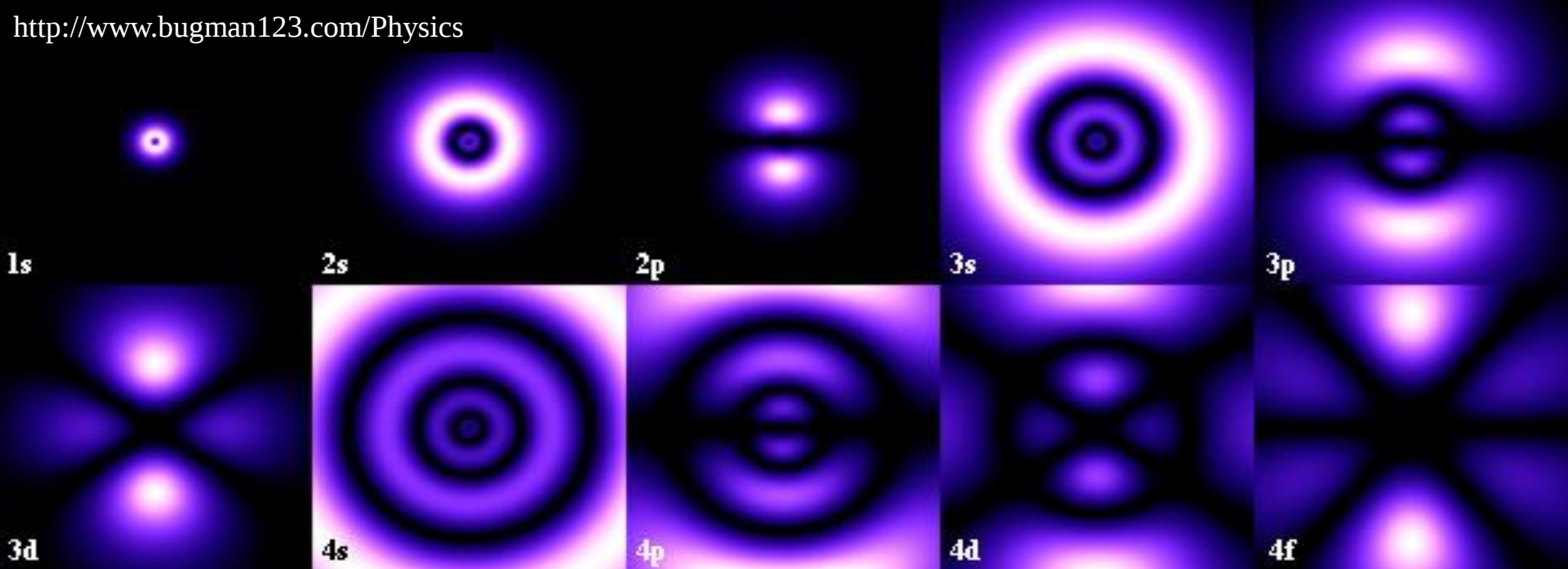




Aula-10

Mais Ondas de Matéria II

Física Geral F-428

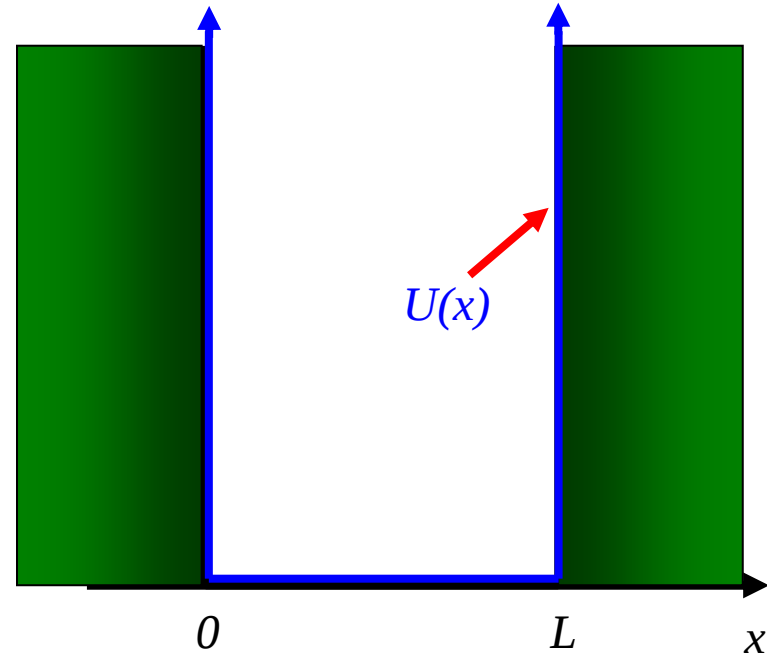
Partícula em uma “Caixa”(=“poço”)

Vamos resolver a equação de Schrödinger para uma partícula confinada a uma caixa de paredes “**impenetráveis**”. Isto é, partícula sujeita a um potencial de forma:

$$U(x) = 0, \text{ para } 0 < x < L$$

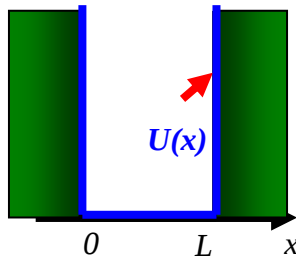
$$U(x) = \infty, \text{ para } x < 0 \text{ ou } x > L$$

1D



- Como o **potencial é infinito**, a partícula deve se encontrar rigorosamente no interior da caixa, portanto, devemos ter:

$$\psi(x) = 0, \text{ para } x = 0 \text{ e } x = L \text{ (condição de contorno)}$$



$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + [E - U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0$$

No interior da caixa:

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

ou:
$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = -k^2 \psi(x) \quad ; \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

A solução geral desta equação pode ser escrita como:

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$

A condição de contorno: $\psi(0) = 0 \quad \longrightarrow \quad \psi(x) = A \sin kx$

A condição de contorno: $\psi(L) = 0$:

$\psi(L) = A \sin(kL) = 0 \quad \longrightarrow \quad kL = n\pi \quad \longrightarrow$

$$k_n = \frac{n\pi}{L}$$

Escrita em termos dos comprimentos de onda:

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = n \frac{\pi}{L} \quad \rightarrow \quad \lambda_n = \frac{2L}{n}; \quad n = 1, 2, \dots$$

que corresponde à condição de formação de ondas estacionárias ($L=n\lambda_n/2$).

As funções de onda serão dadas por:

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

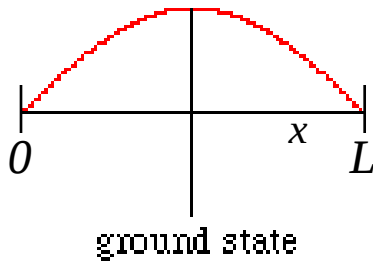
- Para cada n , temos uma $\psi_n(x)$ e n é um *número quântico* que caracteriza o estado.
- Como temos um *sistema unidimensional*, $\psi(x)$ é completamente determinada por *apenas um número quântico*.

Funções de onda

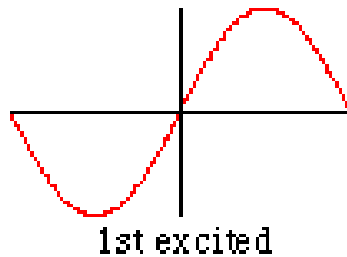
$$\psi_n(x) = A_n \sin(k_n x) = A_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



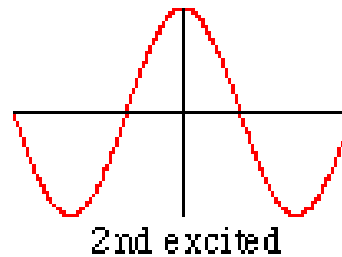
$n = 1$



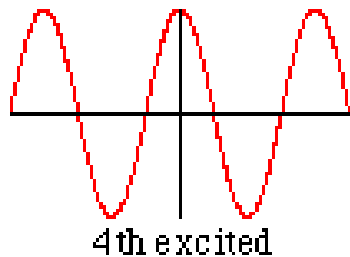
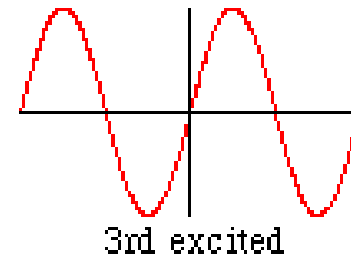
$n = 2$



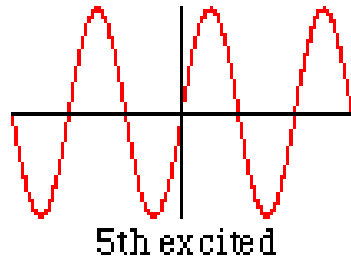
$n = 3$



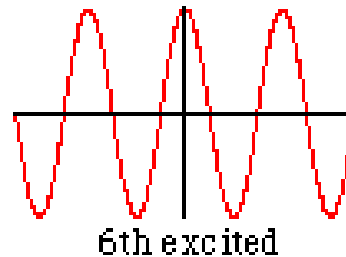
$n = 4$



$n = 5$



$n = 6$



$n = 7$

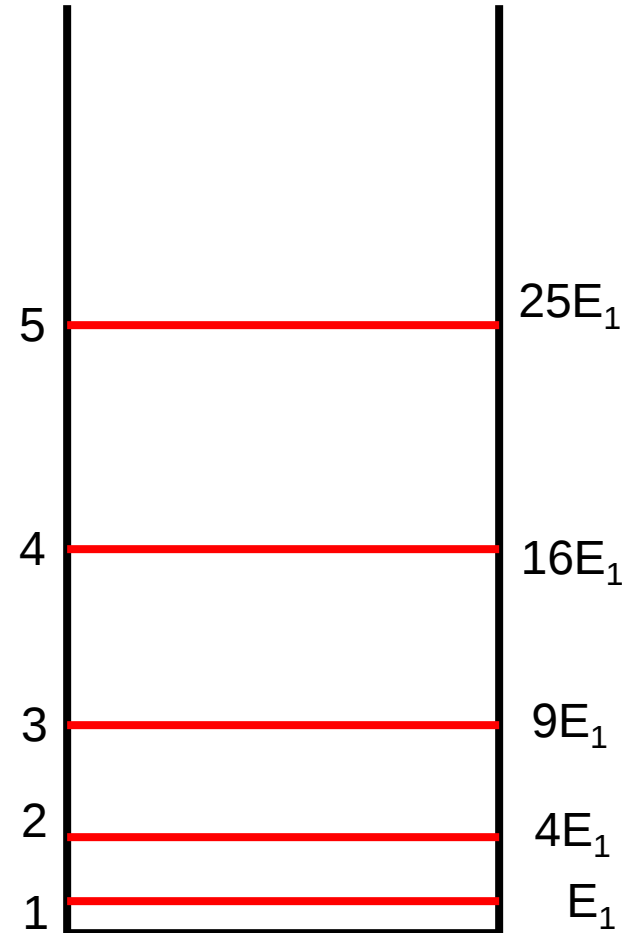
$$\lambda_n = \frac{2L}{n}$$

As energias (cinéticas) associadas a estas funções são dadas por:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$$

$$k_n = \frac{n\pi}{L}$$

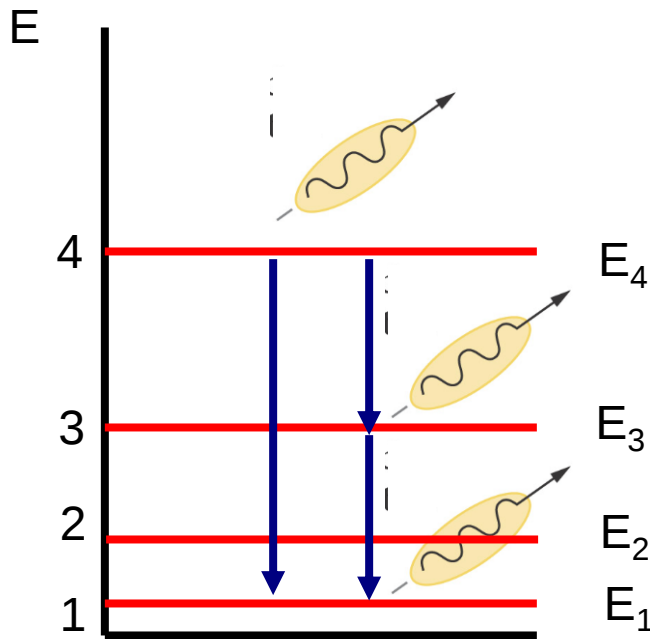
$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) n^2$$



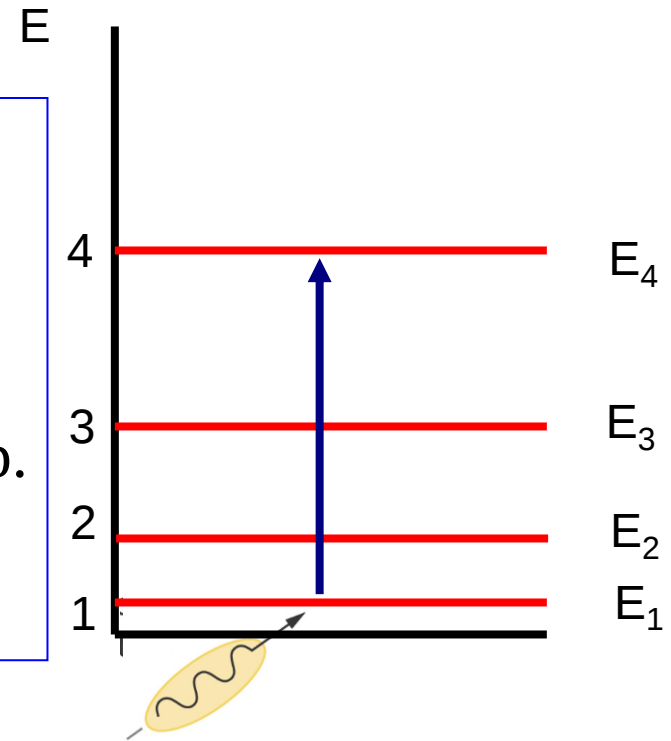
- O sistema pode passar de um estado n para um n' , de energia menor, emitindo um fóton de frequência ν :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) n^2$$

$$h\nu = \Delta E = E_n - E_{n'}$$



Pode também sofrer uma transição para um estado de energia maior, p. ex., absorvendo um fóton.



O estado de energia mais baixa é chamado de *estado fundamental*.

Normalização da Função de Onda

- A probabilidade de encontrarmos uma partícula, descrita por $\psi(x)$, em um ponto qualquer do espaço (com x entre $-\infty$ e $+\infty$) deve ser igual a 1. Portanto, devemos ter:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1$$

Esta é a condição de normalização da função de onda.

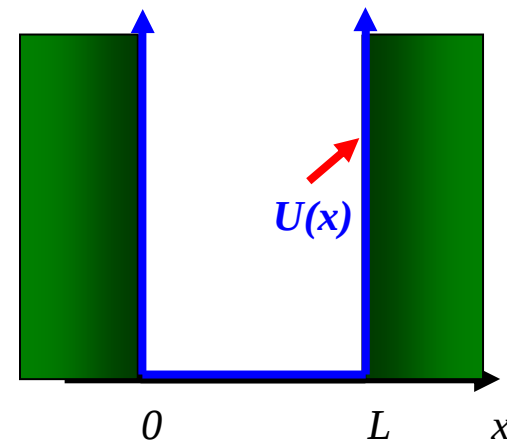
- No caso de uma **partícula no interior de uma “caixa” em 1D**, por exemplo, obtivemos:

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

A condição de normalização nos permitirá determinar A_n :

Devemos ter:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = A_n^2 \int_0^L \left| \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \right|^2 dx = 1$$



Portanto, obtemos:

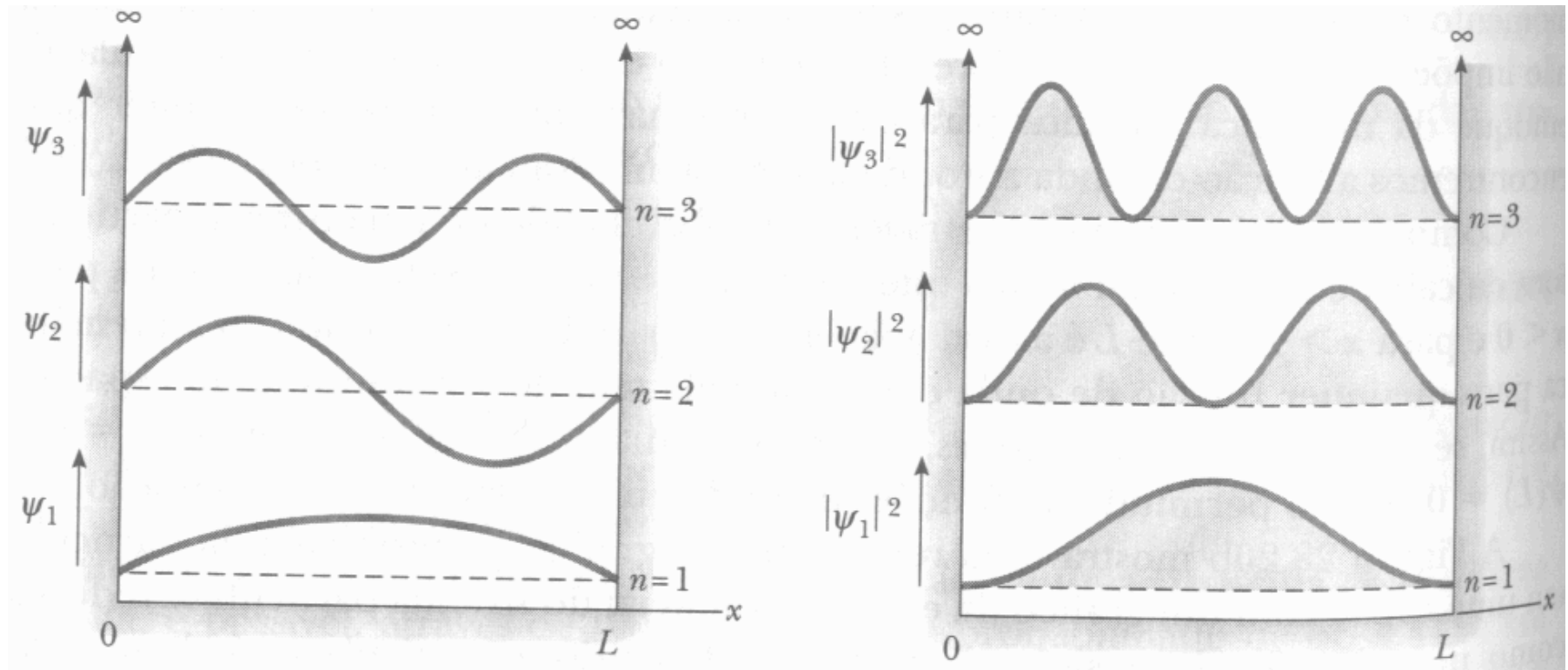
$$A_n = \sqrt{\frac{2}{L}}$$



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

ψ e $|\psi|^2$ para o Potencial Infinito

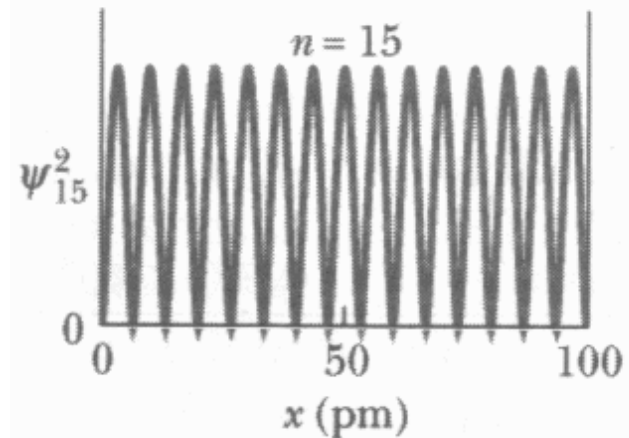
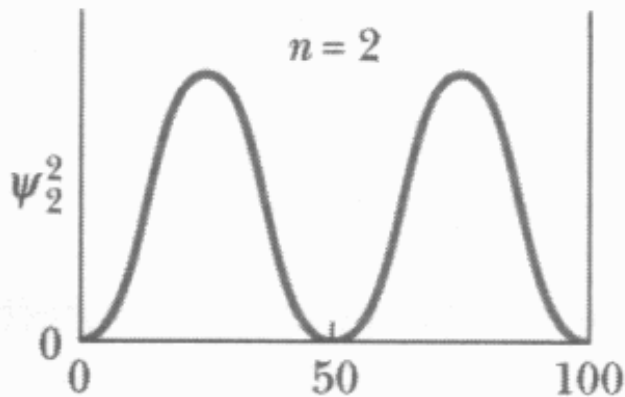
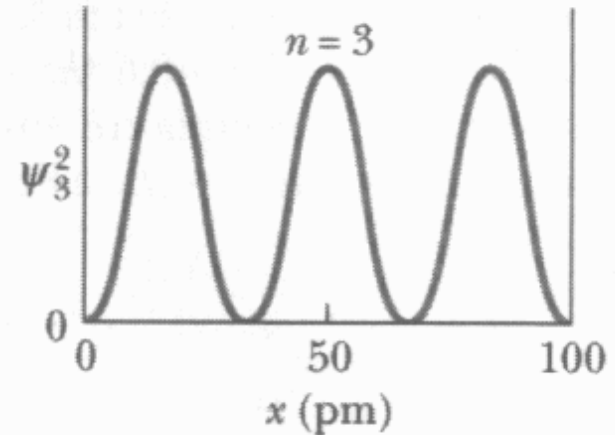
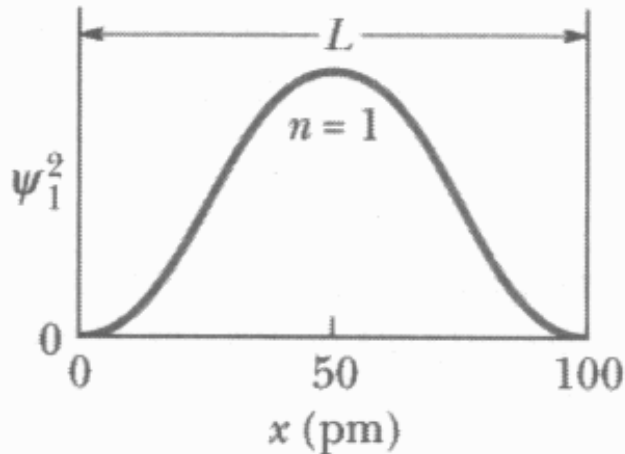
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$



Poço quadrado

Princípio da Correspondência de Bohr:

No limite de números quânticos muito elevados, os resultados da física quântica tendem para os resultados da física clássica.



Energia de ponto zero

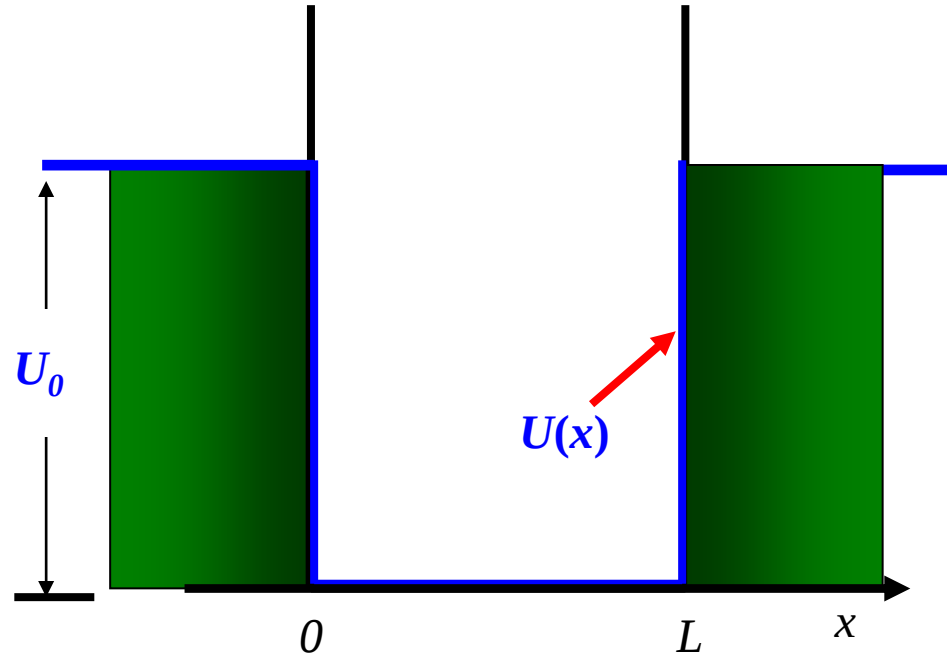
- Para a partícula numa caixa, a energia do estado fundamental acontece para $n = 1$:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) n^2 \quad \longrightarrow \quad E_1 = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right)$$

- Estados confinados **não** podem ter $n = 0$ pois isto daria $\psi_n(x) = 0$ (ausência de elétrons dentro do poço!)
- Sistemas confinados não podem ter energia zero, existe sempre uma energia mínima, chamada **energia de ponto zero** ($= E_1$, para partícula numa caixa).

Partícula em um Poço Finito

Considere agora uma partícula aprisionada em um poço de potencial, com profundidade finita U_0 :

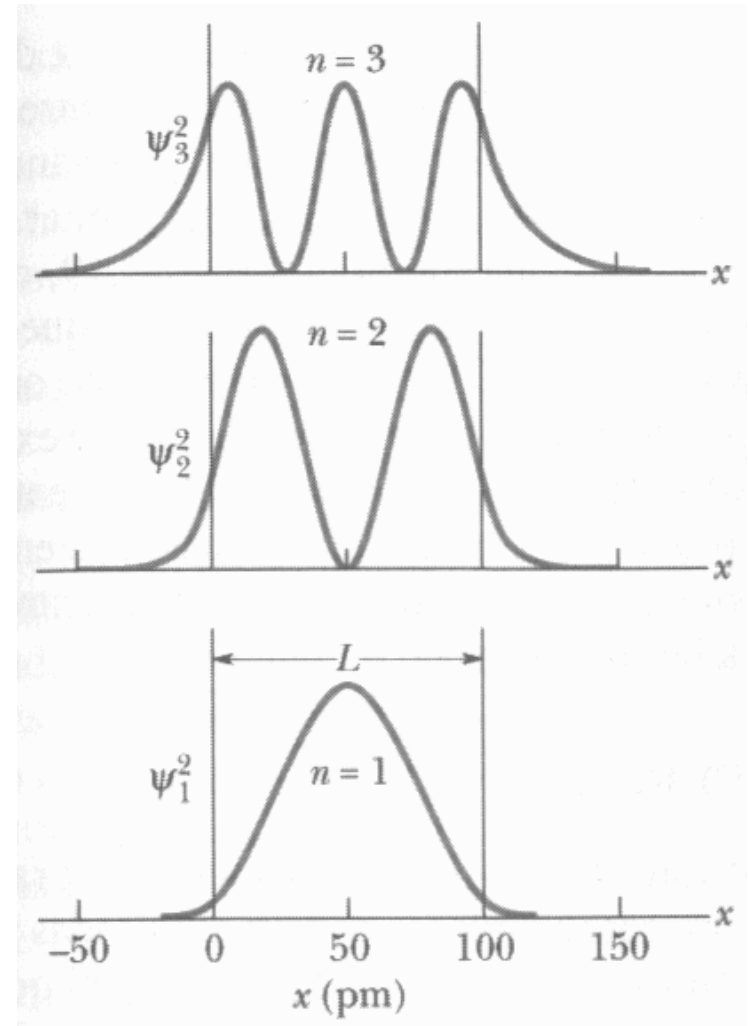
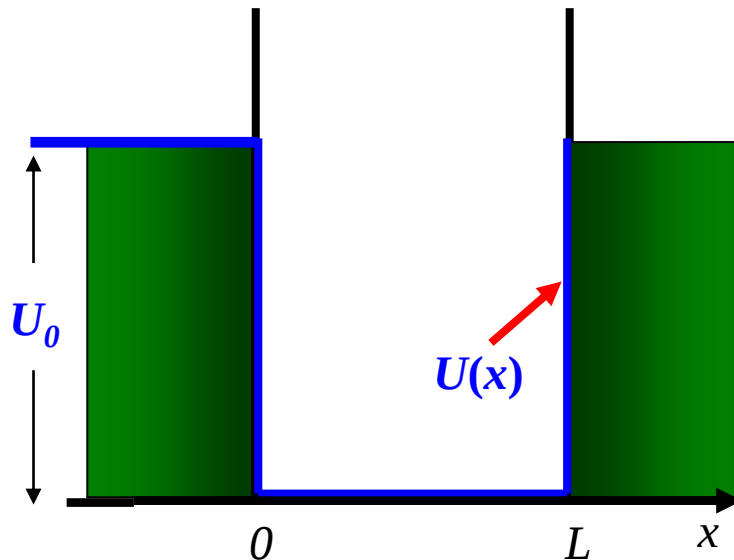


$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + [E - U(x)] \psi(x) = 0$$

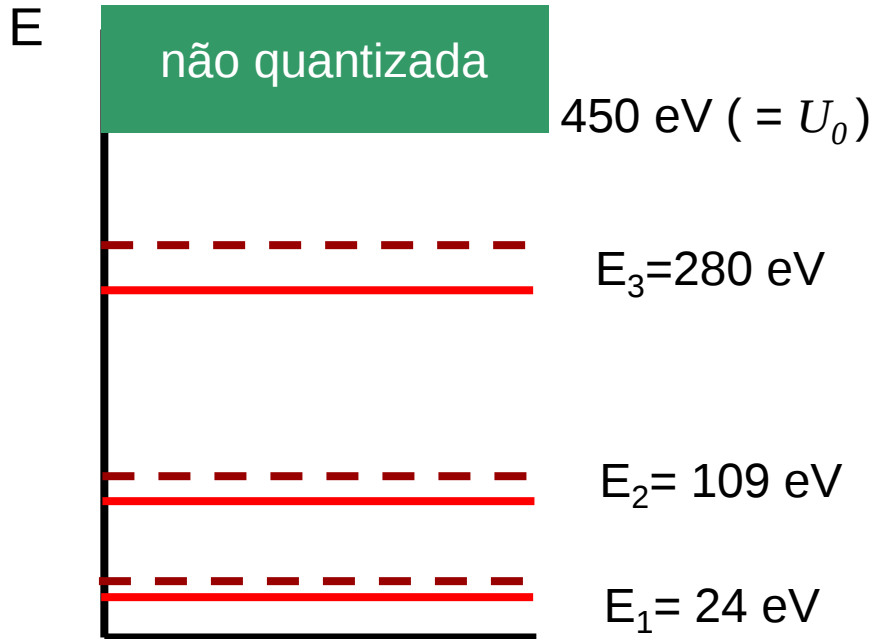
- As funções de onda *não se anulam* mais em $x = 0$ ou $x = L$.

Partícula em um Poço Finito

- As funções densidade de probabilidade terão as formas plotadas ao lado

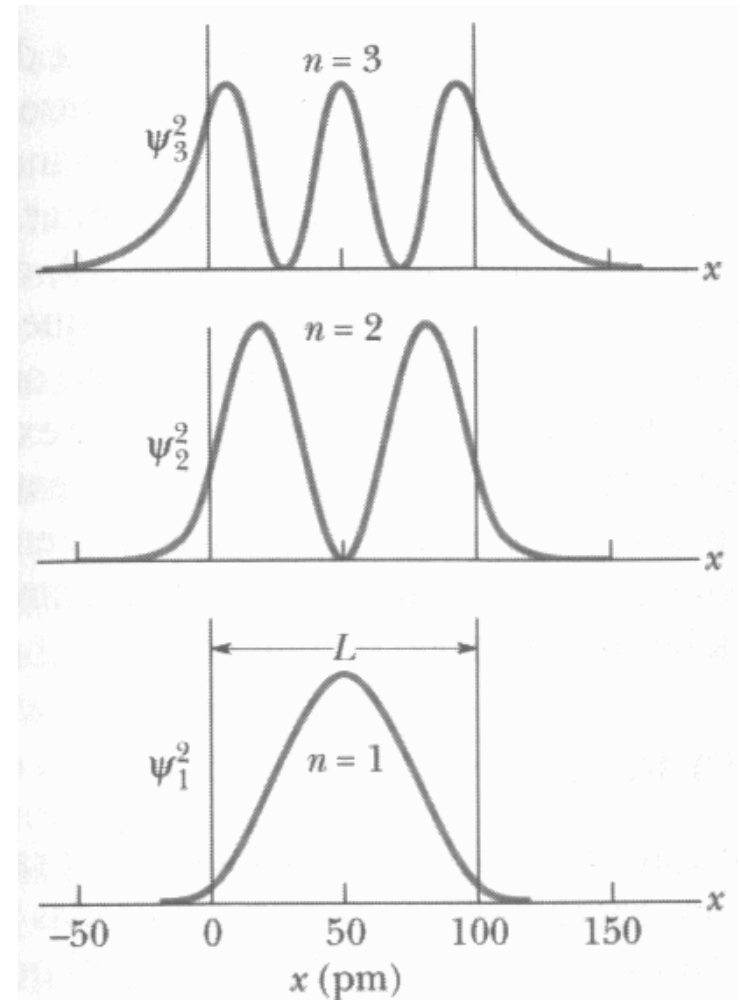


Partícula em um Poço Finito: exemplo



Energias em um poço com
 $L = 100$ pm e $U_0 = 450$ eV.

(Linhas tracejadas: Poço infinito,
com energias um pouco maiores)



Equação de Schrödinger em 3D

- A generalização da equação de Schrödinger, de uma para três dimensões é direta:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + [E - U(x, y, z)] \psi = 0$$

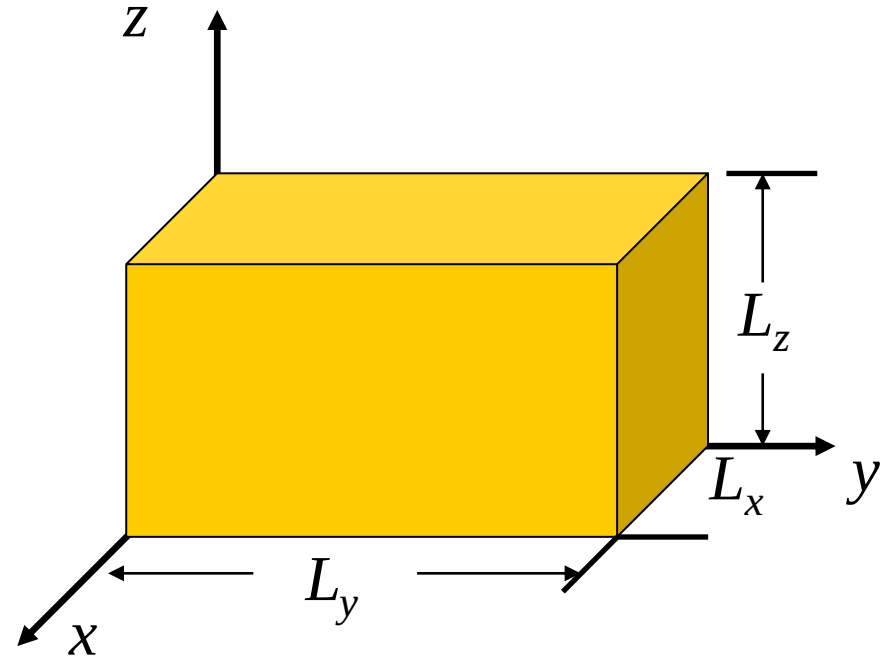
Caixa “Cúbica”

- Se tivermos uma caixa cúbica com potenciais infinitos, a solução da equação de Schrödinger, no interior da caixa, pode ser escrita como:

$$\psi(x, y, z) = A \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z)$$

As condições de contorno :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 = n_1 \frac{\pi}{L_x} \\ k_2 = n_2 \frac{\pi}{L_y} \\ k_3 = n_3 \frac{\pi}{L_z} \end{array} \right.$$



Assim, teremos a solução:

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = A \sin\left(n_1 \frac{\pi x}{L_x}\right) \sin\left(n_2 \frac{\pi y}{L_y}\right) \sin\left(n_3 \frac{\pi z}{L_z}\right)$$

- Observe que agora temos um sistema tridimensional; portanto são necessários três números quânticos para definir cada estado: ψ_{n_1, n_2, n_3}

- O níveis de energia serão dados por:

$$E = E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) ; \quad k_i = \frac{n_i \pi}{L_i}$$

($U = 0$!)

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right)$$

Se $L_1 = L_2 = L_3 = L$:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

- O níveis de energia serão dados por:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right)$$

$$L_1 = L_2 = L_3$$

$$L_1 < L_2 < L_3$$

$$E_{1,2,2} = E_{2,1,2} = E_{2,2,1} = 9E_1$$

$$\begin{array}{l} \text{-----} E_{2,2,1} \\ \text{-----} E_{2,1,2} \\ \text{-----} E_{1,2,2} \end{array}$$

Quebra da Degenerescência

$$E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = 6E_1$$

$$\begin{array}{l} \text{-----} E_{2,1,1} \\ \text{-----} E_{1,2,1} \\ \text{-----} E_{1,1,2} \end{array}$$

Estados Degenerados

$$E_{1,1,1} = 3E_1$$

$$E_1 \equiv \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right)$$

- **Várias formas de poço de potencial são construídas em laboratório, para se estudar propriedades quânticas da matéria.**

Aplicações de Poços Quânticos

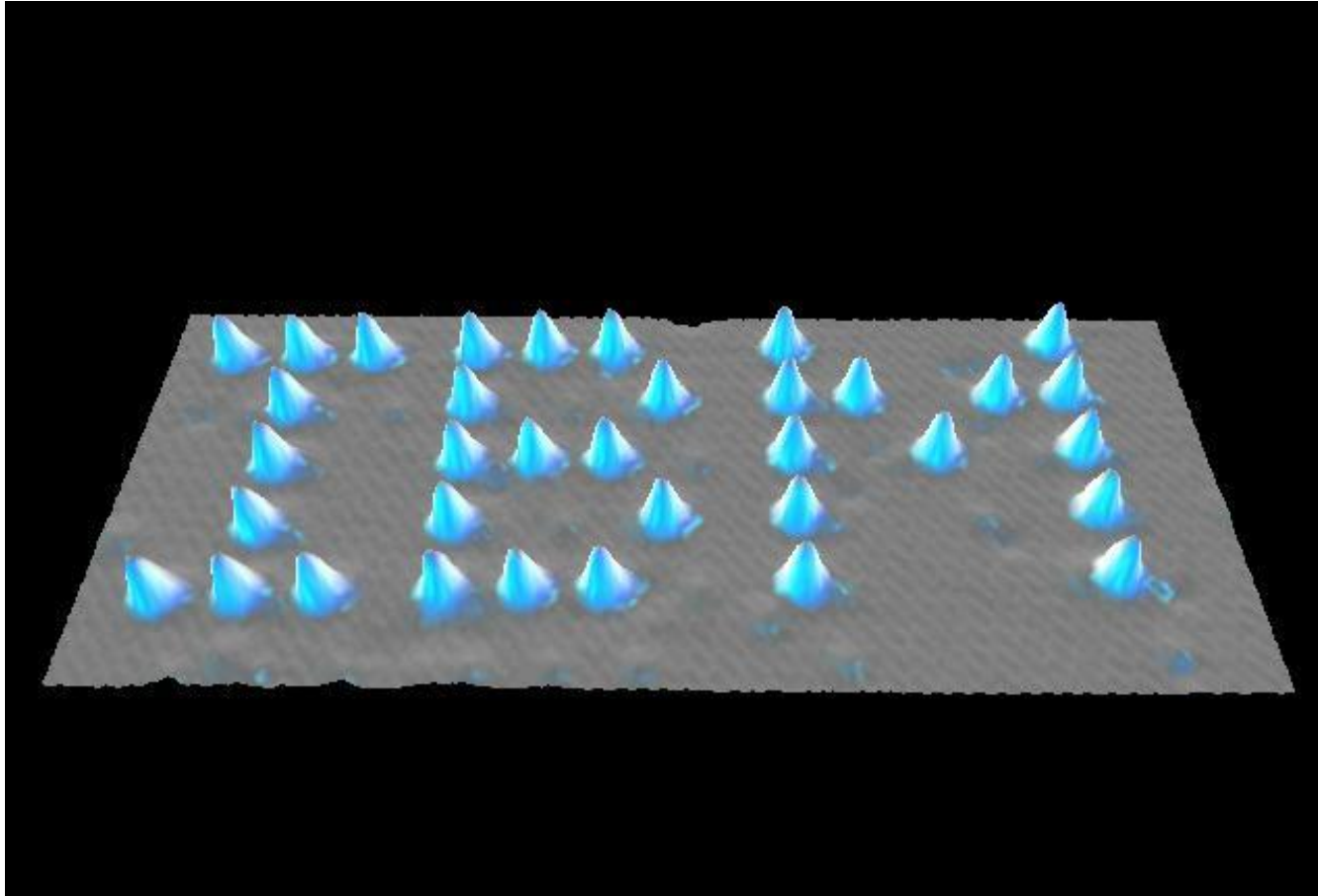
- Poços quânticos foram primeiro apresentados (1970) pelos físicos L. Esaki e R. Tsu.



Leo Esaki (1925-)
Prêmio Nobel em 1973

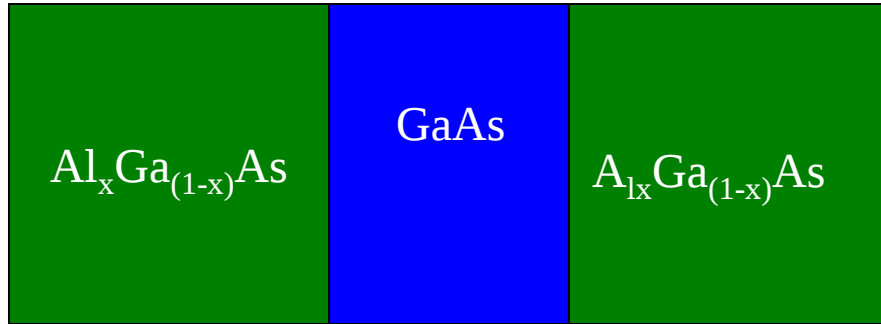
- Equipamentos de **MBE** (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy) ou **MOCVD** (**M**etal **O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition) produzem nanoestruturas, depositando camadas com espessuras em escala atômica (controle de monocamada).
- Usando técnicas como **MBE** ou **MOCVD** podemos produzir heteroestruturas de cristais (ex.: $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ - **GaAs**) que se comportam como poços quânticos.

Manipulação de átomos



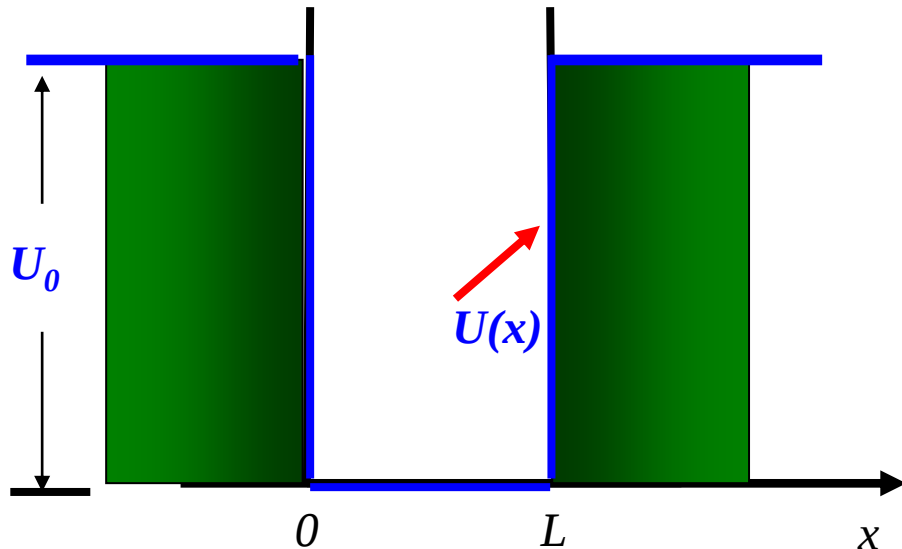
35 átomos de Xenônio em superfície de Ni
[D. Eigler et al., IBM, *Nature* 344, 524 ([1990](#))]

Exemplo: $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ - GaAs



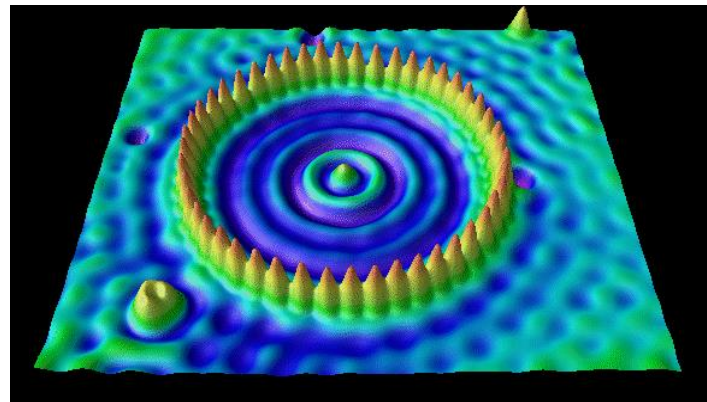
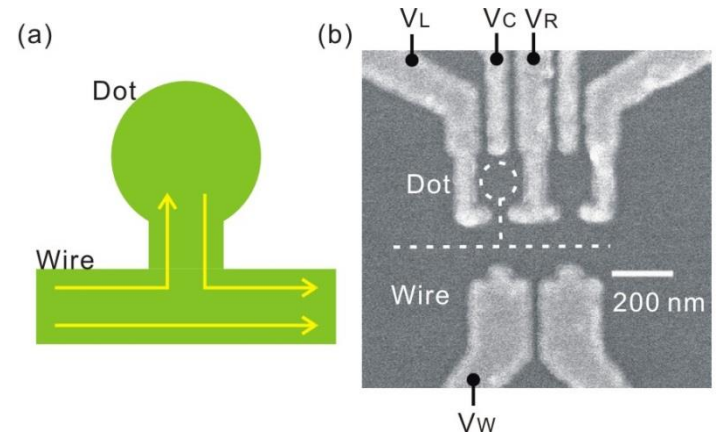
(Poço Quântico)

Aplicações: leitores de CD e DVD



Outras Armadilhas: nanoestruturas

- Pontos Quânticos (0-D)
- Fios Quânticos (1-D)



Pontos Quânticos

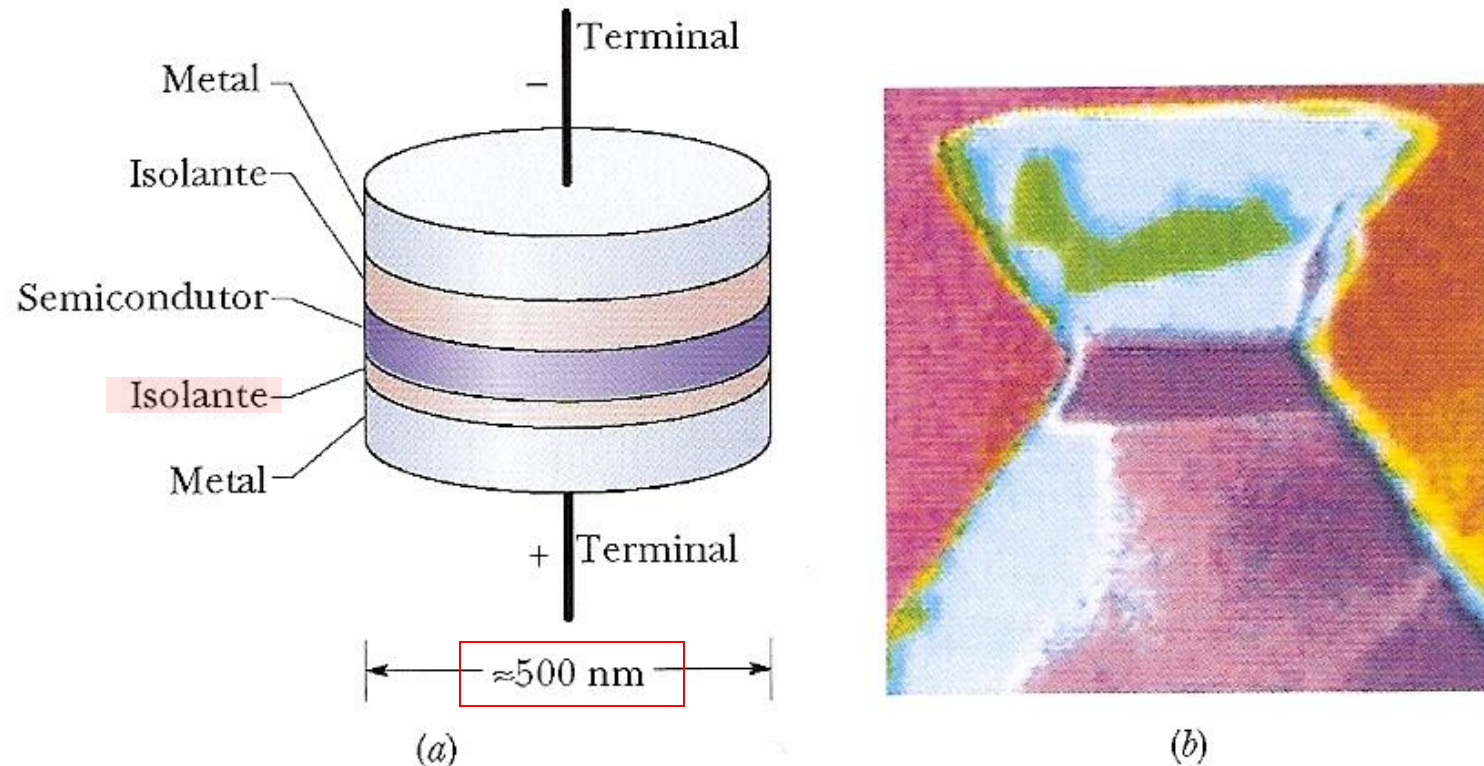
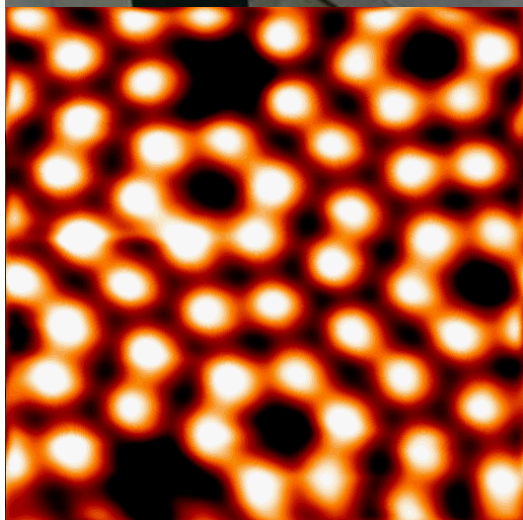


Fig. 39-11 Um ponto quântico ou “átomo artificial”. (a) A camada semicondutora central forma um poço de energia potencial no qual o elétron é confinado. A camada isolante de baixo é suficientemente estreita para permitir que elétrons sejam introduzidos ou retirados da camada central por tunelamento quando uma tensão apropriada é aplicada aos terminais do dispositivo. (b) Fotografia de um ponto quântico real. A faixa central é a região onde os elétrons são confinados.

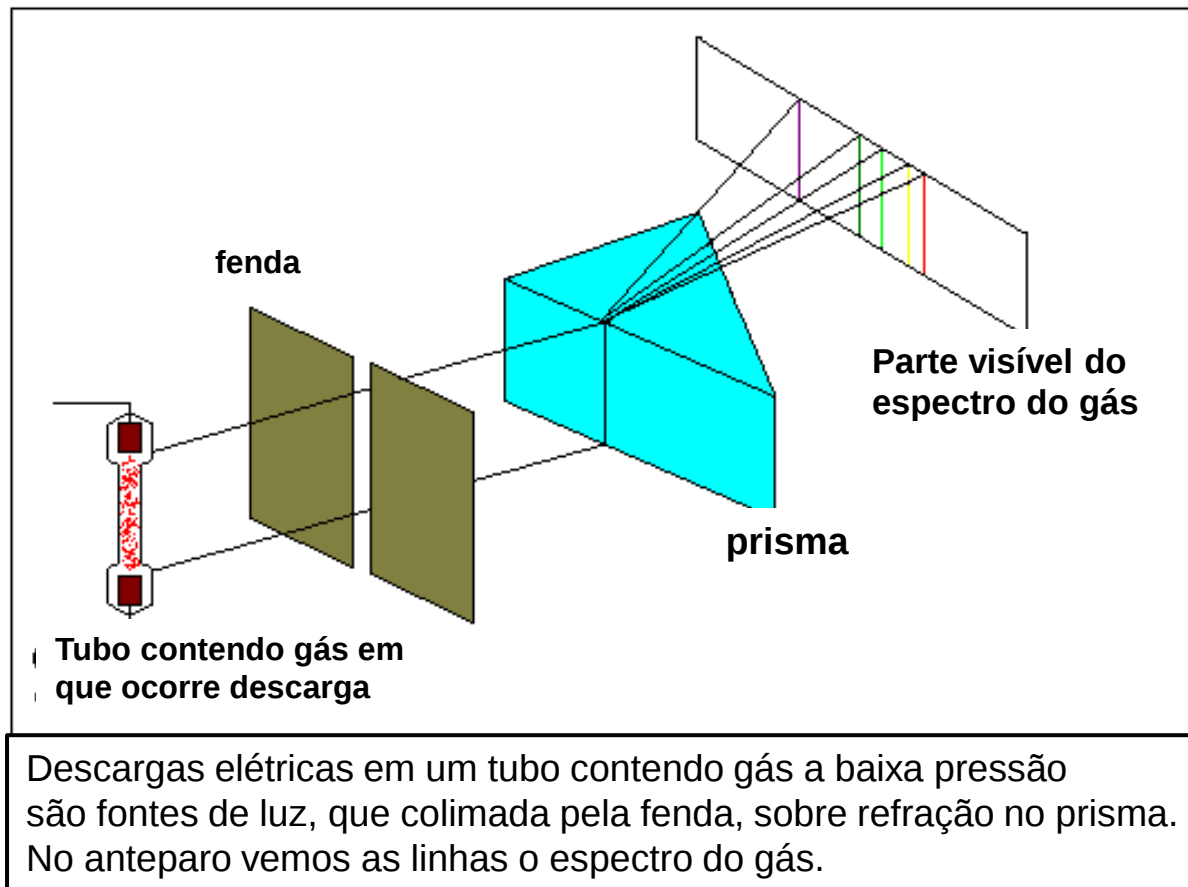
Microscopia de Tunelamento (STM)



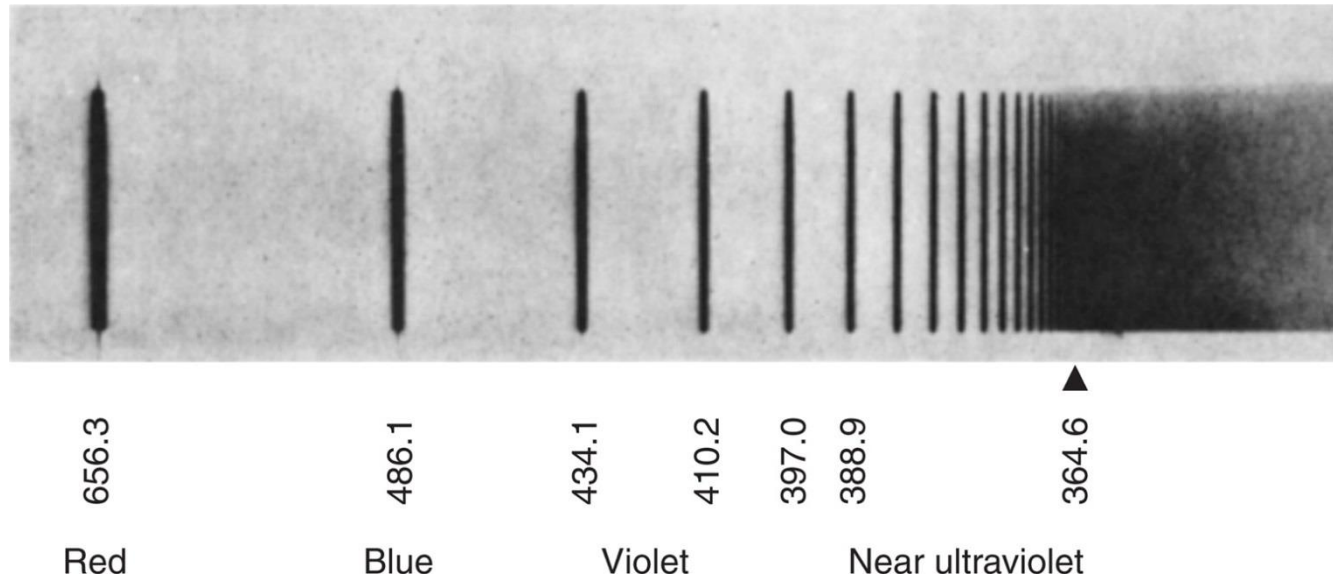
G. Medeiros-Ribeiro - LNLS

Átomo de Hidrogênio

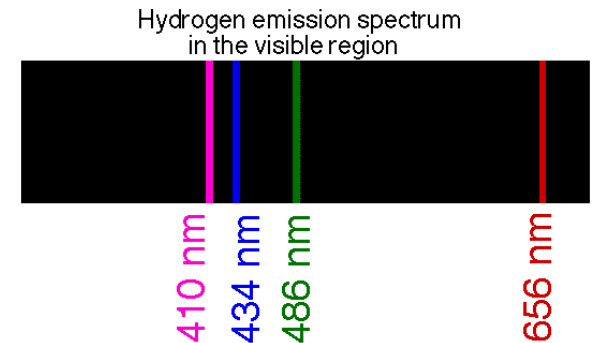
Estudo do espectro emitido por gases:



O espectro do átomo de hidrogênio



4 linhas no visível
Johann Balmer - 1885



Posteriormente: mais séries (UV/IV): Lyman (1906-1914); Paschen (1908); Brackett (1922), Pfund (1924), etc...

Curiosamente, todas as linhas observadas tinham um λ satisfazendo:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

onde ***m*** e ***n*** são ***números inteiros***, e R é denominada constante de Rydberg, que vale $R = 1,097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (empírico).

Hoje: R é uma das constantes físicas conhecida com maior precisão:
 $R_{\infty} = 1,0973731568525(73) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (7 partes em um trilhão!)

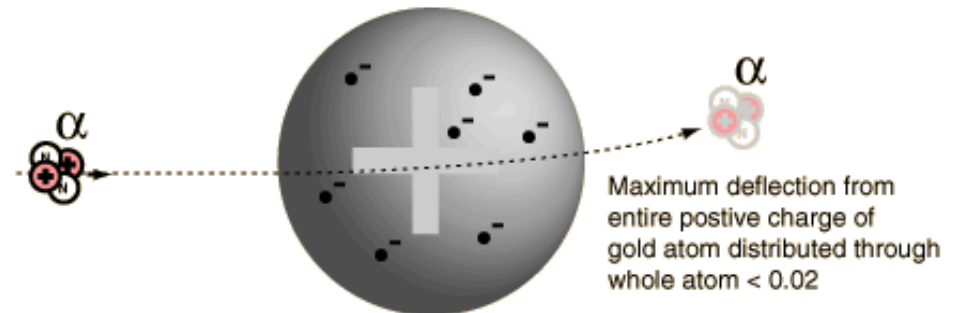
O átomo na “Antiga” Mecânica Quântica

- Por volta de 1910, foram-se acumulando muitas evidências experimentais de que os átomos continham **elétrons** (partículas que compunham os raios catódicos e conduziam a eletricidade).
- Mas sabia-se que os átomos eram **neutros**. Portanto, deviam possuir uma quantidade igual de carga positiva...

Modelo de Thomson (1910)

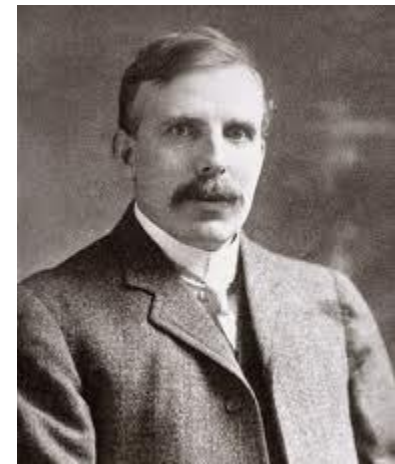
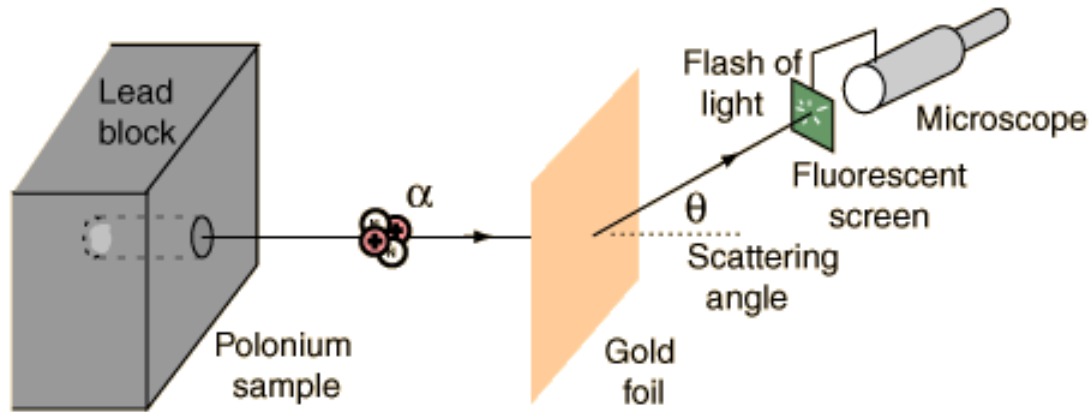
Os átomos seriam compostos por elétrons pontuais, distribuídos numa massa de carga positiva uniforme: Modelo do “***pudim de passas***”.

Modelo de Thomson: previa uma deflexão pequena das partículas α



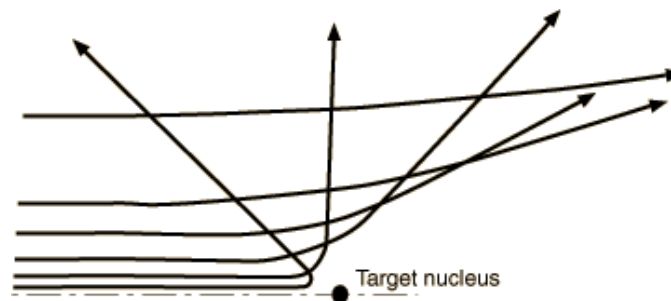
Modelo de Rutherford:

- Ernest Rutherford (1911): descobriu a **estrutura nuclear** do átomo. Primeiro experimento de colisão de partículas sub-atômicas.



Ernest Rutherford
(1871 -1937)
Nobel de Química: 1908

Rutherford observou grandes deflexões, sugerindo um núcleo duro e pequeno

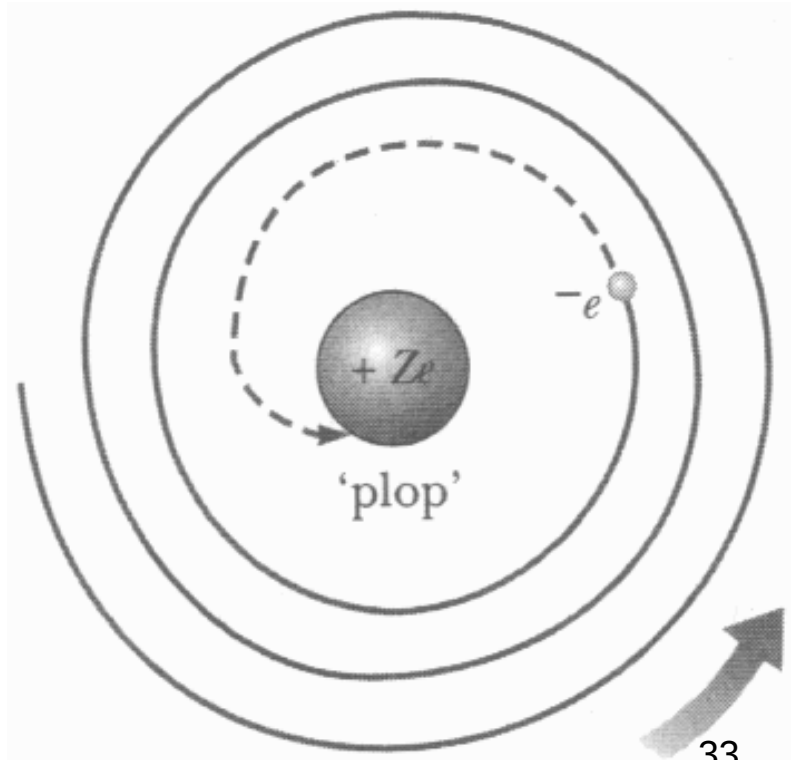


O átomo na “Antiga” Mecânica Quântica

- Rutherford então propôs um modelo no qual toda a carga positiva dos átomos estaria concentrada numa pequena região do seu centro: *o núcleo*.

Os elétrons, ficariam orbitando em torno deste núcleo: Modelo “planetário”.

- Entretanto, estes elétrons em órbita estariam acelerados (aceleração centrípeta). Assim, *segundo o eletromagnetismo*, deveriam **emitir energia** na forma de radiação eletromagnética, até **colapsarem para o núcleo!**



O modelo atômico de Bohr (1913)

Motivação experimental:

Experimentos de espectroscopia de átomos de H apresentavam linhas (raias) espectrais discretas:
p. ex. *Série de Balmer*

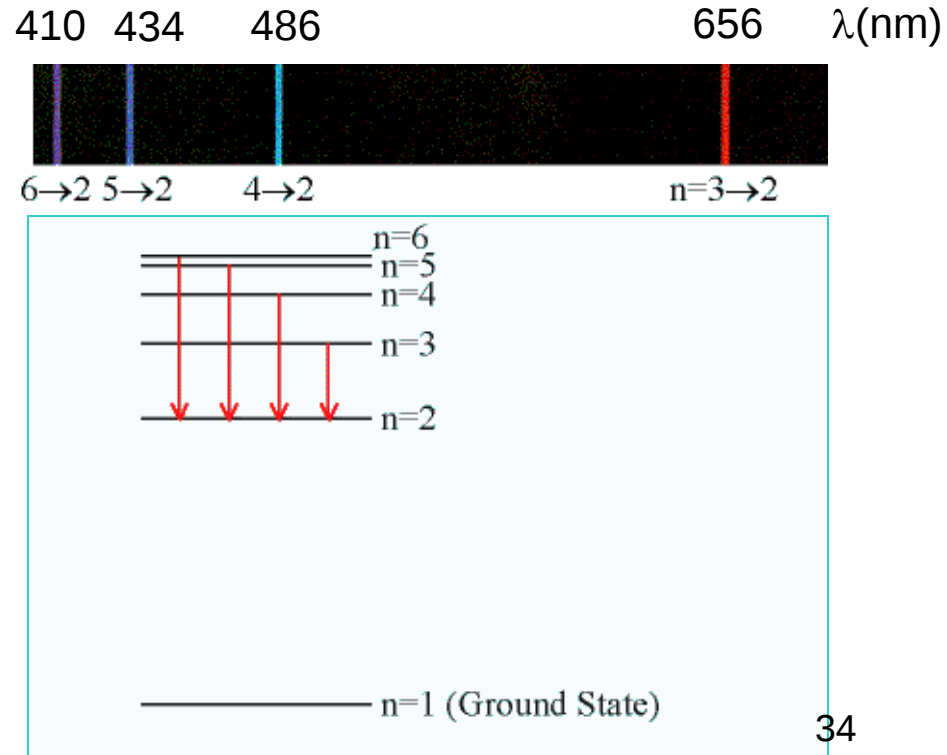
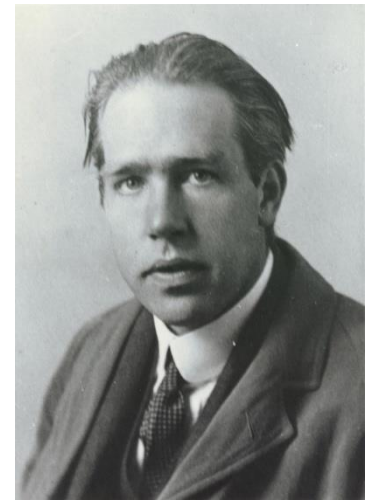
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n=3, 4, 5, \dots$$

$$R_H = 109737,3 \text{ cm}^{-1}$$



Niels H. D. Bohr
(1885 -1962)
Prêmio Nobel de Física:
1922



O modelo atômico de Bohr (1913)

Considerando o experimento de espalhamento de Rutherford e as ideias de “quantização” e da existência dos fótons, Bohr introduziu o seu modelo para o **átomo de hidrogênio**, baseado em **quatro postulados**:

1. Um elétron se move em uma órbita circular em torno do núcleo sob influência da atração coulombiana do núcleo, (mecânica clássica).
2. O elétron só pode se mover em órbitas que apresentem **momentos angulares L “quantizados”**:

$$L = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\hbar = h/2\pi)$$

O modelo atômico de Bohr (1913)

3. O elétron fica em *órbitas “estacionárias”* e *não emite radiação eletromagnética*. Portanto, a sua energia total *E* permanece constante.

4. *Radiação é emitida* se um elétron, que se move inicialmente numa órbita de energia E_a , muda para uma órbita de energia menor E_b . A frequência f da radiação emitida é dada por:

$$f = \frac{E_a - E_b}{h}$$

Em outras palavras, na transição do estado a para o estado b o átomo emite um *fóton* de frequência f .

O modelo atômico de Bohr (1913)

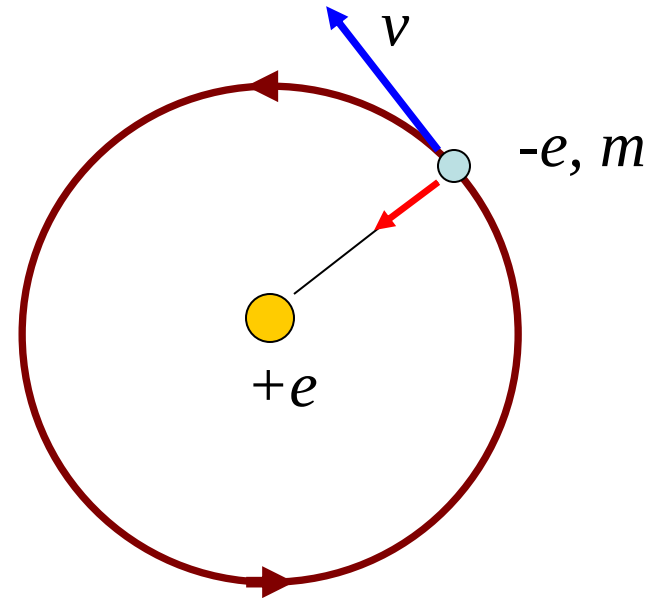
Considerando o núcleo em repouso, a força elétrica no elétron é dada por

$$F = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

Para uma órbita circular:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Se } L = rmv \\ \text{e } L = n\hbar \end{array} \right\} \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{rm}$$



$$\Rightarrow r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} n^2$$

Quantização das órbitas!

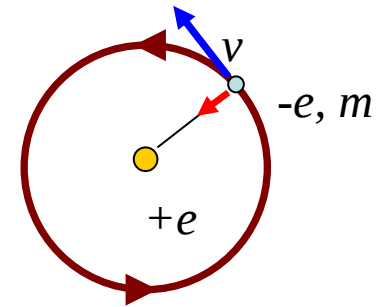
O modelo atômico de Bohr (1913)

Portanto, Bohr prevê que as órbitas têm raios:

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} n^2 \quad \text{ou} \quad r_n = r_0 n^2$$

com $r_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 0,5291 \text{ \AA}$ (raio de Bohr)

Mas: $E = K + U = \frac{mv^2}{2} + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$



$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

Assim, a energia total das diferentes órbitas será dada por:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} eV$$

O modelo atômico de Bohr (1913)

As frequências emitidas nas transições seriam:

$$f_{n \rightarrow n'} = \frac{E_n - E_{n'}}{h} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

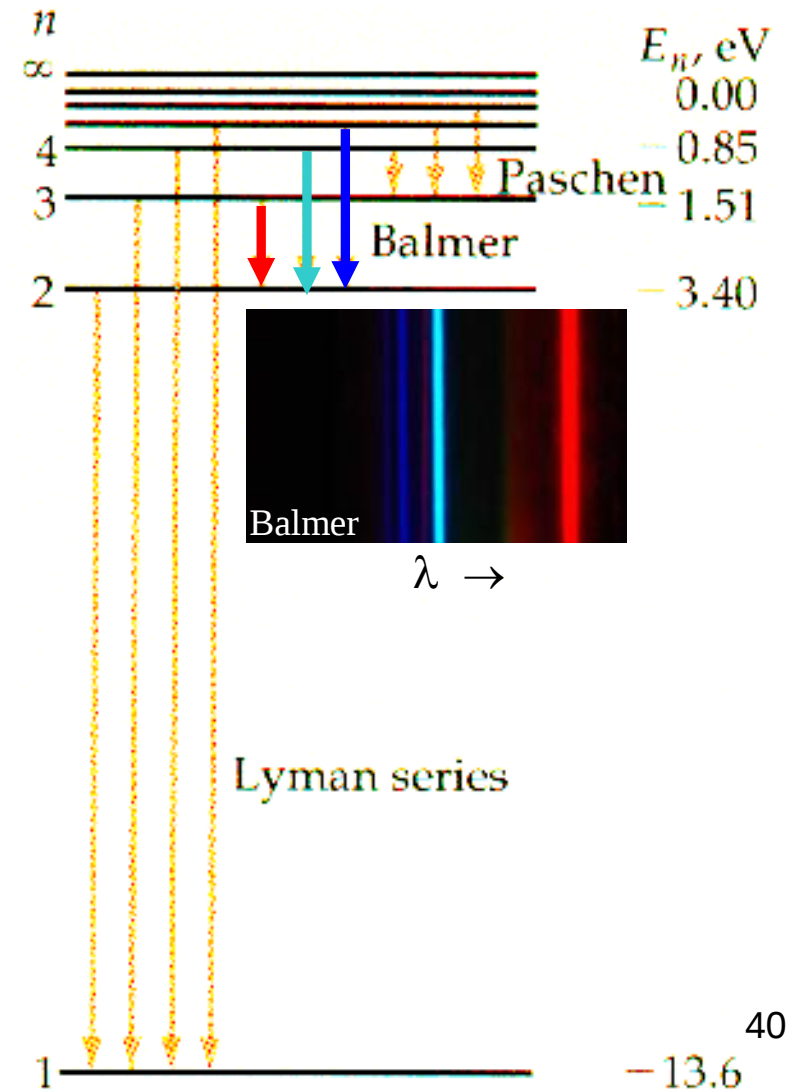
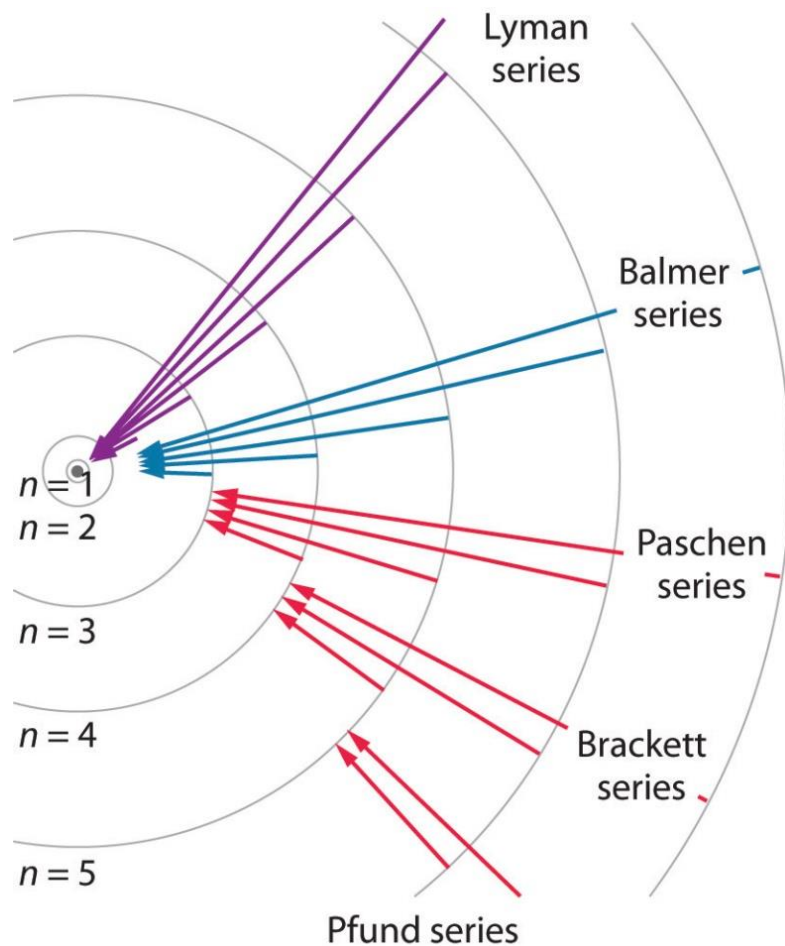
$$\frac{1}{\lambda_{n \rightarrow n'}} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Portanto, Bohr prevê que:

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \approx 109737 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{constante de Rydberg})$$

sendo um êxito para a sua teoria!

O modelo de Bohr explicou as *raias espectrais* conhecidas para o *átomo de hidrogênio* e mostrou que deveriam existir outras, fora do espectro visível.



Resumo da aula:

- Partícula confinada em um poço de potencial infinito em uma dimensão (1D) $\Rightarrow$ energias discretas;
- Partícula confinada em um poço de potencial finito em uma dimensão (1D) $\Rightarrow$ energias discretas e contínuas;
- Partícula confinada em um poço de potencial infinito em três dimensões (3D) $\Rightarrow$ energias discretas/ estados degenerados;
- Átomo de Hidrogênio pré-Mecânica Quântica: Átomo de Bohr com seus níveis de energias, descrição do espectro do H.

Na próxima aula...

**Veremos o que a Mecânica Quântica
nos diz sobre o átomo de hidrogênio...**