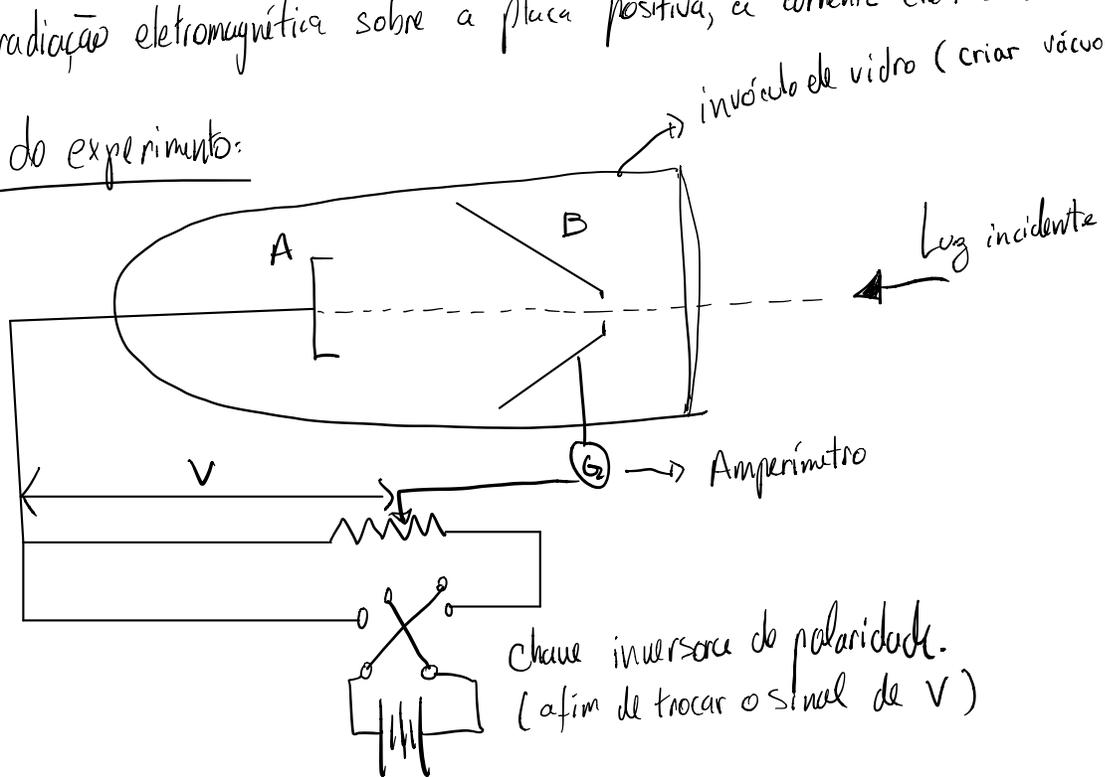


Efeito Fotoelétrico:

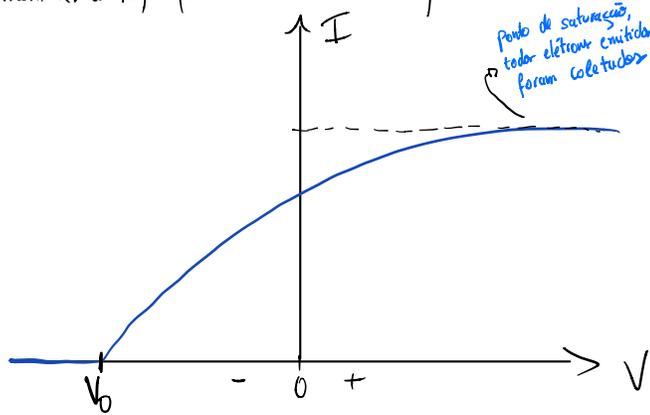
Estudado por muitos cientistas, observado primeiramente por Hertz e explicado em 1905 por Albert Einstein. O efeito fotoelétrico diz respeito a radiação incidente num material arrancar elétrons do mesmo, mais precisamente dada uma ddp entre duas placas; se incidirmos radiação eletromagnética sobre a placa positiva, a corrente elétrica do sistema aumenta.

Descrição do experimento:



A luz incide sobre a placa A, liberando elétrons, esses elétrons são liberados e atraídos até a placa B devido a presença de uma diferença de potencial V entre as placas. Temos que a corrente elétrica medida é um indicador do efeito fotoelétrico.

Experimentalmente, foi determinado que o mesmo varia com V .



Temos que p/ a potência V_0 o efeito deixa de ocorrer, a esse V_0 damos o nome de potencial de corte. Com essa potência, temos a energia cinética do mais rápido fotoeltron emitido.

$$K_{\max} = eV_0$$

O que Einstein fez? Ele se utilizou dos resultados de Planck sobre corpos negros, mais especificamente a proposição sobre a quantização de energia, onde a energia de uma onda eletromagnética era discreta, sendo $n h \nu$, $n \in \mathbb{N}$ e ν a frequência da onda. Einstein propôs então que a energia de ondas eletromagnéticas eram compostas por pequenas pacotes de energia, denominado fótons, c/ energia $E = h \nu$. Esse fóton interagia com o elétron transmitindo toda sua energia para o mesmo, libertando-o do material. Logo, a energia cinética do elétron seria: $K = h \nu - w$ onde w diz respeito ao trabalho realizado para se soltar do material e eventuais colisões que resultam em perda de energia por parte do elétron. No caso mais idealista possível, o elétron perde energia suficientemente apenas para se remover do material, tendo assim a energia cinética máxima possível:

isto é, não há colisões e outras elétrons

$$K_{\max} = h \nu - w_0$$

↳ característica do material, denominada função trabalho.

Max $K_{\max} = eV_0 \Rightarrow$

$$eV_0 = h \nu - w_0$$

↳ relação linear entre V_0 e ν

No caso particular onde o elétron absorve energia apenas para se soltar ($K=0$) temos:

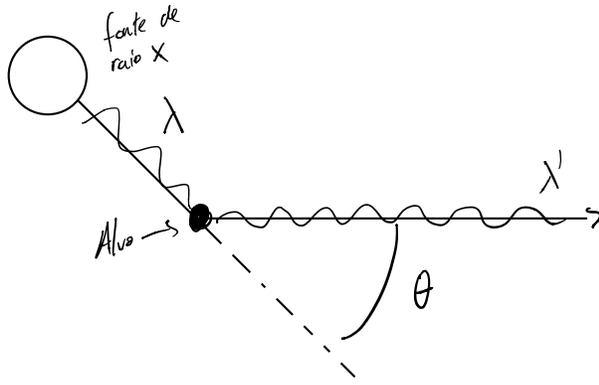
$$h \nu = w_0 \Rightarrow V_0 = \frac{w_0}{h}$$

↳ Limiar de frequências, não é qualquer frequência de onda que produz efeito fotoelétrico, é preciso satisfazer $\nu \geq \nu_0$ onde ν_0 depende do material.

↳ Note que a energia do elétron independe da intensidade da onda, contradizendo a teoria clássica.

Espalhamento Compton: Observado e explicado pelo cientista Compton

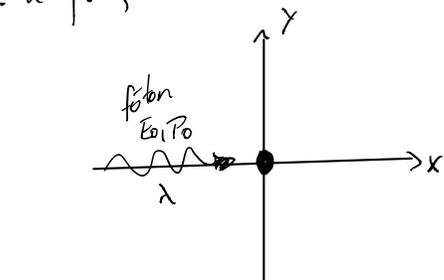
onde ao incidir raios-X de um comprimento de onda λ sobre o grafite, o mesmo sofria um desvio de um ângulo θ e possuía um diferente comprimento de onda λ' , onde $\lambda' > \lambda$, dando nome ao deslocamento de Compton: $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$, que varia em referente ao ângulo de espalhamento observado.



Esquema do espalhamento Compton.

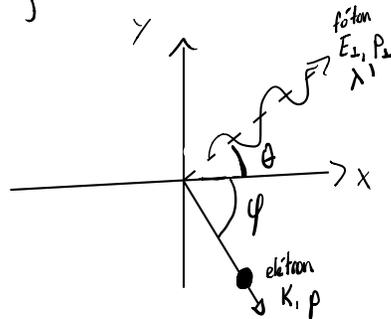
A parte teórica foi desenvolvida com as equações relativísticas e a conservação do momento, energia. Partindo-se da ideia do choque de várias partículas com energia $E = h\nu$. Portanto um $\Delta\lambda$ implicaria então numa variação de frequência, logo uma perda de energia.

A energia relativística total é: $E^2 = c^2 p^2 + (m_0 c^2)^2$; como o fóton não possui massa $E = pc \Rightarrow p = E/c = h\nu/c = h/\lambda$. Foi observado experimentalmente que a frequência da radiação espalhada independia do material do alvo. Isso fez com que Compton supusesse que a interação era entre fótons e elétrons livres e inicialmente em repouso (suposição que faz sentido, tendo em vista que a energia que um fóton de Raio-X carrega é infinitamente maior que a função trabalho). Temos então a seguinte situação:



$$\vec{P}_{\text{antes}} = p_0 \hat{x}$$

Conservação do momento
 $\vec{P}_{\text{antes}} = \vec{P}_{\text{depois}}$



$$\vec{P}_{\text{depois}} = (p_1 \cos\theta + p \cos\phi) \hat{x} + (p_1 \sin\theta - p \sin\phi) \hat{y}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P_0 = P_{\perp} \cos \theta + p \cos \varphi \\ P_{\perp} \sin \theta = p \sin \varphi \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (P_0 - P_{\perp} \cos \theta)^2 = p^2 \cos^2 \varphi \\ P_{\perp}^2 \sin^2 \theta = p^2 \sin^2 \varphi \end{cases} \quad (+)$$

Somando as equações temos: $(P_0 - P_{\perp} \cos \theta)^2 + P_{\perp}^2 \sin^2 \theta = p^2 \cos^2 \varphi + p^2 \sin^2 \varphi$

$$\Rightarrow \underbrace{P_0^2 + P_{\perp}^2 - 2P_0 P_{\perp} \cos \theta = p^2}_{(1)}; \text{ A conservação da energia total impõe que:}$$

$$E_0 + m_0 c^2 = E_{\perp} + K + m_0 c^2 \Rightarrow E_0 - E_{\perp} = K \xrightarrow{E=pc} \underbrace{c(P_0 - P_{\perp}) = K}_{(2)}$$

$$\Rightarrow \text{Lembrando que } E^2 = p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2; E = K + m_0 c^2 \Rightarrow (K + m_0 c^2)^2 = c^2 p^2 + (m_0 c^2)^2$$

$$\Rightarrow K^2 + 2K m_0 c^2 = c^2 p^2 \Rightarrow \underbrace{\frac{K^2}{c^2} + 2K m_0}_{\Delta} = p^2; \text{ substituindo } K \text{ por (2) e}$$

p^2 por (1):

$$(P_0 - P_{\perp})^2 + 2m_0 c(P_0 - P_{\perp}) = P_0^2 + P_{\perp}^2 - 2P_0 P_{\perp} \cos \theta$$

$$\Rightarrow m_0 c(P_0 - P_{\perp}) = P_0 P_{\perp} (1 - \cos \theta) \Rightarrow \frac{1}{P_{\perp}} - \frac{1}{P_0} = \frac{1}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$

multiplicando por h e como $p = h/\lambda$ chegamos então a equação de Compton:

$$\Delta \lambda = \lambda_{\perp} - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$

$\frac{h}{m_0 c} \equiv \lambda_c$ \rightarrow Comprimento de onda de Compton do elétron.

$\rightarrow \Delta \lambda$ depende apenas do ângulo de espalhamento θ

\rightarrow Podemos pensar no caso em que $\theta = 0$ ou $\Delta \lambda$ é muito pequena. Até agora lidamos com o caso do elétron livre, no entanto caso o elétron esteja fortemente ligado, ou se a energia da onda eletromagnética for muito baixa, podemos considerar que o fóton incide sobre o átomo inteiro, como $M \gg m_0$ teremos um $\Delta \lambda$ infinitamente menor. De modo que praticamente

os dois comprimentos de onda são iguais.

Logo temos o caso onde o fóton incide com baixa energia ou sobre elétrons fortemente ligados e praticamente não há alteração em seu comprimento de onda. A esse processo damos o nome de Espalhamento Thomson.

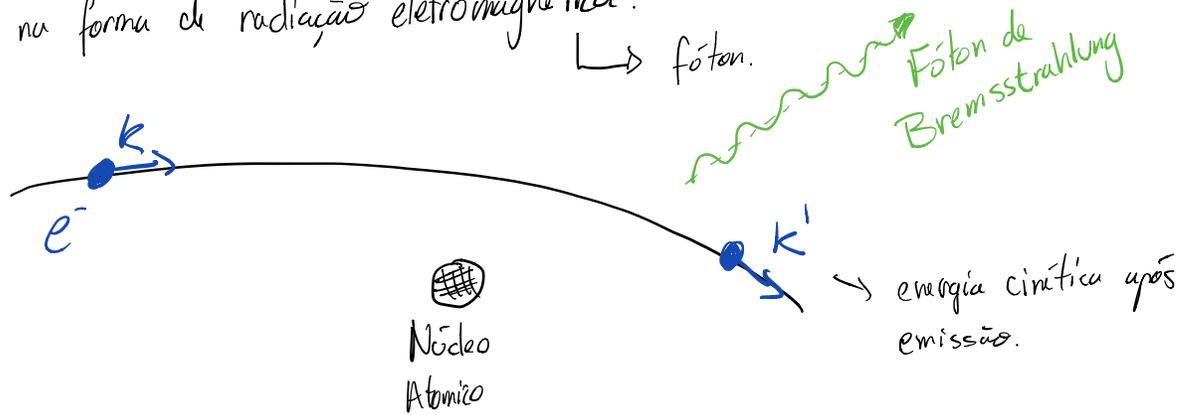
O espalhamento Thomson demonstra ser o processo dominante a medida que $\lambda \rightarrow \infty$. Concomitantemente, o espalhamento Compton se torna o processo dominante a medida que $\lambda \rightarrow 0$.

Fótons e Produção de Raios-X:

→ Descobertos por Roentgen

Produzidos quando elétrons em velocidades absurdas são freados ao atingir um alvo. Esses elétrons foram acelerados devido a uma diferença de potencial absurda (milhões de Volts). A desaceleração de elétrons causa a emissão de um espectro contínuo de radiações eletromagnéticas na faixa do R-X.

e^- com energia cinética K é desacelerado pela interação c/ núcleo pesado; a energia perdida aparece na forma de radiação eletromagnética.



$$K - K' = h\nu \rightarrow \frac{hc}{\lambda} = K - K'$$

e^- vão perdendo energia a cada colisão, resultando num certo comprimento de onda λ a cada interação; esse processo pode ser realizado até que o elétron perca toda a sua energia cinética, devido a vários interações. Com isso, são liberados diversas λ diferentes que variam de um λ_{\min} até $\lambda \rightarrow \infty$ obtendo assim um espectro contínuo da radiação.

Pensando no caso que um e^- perdesse toda sua energia cinética na interação, $k' = 0$

$\Rightarrow K = \frac{hc}{\lambda}$; lembrando que $K = eV \Rightarrow eV = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \boxed{\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV}}$

O comprimento de onda mínimo emitido depende apenas da tensão aplicada entre as placas. \rightarrow Conversão completa da energia do e^- em radiação.

Radiação X contínua \rightarrow bremsstrahlung

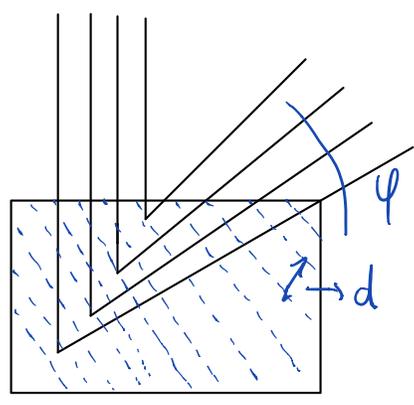
\hookrightarrow Processo ocorre sempre que e^- em altas velocidades colidem c/ a matéria.

\hookrightarrow Efeito fotoelétrico reverso: criação de um fóton a partir da perda de energia de um e^-

Difração de raio-x por cristais:

\hookrightarrow reflexão das ondas por planos cristalinos consecutivos e //

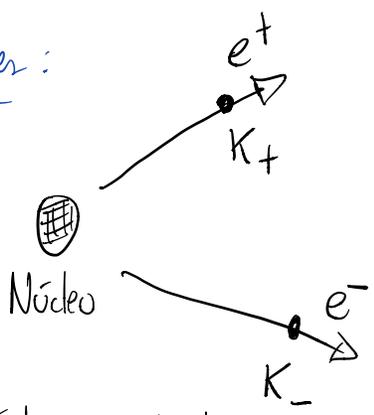
$\boxed{n\lambda = 2d \sin\psi}$ \rightarrow Relação de Bragg



$d \rightarrow$ separação entre planos

$\psi \rightarrow$ ângulo de incidência.

Produção e Aniquilação de Pares:



Fóton de alta energia colide com o núcleo, perdendo toda sua energia; criando um par elétron-positrão c/ certa energia cinética.

energia cedida ao núcleo \rightarrow desprezada \rightarrow conservação relativística da energia.

$h\nu = E_- + E_+ = K_- + K_+ + 2m_0c^2$

\neq devida a atração e repulsão colombiana sentida pelo núcleo.

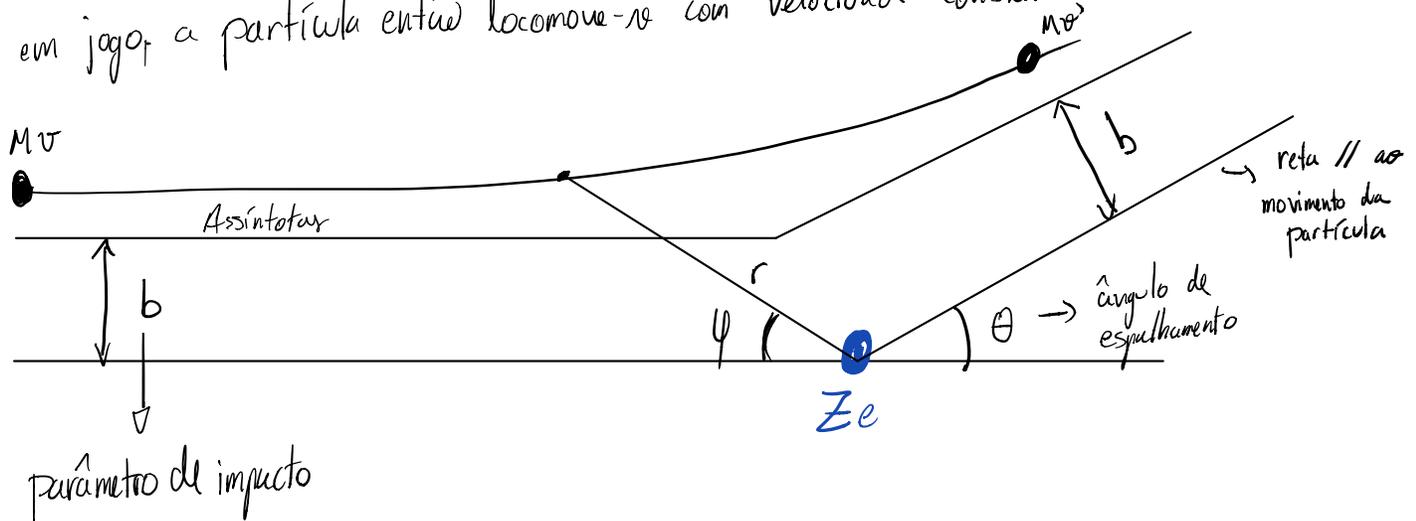
Se $K_- = K_+ = 0$; temos a energia mínima que o fóton precisa p/ que o processo ocorra; $h\nu = 2m_0c^2 \rightarrow \lambda \sim 0,012 \text{ \AA}$; portanto o fenômeno ocorre apenas na escala do R-X p/ cima. O processo inverso também é possível:

Aniquilação de Pares: e^- e e^+ próximos em repouso se unem e são aniquilados, liberando fóton no processo. O mais provável é a criação de dois fótons de mesmo momento e sentidos opostos.

Um positron criado pode ir colidindo, perdendo energia até se combinar a um elétron formando um sistema binário positrônio. Ambos movimentam-se em torno do seu centro de massa até se aniquilarem mutuamente. Este "átomo" possui um decaimento de $\approx 10^{-16}$ s.

Espalhamento de Rutherford:

\rightarrow entra em jogo após o modelo de Thomson do átomo e espalhamento falharem nas descrições experimentais. Espalhamento de partículas α , referente a força colombiana com o núcleo. Modelo idealizado p/ partículas grandes onde $M_{\text{átomo}} \gg m_\alpha$. O núcleo é fixado no centro de coordenadas, quando a partícula α esta muito afastada; por aproximação dinamos que não há força colombiana em jogo; a partícula então locomove-se com velocidade constante.



Posição da partícula definida por r, ϕ
 \rightarrow Supondo que o núcleo permanece estacionário; temos que a variação de energia cinética da part. α é nula, logo $v = v'$

Eq da trajetória: $\frac{1}{r} = \frac{1}{b} \sin \psi + \frac{D}{2b^2} (\cos \psi - 1) \rightarrow$ hipérbole em coordenadas polares

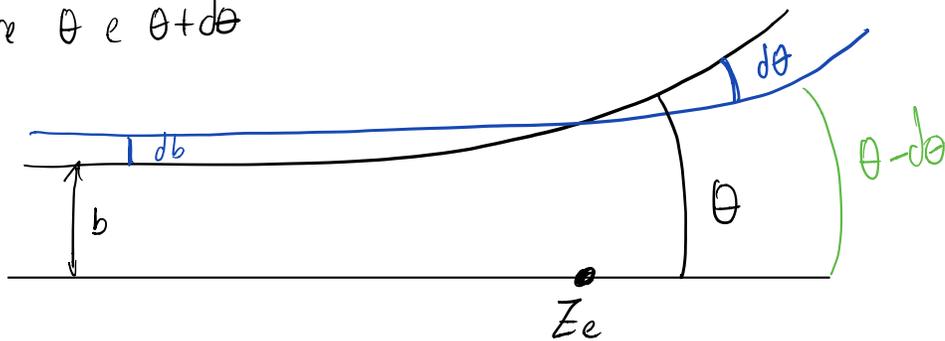
$D \equiv$ distância de maior aproximação ao núcleo em uma colisão frontal ($b=0$)

$\hookrightarrow E_c = E_p \rightarrow D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{zZ e^2}{Mv^2/2}$

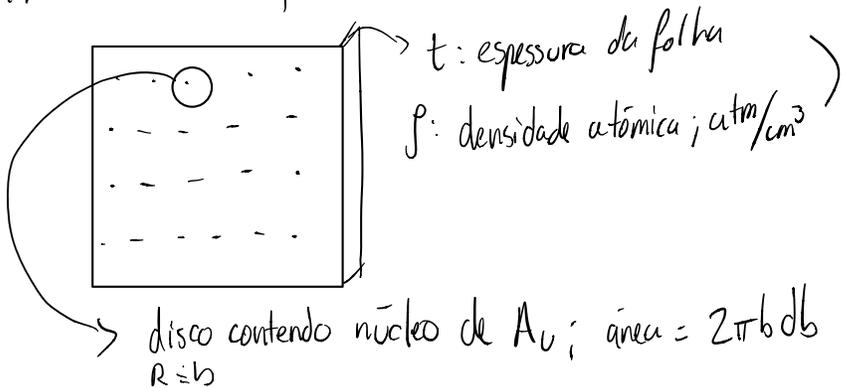
θ é obtido achando ψ p/ $r \rightarrow \infty$; como $\pi - \psi = \theta$ temos:

$b = \frac{D}{2} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \rightsquigarrow db = -\frac{D}{4} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta/2} d\theta$

\hookrightarrow Temos então uma relação entre b e θ ; uma partícula entre b e $b+db$ terá um espalhamento entre θ e $\theta+d\theta$



Analisando uma folha de ouro de área 1 cm^2 :



$\rho \cdot t \rightarrow$ número de núcleos de Au / cm^2

$N' \rightarrow$ n° de partículas espalhadas entre θ e $\theta+d\theta$

$N_0 \rightarrow$ n° total de partículas.

$f = \frac{N'}{N_0} \rightarrow$ fração de partículas que saem c/ ângulo entre $(\theta, \theta+d\theta)$ sobre o n° total de partículas

\hookrightarrow probabilidade; $f = P(b)db = -P(\theta)d\theta$

\hookrightarrow função distribuição de probabilidade

$$f = \frac{N'}{N_0} = \int t 2\pi b db = - \int t 2\pi \frac{D}{2} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \left(-\frac{D}{4}\right) \frac{d\theta}{\sin^2\theta/2} \text{ simplificando tudo}$$

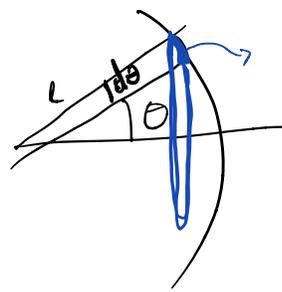
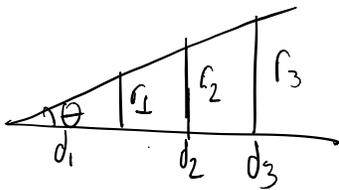
$N' = N(\theta)d\theta$; temos então:

$$N(\theta)d\theta = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2}\right)^2 \frac{N_0 \rho t \cdot 2\pi \sin\theta}{\sin^4(\theta/2)} d\theta$$

↳ Função distribuição p/ o espalhamento de Rutherford

Existe outra maneira de representar o espalhamento; lembremos que: $2\pi r \sin\theta d\theta = d\Omega$
 Ângulo Sólido

Análogo ao ângulo $2D$; uma quantidade que se mantém invariante:



→ área do anel
 $dA = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta$

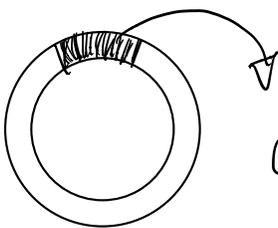
$$\frac{dA}{r^2} = 2\pi \sin\theta d\theta$$

↳ invariante com tamanho da esfera

$$N(\theta)d\theta = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2}\right)^2 \frac{N_0 \rho t}{\sin^4\theta/2} d\Omega$$

↳ isso utiliza a área toda do anel

$$\frac{dA}{r^2} = d\Omega$$



$$d\Omega = \frac{dA}{r^2}$$

→ o ângulo sólido permite que a mesma análise seja feita a respeito de uma área menor do anel devido as proporções respeitadas pelo ângulo sólido.

Seja $n = \rho t$ → densidade superficial de núcleos (atm/cm^2) temos o seguinte:

$$N(\theta)d\theta = N_0 \cdot n \cdot \left[\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \right] d\Omega$$

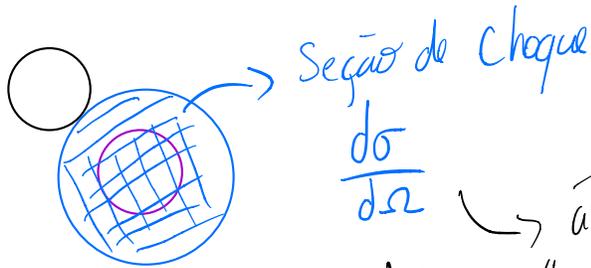
isso é algo constante a ser experimentos de mesmo material

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \rightarrow \text{Seção de Choque}$$

↳ (dimensão de área)

Exemplo motivacional: Imaginemos um jogo de bilhar onde temos nossa bola branca e uma bola roxa na qual queremos colidir; se a bola branca se movimenta com seu centro em uma determinada região (área) do espaço. Podemos dizer que a colisão da bola branca e a bola roxa irá acontecer.

↳ A essa região determinística da colisão damos o nome de seção de choque



$$\frac{d\sigma}{d\Omega}$$

↳ área na qual a colisão pode acontecer.

Temos então que o número de partículas dN espalhados dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ em torno de um espalhamento θ será:

$$dN = N_0 \cdot n \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega$$

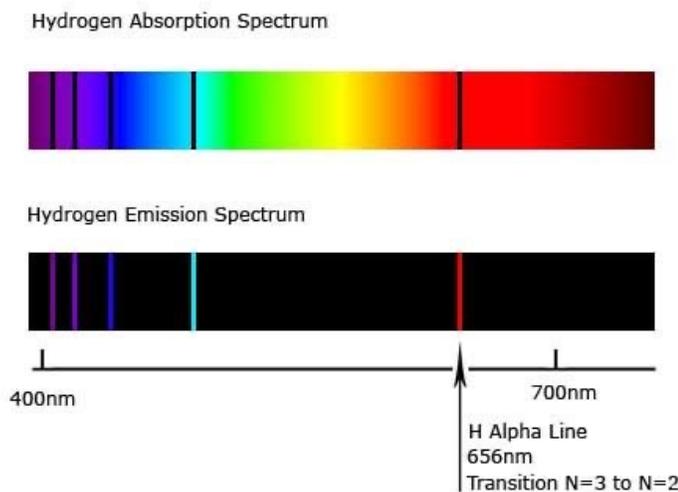
↳ limite para o tamanho do núcleo: a distância de maior aproximação D , é o menor valor que R assume, que ocorre p/ $\theta = 180^\circ$

$$\Rightarrow R_{180^\circ} = D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{zZe^2}{E_c}$$

Espectros Atômicos

Realizada uma descarga elétrica em um gás; fazendo com que os átomos ganhem energia.

Energia essa que é dissipada na forma de radiação eletromagnética. A fonte dessa emissão, é posto um prisma ou uma rede de difração; separando a radiação nos diferentes comprimentos de onda. Em uma chapa fotográfica são observados esses comprimentos de onda, que assumem valores discretos; logo temos que a radiação eletromagnética emitida por átomos livres está concentrada em um conjunto discreto de comprimentos de onda. Onde cada comprimento é chamado de linha; cada átomo possui uma distribuição única de comprimentos de onda \rightarrow Espectroscopia



Espectroscopia
do
Hidrogênio

Foram tentadas deduzir muitas fórmulas para a determinação do espectro:

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ (Balmer)} ; \text{ em termos do número de onda : } K = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Constante de Rydberg R_H / o Hidrogênio.

Foram obtidas muitas fórmulas p/ o H em diferentes faixas do espectro.

Para átomos de elementos alcalinos (Li, Na, K⁻) a equação geral é: $K = \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{(m-a)^2} - \frac{1}{(n-b)^2} \right]$

Postulados de Bohr:

1-) O e^- realiza uma trajetória circular ao redor do núcleo, ditada pela atração coulombiana e a mecânica clássica.

2-) O e^- só pode orbitar em regiões, na qual seu momento angular seja constante e múltiplo de h ; $L = \frac{nh}{2\pi} = nh$

3-) e^- apesar de sempre estar acelerado, não emite radiação, tendo energia constante

4-) É emitida radiação se o e^- muda seu movimento, descontinuamente, de um estado i / energia E_i p/ E_f ; o fóton emitido obedece: $h\nu = E_i - E_f$

Utilizando o modelo:

1. Condição de estabilidade mecânica: $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Coulomb}} \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{aceleração centrípetas}}$

2. momento angular constante: $L_n = mvr = nh$

→ restringe raio e velocidades a valores discretos.

$$\left\{ \begin{array}{l} r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \cdot n^2 h^2}{mZe^2} \\ v_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{nh} \end{array} \right.$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

Energia potencial: $U = - \int_r^{\infty} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Cinética: $K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2r}$

$$E = K + U = - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\Rightarrow E_n = - \frac{m Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} ; n=1,2,3,\dots$$

quantização do momento angular \Rightarrow quantização da energia \Rightarrow níveis de energia

O estado de menor energia, mais estável, ocorre p/ $n=1 \rightarrow \approx -13,6 \text{ eV}$

Pensando agora em um e^- que se move de uma camada interna p/ uma camada + externa. a frequência da radiação emitida será:

$$h\nu = \Delta E \rightarrow \nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{m Z^2 e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

em termos do número de ondas:

$$K = \underbrace{\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{m e^4}{4\pi\hbar^3 c}}_{R_\infty} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

Considerações:

1. estado normal = estado fundamental = ($n=1$) = e^- tem menor energia
2. Ao receber energia, e^- sofre uma transição p/ um estado de maior energia, estado excitado, $n > 1$
3. Átomo vai emitir o excesso de energia e voltar ao estado fundamental, isso ocorre por meio de transições do elétron de estado de maior energia para estados de menor energia, até o estado fundamental. Cada passagem de estado é intermediada pela liberação de radiação eletromagnética, em um comprimento de onda específico que depende dos níveis de energia final e inicial.
4. Durante a medida de um espectro atômico q/ grandes números de excitação e desexcitação todas as possíveis transições ocorrem e é emitido o espectro completo.

Correção p/ massa nuclear finita → troca-se a massa m do e^- pela massa reduzida

do sistema: $m \rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M}$

Confirmação da quantização → experimento de Franck e Hertz (1914)

Regras de Quantização: $\oint P_q dq = n_q h$; $P_q \rightarrow$ momento associado a coordenada q
 $\oint \rightarrow$ integração sobre um período de q

Princípio de Correspondência: Física clássica como limite p/ números quânticos grandes ($n \rightarrow \infty$)
_{ex}

A Equação de Schroedinger:

→ Papel similar a equação da 2ª lei de Newton

↳ o que descreve o sistema e todas suas outras informações é a posição da partícula $x(t)$

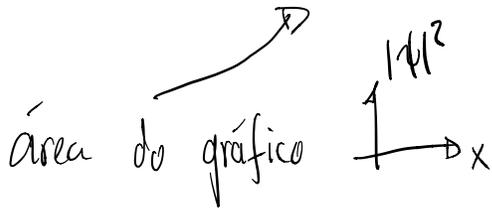
Concomitantemente; na Mecânica Quântica quem tem esse papel é a Função de Onda que é solução da equação de Schroedinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V \psi(x,t)$$

$\psi(x,t) \rightarrow$ Função de Onda ; Notemos que $\psi(x,t)$ pode ser uma função complexa
 $V \rightarrow$ energia potencial ; então em suma o que ela representa para nós?

Interpretação estatística de Born: $|\psi(x,t)|^2 = \psi \cdot \psi^* \equiv$ probabilidade de encontrar a partícula em um ponto x num certo instante t .

Logo mais temos: $\int_a^b |\psi(x,t)|^2 dx \equiv$ probabilidade de encontrar a partícula entre \underline{a} e \underline{b} no instante t .



↳ Interpretação estatística → indeterminância

não se trabalha com informações concretas mas sim probabilidades

Para possuir uma base de probabilidade então devemos ter uma normalização a 1:

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

↳ a função de onda pode ser normalizada a qualquer instante t e vai continuar normalizada a medida que ψ evolui.

Operadores:

Podemos utilizar a distribuição de probabilidade dada pela função de onda a fim de obter valores médios / valor esperado de quantidades físicas.

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x,t)|^2 dx$$



mas oq significa $\langle x \rangle$? →

É uma média de todos os valores de x em que a função de onda pode colapsar. Nota que nada tem a ver com um valor esperado de colapso da função de onda e apenas uma média dos possíveis valores.

Como estamos integrando em dx ; significa que $\langle x \rangle$ terá uma dependência temporal.

$\langle x \rangle = \langle x(t) \rangle$. O quão rápido ela varia no tempo?

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \int x \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \int x \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx$$

⇒ $\frac{d\langle x \rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{m} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx$; se multiplicarmos por m teremos:

$$\langle p \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -i\hbar \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx$$

Reescrevendo tudo de uma maneira mais sugestiva teremos:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* \cdot x \cdot \psi dx$$

$$\langle p \rangle = \int \psi^* \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot \psi dx$$

→ Operador

$$\begin{aligned} \hat{X} &= x \\ \hat{P} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle x \rangle = \int \psi^* \hat{x} \psi dx ; \quad \langle p \rangle = \int \psi^* \hat{p} \psi dx$$

De maneira geral p/ calcular o valor esperado de qualquer quantidade física que depende da posição e do momento; substituímos x e p por seus respectivos operadores ($x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$) e sandwichamos c/ ψ^*, ψ ; Seja uma quantidade física $Q(x, p)$ então:

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int \psi^* \cdot Q(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \cdot \psi dx$$

Ex: Energia Cinética: $T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ $p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow T = \frac{1}{2m} \cdot (-i\hbar)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

$$\Rightarrow \langle T \rangle = \int \psi^* \hat{T} \psi dx = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx}_{T = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}$$

Algebra de Operadores: Em geral os operadores são não-comutativos. Entretanto; se os operadores de duas entidades comutam significa que ambas podem ser medidas simultaneamente, sem quebrar o princípio da incerteza.

$$[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$$

$$[\hat{p}, \hat{E}] = 0$$

Princípio da Incerteza: Limitação teórica da determinação da posição e o momento de uma partícula, simultaneamente. \rightarrow se origina do comportamento ondulatório da partícula. Outro ponto de vista é que não podemos observar uma partícula sem interagir com a mesma. \rightarrow Imposição intrínseca da natureza

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

aplicações: Energia E num oscilador harmônico: $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$; como a energia é

constante temos $E = \langle E \rangle \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2}k\langle x^2 \rangle$; mas

$$\Delta p^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \langle p^2 \rangle - 2\langle p \rangle \langle p \rangle + \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle$$

$$\Rightarrow E = \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{1}{2}k\Delta x^2; \text{ pelo princípio de incerteza: } \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x}$$

$$\Rightarrow E \geq \frac{\hbar^2}{8m\Delta x^2} + \frac{k\Delta x^2}{2}; \text{ qual a energia mínima? Fazemos } \Delta x^2 = z$$

$$\frac{dE}{dz} = -\frac{\hbar^2}{4mz^2} + \frac{1}{2}k = 0 \Rightarrow z^2 = \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^2} \Rightarrow E_{\min} = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Logo; a expressão correta para a energia no oscilador harmônico deve ser:

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

$\frac{1}{2}\hbar\omega \rightarrow$ energia de ponto zero do oscilador

Equação de Schroedinger Independente do Tempo:

Podemos realizar uma separação de variáveis na equação de Schroedinger p/ função de

onda: $\psi(x,t) = \Phi(x) \cdot \varphi(t)$ com isso teremos:

$$\varphi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right] + \Phi(x) \varphi(t) V(x) = i\hbar \Phi(x) \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t}; \text{ dividindo por } \Phi(x)\varphi(t)$$

$$\frac{1}{\Phi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Phi(x)}{\partial x^2} \right] + V(x) = i\hbar \frac{1}{\psi(t)} \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = S \quad \hookrightarrow \text{constante de separação}$$

$$\Rightarrow \text{parte dependente do tempo: } i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi S \Rightarrow \psi(t) = A e^{-i\frac{S}{\hbar}t}$$

$$S \text{ é identificado como a energia total da partícula, } E; \quad \boxed{\psi(t) = A e^{-i\frac{E}{\hbar}t}}$$

Com isso, olhando a parte espacial, independente do tempo temos:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi}{dx^2} + V(x) \Phi(x) = E \Phi(x)}$$

\hookrightarrow Eq de Schroedinger independente do tempo

Além disso, algumas condições devem ser impostas a função de onda para que a mesma possua algum sentido físico e represente também uma medida probabilística.

- $\Phi(x)$ e $\frac{d\Phi}{dx}$ devem ser finitas
- $\Phi(x)$ e $\frac{d\Phi}{dx}$ devem ser unívocos
- $\Phi(x)$ e $\frac{d\Phi}{dx}$ devem ser contínuos

- $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Phi(x) = 0$; prob de encontrar a partícula no infinito deve ser nula.

Aplicações:

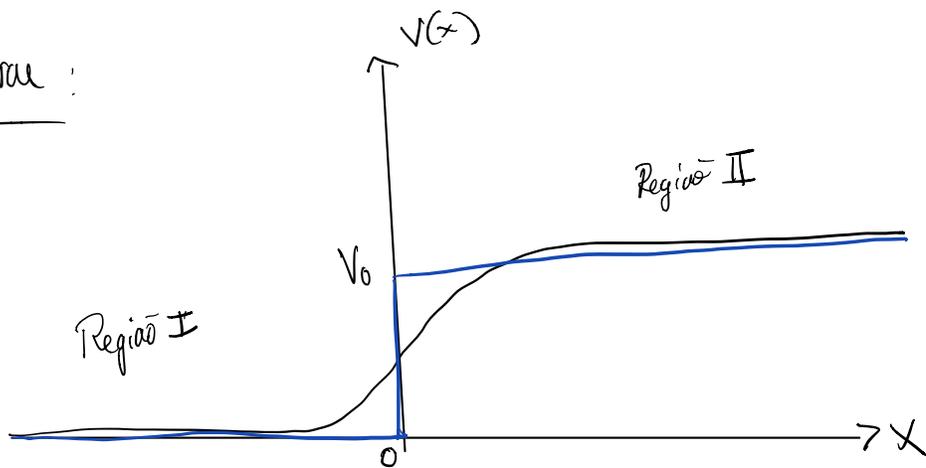
partícula livre: $V(x) = 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x)$ $\left[k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \right]$

a forma geral da solução assume: $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ portanto:

$$\psi(x,t) = Ae^{i(kx - \omega t)} + Be^{-i(kx + \omega t)}$$

↳ sobreposição de ondas planas

Potencial Degrau:



Caso $E < V_0$:

$$x < 0: -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \bar{\Phi}}{dx^2} = E \bar{\Phi} \rightarrow \bar{\Phi}_1(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x}; k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$x > 0: -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \bar{\Phi}}{dx^2} + V_0 \bar{\Phi} = E \bar{\Phi} \rightarrow \bar{\Phi}_2(x) = Ce^{-k_2 x} + De^{k_2 x}; k_2^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

Para que a função de onda possua algum significado físico é necessário impor as condições sobre a função de onda.

• $D=0 \rightarrow$ função bem comportada no infinito

• Para que seja contínua devemos ter $\overline{\Phi}_1(0) = \overline{\Phi}_2(0) \Rightarrow A+B=C$

$$\left. \frac{d\overline{\Phi}_1}{dx} \right|_{x=0} = A i k_1 e^{i k_1 x} - B i k_1 e^{-i k_1 x} \Big|_{x=0} = i k_1 (A-B)$$

$$\left. \frac{d\overline{\Phi}_2}{dx} \right|_{x=0} = -C k_2 e^{-k_2 x} \Big|_{x=0} = -C k_2$$

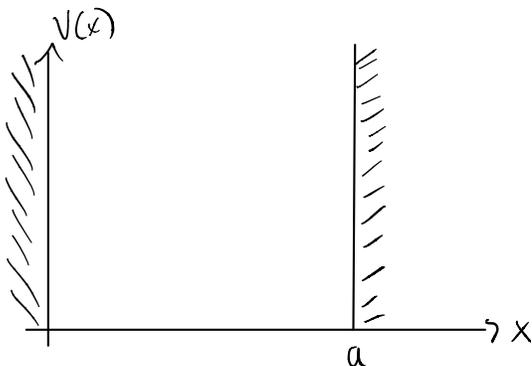
$$\begin{cases} A+B=C \\ A-B=i C \frac{k_2}{k_1} \end{cases} \Rightarrow \begin{aligned} A &= \frac{C}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) \\ B &= \frac{C}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) \end{aligned}$$

$$\overline{\Phi}(x) = \begin{cases} \frac{C}{2} \left[\left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{i k_1 x} + \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-i k_1 x} \right]; & x \leq 0 \\ C e^{-k_2 x}; & x \geq 0 \end{cases}$$

Poço Quadrado: partícula dentro de uma caixa unidimensional, onde no interior o potencial é nulo e nas paredes da caixa um certo valor V_0 .

Poço Infinito

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{otherwise} \end{cases}$$



Fora do poço a função de onda deve ser identicamente nula. Dentro temos

$$V(x) = 0; \text{ logo:}$$

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

$$\Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi; \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$\Rightarrow \psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$; aplicando as condições de contorno para encontrar os valores de A e B.

A continuidade de ψ invoca que: $\psi(0) = \psi(a) = 0$

$$\psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = B = 0 \Rightarrow \psi(x) = A \sin kx$$

$$\psi(a) = A \sin ka = 0 \Rightarrow \sin ka = 0 \Rightarrow \underline{ka = n\pi}, n=1,2,3,\dots$$

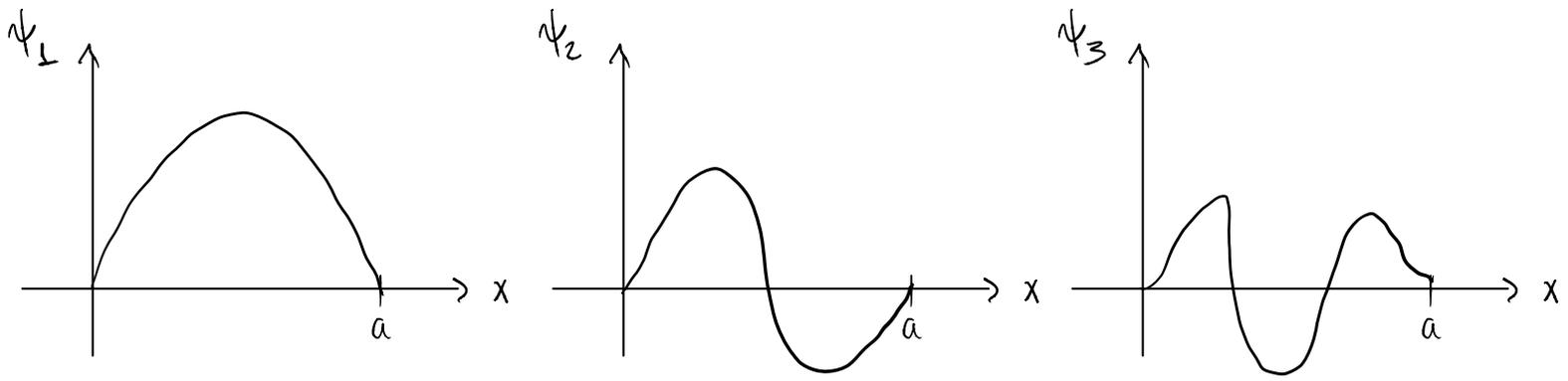
$\Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{a}$ onde. Lembrando que $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m a^2}$

A quantização da energia surge como consequência da condição de contorno da eq. de Schrödinger independente do tempo. Podemos normalizar ψ para encontrar o

valor de A: $\rightarrow |A|^2 = \frac{2}{a} \rightarrow \underline{A = \sqrt{\frac{2}{a}}}$

temos então:

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



$\psi_1 \rightarrow$ Carrega a menor energia \rightarrow ground state

$\psi_n \rightarrow$ estados excitados

$$\psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\left(\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}\right)t}; \text{ logo a solução geral}$$

será uma combinação linear:

$$\psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\left(\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}\right)t}$$

onde C_n pode ser determinado por:
$$C_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \int \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \psi(x,0) dx$$

C_n informa "o quanto de ψ_n está presente em ψ "

Mais ainda $|C_n|^2$ indica a probabilidade de medir um determinado valor E_n

\hookrightarrow por mais que hajam diversos valores energéticos possíveis (E_0, E_1, E_2, \dots) apenas um valor é retornado na hora de realizar a medida.

Então: $\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1$ de fato:

$$1 = \int |\psi(x,0)|^2 dx = \int \left(\sum_{m=1}^{\infty} C_m \psi_m(x) \right)^* \left(\sum_{n=1}^{\infty} C_n \psi_n(x) \right) dx$$

Cada ψ_m é ortogonal a ψ_n

$$= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} C_m^* C_n \int \psi_m^* \psi_n dx = \sum_{m,n=1}^{\infty} C_m^* C_n \delta_{mn} = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

Poço Finito

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & ; x \leq -a/2 \text{ ou } x \geq a/2 \\ 0 & ; -a/2 < x < a/2 \end{cases}$$

Considerando o caso da partícula "dentro do poço"; $E < V_0$; partícula ligada
 $x \leq a/2$ (I); $-a/2 < x < a/2$ (II); $x \geq a/2$ (III) temos então:

$$\psi_2(x) = C \sin k_2 x + D \cos k_2 x ; k_2 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

em I, III teremos: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -(V_0 - E) \psi$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \psi = k^2 \psi$$

$$\Rightarrow \psi(x) = A e^{kx} + B e^{-kx}$$

Logo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1(x) = Ae^{-kx} + Be^{kx}, \text{ (I)} \\ \psi_2(x) = C \sin k_2 x + D \cos k_2 x, \text{ (II)} \\ \psi_3(x) = Ee^{-kx} + Fe^{kx}, \text{ (III)} \end{array} \right.$$

Aplicando as condições sobre o comportamento para $x \rightarrow \pm\infty \Rightarrow \underline{A=F=0}$

Agora, impondo as condições de continuidade da função e sua derivada nos pontos $x = \pm a/2$ temos:

Continuidade de ψ em $x = \pm a/2$:

$$\left\{ \begin{array}{l} B e^{-k_1 a/2} = -C \sin \frac{k_2 a}{2} + D \cos \frac{k_2 a}{2} \\ E e^{-k_1 a/2} = C \sin \frac{k_2 a}{2} + D \cos \frac{k_2 a}{2} \end{array} \right.$$

Continuidade de $\frac{d\psi}{dx}$ em $x = \pm a/2$:

$$\left\{ \begin{array}{l} B k_1 e^{-k_1 a/2} = k_2 C \cos \frac{k_2 a}{2} + k_2 D \sin \frac{k_2 a}{2} \\ -k_1 E e^{-k_1 a/2} = k_2 C \cos \frac{k_2 a}{2} - k_2 D \sin \frac{k_2 a}{2} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow (B-E) k_1 e^{-k_1 a/2} = 2 k_2 C \cos \frac{k_2 a}{2}$$

$$(B+E) k_1 e^{-k_1 a/2} = 2 k_2 D \sin \frac{k_2 a}{2}$$

devemos garantir que o denominador não seja nulo

$$\text{impondo } B+E \neq 0 \text{ e } D \neq 0 \Rightarrow k_2 \operatorname{tg} \frac{k_2 a}{2} = k_1$$

$$\text{" } B-E \neq 0 \text{ e } C \neq 0 \rightarrow k_2 \cot \frac{k_2 a}{2} = -k_1$$

$$\Rightarrow k_2 \left(\operatorname{tg} \frac{k_2 a}{2} + \cot \frac{k_2 a}{2} \right) = 0$$

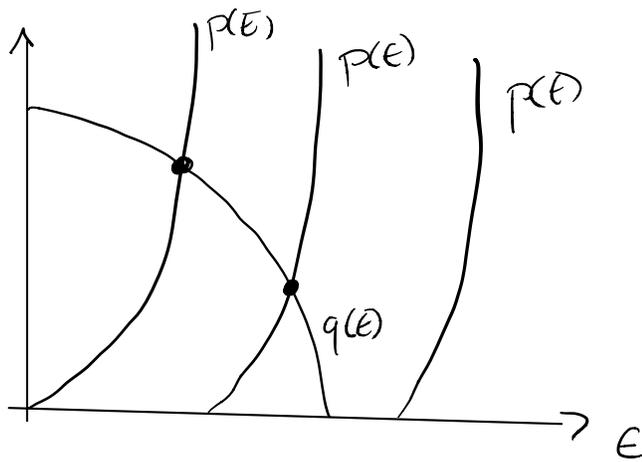
$$\begin{array}{l} \leadsto B-E = C = 0 \\ \text{ou } B+E = D = 0 \end{array}$$

$$\psi_P(x) = \begin{cases} D \cos \frac{k_2 a}{2} e^{k_1 a/2} e^{k_1 x} & ; x < -a/2 \\ D \cos k_2 x & ; -a/2 < x < a/2 \\ D \cos \frac{k_2 a}{2} e^{k_1 a/2} e^{-k_1 x} & ; x > a/2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{m E a^2}{2 \hbar^2}} \tan \left(\sqrt{\frac{m E a^2}{2 \hbar^2}} \right) = \sqrt{m (V_0 - E) a^2 / 2 \hbar^2} \quad ; \quad \epsilon \equiv \sqrt{m E a^2 / 2 \hbar^2}$$

$$\underbrace{\epsilon \tan \epsilon}_{p(\epsilon)} = \underbrace{\sqrt{\frac{m V_0 a^2}{2 \hbar^2} - \epsilon^2}}_{q(\epsilon)}$$

$$\Rightarrow \underline{p(\epsilon) = q(\epsilon)} \quad \text{no solução gráfica}$$



Oscilador Harmônico:

pequenos deslocamentos das posições de equilíbrio podem ser aproximados como um oscilador harmônico; com um potencial do tipo:

$$V(x) = \frac{1}{2} Kx^2 \quad ; \quad \text{na equação de schroedinger fica:}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} Kx^2\psi = E\psi$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 \right] \psi = 0 \quad ; \quad \omega^2 = \frac{K}{m}$$

→ Solução:

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-u^2/2} H_n(u)$$

→ solução independente do tempo

onde: $u = \sqrt{\alpha} x \quad ; \quad \alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$

$$A_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \rightarrow \text{já normalizada}$$

$H_n(u)$ → Polinômios de Hermite:

$$H_n(u) = (-1)^n e^{u^2} \frac{d^n}{du^n} e^{-u^2}$$

Operadores de Criação e Aniquilação:

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad \text{Criação}$$

$$\hat{a}^{\dagger} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad \text{Aniquilação}$$

Além disso, temos que:

$$\begin{cases} \hat{a} \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1} \\ \hat{a}^{\dagger} \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1} \end{cases}$$

$$\hat{a}^{\dagger} \hat{a} \psi_n = \hat{a}^{\dagger} \sqrt{n} \psi_{n-1} = n \psi_n \quad ; \quad \underline{\hat{a}^{\dagger} \hat{a} = \hat{N}} \quad \rightarrow \text{Número de fônons}$$

operador hamiltoniano:
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right)$$

Átomo de Hidrogênio: O modelo de Bohr é incompleto; para então uma resolução um pouco mais completa; utilizamos a equação de Schrodinger p/ um átomo q/ $\frac{1}{2}$ é livre; logo há a ação do potencial Coulombiano; $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$; considerando que a massa do núcleo é infinitamente maior que a massa do elétron de tal forma que o CM coincide com o núcleo; logo $m \rightarrow \mu = \frac{M}{M+m} m$. Em 3 dimensões temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z, t) + V \psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t)$$

ou de uma forma mais geral e compacta:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi}$$

Devido ao potencial devemos resolver em coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

Podemos expressar tudo em função do operador de momento angular:

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L} \cdot \hat{L} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \psi + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

Realizando a separação de variáveis: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$

E ficamos então com:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = L^2 R \\ -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = L^2 Y \end{cases}$$

Parte Angular: temos como solução os harmônicos esféricos

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_m^l(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

Com os polinômios associados de Legendre:

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

Parte Radial:

$$R_{nl}(r) = e^{-Zr/na_0} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^l G_{nl} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)$$

Onde $a_0 = \frac{\hbar^2}{2me^2}$ raio de Bohr; G_{nl} polinômios associados de Laguerre.

$$\Rightarrow \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi, t) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-iEt/\hbar}$$