para cada $|\vec{m}|$ temos uma frequência ν

Mas para $|\vec{m}|$ fixo temos várias combinações de m_x, m_y, m_z ⇒ nº de modos vai como a área da esfera de raio $|\vec{m}|$

$$\Rightarrow \boxed{N(\nu)\, d\nu = 8\pi \left(\frac{L}{c}\right)^3 \nu^2\, d\nu}$$

Para calcular $\bar{E}(T)$:

- Física clássica

$$\bar{E}(T) = \frac{\int_0^\infty e^{-E/k_BT}\, E\, dE}{\int_0^\infty e^{-E/k_BT}\, dE} = k_B T$$

(da Termodinâmica $\text{Prob}(E) \sim e^{-\frac{E}{k_BT}}$

com k_B: constante de Boltzmann)

$$\Rightarrow \boxed{\rho(\nu,T) = \frac{8\pi k_B T}{c^3}\, \nu^2}$$

Formula de Rayleigh-Jeans

ok. para $\frac{\nu}{T}$ baixos

diverge! para altas frequências

$\Rightarrow$ Catástrofe ultravioleta

- Física Quântica

As energias E não podem ter valores contínuos. Devem ser múltiplos inteiros de

$$h\nu$$

onde h é uma constante fundamental.

Nesse caso:

$$\bar{E}(T) = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\frac{mh\nu}{k_B T}} \, mh\nu}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\frac{mh\nu}{k_B T}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{E}(T) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}$$

Remplazando em

$$\rho(\nu, T) = \frac{\bar{E}(T)\, N(\nu)}{V}$$

obtemos

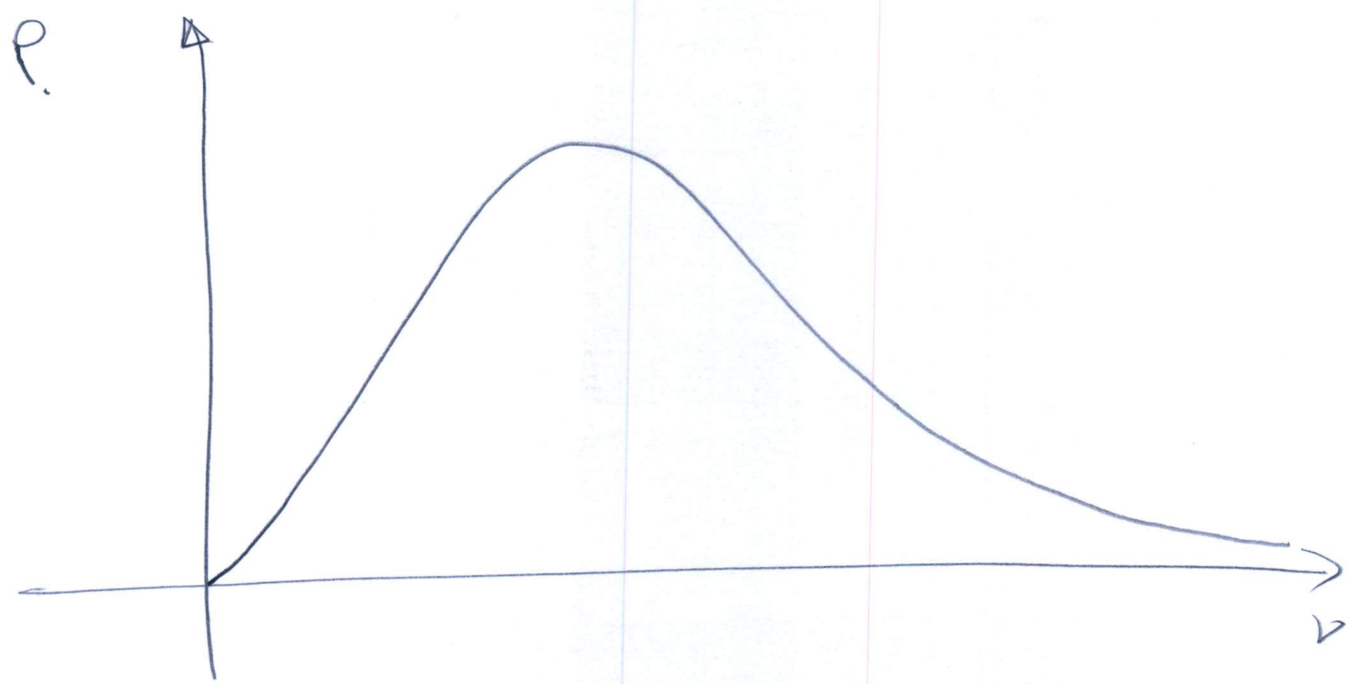
$$\boxed{\rho(\nu,T) = \frac{8\pi h}{c^3}\,\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}$$

essa é a densidade de energia observada a altas frequências (energias) e se reduz à fórmula de Raleigh-Jeans para baixas frequências.

Notar que RJ não depende de h!

$\Rightarrow$ limite clássico não depende de h!

$\Rightarrow$ Radiação do corpo negro



Espectros Atômicos

<u>Observação</u>: espectros atômicos apresentam linhas de absorção e emissão.

<u>Bohr</u>:

- Energias dos átomos estão quantizados

  $E_1, E_2, \ldots, E_n \ldots$

- A frequência do fóton emitido ou absorbido é

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h}$$

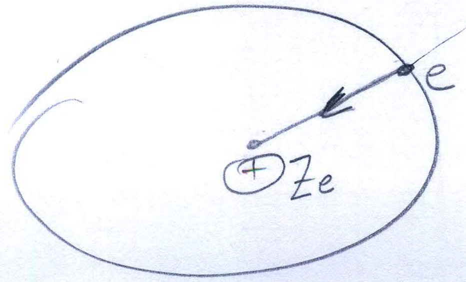
de acordo com a fórmula de Einstein.

- Momento angular do elétron está quantizado

$$m_e v r = n \hbar$$

onde $\hbar$ é uma constante com as unidades de momento angular, tal como h.

- <u>Para obter v, r e E</u>



$$F_{Coulomb} = \frac{m v^2}{r}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}}$$

Coulomb

Força centrípeta

Além disso, a energia é

$$\boxed{E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{r}}$$

$$\Rightarrow v = \frac{Ze^2}{m\hbar} \quad ; \quad r = \frac{m^2\hbar^2}{}$$

onde

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{2 m^2 \hbar^2}$$

Então a frequência de uma transição de $m \rightarrow n$ $(m > n)$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{(E_m - E_n)}{h}$$

$$\Rightarrow \boxed{\nu = \frac{Z^2 e^2 m_e}{2\hbar^2 h}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)}$$

Mas, quem é $\hbar$? Usar o princípio de correspondência: para órbitas grandes ($n \gg 1 \rightarrow$ grandes r) a gente deve obter o resultado de física clássica.

Então para $m = n-1$ (se ambos são $\gg 1$ onde temos uma transição) e $m, n \gg 1$ a frequência deve ser a freq. clássica do elétron numa ~~trajetória~~ circular

$$\nu \rightarrow \frac{v}{2\pi r}$$

Usando nossos resultados para v e r

$$\nu \rightarrow \frac{v}{2\pi r} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{2\pi \hbar^3 n^3}$$

mas para $m = n-1$,

$$\nu = \frac{Z^2 e^4 m_e}{2\hbar^2 h}\left(\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2}\right) \simeq \frac{Z^2 e^4 m_e}{2\hbar^2 h} \frac{2}{n^3}$$

Comparando as 2 expressões obtemos que

$$\boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi}}$$

usando $h = 6.6 \; 10^{-27}$ erg sec

das observações da radiação de corpo negro,

obtemos

- $\frac{v}{c} = \frac{Z e^2}{c n \hbar} \simeq \frac{Z}{137 \, n}$ ⇒ elétron é tipicamente relativista

- $r \simeq n^2 \frac{0.6}{Z} 10^{-8} \, m$

- $E = - \frac{Z^2 e^4 m_e}{2 n^2 \hbar^2} \simeq \frac{13.6 \, Z^2 \, eV}{n^2}$

É bastante perto dos valores experimentais.
Mas as trajetórias circulares são uma aproximação.
Sommerfeld aperfeiçoou para órbitas satisfazendo
as equações de Hamilton, e onde a
condição de quantização de Bohr é generalizada
a

$$\oint_T p_a \, dq_a = n_a h$$

Mecânica Ondulatória

. Campo EM é descrito por ondas classicamente
MAS Planck, Einstein $\Rightarrow$ efeito fotoelétrico + Radiação do corpo negro $\Rightarrow$ fóton = partícula

. De Broglie (1923): partícula pode ser descrita como onda? ou ter alguma manifestação ondulatória?
Isto poderia explicar o sucesso do modelo de Bohr-Sommerfeld para o átomo.

Uma onda de frequência ν e número de onda $\vec{k}$ tem uma dependência espaço-temporal dada por

$$e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}$$

onde a frequência angular é definida por

$$\omega \equiv 2\pi\nu$$

Invariância de Lorentz requer que $(\omega, \vec{k})$ seja um 4-vetor

Por outra parte, a energia de um fóton é

$$\boxed{E = h\nu = \hbar\omega}$$

e seu momento é dado por

$$\boxed{|\vec{p}| = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar|\vec{k}|}$$

onde usamos que $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$

A generalização proposta por De Broglie é que para partículas de qualquer massa (0 ou > 0) existe uma onda associada a ela com o 4-vetor $(\omega, \vec{k})$ /

$$\left\{ (\omega, \vec{k}) = \frac{(E, \vec{p})}{\hbar} \right\}$$

Um aspecto interessante dessa proposta é que a onda descrita por

$$e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t)} = e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x} - Et)}$$

Tem uma velocidade de grupo dada por

$$V_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp}$$

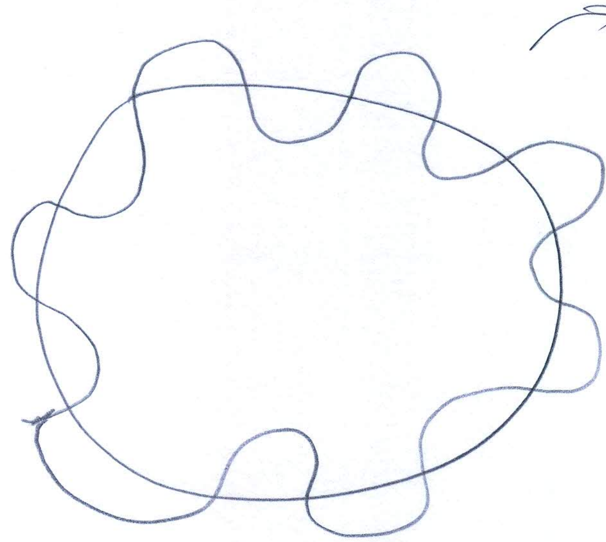
Mas em geral $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$

$$\Rightarrow \quad \frac{dE}{dp} = \frac{\cancel{2} p\, c^2}{\cancel{2} E} = \frac{p}{E} c^2$$

$$\Rightarrow \boxed{V_g = \frac{p}{E} c^2}$$

Mas essa é a velocidade de uma partícula de energia E e momento $\vec{p}$!

A onda de De Broglie explica a quantização de Bohr:



nº inteiro de comprimentos de onda

$\Rightarrow$ só algumas energias são permitidas

$$\boxed{2\pi r = n\lambda}$$

Então

$$p = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\hbar}{r}$$

Se usamos $p = mv$ obtemos a condição de quantização de Bohr:

$$\boxed{mvr = n\hbar \quad !}$$

⇒ { A condição de Bohr é consistente com o postulado da descrição ondulatória de uma partícula. (Nota: Experimentalmente confirmado em 1927 em exp. com feixes de elétrons ⇒ padrão difrativo)

— o —

Schrödinger

. Generalização para partículas livres ou em presença de um potencial $V(\vec{x})$)

Se a "função" de onda é

$$\psi \sim e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t)} = e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x} - Et)}$$

para uma partícula livre,

então a função de onda $\psi(\vec{x}, t)$ satisfaz

$$\left.\begin{array}{c} -i\hbar\vec{\nabla}\psi(\vec{x},t) = \vec{p}\,\psi(\vec{x},t) \\ \\ \text{e} \\ \\ i\hbar\dfrac{\partial\psi(\vec{x},t)}{\partial t} = E\,\psi(\vec{x},t) \end{array}\right\}$$

Se definimos a dependência espacial por

$$\psi(\vec{x},t) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\,\psi(\vec{x})$$

então para uma partícula livre não-relativística temos

$$E\,\psi(\vec{x}) = \frac{|\vec{p}^{\,2}|}{2m}\,\psi(\vec{x})$$

$$\Rightarrow \boxed{E\,\psi(\vec{x}) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{x})}$$

Mas em geral, em presença de um potencial $V(\vec{x})$ temos

$$E = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + V(\vec{x})$$

Isto sugere

$$E\,\psi(\vec{x}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right]\psi(\vec{x})$$

que é a equação de Schrödinger para uma partícula de energia E.

ou

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right]\psi(\vec{x},t)}$$

A equação tem soluções só para certos valores de E dado que $\psi(\vec{x})$ (ou $\psi(\vec{x},t)$) deve ser uma função (simple valued) periódica em $\vec{x}$, e $\psi \to 0$ para $\vec{x} \to \infty$!

Por exemplo, Schrödinger mostrou que para

$$V(\vec{x}) = -\frac{Ze^2}{r}$$

as soluções tem

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{2n^2\hbar^2}$$

$\Rightarrow$ o resultado de Bohr!

Schrödinger : os valores discretos vem da finitude e o valor único da função de onda.