

Estrutura da Matéria-I (Notas de Aula)

Roberto V. Ribas
Instituto de Física, USP

29 de agosto de 2017

Sumário

1	Teoria Cinética dos Gases	7
1.1	Evidências para uma descrição Atômica da Matéria	7
1.1.1	A descoberta do elétron	8
1.1.2	A Experiência de Millikan	10
1.2	A Teoria Cinética da Pressão	13
1.3	Equipartição da Energia	16
1.4	Capacidade Calorífica dos Gases	17
1.5	A Distribuição de Maxwell-Boltzmann	18
1.6	O Movimento Browniano	25
1.7	Exercícios	29
2	As Origens da Mecânica Quântica	31
2.1	A Radiação do Corpo Negro	31
2.1.1	Lei de Stefan-Boltzmann e Deslocamento de Wien	32
2.1.2	Aplicações e Exemplos: O Efeito Estufa	35
2.1.3	A Lei de Rayleigh-Jeans	38
2.1.4	A Teoria de Planck Para a Radiação do Corpo Negro	43
2.1.5	O Calor Específico dos Sólidos	45
2.2	O Efeito Fotoelétrico	46
2.3	Exercícios	52
3	Interação de Fótons com a Matéria	57
3.1	Raios X	57
3.2	O Espalhamento Compton de Raios X	60
3.3	Produção e Aniquilação de Pares	64
3.4	Absorção de Fótons Pela Matéria	68
3.5	Exercícios	70
4	O Átomo de Bohr	73
4.1	Espectros Atômicos e Séries Espectrais	73
4.2	O Espalhamento Rutherford	75
4.3	O Modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio	82
4.4	A Experiência de Franck-Hertz	86
4.5	Regras de Quantização de Wilson-Sommerfeld	90
4.6	Exercícios	93

5	Propriedades Ondulatórias da Matéria	97
5.1	Postulados de de Broglie	97
5.2	Propriedades Gerais das Ondas	101
5.3	O Princípio de Incerteza	108
5.4	Interferência Em um Sistema de Duas Fendas	109
5.5	Aplicações do Princípio de Incerteza	112
5.6	Exercícios	114
6	A Equação de Schroedinger	117
6.1	A Equação de Ondas Quântica	117
6.2	Operadores Quânticos	119
6.2.1	Álgebra de Operadores	121
6.3	Equação de Schroedinger Independente do Tempo	122
6.4	Aspectos Qualitativos das Soluções da Equação de Schroedinger	123
7	Aplicações da Equação de Schroedinger	125
7.1	Partícula Livre	125
7.2	Potencial Degrau	126
7.2.1	Caso $E < V_0$:	126
7.2.2	Caso $E > V_0$	129
7.3	Barreira de Potencial	131
7.3.1	Caso $E > V_o$	131
7.3.2	Caso $E < V_o$	133
7.4	Partícula em Uma Caixa (Poço Quadrado)	136
7.4.1	Poço Infinito	136
7.4.2	Poço Finito	137
7.5	O Oscilador Harmônico	140
7.5.1	Espectro Vibração-Rotação Molecular	146
7.5.2	Operadores de Criação e Aniquilação de Fonons	147
7.6	Caixa Cúbica: Equação de Schroedinger em 3 Dimensões	148
7.7	Exercícios	150
8	O Átomo de Hidrogênio	155
8.1	Separação de variáveis	157
8.2	Solução da parte angular da equação	158
8.3	Solução da parte radial	159
8.4	Funções de onda e distribuições de probabilidades	160
8.5	O momento angular no átomo de hidrogênio	161
8.6	Spin e Probabilidades de Transição	164
8.7	Exercícios	167
9	Bibliografia	169

10 Apêndice	171
10.1 Constantes Físicas - 1	171
10.2 Constantes Físicas -2	172
10.3 Constantes numéricas	173
10.4 Eletromagnetismo	173
10.4.1 Equações de Maxwell	173
10.4.2 Outras relações	173
10.5 Relatividade	174
10.6 Resultados matemáticos úteis	174
10.7 Harmônicos Esféricos	174
10.8 Cálculo Vetorial	175
10.8.1 Coordenadas cartesianas	175
10.8.2 Coordenadas cilíndricas	175
10.8.3 Coordenadas esféricas	175
10.8.4 Teoremas do Cálculo Vetorial	175

1 Teoria Cinética dos Gases

1.1 Evidências para uma descrição Atômica da Matéria

- gregos (Demócrito, Epicuro \sim 450AC). Daí vem a palavra átomo (a-tomo = indivisível). Até o século XVII, essa idéia era associada aos quatro elementos dos quais era composto tudo na Terra (água, fogo, ar e terra).
- Newton (\sim 1662) tenta explicar a lei de Boyle $PV = \text{cte.}$ tratando gases como partículas rígidas estáticas que se repelem mutuamente com força inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as partículas.
- Bernulli (\sim 1738) primeira descrição cinética dos gases. Formulou um modelo similar ao que apareceu mais de um século depois, conseguindo antecipar inclusive propriedades dos gases que só seriam conhecidas cerca de 50 anos depois.
- Dalton (1803): Modelo atômico: uma minúscula esfera maciça, impenetrável, indestrutível, indivisível e sem carga.
- Em 1811, o italiano Amedeo Avogadro apresentou hipóteses para a teoria atômica (introduziu a molécula), que entretanto não foram muito aceitas até meados do século XIX:

Partículas de um gás são pequenas, comparadas com a distância média entre elas.

Partículas dos elementos consistem, às vezes, de 2 ou mais átomos unidos (chamou esses agrupamentos de moléculas).

Volumes iguais de gases em T e V constantes contêm números iguais de moléculas.

- Teoria cinética dos gases foi formalmente e amplamente desenvolvida a partir de meados do século XIX por Maxwell, Clausius, Boltzmann e outros.
- Descoberta do elétron por J. J. Thomson em 1897.

1.1.1 A descoberta do elétron

Os raios catódicos foram descobertos no final do século XIX e sua natureza não estava ainda bem estabelecida quando Thomson iniciou seus experimentos no Laboratório Cavendish, na Inglaterra. Contrariamente à maioria dos cientistas germânicos, que achavam os raios catódicos serem consequência de um processo ocorrendo no ether, Thomson (e outros cientistas ingleses) propunha que os raios eram partículas materiais carregadas negativamente e desenvolveu um método para medir a razão entre a carga e a massa dessas partículas, os elétrons.

No tubo de raios catódicos (figura 1.1), os dois ânodos A e B são ligados ao potencial positivo e o catodo ao negativo. Com uma pressão baixa, mas ainda com uma quantidade razoável de gás no interior do tubo, há ionização do gás residual e uma luz é emitida na região entre o catodo e o ânodo A. Quando a pressão é diminuída abaixo de um certo valor, tudo se torna escuro, exceto uma faixa (imagem do ânodo) no anteparo fosforescente colocado na outra extremidade do tubo. Os raios catódicos podem ser desviados por campos elétricos ou magnéticos. Ao se aplicar uma diferença de potencial V entre as placas D e E, a imagem é desviada para cima ou para baixo.

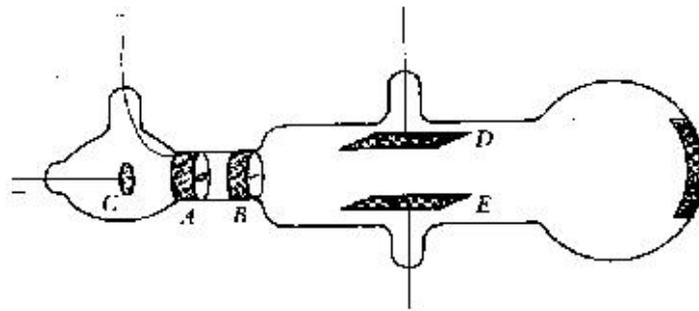


Figura 1.1: Tubo de Raios Catódicos como o usado por J. J. Thomson

Aplicando-se um campo magnético uniforme B , por exemplo na região das placas D e E, na direção perpendicular ao plano do papel, na região em que existe campo, os raios catódicos terão como trajetória um arco de círculo, cujo raio é dado pela segunda lei de Newton, igualando-se a força magnética com a centrípeta:

$$F_{mag} = F_{centrípeta} : \quad qvB = \frac{mv^2}{R}; \quad R = \frac{mv}{qB}$$

Para determinar a velocidade v dos raios, Thomson coletava e media a carga total $Q = Nq$, onde N é o número total de partículas dos raios catódicos atingindo uma pequena placa condutora onde a carga é coletada. Medindo-se o aumento de temperatura dessa placa e sabendo-se que a quantidade de calor gerado corresponde à perda de energia W das partículas do raio, onde $W = N\frac{1}{2}mv^2$. Substituindo-se $N = \frac{Q}{q}$ na expressão para a perda de energia, temos: $v^2 = 2Wq/mQ$ o que resulta na expressão:

1.1 Evidências para uma descrição Atômica da Matéria

$$\frac{q}{m} = \frac{2W}{QR^2B^2}$$

Este procedimento resultava em valores muito incertos para a razão q/m , principalmente devido as dificuldades de se determinar W . Num segundo método desenvolvido por J. J. Thomson, ele aplicava, além do campo magnético B , uma diferença de potencial V na região entre as duas placas. Supondo ser o raio devido a um feixe de partículas de carga q e massa m atravessando a região entre as placas com velocidade v perpendicular á direção do campo magnético (e à do elétrico), na região em que há campo B , a força magnética fará com que as partículas descrevam um arco de círculo de raio R dado pela expressão mostrada anteriormente, $R = mv/qB$.

Note que com v na direção do eixo do instrumento e B perpendicular ao plano do papel, a força magnética terá direção perpendicular ao plano das placas, ou seja, na mesma direção da força elétrica. Se o campo elétrico entre as placas é E , a força elétrica nas partículas de carga q será qE . Ajustando-se a intensidade do campo elétrico de modo que a força elétrica cancele a força de direção oposta devido ao campo magnético (fazendo portanto que a faixa luminosa no anteparo fique na mesma posição em que ficava quando não havia nem B nem E), tem-se a igualdade:

$$qvB = qE; \text{ de onde } v = \frac{E}{B}$$

Mantendo-se agora este valor de E e desligando-se B , mede-se uma deflexão vertical y na tela. Esta deflexão pode ser calculada pela soma de dois termos: na região entre as placas, a partícula está sob a ação de uma força constante qE na direção vertical e o deslocamento na posição vertical é dado por:

$$y_1 = \frac{1}{2}at_1^2 = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} t_1^2$$

Onde t_1 é o tempo de transito da partícula no comprimento x_1 das placas: $x_1 = vt_1$ e portanto,

$$y_1 = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} \frac{x_1^2}{v^2}$$

Ao deixar a região de aceleração, a velocidade na direção y é

$$v_y = at_1 = \frac{qE}{m} \frac{x_1}{v}$$

e a partícula continua com essa velocidade até atingir o anteparo fosforescente. O tempo gasto para percorrer a distância x_2 é $t_2 = x_2/v$ e portanto:

$$y_2 = v_y t_2 = \frac{qE}{m} \frac{x_1 x_2}{v^2}$$

e a distância total y é dada por:

$$y = y_1 + y_2 = \frac{qE}{mv^2} \left(\frac{1}{2}x_1^2 + x_1x_2 \right)$$

Medindo-se y , e sabendo-se x_1 e x_2 pode-se então determinar q/m . Thomson repetiu o experimento trocando o gás residual e o elemento do catodo, obtendo sempre o mesmo resultado. Valores de q/m para íons eram conhecidos por medidas de eletrólise. Thomson notou que os valores de q/m para os raios catódicos (que ele chamou de corpúsculos e que depois seriam chamados de elétrons) eram cerca de 2000 vezes maiores que o q/m correspondente ao íon mais leve conhecido, o hidrogênio.

Já a partir das medidas realizadas por Faraday, haviam evidências para uma quantidade mínima de carga elétrica. A quantidade de carga correspondente a 1 Faraday (~ 96500 C) é usada para decompor 1 mol de íons monovalentes e o dobro dessa quantidade para o caso de íons bi-valentes. Como $F = N_A e$ e com as estimativas que haviam para o número de Avogadro, Faraday estimou $e = 10^{-20}$ C.

Thomson procurou então determinar o valor da carga elementar, experiências que foram realizadas por seu aluno J. S. Townsend. Fazendo o gás ionizado produzido por eletrólise borbulhar através da água, produzia uma nuvem de vapor d'água, com cada gotícula contendo um (ou mais) íon. Coletando as gotículas da nuvem, media sua carga total com um eletrômetro, bem como sua massa. Determinando-se número de gotas como a razão entre a massa total e a massa de uma gota (o raio médio das gotas era estimado medindo-se a velocidade de queda livre das gotas - veja experiência de Millikan adiante) e com a suposição de que cada gotícula continha um íon, a carga elétrica de cada íon pode ser determinada. Townsend estimou $q = 10^{-19}$ C, as principais incertezas no raio das gotas (as gotículas evaporam muito rapidamente e seu raio varia com o tempo) e no número de íons contidos em cada gota.

1.1.2 A Experiência de Millikan

Um método muito mais preciso para a medida da carga de uma única gota foi desenvolvido em 1910 por Millikan e Fletcher. Neste método são utilizadas gotículas de óleo, que ao contrário da água, não perdem muita massa por evaporação. No método de Millikan e Fletcher, a carga de cada gota é determinada. Embora cada gota contenha um número variado de cargas elementares, com a medida de um grande número de gotas foi possível determinar com precisão o valor da carga elementar $e = 1.59 \cdot 10^{-19}$ C).

No método de Millikan (figura 1.2), gotículas de óleo são produzidas com um micro pulverizador (também chamado de atomizador, semelhante ao aparelho usado até 20-30 anos atrás para vaporização de remédio para asma) e introduzidas através de pequenos orifícios, no espaço entre duas placas de um capacitor. Com uma iluminação forte e um microscópio de pequena ampliação (~ 3 a $10x$) pode-se observar o movimento das gotículas (observa-se a luz refratada pelas gotas) ao se aplicar uma diferença de potencial entre as placas. Além da força elétrica qE e da gravitacional mg , deve-se considerar ainda agindo nas gotas, uma força resistiva, devido a viscosidade do ar (deve-se considerar ainda uma pequena correção devido ao empuxo). A força viscosa é proporcional à velocidade da gota

1.1 Evidências para uma descrição Atômica da Matéria

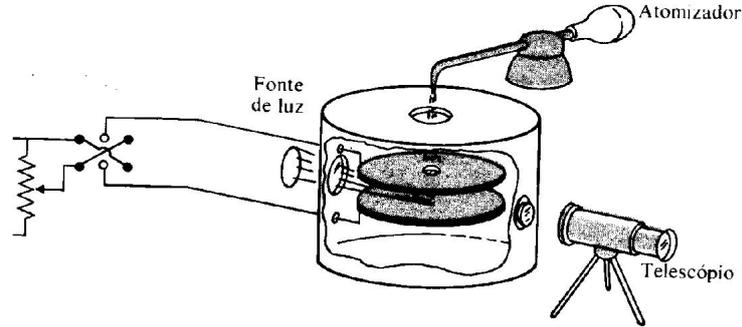


Figura 1.2: Aparelho utilizado na medida da carga elementar utilizando a técnica de Millikan-Fletcher.

e é dada pela lei de Stokes: $F_v = -6\pi\eta av$. Onde η é o coeficiente de viscosidade do ar, a o raio da gota e v sua velocidade. Assim, uma gota com a força elétrica para baixo, paralela à da gravidade, faz com que a gotícula seja acelerada para baixo, aumentando sua velocidade e com isso também a força resistiva, até que esta se iguale à soma das outras fazendo com que a gota atinja uma velocidade constante (velocidade terminal). Como o tempo gasto na parte acelerada do movimento é muito curto ($\sim 10^{-6}$ s) a gota é sempre observada em movimento uniforme. Invertendo-se o campo elétrico (escolhendo-se E de tal forma que $qE > mg$) a gota passa a fazer um movimento ascendente. Desprezando-se o empuxo, as equações de equilíbrio de forças são:

$$\begin{cases} mg + qE = 6\pi\eta av_d & (\text{descida}) \\ qE = mg + 6\pi\eta av_s & (\text{subida}) \end{cases}$$

Somando as equações e usando $E = V/d$, $m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho$ e sendo d a separação entre as placas do capacitor:

$$q = 3\pi\eta a \frac{d}{V} (v_d + v_s)$$

O raio pode ser obtido das mesmas medidas de v_s , v_d . Subtraindo-se as duas equações obtém-se:

$$a = \sqrt{\frac{9\eta (v_d - v_s)}{4\rho g}}$$

O raio da gota poderia ser também determinado, medindo-se a velocidade terminal na queda livre, ou seja, sem nenhum campo elétrico. Neste caso, a força gravitacional é equilibrada pela força viscosa:

$$mg = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_{\text{óleo}} g = 6\pi\eta av_q$$

1 Teoria Cinética dos Gases

de onde se obtém:

$$a = \sqrt{\frac{9\eta v_q}{2\rho_o g}}$$

No experimento realizado no laboratório didático, esta expressão é utilizada para se fazer uma primeira estimativa do tamanho das gotas, de modo a se poder selecionar gotas de tamanhos adequados para as medidas.

Millikan e Fletcher estudaram ainda com cuidado a lei de Stokes e verificaram que a viscosidade do ar, determinada para o caso de objetos macroscópicos deveria sofrer uma pequena correção devido ao pequeno tamanho das gotas (nas medidas que fazemos no Laboratório Didático, as gotas têm raio de cerca de $5 \cdot 10^{-5}$ cm). Essas gotas têm tamanho comparável com o livre caminho médio das moléculas de ar e portanto o ar não se comporta como um "fluido contínuo", como é o caso para esferas de raios muito maiores. A lei de Stokes correta é obtida calculando-se a viscosidade do ar para uma gota pequena com:

$$\eta = \eta_o \left(1 + \frac{b}{pa}\right)^{-1}$$

Onde η_o é a viscosidade do ar para objetos macroscópicos, p a pressão atmosférica, a o raio da gota e $b = 6,17 \cdot 10^{-4}$ cmHg.cm é uma constante.

Na figura 1.3, vemos a distribuição de valores para cerca de 300 gotas, medidas pelos alunos da disciplina Física Experimental V do IFUSP, acumuladas durante dois anos em meados da década de 90. Os resultados mostram claramente a quantização da carga e a análise de centróide dos três primeiros picos, permitem a determinação da carga elementar com incerteza menor que $\sim 1\%$.

Um interessante relato de H. Fletcher sobre seu trabalho com Millikan foi publicado postumamente (H. Fletcher - *My work with Millikan on the oil-drop experiment*. Physics Today, June 1982, p. 43). Neste artigo, Fletcher, conta como foi o desenvolvimento do método e como Millikan lhe comunicou que seu nome não seria incluído no artigo a ser publicado sobre a determinação da carga do elétron (e que daria o prêmio Nobel a Robert Millikan).

Mais recentemente, variações da técnica de Millikan-Fletcher têm sido utilizadas na procura de cargas fracionárias. Embora previstas no modelo padrão das partículas elementares, os quarks (com carga $\pm\frac{1}{3}e$ e $\pm\frac{2}{3}$) não devem ser observados separadamente, mas somente combinadas de modo a ter carga total inteira. Mesmo assim, muitos pesquisadores têm efetuado essas experiências na busca de partículas com cargas fracionárias. Um bom artigo descrevendo essa busca é o de M. L. Perl e E. R. Lee "Searching for elementary particles with fractional electric charge and the philosophy of speculative experiments" - Am. J. Phys. 65, 698 (1997).

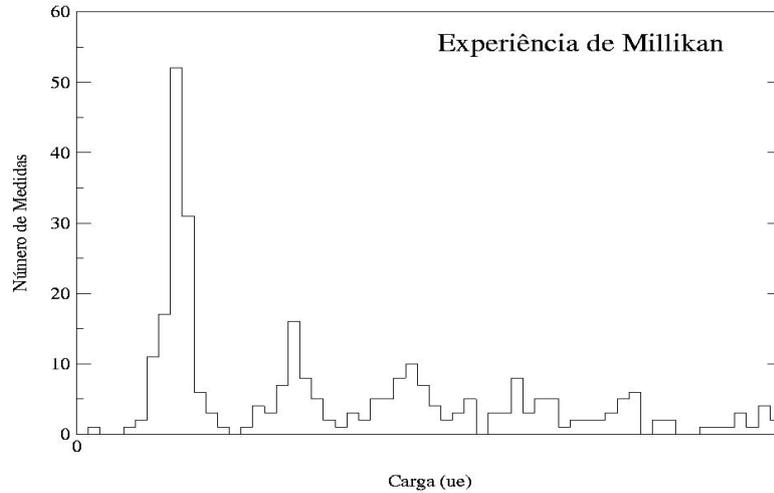


Figura 1.3: Distribuição de valores de carga de gotas medidas na experiência de Millikan (dados obtidos por alunos do IFUSP).

1.2 A Teoria Cinética da Pressão

Conforme as idéias originais de Dalton e de Avogadro, um gás é constituído de um número grande de partículas (moléculas), separadas por distâncias grandes, comparadas com seus diâmetros e que executam colisões elásticas entre si e com as paredes do recipiente. Como as moléculas são eletricamente neutras e a força gravitacional entre elas é desprezível, podemos considerar que não há interação entre as moléculas, a não ser durante as colisões. Portanto, entre duas colisões, elas descrevem um movimento retilíneo e uniforme.

Vamos então tentar obter a lei dos gases ideais, $PV = nRT$, à partir destas hipóteses. Consideremos as moléculas de um gás, contidas num recipiente na forma de uma caixa cúbica de lado L . Vamos calcular a pressão na superfície à direita, perpendicular ao eixo x , e com área A .

Uma molécula do gás com velocidade v colidindo com aquela superfície do recipiente terá alterada somente o componente de sua velocidade na direção perpendicular à parede: $v_{xi} \rightarrow -v_{xi}$. A variação do momento linear da molécula será portanto $\Delta p_{xi} = 2mv_{xi}$, que corresponde portanto ao impulso aplicado à parede pela colisão com a molécula. As moléculas no gás devem ter as mais diferentes velocidades, em todas as direções. Consideremos que as N moléculas contidas no volume V da caixa e vamos agrupá-las conforme os valores dos componentes x de suas velocidades: n'_1 com v_{x1} , n'_2 com v_{x2} e assim por diante. Num pequeno intervalo de tempo Δt , o número total de moléculas com velocidade v_{xi} que colidem com a parede à direita será dado pelo número de moléculas que se encontram a uma distância menor que $\Delta t v_{xi}$ da parede. Este número é dado portanto pela quantidade de moléculas contidas no volume $\Delta t v_{xi} A$, que corresponde à fração $n'_i(\Delta t v_{xi} A)/V$. O Impulso

1 Teoria Cinética dos Gases

total correspondente a esse grupo de moléculas será portanto:

$$I_i = n'_i \frac{\Delta t v_{xi} A}{V} 2m v_{xi}$$

Sabemos que, por definição, o impulso de uma força é igual ao produto da força média pelo intervalo de tempo em que ela atua. Portanto a força média agindo na parede no intervalo de tempo Δt é:

$$\langle F_i \rangle = A \frac{n'_i 2m v_{xi}^2}{V}$$

A pressão média devido a essa força será portanto:

$$P_i = \frac{n'_i 2m v_{xi}^2}{V}$$

Para obtermos a pressão total, devemos somar para todos os valores de v_{xi} :

$$P = \sum_i \frac{n'_i 2m v_{xi}^2}{V} = \frac{2m}{V} \sum_i n'_i v_{xi}^2$$

Note que n'_i é o número de moléculas com velocidade v_{xi} positiva (atingindo a parede à direita do recipiente). Se considerarmos o número de partículas com componente $-v_{xi}$, este número deverá ser também n'_i , pois não há razão para que haja mais ou menos moléculas com componente de velocidade numa direção, em relação à outra. Chamando agora de n_i o número de partículas com módulo de velocidade v_{xi} , temos que $n_i = 2n'_i$. Substituindo na expressão acima, temos:

$$P = \frac{m}{V} \sum_i n_i v_{xi}^2$$

O valor quadrático médio do componente x das moléculas do gás é, por definição, dado por:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i n_i v_{xi}^2$$

com

$$N = \sum_i n_i$$

Portanto temos a relação:

$$PV = N.m. \langle v_x^2 \rangle$$

O módulo quadrático da velocidade de uma molécula no gás é definida por $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ e portanto a velocidade quadrática média será dada por:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i n_i v_i^2 = \frac{1}{N} \sum_i n_i (v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2) = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Novamente, não há nenhuma razão para que qualquer um dos valores médios à direita da equação acima seja menor ou maior que um outro. Portanto $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ de onde $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$ e portanto:

$$PV = N \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle = N \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)$$

O termo $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ corresponde à energia cinética média das moléculas do gás. Assim, temos finalmente:

$$PV = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

Comparando com a lei dos gases, $PV = nRT$, onde $n = \frac{N}{N_A}$, temos:

$$N \frac{R}{N_A} T = N \frac{2}{3} \langle E_c \rangle$$

de onde se obtém,

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT$$

onde $k = R/N_A$ é a chamada constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K} = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{eV/K}$).

A temperatura absoluta de um gás é portanto diretamente relacionada com a energia cinética média das moléculas do gás. Por exemplo, à temperatura ambiente ($\sim 300 \text{K}$), a energia média das moléculas de um gás é:

$$E_c = \frac{3}{2} \cdot 8.6 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \cong 0.04 \text{eV}$$

Podemos também, com base nestes resultados, calcular a velocidade média das moléculas, definida como $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$, onde rms corresponde em inglês a “raiz da média quadrática” (*root mean square*):

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2 \langle E_c \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

como $k = \frac{R}{N_A}$, temos:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

onde M é a massa molar do gás.

1 Teoria Cinética dos Gases

Essa velocidade pode ainda ser calculada em termos de grandezas macroscópicas. Com $PV = nRT$, temos $v_{rms} = \sqrt{\frac{3PV}{nM}}$. O produto nM corresponde à massa total do gás contida no volume V e portanto $\frac{nM}{V} = \rho$, a densidade do gás e $v_{rms} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$. Para o ar em condições normais de pressão e temperatura, $\rho \sim 1.4 \text{ kg/m}^3$ e $p = 1 \text{ atm} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ o que corresponde a $v_{rms} \simeq 460 \text{ m/s}$.

Lembrando ainda que a velocidade do som em um gás é dada por $v_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$ onde $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.4$, vemos que a velocidade do som é da mesma ordem de grandeza da velocidade média das moléculas do gás. Como a onda sonora se propaga, em termos microscópicos pelas colisões entre as moléculas, ela não poderia então ser maior que a velocidade com que essas moléculas colidem.

Na obtenção da equação dos gases, ignoramos as colisões entre as moléculas, no volume do recipiente. Embora haja normalmente um número muito grande dessas colisões, uma vez que essas colisões são elásticas, tanto a energia cinética quanto o momento linear são conservados. Por outro lado, as moléculas do gás têm uma ampla distribuição de valores de velocidade (que veremos posteriormente) e essas colisões não alteram, em média essa distribuição, que é representada, na dedução pelos valores de n_1, n_2, \dots . Portanto, a dedução, embora não tenha considerado explicitamente as colisões entre as moléculas, é correta.

1.3 Equipartição da Energia

Na sessão anterior, vimos que a energia cinética de translação (v no caso se refere à velocidade do CM das moléculas) é repartida igualmente nas três possibilidades dos componentes de velocidade da molécula:

$$E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

O argumento para que isso ocorra é que não deve haver uma coordenada privilegiada. Como cada pequeno volume de gás é homogêneo e isotrópico, as três direções espaciais são equivalentes naquele volume, e daí a equipartição da energia cinética.

Para moléculas monoatômicas, a translação é a única maneira de uma molécula adquirir energia. Entretanto, moléculas formadas por dois ou mais átomos podem também girar e vibrar. Novamente observa-se nesses casos, que a energia média das moléculas se distribui equitativamente nos vários modos possíveis para a molécula adquirir energia. Na molécula monoatômica, como vimos, a energia total é igual à energia cinética de translação e igual a $E_c = \frac{3}{2}kT$. Portanto, cada termo da energia, escrita como função dos componentes da velocidade, corresponde a $\frac{1}{2}kT$. Vamos generalizar esta observação, com o chamado Teorema da Equipartição da Energia:

Num sistema em equilíbrio termodinâmico à temperatura T , a energia média de uma molécula, por grau de liberdade, corresponde a $\frac{1}{2}kT$.

Como grau de liberdade, entende-se cada coordenada (seja de velocidade ou de posição) que aparece elevado ao quadrado na expressão para a energia da molécula. Assim, uma

molécula monoatômica pode adquirir energia somente na forma de translação nos três eixos independentes. Já uma molécula diatômica, se considerada idealmente como duas esferas (átomos) ligadas por uma haste rígida, como nos halteres, terá, além dos três graus de liberdade referentes à translação do CM, a possibilidade de rotação. A rotação do halter pode se dar em qualquer dos três eixos, mas como veremos posteriormente, essa molécula não pode adquirir energia por rotação ao longo do eixo de simetria, que passa pelo eixo da haste (podemos imaginar, a princípio, que o tamanho do átomo é desprezível em comparação com a distância entre os dois átomos na molécula e que o momento de inércia em relação a este eixo é zero, mas a verdadeira razão para que isso não possa ocorrer só pode ser compreendida com a mecânica quântica). Portanto, são dois os graus de liberdade de rotação da molécula diatômica e a energia da molécula é então escrita como:

$$E = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}\mathfrak{I}(\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

e portanto $E = \frac{5}{2}kT$ para moléculas diatômicas.

As moléculas diatômicas não são rígidas. Num modelo mais realista, os dois átomos seriam ligados por uma mola. Esta molécula pode então ter energia de vibração, que corresponde a outros dois graus de liberdade, uma vez que a energia de vibração é dada por $E = \frac{1}{2}k\delta^2 + \frac{1}{2}mv_r^2$, onde δ é o deslocamento em relação à distância de equilíbrio e v_r a velocidade dos átomos da molécula em relação ao centro de massa.

1.4 Capacidade Calorífica dos Gases

A capacidade calorífica molar a volume constante C_v de um gás é definida como:

$$C_v = \left. \frac{dQ}{dT} \right)_v$$

Onde dQ é a quantidade de calor absorvido pelo gás e dT a correspondente variação de sua temperatura. Como nos processos a volume constante não há realização de trabalho, a quantidade de calor (energia) absorvida só pode ser armazenada na forma de energia interna, ou seja : translação, rotação ou vibração das moléculas. Chamando a energia por mol de moléculas por U (energia interna molar), a capacidade térmica molar a volume constante é dada por:

$$C_v = \left. \frac{dU}{dT} \right)_v$$

Para um mol de moléculas monoatômicas, $U = \frac{3}{2}N_AkT = \frac{3}{2}RT$ e portanto $C_v = \frac{3}{2}R$. Para moléculas diatômicas, usando-se o modelo de halteres rígidos, $U = \frac{5}{2}RT$ e portanto $C_v = \frac{5}{2}R$. Estes valores estão em bom acordo com os valores de C_v observados para todos os gases monoatômicos e com aqueles para a maioria dos diatômicos (para moléculas com

mais de dois átomos, o cálculo do número de graus de liberdade é muito mais complexo e não será discutido aqui).

No caso das moléculas diatômicas, observa-se entretanto, que o valor de C_v varia com a temperatura. Se numa faixa de temperatura tem-se $C_v = \frac{5}{2}R$, baixando-se a temperatura o valor de C_v diminui, até atingir $\frac{3}{2}R$ e então estabiliza. Aumentando-se a temperatura, o valor vai aumentando, podendo atingir $\frac{7}{2}R$, mas em geral este valor não chega a ser atingido, pois antes as moléculas se dissociam. Isso pode ser entendido se admitirmos que abaixo de uma certa temperatura, as moléculas do gás não podem mais rodar e que somente acima de uma certa temperatura mais elevada, podem vibrar além de rodar. A explicação para esses fatos só pode ser obtida com a mecânica quântica, como veremos mais tarde.

Essas idéias podem também ser aplicadas aos sólidos. Considerando-se os átomos num cristal como ligados uns aos outros por forças como numa mola. Cada átomo pode então adquirir energia vibrando em quaisquer dos três eixos e portanto,

$$E = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) + \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

correspondendo a seis graus de liberdade. Portanto, para sólidos $C_v = 3R$, de acordo com essas premissas. Realmente, este é o valor observado para o calor específico a volume constante para sólidos, a altas temperaturas, mas C_v diminui gradativamente, à medida que a temperatura diminui. Posteriormente iremos estudar um modelo para o calor específico dos sólidos, com base na mecânica quântica, onde este comportamento será previsto.

1.5 A Distribuição de Maxwell-Boltzmann

No cálculo da velocidade quadrática média, na sessão anterior, utilizamos o conjunto $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ que caracteriza a distribuição de velocidades das moléculas do gás. Como o número total de moléculas no recipiente é $N = \sum n_i$, a razão $f_i = \frac{n_i}{N}$ corresponde à fração de moléculas com velocidade v_{xi} . Utilizando-se o conjunto $\{f\}$ ao invés de $\{n\}$, a definição da velocidade quadrática média é dada por:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum v_{xi}^2 n_i = \sum v_{xi}^2 f_i$$

e os f_i obedecem ao que se chama de condição de normalização da distribuição:

$$\sum_i f_i = \frac{1}{N} \sum_i n_i = 1$$

O conjunto $\{f\}$ é chamado função de distribuição, no caso, dos componentes de velocidade das moléculas de um gás ideal. Na verdade, em muitos casos, incluindo o das moléculas de um gás, os valores da grandeza a que a distribuição se refere, no caso v_x , são contínuos e a atribuição que fizemos, de um número discreto de valores $\{v_{x1}, v_{x2}, \dots\}$, é apenas uma aproximação. Neste e em muitos outros casos, o conjunto $\{f\}$ deve ser substituído por uma

1.5 A Distribuição de Maxwell-Boltzmann

função contínua $f(v_x)$. Como no caso geral de substituição de uma somatória pela integral, a definição de média de uma grandeza para uma função de distribuição contínua é dada por:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x$$

com a condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

Na verdade, o conjunto $\{n\}$ ou $\{f\}$ que utilizamos na sessão anterior poderia ser melhor interpretado como cada n_i correspondendo ao número de moléculas com velocidade dentro de um pequeno intervalo entre v_{xi} e $v_{xi} + \Delta v_x$ (e portanto f_i correspondendo à fração de moléculas dentro desse intervalo). Deste modo temos as seguintes relações:

$$f_i = \int_{v_{xi}}^{v_{xi} + \Delta v_x} f(v_x) dv_x \text{ e } n_i = N \int_{v_{xi}}^{v_{xi} + \Delta v_x} f(v_x) dv_x$$

fazendo-se Δv_x tendendo a zero, temos:

$df = f(v_x) dv_x =$ fração de moléculas com velocidade entre v_x e $v_x + dv_x$. Note que não há sentido em se dizer que $f(v_x)$ é a fração de moléculas com velocidade v_x . Uma vez que para qualquer intervalo finito de velocidades existem infinitos valores de v_x , para um número finito de moléculas o número médio com uma dada velocidade é zero. O valor da função $f(v_x)$ corresponde à densidade de probabilidade de se encontrar uma molécula com velocidade entre v_x e $v_x + dv_x$.

Qualquer outra grandeza, função de v_x pode ter seu valor médio obtido à partir da função de distribuição $f(v_x)$. Seja $h(v_x)$ uma função qualquer de v_x . Seu valor médio é dado por:

$$\langle h \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} h(v_x) f(v_x) dv_x$$

Funções de distribuição são utilizadas em várias situações em física e análise estatística em geral. Por exemplo, quando tratamos dos erros aleatórios em um conjunto de N medidas realizadas de uma dada grandeza, esses valores se distribuem de acordo com a distribuição normal ou gaussiana, $f(x) = C e^{-(x - \langle x \rangle)^2 / 2\sigma^2}$ em torno do valor médio da grandeza (que representa a melhor estimativa para o valor verdadeiro, na ausência de erros sistemáticos).

No caso dos erros estatísticos, em geral nos interessamos pelo valor médio da grandeza medida $\langle x \rangle$ e pelo desvio padrão σ definido como $\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$, ou seja, quanto em média cada medida individual difere do valor médio, o que sem dúvida é uma boa medida de nossa capacidade (ou do instrumento de medição) de determinar o valor verdadeiro da grandeza. Quanto maior σ , mais distantes, em média, estão os valores medidos do valor médio:

$$\sigma^2 = \int (x - \langle x \rangle)^2 f(x) dx = \int (x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2) f(x) dx =$$

$$\int x^2 f(x) dx - 2 \langle x \rangle \int x f(x) dx + \langle x^2 \rangle \int f(x) dx = \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Embora a distribuição de incertezas estatísticas e várias outras de interesse físico sejam dada por uma função gaussiana, em muitas situações a função de distribuição pode ser bem diferente. Portanto em muitos casos, o conhecimento somente da média e do desvio padrão podem não dizer muita coisa sobre o problema (como no caso da piada em que o sujeito no meio de um tiroteio leva um tiro de raspão no braço esquerdo e depois um outro semelhante no braço direito. Em média ele levou um tiro no peito e portanto deve estar morto - em média!).

O nosso objetivo, nesta sessão é obter a função de distribuição para os componentes de velocidade das moléculas de um gás. Esta função de distribuição foi obtida pela primeira vez por James Clerk Maxwell por volta de 1859. Não vamos fazer aqui a dedução desenvolvida por Maxwell (ver H.M. Nussenzveig, vol. 2 para uma demonstração alternativa proposta inicialmente por Boltzmann). Vejamos, entretanto, alguns argumentos que permitem avaliar algumas características desta distribuição. Em sua demonstração, Maxwell supôs que os valores de velocidade v_x, v_y e v_z são independentes uns dos outros. Isso significa que o fato de uma molécula ter v_x grande, não implica em nenhuma restrição para os valores de v_y ou v_z . Isto é razoável, pois numa colisão entre duas partículas, na situação em que apenas v_x é alterado (colisão frontal), v_x pode aumentar ou diminuir, dependendo da colisão, e os outros componentes não se alteram. Com isso, a função de distribuição procurada, que fornece a fração de moléculas com componentes de velocidade entre v_x e $v_x + dv_x, v_y$ e $v_y + dv_y, v_z$ e $v_z + dv_z$, $F(v_x, v_y, v_z)$ pode ser fatorada como:

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

pelo fato das grandezas v_x, v_y e v_z serem independentes umas das outras. Com isso, basta encontrar, por exemplo, $f(v_x)$.

Do que vimos na sessão anterior, $f(v_x)$ deve ser uma função simétrica, $f(v_x) = f(-v_x)$ pois não há razão para que as moléculas tenham preferência por v_x à direita, em relação a v_x com direção à esquerda. Sem muito rigor, podemos também dizer que como as colisões entre as moléculas são basicamente ao acaso, as velocidades devem se distribuir como no caso dos erros estatísticos. Esta foi efetivamente a solução encontrada por Maxwell:

$$f(v_x) = C e^{-mv_x^2/2kT}$$

onde

$$C = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

e portanto

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT}$$

1.5 A Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Vamos precisar, nesta e nas próximas sessões, calcular várias integrais de produtos de funções de v_x por $f(v_x)$ para cálculos de valores médios. Abaixo, algumas dessas integrais:

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}; \quad \int_0^\infty x e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2\lambda}$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{3}{2}}; \quad \int_0^\infty x^3 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \lambda^{-2}$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{5}{2}}; \quad \int_0^\infty x^5 e^{-\lambda x^2} dx = \lambda^{-3}$$

As integrais de $-\infty$ a $+\infty$ são $= 0$ quando x aparece com potência ímpar no integrando e o dobro dos valores acima, para as potências pares de x .

Vamos verificar a plausibilidade da função de distribuição encontrada, calculando $\langle v_x^2 \rangle$, que já obtivemos na sessão anterior utilizando outro procedimento:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int \int \int v_x^2 F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

as integrais em dv_y e dv_z podem ser facilmente efetuadas pois não há termos dependentes de v_y, v_z senão na própria função F e cada uma dessas integrais deve ser igual a 1, pela condição de normalização:

$$\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y = 1$$

e o mesmo em relação à integração em dv_z . Portanto temos:

$$\langle v_x^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = 2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{kT}{m}$$

como havíamos encontrado anteriormente.

Assim como encontramos a função de distribuição de velocidades $F(v_x, v_y, v_z)$, chamada distribuição de Maxwell, poderíamos perguntar qual a função que descreve as posições das partículas na caixa. No exemplo que tomamos na sessão anterior, não há nenhuma posição privilegiada para as moléculas (a densidade do gás é uniforme) e portanto:

$$F(x, y, z) = C$$

onde C é tal que:

$$\int F(x, y, z) dx dy dz = C \int dx dy dz = CV = 1$$

ou $F(x, y, z) = \frac{1}{V}$, sendo V o volume da caixa. Note que nem sempre a distribuição de posições é uma constante. Na atmosfera terrestre, por exemplo, a densidade diminui com a altitude, devido à ação da força gravitacional. Veremos posteriormente como obter essa distribuição.

1 Teoria Cinética dos Gases

Se fôssemos representar graficamente a função $F(x,y,z)$ num plano (x,y) , por exemplo, poderíamos desenhar um retângulo com as dimensões correspondentes a esse corte no volume da caixa, com pontos, distribuídos aleatoriamente no plano, representando as moléculas do gás com densidade uniforme. Poderíamos também desenhar algo semelhante para a distribuição de velocidades, $F(v_x, v_y, v_z)$. Note que agora os eixos seriam v_x, v_y, v_z e o espaço não seria o espaço físico usual, mas o espaço de velocidades. Para partículas localizadas numa caixa de dimensões (a,b,c) , a representação de $F(x,y,z)$ se faz numa região limitada no espaço físico. Na representação de $F(v_x, v_y, v_z)$ para essas mesmas partículas, o espaço (de velocidades) necessário será infinito, uma vez que a distribuição gaussiana, como sabemos, tende exponencialmente a zero, à medida que o valor de um componente de velocidade aumenta. Se nos restringirmos ao plano (x,y) , por questão de simplicidade, vemos que $F(v_x, v_y)$ é máximo para $v_x = v_y = 0$ e gradativamente diminui, aumentando-se v_x, v_y ou ambos. A representação teria portanto uma densidade de pontos maior na origem das coordenadas v_x, v_y e diminuindo radialmente, conforme visto na figura 1.4. Uma faixa circular de raio entre v e $v + dv$ onde $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ nesse espaço, delimita as partículas que têm módulo de velocidade entre v e $v + dv$. O número de partículas nessa faixa é dado pelo produto da área da faixa, $2\pi v dv$ pela densidade de partículas com velocidade v , ou seja: $NF(v_x, v_y)$. No caso real, tridimensional, devemos tomar o produto do volume da casca esférica de mesmo raio e multiplicar por $NF(v_x, v_y, v_z)$. Agora, se representarmos por $g(v)$ a função de distribuição dos módulos v de velocidade, esse número será também dado por $Ng(v)dv$, e portanto:

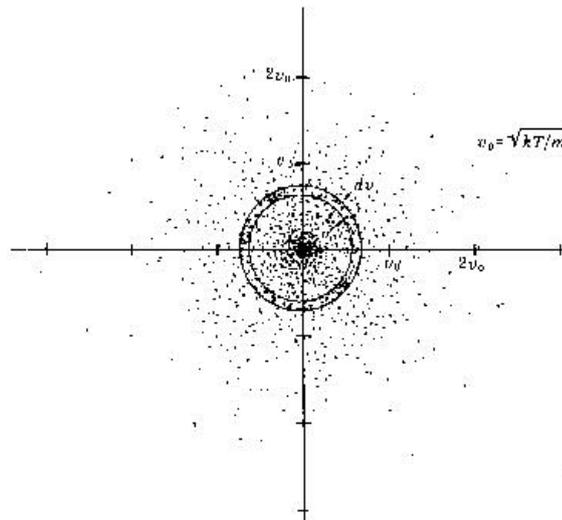


Figura 1.4: Representação da função de distribuição no plano, $F(v_x, v_y)$

1.5 A Distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$Ng(v)dv = 4\pi v^2 dv NF(v_x v_y v_z) = N4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}$$

de onde

$$g(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Desta função $g(v)$, podemos também facilmente obter a função de distribuição de energia cinética das moléculas, uma vez que:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2; dE_c = mv dv$$

e

$$v^2 dv = \frac{v}{m} dE_c = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{2E_c}{m}} dE_c$$

como no expoente da função temos $mv^2/2kT = E_c/kT$, a função de distribuição de energias cinéticas é:

$$F(E)dE = CE^{\frac{1}{2}} e^{-E/kT} dE$$

O fator $(E^{\frac{1}{2}})$ que multiplica a exponencial é válido somente para este caso, onde a energia total corresponde somente ao termo de energia cinética. Como veremos, quando a energia total depende de outras quantidades (como da posição) o fator será diferente. Da distribuição de velocidades $g(v)$ podemos agora obter a velocidade média (em módulo) das moléculas do gás:

$$\langle v \rangle = \int v \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

note que este valor é ligeiramente inferior ao de $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ que havíamos obtido anteriormente. Note também que a distribuição de velocidades não é simétrica. O valor mais provável para a velocidade das moléculas é dado por: $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ (verifique). Este valor é inferior a $\langle v \rangle$ e v_{rms} , conforme visto na figura 1.5.

A verificação experimental da distribuição $g(v)$ foi realizada pela primeira vez em 1926, por O. Stern. Mais recentemente, em 1955 Miller e Kusch repetiram o experimento utilizando o filtro de velocidades mecânico visto na figura 1.6, obtendo um excelente acordo com a distribuição $g(v)$, conforme se vê na figura ??.

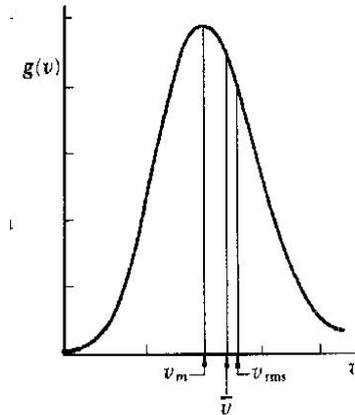


Figura 1.5: Função de distribuição de v , $g(v)$

As distribuições que obtivemos, F e g são casos particulares de uma distribuição mais geral, conhecida como a distribuição de Maxwell-Boltzmann, cuja obtenção envolve procedimentos ainda mais complexos. Consideremos agora o caso geral de um conjunto de partículas (não somente gás), cuja energia total E é uma função tanto das coordenadas x, y, z quanto das velocidades, ou melhor, do momento p_x, p_y, p_z . Podemos pensar então nessas partículas como pontos de um espaço exa-dimensional (x, y, z, p_x, p_y, p_z) , chamado *espaço de fase*. A probabilidade de se encontrar uma partícula numa célula desse espaço de volume $d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ é dada por:

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) d\tau = C e^{-E/kT} d\tau$$

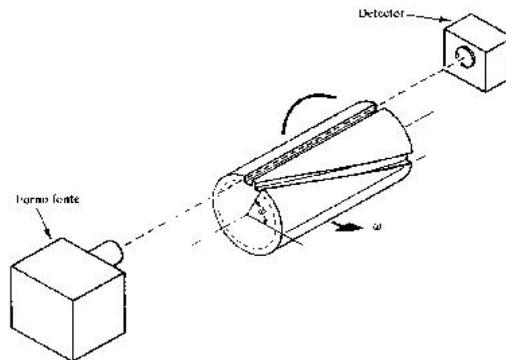


Figura 1.6: Aparelho usado por Miller e Kusch para medir $g(v)$

A distribuição de velocidades de Maxwell que vimos anteriormente corresponde ao caso de moléculas não interagentes, para as quais a energia total é dado somente pela energia cinética, $E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$.

Uma aplicação interessante da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann é a que se refere à atmosfera da Terra. Se considerarmos a atmosfera terrestre como um gás ideal, a uma temperatura T , a energia das moléculas será dada por:

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + mgz$$

onde z é a altura em relação ao nível do mar. A distribuição de Maxwell-Boltzmann para essas moléculas será portanto:

$$f(x,y,z,p_x,p_y,p_z) = C e^{-\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/kT} e^{-mgz/kT}$$

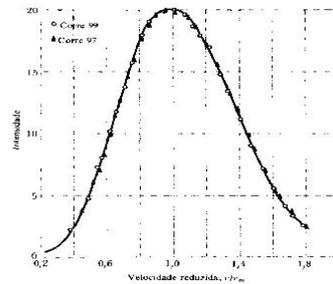


Figura 1.7: Comparação entre os valores medidos por Miller e Kusch, com a função de distribuição teórica $g(v)$

se perguntarmos qual a probabilidade de encontrarmos uma molécula entre z e $z + dz$, (não importando o valor de x,y), temos (integrando-se em x e y):

$$f(z) = C' e^{-mgz/kT}$$

Essa função é conhecida como lei das atmosferas, mostrando que a densidade do ar decresce exponencialmente com a altitude.

1.6 O Movimento Browniano

Em 1827, o botânico inglês Robert Brown observou que as partículas de pólen em suspensão faziam um movimento irregular. Inicialmente pensou tratar-se de uma manifestação biológica, de vida dos pólenes, mas depois de observar uma grande variedade de materiais, concluiu que o fenômeno se manifestava também em amostras inorgânicas, portanto não tendo nenhuma relação com processos vivos. Esse fenômeno, hoje conhecido como *movimento browniano*, permaneceu inexplicado por cerca de três quartos de século até 1905, quando Albert Einstein publicou sua teoria para o fenômeno, baseada na teoria cinética da matéria. A explicação de Einstein para este fenômeno deu um grande impulso para a aceitação da teoria cinética da matéria, bem como da teoria atômica, que até então não

1 Teoria Cinética dos Gases

tinha ampla aceitação. Em sua autobiografia, Einstein descreve o desenvolvimento deste trabalho: *Meu objetivo principal era encontrar fatos que garantissem, na medida do possível, a existência de átomos de tamanho bem definido. Tentando fazê-lo, descobri que, segundo a teoria atômica, deveria existir um movimento observável de partículas microscópicas em suspensão, sem saber que observações do movimento browniano já eram familiares há muito tempo.*

No movimento browniano, uma partícula sólida, grande bastante para poder ser observada num microscópio (i.é. contendo um grande número de átomos), mas suficientemente pequena para que as colisões com as moléculas do gás ou líquido onde se encontra suspensa, possam ser observadas como pequenos deslocamentos da partícula. Este movimento é similar ao processo de difusão de moléculas, exceto pelo fato que para moléculas, com massas muito menores, a difusão se dá com velocidades muito maiores. O movimento da partícula em suspensão pode ser entendida com um exemplo simples, conhecido como passeio aleatório. Consideremos o caso de um bêbado, andando numa calçada. Consideremos por simplicidade, o movimento como unidimensional. Dadas suas condições, a probabilidade de o bêbado dar um passo para a direita, é igual à de dar um na direção oposta.

Vamos então calcular a distância média a que o bêbado se encontra da posição inicial (porta do bar), após ter dados n passos. Claramente, como é igualmente provável um passo para a direita ou esquerda, temos $\langle x_n \rangle = 0$. Entretanto, o valor médio de x_n^2 não é nulo. Seja x_i a posição do bêbado após o i -ésimo passo de comprimento l :

$$x_1 = \pm l \Rightarrow \langle x_1 \rangle = 0; \langle x_1^2 \rangle = l^2$$

$$x_2 = x_1 \pm l \Rightarrow \langle x_2 \rangle = 0; \langle x_2^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle \pm 2l \langle x_1 \rangle + l^2 = 2l^2$$

.....

$$x_n = x_{n-1} \pm l \Rightarrow \langle x_n \rangle = 0; \langle x_n^2 \rangle = \langle x_{n-1}^2 \rangle \pm 2l \langle x_{n-1} \rangle + l^2 = nl^2$$

Portanto, após n passos, o bêbado estará a uma distância $x_{rms} = \sqrt{nl}$ da origem, com igual probabilidade de se encontrar à direita ou à esquerda dela. Para uma partícula browniana, o número de passos observado n , correspondente ao deslocamento médio medido num intervalo de tempo t , é proporcional ao número de colisões que a partícula sofre, com as moléculas do gás. Portanto, o número de passos n também será proporcional ao tempo de observação. Portanto, $\langle x_n^2 \rangle$ pode ser dado por $\langle x_n^2 \rangle = 2Dt$ onde D é uma constante, chamada constante de difusão.

Vejamos agora uma dedução mais formal do deslocamento quadrático médio, onde será possível obter explicitamente o valor de D . Consideremos a equação de movimento para a coordenada x da partícula browniana. Agem sobre a partícula, a força viscosa, dada pela lei de Stokes, $F_v = -6\pi\eta av$, além da força ocasionada pelas colisões com as moléculas do fluido. Essa força é completamente aleatória e tem média zero. Macroscopicamente, essa força corresponde à pressão do fluido sobre a partícula. Microscopicamente, sabemos que

ela é devida às colisões com as moléculas e que não é sempre nula, devido às flutuações no número de colisões. Forças desse tipo são chamadas forças estocásticas ou forças de Langevin. A equação de movimento para a coordenada x da partícula é portanto:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\mu \frac{dx}{dt} + F_e$$

onde $\mu = 6\pi\eta a$. Multiplicando a equação por x e utilizando as relações:

$$\frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) = \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + x \frac{d^2 x}{dt^2} \quad e \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{x^2}{2} \right) = x \frac{dx}{dt}$$

temos:

$$m \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \mu \frac{d}{dt} \left(\frac{x^2}{2} \right) = x F_e$$

Tomando a média dessa equação e notando que $\langle x F_e \rangle = \langle x \rangle \langle F_e \rangle = 0$ pois não há nenhuma correlação entre o valor da força e a posição em que se encontra a partícula, temos:

$$m \left\langle \frac{d}{dt} \left(\frac{d}{dt} \left(\frac{x^2}{2} \right) \right) \right\rangle - m \langle v_x^2 \rangle + \mu \left\langle \frac{d}{dt} \frac{x^2}{2} \right\rangle = 0$$

Note que a operação de diferenciação em relação a t comuta com $\langle \rangle$, pois:

$$\left\langle \frac{d}{dt} x^2 \right\rangle = \int \frac{d}{dt} x^2 F(x) dx = \frac{d}{dt} \int x^2 F(x) dx = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

Definindo então a função $f = \left\langle \frac{d}{dt} x^2 \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$, a equação acima fica:

$$\frac{1}{2} m \frac{df}{dt} - m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} \mu f = 0$$

Como, pela teoria cinética, $\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$, obtemos a seguinte equação:

$$m \frac{df}{dt} + \mu f = 2kT$$

fazendo agora a substituição: $g(t) = f(t) - \frac{2kT}{\mu}$, e como $\frac{dg}{dt} = \frac{df}{dt}$,

$$\frac{dg}{dt} + \frac{\mu}{m} g = 0$$

definindo $\tau = \frac{m}{\mu}$, a solução dessa equação pode ser escrita como:

$$g(t) = g_0 e^{-t/\tau} \quad e \quad f(t) = g_0 e^{-t/\tau} + \frac{2kT}{\mu}$$

e então

1 Teoria Cinética dos Gases

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = g_0 e^{-t/\tau} \frac{2kT}{\mu}$$

de onde

$$\langle x^2 \rangle = -g_0 \tau e^{-t/\tau} + \frac{2kT}{\mu} t = -g_0 \tau e^{-t/\tau} + \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t$$

Para partículas pequenas, como as onde o movimento browniano é perceptível, a razão (τ) entre a massa da partícula e a constante $\mu = 6\pi\eta a$ é cerca de $10^{-6} s$. Portanto, para tempos normalmente usado na observação do movimento das partículas (segundos), $e^{-t/\tau} \sim 0$ e

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t$$

Em 1908, Jean-Baptiste Perrin conseguiu confeccionar micro esferas de látex, com raios determinados e estudou o movimento browniano dessas partículas numa série de emulsões, variando a dimensão das partículas, o líquido de suspensão, a temperatura, etc. e sempre obtendo o mesmo valor para N_A , entre $5,5 \times 10^{23}$ e $7,2 \times 10^{23}$, conforme suas próprias palavras, no discurso que proferiu na entrega do premio Nobel que recebeu por seus trabalhos com o movimento browniano. A excelente concordância dos resultados fez com que a teoria atômica da matéria passasse a ter a ampla aceitação.

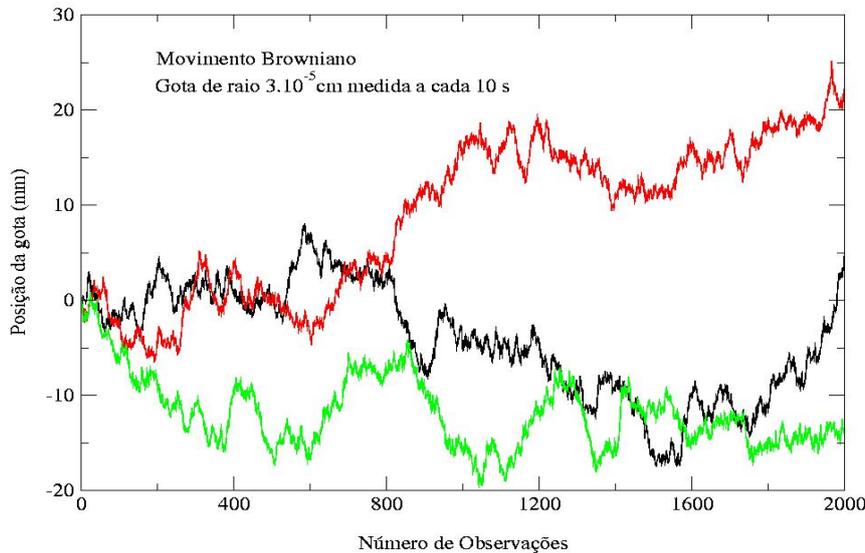


Figura 1.8: Simulação numérica: Componente x da posição de uma partícula browniana em função do tempo para três gotas de mesmo raio.

No laboratório didático, realizamos uma medida do número de Avogadro, com base no estudo do movimento browniano em gotas de óleo, utilizando o mesmo equipamento e técnica da experiência de Millikan. Nessas medidas entretanto, escolhe-se gotas bem menores que as usadas nas medidas da carga do elétron, de modo a aumentar o efeito, tornando a observação mais fácil e precisa.

Se fizermos um gráfico, não dos deslocamentos a cada intervalo de tempo Δt , mas da posição relativa a uma origem em relação ao tempo, teremos uma curva como as mostradas na figura 1.8. A principal característica dessas curvas, é que elas são semelhante em qualquer escala de tempo em que a observamos. Por exemplo, se numa das curvas da 1.8, tomarmos uma faixa de 0 a 50 ao invés de 0 a 500, o aspecto da curva não se altera. Uma curva com comportamento como as da figura, no qual ele se repete sempre, qualquer que seja a escala do eixo que utilizamos para observá-lo, é chamado fractal (embora no presente caso, haja um limite inferior de escala, dado pela escala atômica).

1.7 Exercícios

1.- No aparelho de Thomson mostrado nas notas de aula, as placas D e Estão separadas por 1.5 cm, têm 5 cm de comprimento e são mantidas a uma diferença de potencial de 50 V. a) Se os elétrons têm energia cinética igual a 2000 eV, encontre a deflexão produzida após o percurso de 5 cm entre as placas. b) Qual a deflexão total da mancha na tela, considerando que os elétrons percorrem uma distância adicional de 30 cm na região livre de campo, antes de atingir a tela? c) Qual a intensidade de campo magnético que seria necessária entre as placas para que não houvesse deflexão?

2.- Para uma gota de óleo de raio a , caindo sob ação somente da força da gravidade e da resistência do ar, determina-se a velocidade de queda pela medida do tempo de queda numa distância de 1 mm. Sabendo-se que a densidade do óleo é igual a 0.8 g/cm^3 , e que o coeficiente de viscosidade do ar é $\eta = 1,8 \cdot 10^{-4}$ poises (sistema cgs), faça uma tabela de valores do raio em função do tempo de queda, para t_q variando de 5 a 40 s em intervalos de 5 s.

3.- Calcule v_{rms} para o H_2 à temperatura de 300K. Calcule a temperatura T para o qual v_{rms} iguale a velocidade de escape do campo gravitacional terrestre, de 11,2 km/s.

4.- Calcule o número médio de moléculas/ cm^3 e o espaçamento médio entre elas: a) em água líquida. b) em vapor de água, a 1 atm e 100 C (tratando como um gás ideal). c) no caso b), calcule a velocidade quadrática média das moléculas. d) Qual o tempo médio entre duas colisões?

5.- A função de distribuição de velocidades de um grupo de N partículas é dada por $dN_v = avdv$ onde dN_v é o número de partículas que tem velocidades entre v e $v + dv$, e a é uma constante. Nenhuma partícula tem velocidade maior que V, sendo que as velocidades podem variar entre 0 e esse valor máximo, V. a) Esboce o gráfico da função de distribuição, ou seja dN_v/dv em função de v . b) Calcule o valor da constante a em termos de N e V. c) Calcule a velocidade média, a velocidade quadrática média e a velocidade mais provável em termos de V. d) Qual porcentagem das partículas tem velocidades entre a velocidade

1 Teoria Cinética dos Gases

média e V ? E entre a velocidade quadrática média e V ?

6.- Assuma que os átomos de hidrogênio na atmosfera do sol obedecem uma distribuição de velocidades Maxwelliana. a) Dado que a temperatura no sol é de 6000 K calcule a energia cinética de um desses átomos se movendo com a velocidade mais provável encontrada nessa distribuição. b) Calcule a velocidade desse átomo.

7.- Ao nível do mar, a composição volumétrica da atmosfera é 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio (desprezando-se cerca de 1% de outros gases, principalmente argônio). Suponha (embora não seja uma boa aproximação) que a temperatura não varie com a altura e que seu valor seja 10C. Neste caso, qual seria a composição volumétrica da atmosfera a 10 km de altitude? (tome 1 unidade de massa atômica = $1,66 \cdot 10^{-27} kg$).

8.- Para um gás ideal em equilíbrio térmico, qual a fração das moléculas cujas velocidades diferem em menos de 1% da velocidade mais provável v_{mp} ? Note que podemos aproximar $\Delta v \approx dv$ neste caso.

9.- Mostre que $g(v)$ tem valor máximo para $v = v_m = (2kT/m)^{1/2}$.

10.- a) Mostre que a função de distribuição de componentes de velocidades $f(v_x)$ pode ser escrita como:

$$f(v_x) = (2\pi)^{-1/2} v_o^{-1} e^{-v_x^2/2v_o^2}$$

onde $v_o = v_{rms} = (kT/m)^{1/2}$. Considere 1 mol de um gás e aproxime dv_x por $\Delta v_x = 0.01v_o$. Encontre o número de moléculas em Δv_x para: b) $v_x = 0$. c) $v_x = v_o$. c) $v_x = 8v_o$.

11.- Considere as seguintes forças em uma gota de óleo no experimento de Millikan: gravitacional, elétrica, atrito e boiante. Desenhe um diagrama mostrando as forças na gota a) quando o campo elétrico é desligado e a carga cai livremente. b) quando o campo elétrico aplicado faz com que a gota suba.

12.- Usando a distribuição de módulos velocidades de Maxwell a) Escreva a integral com a expressão para o número de moléculas num gas ideal com velocidade $v > c$ a $T = 293 K$. b) Explique porque o resultado numérico da expressão encontrada em a) é desprezível.

13.- Encontre v_{mp} para o gás N_2 do ar a) num dia frio com $T = -10 C$, b) num dia quente, com $T = 35 C$.

2 As Origens da Mecânica Quântica

2.1 A Radiação do Corpo Negro

Sólidos aquecidos emitem a chamada radiação térmica. Isso pode ser facilmente observado numa lâmpada incandescente de bulbo transparente, quando aumentamos lentamente a tensão aplicada no filamento. Inicialmente, para baixas tensões (e temperaturas do filamento), não podemos ver nenhuma modificação aparente no aspecto do filamento, mas colocando-se a mão próximo ao bulbo, teremos uma sensação térmica indicando a maior temperatura do filamento. Depois, o filamento começa a ficar avermelhado e continuamente, à medida que aumentamos a tensão, vai ficando mais claro, até que atinja a tensão nominal de operação quando o filamento emite luz branca. Se dispersarmos essa radiação por um prisma ou outro tipo de espectrógrafo, veremos que o espectro de frequências da radiação emitida é contínuo.

Há vários outros tipos de radiação emitidos pela matéria. Gases e vapores ionizados podem emitir uma radiação característica de cada material, cujo espectro, no entanto, é constituído de frequências discretas. Raios X são emitidos por sólidos, quando bombardeados por elétrons ou outras partículas carregadas em altas energias. Estes têm um espectro discreto, mas são sempre acompanhados por outros, de espectro contínuo, emitidos na desaceleração rápida dos elétrons, dentro do sólido onde incidem.

Certos sólidos ou líquidos podem ainda emitir uma radiação característica, quando iluminados (excitados). Este fenômeno é chamado fluorescência, quando a emissão de radiação cessa imediatamente após removida a fonte de luz excitadora e de fosforescência, se a emissão de radiação persiste após retirada a fonte excitadora.

Os raios gamas, um outro tipo de radiação eletromagnética, de frequência ainda maior que os raios X, são emitidos pelos núcleos atômicos em processos de desintegração radioativa (decaimento radioativo). Neste capítulo, entretanto, nos restringiremos à descrição das propriedades da radiação térmica.

O espectro de frequências da radiação térmica emitida por um corpo à temperatura T é especificada pela radiança espectral $R_T(\nu)$ definida de modo que $R_T(\nu)d\nu$ corresponda à energia, por unidade de área e por unidade de tempo, emitida pela radiação térmica de frequência entre ν e $\nu + d\nu$ por um corpo à temperatura T . $R_T(\nu)$ é portanto proporcional à função de distribuição de energia em função das frequências, da radiação térmica. A radiança, R_T corresponde à energia total, por unidade de tempo e de área do emissor é definida como:

$$R_T = \int_0^{\infty} R_T(\nu)d\nu$$

2 As Origens da Mecânica Quântica

Observa-se experimentalmente, que as características de $R_T(\nu)$ dependem muito pouco da constituição do corpo que emite a radiação. $R_T(\nu)$ é basicamente uma função da temperatura do corpo. Na verdade, corpos muito reflexivos ou muito transparentes, se comportam quantitativamente muito diferentes dos corpos opacos e pouco reflexivos. Corpos como esses podem ainda ser caracterizados pelo coeficiente de absorção de energia térmica. O coeficiente de absorção a corresponde à fração de energia térmica incidente no corpo que é absorvido, o restante sendo portanto refletido. Sendo r o coeficiente de reflexão, temos portanto:

$$a + r = 1$$

Não consideramos aqui, os corpos translúcidos, para os quais teríamos ainda uma parte da radiação térmica transmitida pelo corpo. Para os corpos opacos, o coeficiente de transmissão é nulo. Um corpo, para o qual $r=0$ e portanto $a=1$, é chamado corpo negro, um absorvedor perfeito de radiação. Corpos de quaisquer materiais, cuja superfície é pintada com uma tinta preta e fosca (como por exemplo fuligem) são boas aproximações de corpos negros. Experimentalmente, a realização mais próxima de um corpo negro, é obtida com um orifício pequeno, num corpo sólido qualquer, no qual há uma ampla cavidade interna, que se comunica com o exterior somente pelo orifício. O orifício se comporta como um absorvedor ideal de radiação térmica. Como se vê na figura 2.1, a radiação incidente nele entra na cavidade e é em parte absorvida pelas paredes da cavidade e parte refletida para outros pontos da cavidade e (especialmente se as paredes da cavidade tiverem um coeficiente de absorção grande) apenas uma fração muito pequena escapa pelo orifício. Se compararmos a radiança R_T da radiação emitida pelo orifício de um corpo negro a uma temperatura T , com a de qualquer outro corpo, na mesma temperatura, veremos que a radiança do corpo negro é sempre maior. Podemos definir o coeficiente de emissão de radiação de um corpo, à temperatura T , pela razão da radiança desse corpo em relação à de um corpo negro, na mesma temperatura:

$$e = \frac{R_T}{R_T^{cn}}$$

Para superfícies em geral, em equilíbrio térmico, a taxa de absorção deve ser igual à de emissão. Desse modo, temos $a = e$ para qualquer corpo. Como por definição $a = 1$ para um corpo negro, ele é também um emissor perfeito de radiação térmica ($e = 1$).

2.1.1 Lei de Stefan-Boltzmann e Deslocamento de Wien

Em 1879, Stefan, com base em dados experimentais, observou que a radiança de um corpo negro à temperatura T é proporcional a T elevado à quarta potência:

$$R_T^{cn} = \sigma T^4$$

Posteriormente Boltzmann demonstrou, aplicando as leis da termodinâmica à radiação eletromagnética (como num ciclo de Carnot), a validade da expressão acima, conhecida

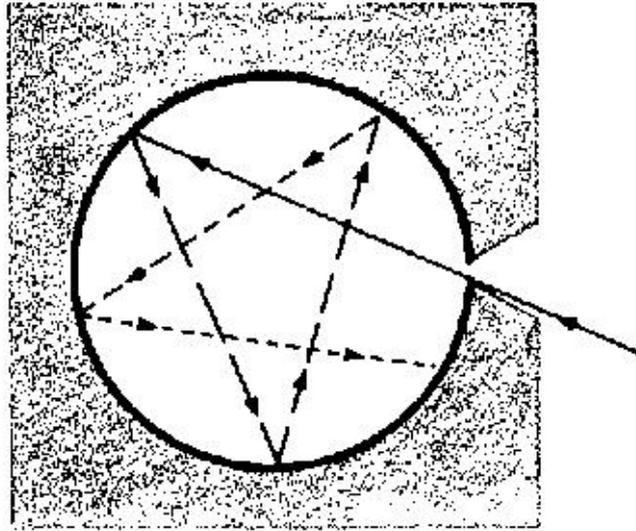


Figura 2.1: Corpo Negro construído como orifício numa cavidade metálica.

como lei de Stefan-Boltzmann. A constante de Stefan-Boltzmann é $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{W/m}^2 \text{K}^4$.

Observando as curvas $R_T(\lambda)$ como as mostrada na figura 2.2, podemos verificar que o comprimento de onda para o qual $R_T(\lambda)$ é máximo, diminui à medida em que a temperatura em que a curva foi medida aumenta, obtendo-se a relação:

$$\lambda_m T = \text{cte.} = 2.90 \cdot 10^{-3} \text{mK}$$

onde λ_m corresponde ao comprimento de onda onde $R_T(\lambda)$ é máximo. Esta relação é conhecida como a *lei do deslocamento de Wien*. Esta relação mostra que as curvas $R_T(\lambda)$ têm a seguinte característica: Se graficarmos várias curvas $R_T(\lambda)$ para temperatura diferentes, não como função de T , mas em função do produto λT , os valores de $R_T(\lambda)$ máximos para todas as curvas, estarão alinhados na mesma posição do eixo das abscissas, λT , correspondendo ao valor $\lambda_m T$. Os valores dos máximos serão obviamente diferentes, com valores maiores para temperaturas maiores. Entretanto, se graficarmos no eixo vertical não o valor de $R_T(\lambda)$, mas o da razão $\frac{R_T(\lambda)}{T^5}$, em função de λT , então todas as curvas se superpõem perfeitamente, conforme visto na figura abaixo. Este resultado mostra que a razão $\frac{R_T(\lambda)}{T^5}$ é uma função universal $f(\lambda T)$. O fato de termos sempre o produto λT na dependência de f , mostra que a curva R para qualquer temperatura, terá as mesmas propriedades para mesmos valores de λT , ou seja, para $\lambda_2 T_2$. Isso quer dizer por exemplo que se λ_1 for o comprimento de onda para qual R_{T_1} tem o valor igual à metade de $R_{T_1}^{max}$, então se elevarmos o corpo negro à temperatura T_2 , então R_{T_2} terá valor igual à metade do novo valor máximo $R_{T_2}^{max}$, para o comprimento de onda λ_2 , dado por $\lambda_2 T_2 = \lambda_1 T_1$.

$$R_T(\lambda) = CT^5 F(\lambda T) = C \frac{(\lambda T)^5}{\lambda^5} F(\lambda T) = C \lambda^{-5} f(\lambda T)$$

2 As Origens da Mecânica Quântica

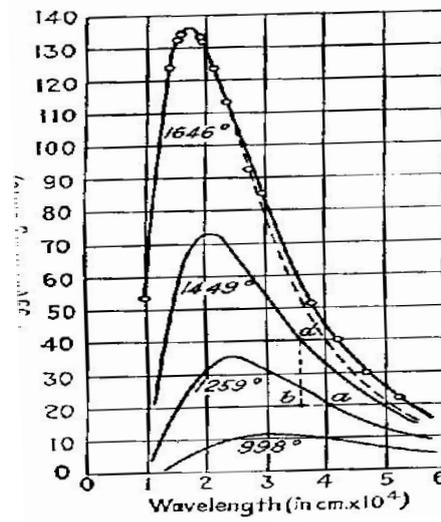


Figura 2.2: Distribuição espectral

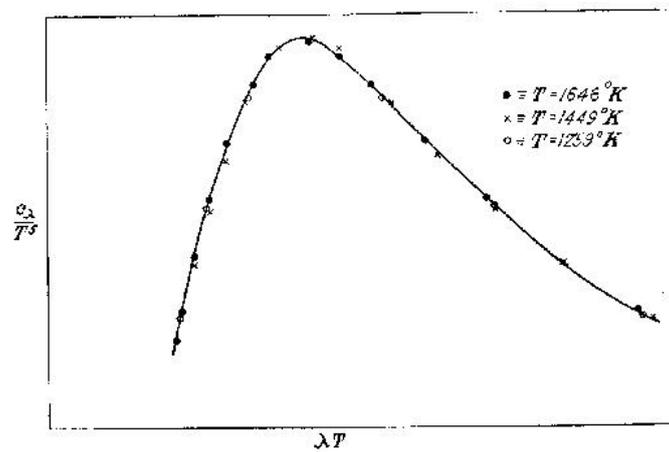


Figura 2.3: Verificação experimental da lei de deslocamento generalizada de Wien.

Onde $f(\lambda T) = (\lambda T)^5 F(\lambda T)$. Esta relação pode ser obtida a partir dos conceitos da termodinâmica e da mecânica estatística e é o máximo que se pode obter na explicação da radiação do corpo negro, com a física clássica. Como veremos a seguir, a tentativa de se obter $f(\lambda T)$ com base na física clássica falha completamente.

2.1.2 Aplicações e Exemplos: O Efeito Estufa

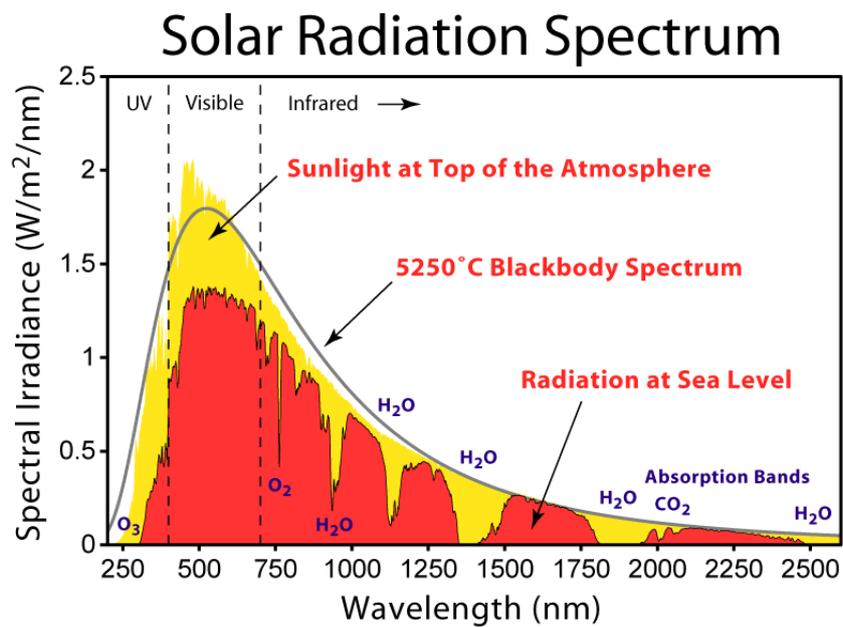


Figura 2.4: Espectro da radiação solar que atinge a Terra



Figura 2.5: Radiação infravermelho emitida pelo corpo humano (direita). Na figura da esquerda a mesma cena registrada com luz visível.

2 As Origens da Mecânica Quântica

Uma aplicação bastante atual dos conceitos de corpo negro, corresponde ao cálculo (que faremos em primeira aproximação), da temperatura média na superfície da Terra e do efeito estufa causado pela atmosfera terrestre. Constituída majoritariamente de nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂), há também na atmosfera outros componentes em quantidades bem menores, como H₂, O₃ (ozônio), vapor d'água, CO₂, NH₄, etc. São essas moléculas tri-atômicas as principais responsáveis pelo efeito estufa. A terra recebe energia solar na região do visível e reemite essa radiação na faixa do infra-vermelho. Como a atmosfera é relativamente transparente para a radiação incidente, mas bastante opaca para a radiação infra-vermelha emitida da Terra, temos então o que é chamado *Efeito Estufa*. Os espectros da radiação solar incidente, da radiação emitida pela Terra e de absorção pela atmosfera terrestre são vistos na figura 2.6.

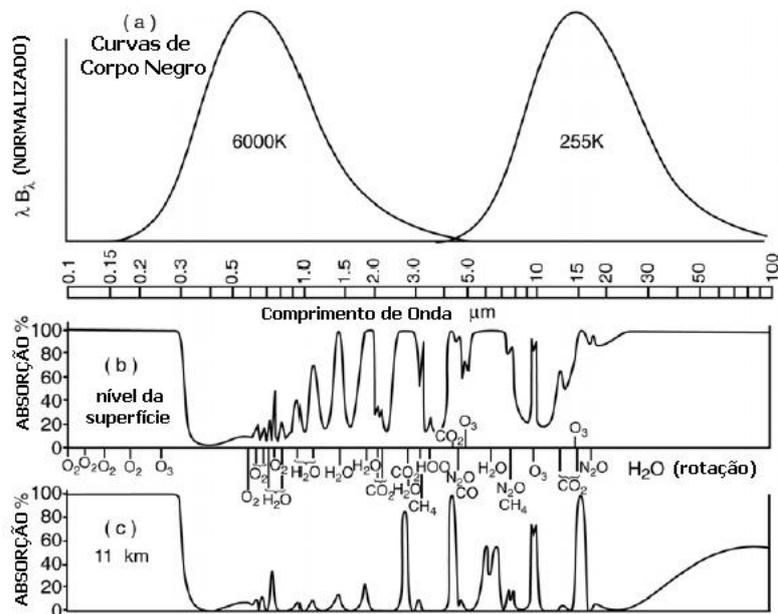


Figura 2.6: (a) Espectro de emissão de corpo negro para o Sol (6000 K) e para a Terra (255 K), (b) absorção da superfície até o topo, e (c) a radiação absorvida da tropopausa até o topo (Goody e Yung, “Atmospheric Radiation”, Oxford Univ. Press, 1989).

Vamos considerar a situação mais simples, com a atmosfera totalmente transparente, de modo que não há nenhum efeito estufa. Chamando de S a constante solar (radiação média que atinge o topo da atmosfera da Terra, por metro quadrado) e T_e a temperatura média da Terra nessas condições, e considerando a Terra como um corpo negro, temos:

$$S(1 - \alpha) = \sigma T_e^4 \Rightarrow T_e = \sqrt[4]{S(1 - \alpha)/\sigma}$$

Onde α é o albedo terrestre, ou seja a fração da energia incidente que é refletida de volta para o espaço. Tomando $S = 340\text{W/m}^2$, e $\alpha = 0,3$, obtem-se $T_e = 255\text{K}$, ou seja

-18C. Portanto, o efeito estufa causado pela atmosfera é fundamental para a vida no Planeta, elevando esta temperatura para cerca de +15C. Vamos agora considerar um modelo simples para a atmosfera, como sendo uma camada que é totalmente transparente para a radiação solar incidente (faixa do visível, também chamada de ondas curtas), mas que seja relativamente opaca para a radiação infravermelha. A radiação solar que atinge a superfície da Terra ($S(1 - \alpha)$) é absorvida pelo solo e reemitida, na forma de radiação de corpo negro à temperatura T_s (temperatura da superfície da Terra). Parte dessa energia é então absorvida pela atmosfera, que então terá uma temperatura de equilíbrio T_a . Considerando também a atmosfera como um corpo negro, ela irradiará σT_a^4 tanto em direção ao solo quanto para o espaço. Chamando ϵ o coeficiente de absorção da atmosfera, temos as seguintes equações de balanço radiativo (ver figura 2.7):

$$\begin{cases} S(1 - \alpha) = R(1 - \epsilon) + A \text{ (topo)} \\ S(1 - \alpha) + A = R \text{ (superfície)} \end{cases}$$

Onde $R = \sigma T_s^4$. Somando-se as duas equações, obtem-se:

$$2S(1 - \alpha) = R(2 - \epsilon)$$

Tomando $S(1 - \alpha) = \sigma T_e^4$, temos então:

$$2\sigma T_e^4 = \sigma T_s^4(2 - \epsilon) \Rightarrow T_s = \left(\frac{2}{2 - \epsilon}\right)^{1/4} T_e$$

para $\epsilon = 0$ temos a situação de atmosfera transparente e portanto $T_s = T_e$. Se imaginarmos a atmosfera totalmente opaca para o infravermelho (baixas frequências), então teremos o efeito estufa máximo. Neste caso, a temperatura média da superfície da Terra será:

$$T_s = 2^{1/4} T_e = 1,19 T_e = 303K$$

Isso corresponde a 30C de temperatura média, o dobro dos 15C atuais. Para obtermos a temperatura média atual, devemos considerar um fator de absorção da atmosfera $\epsilon \simeq 0,75$).

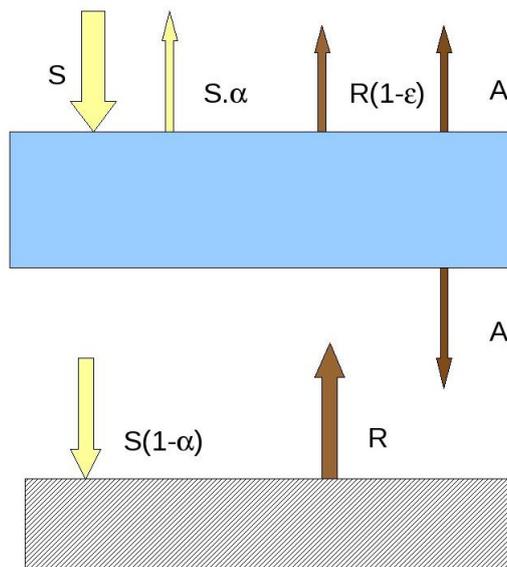


Figura 2.7: Balanço energético Terra-Atmosfera

Para uma estimativa mais realista da temperatura média da superfície (e parte inferior da atmosfera), deve-se considerar um grande número de camadas na atmosfera, fazendo-se o balanço energético em cada uma, bem com ter em conta outras formas de transferência de energia, como correntes na atmosfera, efeito de chuvas, etc.

2.1.3 A Lei de Rayleigh-Jeans

No interior da cavidade de um corpo negro, temos uma certa distribuição espectral de radiação eletromagnética em equilíbrio termodinâmico com as paredes da cavidade. Essas ondas são produzidas por osciladores (p. ex. elétrons em agitação térmica) nas paredes da cavidade. Nas paredes de uma cavidade metálica há sempre elétrons e outras cargas elétricas em constante vibração devido a energia térmica, e portanto gerando essas ondas. Não precisamos saber como essas ondas são geradas, mas sabemos que devem ser geradas de alguma forma. Isso é o que também sabiam os físicos do século XIX, quando estudavam esse problema. As ondas na cavidade, para se manterem em equilíbrio, devem corresponder a ondas estacionárias. Como as ondas eletromagnéticas correspondem a campos elétricos oscilantes na direção perpendicular à direção de propagação, nas posições extremas (isto é nas paredes), essas ondas devem ter amplitude sempre nula, pois o campo elétrico paralelo à superfície de um metal não pode ser diferente, sendo sempre cancelado pela mobilidade das cargas elétricas nos metais. Vamos a seguir obter a função que descreve a densidade de energia eletromagnética no interior de uma cavidade, $\rho_T(\lambda) = d^2U/dVd\lambda$. A Quantidade $R(\lambda)$ corresponde à potência irradiada pela cavidade, por unidade de área e de comprimento de onda: $R_T(\lambda) = d^3U^{irr}/dAd\lambda dt$. Pode-se mostrar que $R(\lambda) = \frac{c}{4}\rho_T(\lambda)$.

Usando a teoria cinética clássica, podemos calcular a função de distribuição de energia

das ondas na cavidade. Para isso, devemos conhecer o número total de graus de liberdade das ondas na cavidade, ou seja o número de ondas por intervalo de frequências entre ν e $\nu + d\nu$ ou comprimentos de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$. Para obter esta função, vejamos antes um caso mais simples, unidimensional, como o da corda de um violão. A condição de ondas estacionárias numa corda de violão de comprimento L implica na amplitude nula das ondas nas extremidades de fixação da corda. Portanto as ondas estacionárias poderão ter comprimentos de onda $\lambda_1 = 2L, \lambda_2 = L, \lambda_3 = \frac{2L}{3}, \dots$, ou de um modo geral: $\lambda_n = \frac{2L}{n}$. Como $\nu = c/\lambda$, as frequências possíveis correspondentes são dadas por $\nu = \frac{c}{2L}n$ ou $n = \frac{2L}{c}\nu$.

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

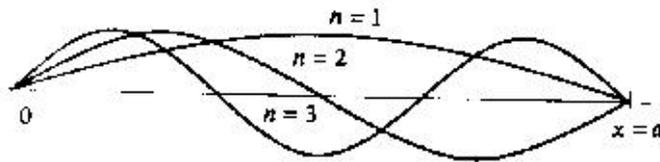


Figura 2.8: Modos de vibração de uma corda de violão

No caso da radiação do corpo negro, estamos interessados principalmente na faixa de frequências acima do infravermelho. Como os comprimentos de onda da radiação eletromagnética nessa região são menores que $10^{-6}m$, com cavidades de dimensões da ordem de alguns cm, os n correspondentes são 10^4 ou maiores. Portanto, faz sentido, para esses valores, aproximar n por uma variável contínua e perguntarmos pelo número de ondas estacionárias $dn = N(\nu)d\nu$ com frequências entre ν e $\nu + d\nu$. Da expressão acima para n em função de ν , temos: $N(\nu)d\nu = \frac{2L}{c}d\nu$. Ou seja, temos uma densidade uniforme de ondas por unidade de frequência. No caso tridimensional da cavidade, devemos considerar uma onda propagando-se numa direção arbitrária, fazendo um ângulo α com a direção do eixo x , β com a do eixo y e γ com a do eixo z . Uma onda eletromagnética tri-dimensional como essa, tem seu campo elétrico dado pela relação:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_x \vec{i} + E_y \vec{j} + E_z \vec{k}$$

onde

$$E_x = E_{ox} \sin(2\pi x/\lambda_x) \sin(2\pi \nu t)$$

e expressões semelhantes para E_y e E_z . Para uma cavidade cúbica de lado L , a condição para ondas estacionárias (componente de E paralelo à parede deve ser sempre nulo) é dada por: $2L/\lambda_x = n_x, 2L/\lambda_y = n_y$ e $2L/\lambda_z = n_z$, com n_x, n_y, n_z números inteiros. Conforme visto na figura bidimensional abaixo, as relações entre λ e λ_x, λ_y e n_z são dadas por: $\lambda = \lambda_x \cos \alpha = \lambda_y \cos \beta = \lambda_z \cos \gamma$, onde γ é o ângulo formado com a direção de propagação da onda, com o eixo z , não mostrado na figura. Portanto temos as equações:

2 As Origens da Mecânica Quântica

$$\frac{2L}{\lambda} \cos \alpha = n_x; \quad \frac{2L}{\lambda} \cos \beta = n_y; \quad \frac{2L}{\lambda} \cos \gamma = n_z$$

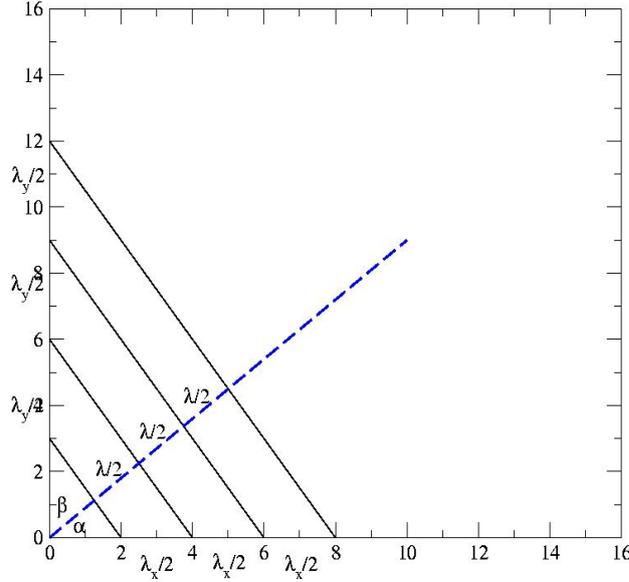


Figura 2.9: Representação bi-dimensional de uma onda estacionária numa cavidade.

elevando ao quadrado essas equações e somando, notando-se ainda que os ângulos acima obedecem a relação $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ (para o caso bi-dimensional vê-se facilmente pois $\cos^2 \beta = \cos^2(\pi/2 - \alpha) = \sin^2 \alpha$) temos então:

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{2L}{\lambda}\right)^2$$

Tomando agora $\nu = c/\lambda$ e substituindo na relação acima, temos:

$$\nu = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{n_x^2}{L^2} + \frac{n_y^2}{L^2} + \frac{n_z^2}{L^2}}$$

Portanto, o número de ondas de frequência menores ou iguais a ν corresponde a todas as combinações de n_x, n_y, n_z tais que o valor do membro direito da equação acima seja menor ou igual a ν . Para encontrar esse número, vamos colocar num gráfico 3D, com eixos $x = \frac{n_x}{L}$, $y = \frac{n_y}{L}$ e $z = \frac{n_z}{L}$ pontos correspondentes a cada valor de n_x, n_y, n_z (ver figura 2.11), lembrando que somente faz sentido valores positivos de n_x, n_y, n_z (ou seja, um octante).

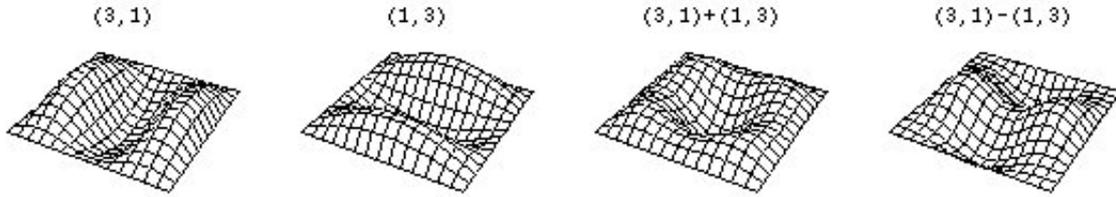


Figura 2.10: Ondas estacionárias em uma membrana. a) $n_x=3$, $n_y=1$; b) $n_x=1$, $n_y=3$; c) $n_x=3$, $n_y=3$; d) $n_x=3$, $n_y=3$, fase oposta.

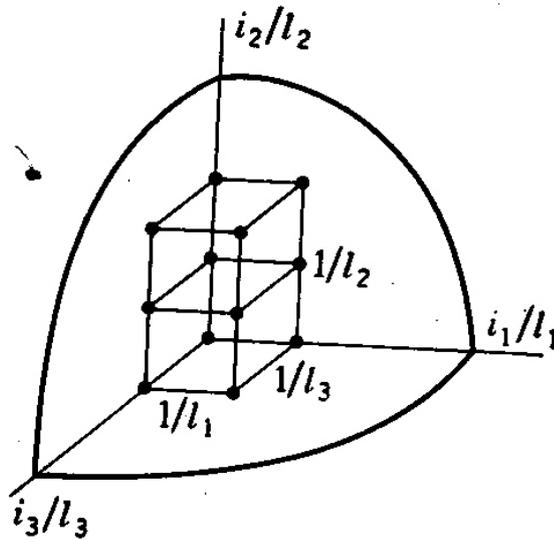


Figura 2.11: Representação dos diferentes modos de ondas estacionárias na cavidade, com valor de $\nu \leq \frac{c}{2} \sqrt{\frac{n_x^2}{L^2} + \frac{n_y^2}{L^2} + \frac{n_z^2}{L^2}}$ No presente caso, $l_1 = l_2 = l_3 = L$

2 As Origens da Mecânica Quântica

O volume ocupado por cada ponto é igual a $1/L^3$. Portanto a densidade de pontos (número de pontos por unidade de volume) é $\rho = L^3$. O volume correspondente aos valores de n_x, n_y, n_z que fornecem freqüências menores que ν é $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ com $r = \sqrt{\frac{n_x^2}{L^2} + \frac{n_y^2}{L^2} + \frac{n_z^2}{L^2}} = \frac{2\nu}{c}$. Portanto o número total n é dado por:

$$n = \rho \times V = \frac{4}{3}\pi L^3 \left(\frac{\nu}{c}\right)^3$$

A fração (dn) de ondas com freqüência entre ν e $\nu + d\nu$ pode então ser obtida derivando-se a expressão acima:

$$dn = N(\nu)d\nu = \frac{4\pi L^3}{c^3}\nu^2 d\nu$$

Para cada uma dessas freqüências, temos na verdade duas ondas independentes, com a direção do campo elétrico em duas direções perpendiculares. Portanto o número total de ondas estacionárias na cavidade é o dobro da quantidade obtida acima:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3}\nu^2 d\nu$$

O teorema de equi-partição de energia diz que cada grau de liberdade na expressão para a energia de um sistema, corresponde a uma energia média $\frac{1}{2}kT$. No caso de osciladores e de ondas, a cada oscilador ou onda temos dois graus de liberdade (energias cinéticas e potencial elástica, ou energia no campo elétrico e no magnético no caso das ondas). Portanto a energia média por onda estacionária será kT . Obtemos então o espectro de densidade de energia por unidade de volume ($= L^3$) e por unidade de freqüência das ondas na cavidade:

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{1}{V}kTN(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2 d\nu$$

Para obtermos a expressão em termos do comprimento de onda, ($\rho(\lambda)d\lambda$) devemos lembrar que o número de ondas com freqüência entre ν_1 e $\nu_2 = \nu_1 + d\nu$ é o mesmo que o de ondas com comprimento de onda entre $\lambda_1 = c/\nu_1$ e $\lambda_2 = \lambda_1 + d\lambda$. Como, se para um dado $d\nu$ positivo, o correspondente $d\lambda$ será negativo, temos então a relação $dn = \rho(\lambda)d\lambda = -\rho(\nu)d\nu$. Ainda, como $d\nu = -(c/\lambda^2)d\lambda$, temos finalmente:

$$\rho_T(\lambda)d\lambda = -\frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2 d\nu = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}d\lambda = \frac{8\pi k}{\lambda^5}\lambda T d\lambda$$

que é a lei de Rayleigh-Jeans para a radiação do corpo negro. Note que a medida que vamos para freqüências maiores do espectro (ultravioleta) $\rho(\nu)$ cresce continuamente, enquanto que a curva experimental tende a zero. Esta falha na previsão clássica ficou conhecida como a catástrofe do ultravioleta.

2.1.4 A Teoria de Planck Para a Radiação do Corpo Negro

No final do século XIX, Max Planck procurava uma solução para o problema da radiação do corpo negro. Sabendo que o entendimento desse fenômeno era fundamental, concluiu que deveria haver alguma falha nas teorias, mas cujas origens não eram até então conhecidas. Por isso tentou, exaustivamente, qualquer solução para o problema, mesmo que para tal, tivesse que fazer hipóteses não muito justificáveis. Vamos tentar seguir um possível caminho desenvolvido por Planck, com base em nossas deduções anteriores para o caso das moléculas de gás. Na obtenção da energia média das partículas do gás, utilizamos inicialmente uma distribuição discreta de valores de velocidade (ou de energia) para as moléculas do gás e depois substituímos essa distribuição por outra contínua. Vamos voltar e reconsiderar esta hipótese, para o caso os osciladores harmônicos correspondentes à radiação em equilíbrio na cavidade do corpo negro. A distribuição de energias de Maxwell-Boltzmann para osciladores harmônicos unidimensionais ($E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2$) é dada por: $F(E) = Ae^{-E/kT}$. Considerando então que temos n_i osciladores com energia E_i e tomando as energias discretas E_i em intervalos regulares, $E_0 = 0$; $E_1 = \Delta E$; $E_2 = 2\Delta E$ e assim por diante e supondo ainda que a distribuição de Maxwell-Boltzmann seja válida, os n_i seriam dados por:

$$n_i = n_o e^{-E_i/kT} = n_o e^{-i\Delta E/kT}$$

Com base nessa hipótese, vamos calcular a energia média dos osciladores:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum n_i E_i}{\sum n_i} = \frac{1}{N} (n_o E_0 + n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots) =$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} (0 + \Delta E n_o e^{-\Delta E/kT} + 2\Delta E n_o e^{-2\Delta E/kT} + \dots)$$

$$\langle E \rangle = \frac{n_o \Delta E e^{-\Delta E/kT}}{N} (1 + 2e^{-\Delta E/kT} + 3e^{-2\Delta E/kT} + \dots)$$

observando que o termo entre parênteses na expressão acima pode ser escrito como $(1 + 2x + 3x^2 + \dots)$ e que esta soma é igual a $\frac{1}{(1-x)^2}$, temos:

$$\langle E \rangle = \frac{n_o \Delta E e^{-\Delta E/kT}}{N} \frac{1}{(1 - e^{-\Delta E/kT})^2}$$

A soma $N = \sum n_i$ pode ser também desenvolvida:

$$N = \sum n_i = (n_o + n_o e^{-\Delta E/kT} + n_o e^{-2\Delta E/kT} + \dots) = n_o (1 + x + x^2 + \dots) = \frac{n_o}{(1-x)}$$

e portanto $N = \frac{n_o}{1 - e^{-\Delta E/kT}}$. Substituindo este valor na expressão para $\langle E \rangle$, temos:

$$\langle E \rangle = \frac{\Delta E e^{-\Delta E/kT} (1 - e^{-\Delta E/kT})}{(1 - e^{-\Delta E/kT})^2} = \frac{\Delta E e^{-\Delta E/kT}}{1 - e^{-\Delta E/kT}} = \frac{\Delta E}{e^{\Delta E/kT} - 1}$$

2 As Origens da Mecânica Quântica

Veja que se tomarmos o limite para $\Delta E \rightarrow 0$ obtemos o resultado clássico, $\langle E \rangle = kT$:

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{e^{\Delta E/kT} - 1} = \frac{\Delta E}{\Delta E/kT} = kT$$

Aplicando agora o valor obtido para $\langle E \rangle$ na expressão de Rayleigh-Jeans para a distribuição de energias da radiação do corpo negro, obtemos:

$$\rho(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \langle E \rangle d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{\Delta E}{e^{\Delta E/kT} - 1} d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{\lambda \Delta E}{e^{\Delta E/kT} - 1} d\lambda$$

Com base no resultado obtido utilizando o deslocamento de Wien generalizado, a expressão $\frac{\lambda \Delta E}{e^{\Delta E/kT} - 1}$ deve ser portanto uma função $f(\lambda T)$. Para que isso ocorra, temos duas possibilidades na escolha de ΔE . Por exemplo, $\Delta E = \alpha T$ ou $\Delta E = \beta/\lambda$. Com a primeira possibilidade, a distribuição para a radiação do corpo negro fica:

$$\rho(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{\alpha \lambda T}{e^{\alpha/k} - 1} d\lambda$$

e com a segunda possibilidade:

$$\rho(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{\beta}{e^{\beta/\lambda kT} - 1} d\lambda$$

Notemos que com a escolha da primeira possibilidade para ΔE , continuamos a ter a “catástrofe do ultra-violeta”, mas escolhendo-se a segunda possibilidade, essa divergência para $\lambda \rightarrow 0$ não ocorre, pois:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\gamma/\lambda} - 1} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{e^{-\gamma/\lambda}}{\lambda^5} = 0$$

Planck verificou ainda que a expressão obtida para $\rho(\lambda)$ descrevia perfeitamente os dados experimentais, escolhendo-se o valor da constante β tal que $\beta = hc$ onde c é a velocidade da luz e $h = 6.23 \cdot 10^{-34} J s = 4.14 \cdot 10^{-15} eV s$ é hoje conhecida como a constante de Planck, considera como uma constante universal da natureza. Usando a relação mostrada anteriormente, $R_T(\lambda) = \frac{c}{4} \rho_T(\lambda)$, temos finalmente a expressão:

$$R_T(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda^5} \frac{hc^2}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

ou, em termos de frequências:

$$R_T(\nu) = \frac{2\pi}{c^2} \nu^3 \frac{h}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Max Planck apresentou estes resultados numa reunião da Sociedade Alemã de Física em 14 de dezembro de 1900. Esta data é considerada como a do nascimento da Mecânica Quântica.

Devemos mencionar ainda um importante detalhe da teoria de Planck. De acordo com sua hipótese, um oscilador harmônico pode ter energias que são múltiplas de uma quantidade fixa, $h\nu$: $E = 0, h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu, \dots$. A emissão (e a absorção) de radiação pelo oscilador ocorre somente quando ele “pula” de um estado de energia para um outro vizinho. Passando do estado de energia $nh\nu$ para o imediatamente abaixo, $(n - 1)h\nu$, o oscilador perde uma quantidade de energia $h\nu$ que é emitida na forma de um “pulso” de radiação. Uma quantidade $h\nu$ de energia pode também ser absorvida pelo oscilador, passando de um estado $nh\nu$ para o de energia $(n + 1)h\nu$. Essas idéias (principalmente a de absorção) não eram ainda muito claras quando Planck postulou sua teoria, uma vez que ele não havia incluído a quantização da energia radiante (o fóton), que seria introduzida mais tarde, como veremos, por Albert Einstein.

2.1.5 O Calor Específico dos Sólidos

Um outro sistema em que a hipótese de Planck foi inicialmente aplicada, é o caso do calor específico de sólidos. Como vimos, classicamente, considerando os átomos de um mol de um sólido como um conjunto de $3N_A$ osciladores harmônicos, a capacidade calorífica a volume constante será $C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = 3R$. Experimentalmente este é o valor obtido para altos valores de T, mas C_v tende a zero, quando a temperatura absoluta tende a zero. Einstein, em 1908, usou o resultado de Planck para a energia média de um conjunto de osciladores, considerando os átomos do sólido como um conjunto de $3N_A$ osciladores de frequência ν , sendo portanto a energia média por mol dada por:

$$U = 3N_A \langle E \rangle = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

de onde se obtém:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = \frac{3N_A h\nu \left(\frac{h\nu}{kT^2}\right) e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = \frac{3N_A k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

ou, substituindo $N_A k = R$,

$$C_v = \frac{3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

No limite para altas temperaturas, $e^{h\nu/kT} \rightarrow 1$ e

$$(e^{h\nu/kT} - 1)^2 = \left(1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots - 1\right)^2 = \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \dots\right)$$

e portanto, $C_v = 3R$, conforme previsto. Analogamente é fácil verificar que o resultado tende a zero para T tendendo para zero. Para cada sólido, deve ser encontrado o valor da frequência ν dos osciladores (que dependem da “força de mola” da ligação entre os átomos

2 As Origens da Mecânica Quântica

em cada caso. Este valor pode ser definido em termos da chamada temperatura de Einstein $T_E = h\nu/k$. Na figura 2.6, vemos o resultado previsto pela equação acima, comparado com dados experimentais. Embora qualitativamente correto, há ainda pequenas discrepâncias com relação aos resultados experimentais. Somente em 1912, P. Debye, considerando as moléculas vibrando não todas numa mesma frequência, mas como um sistema de osciladores acoplados de diferentes frequências, conseguiu obter o resultado correto para este problema.

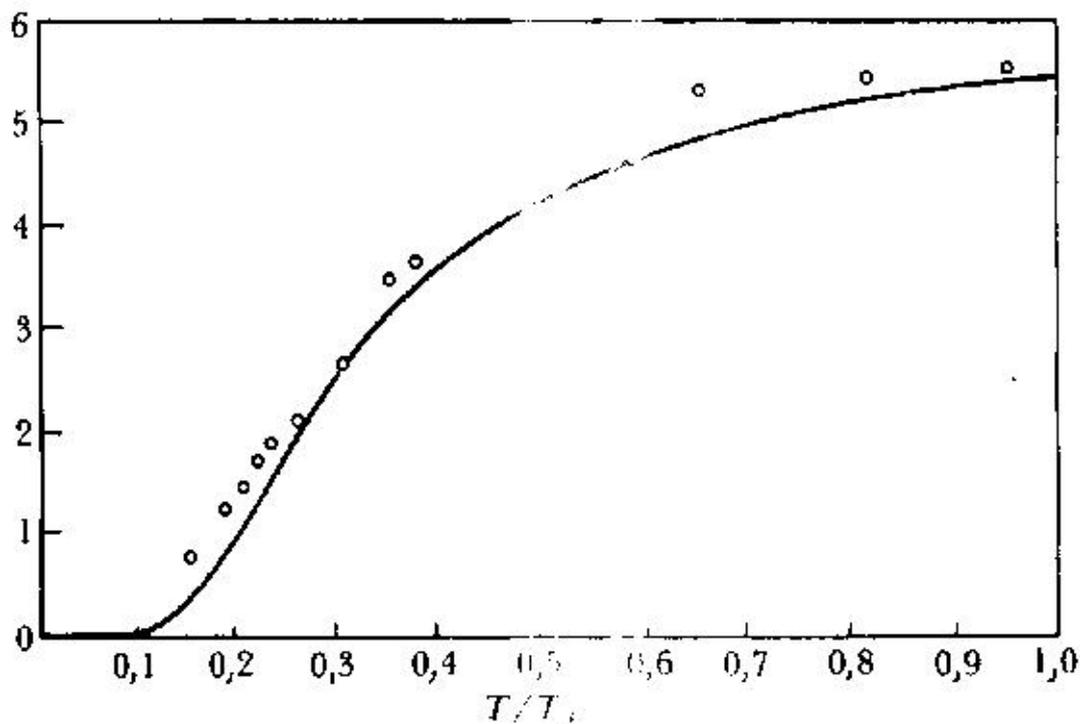


Figura 2.12: Teoria de Einstein para o calor específico de sólidos

2.2 O Efeito Fotoelétrico

Por volta de 1887, H. Hertz realizava a série de experimentos com os quais demonstrou a existência das ondas eletromagnéticas. Para isso utilizou um circuito ressonante tipo bobina-capacitor, convenientemente acoplado a um par de pontas metálicas colocadas a uma pequena distância uma da outra. Induzindo um pulso de tensão no sistema, ondas eletromagnéticas eram emitidas pelo sistema e uma faísca entre as pontas era produzida. A uma certa distância desse sistema, um outro sistema análogo, funcionava como receptor das ondas hertzianas. No receptor, a energia eletromagnética capturada pelo sistema era utilizada para produzir a faísca nas correspondentes pontas. Hertz mediu a intensidade do sinal recebido afastando controladamente as pontas do receptor, até que estas não produzissem mais faíscas, para uma dada condição do gerador. Analisando cuidadosamente

o problema, verificou que podia obter faíscas com distâncias maiores entre as pontas, se deixasse a luz produzida pelas pontas do gerador atingir as do receptor. Utilizando vários obstáculos colocados entre as pontas dos dois aparelhos, como papelão, vidro e quartzo, observou que o vidro, diferentemente do quartzo, afetava a distância máxima e concluiu, corretamente, que o efeito era causado pela incidência, nas pontas do receptor, de luz ultravioleta produzida na descarga do transmissor. Este fenômeno é conhecido como *efeito fotoelétrico*: a luz ultravioleta (ou radiações mais energéticas como raios X e raios gama) incidindo num metal faz com que elétrons sejam ejetados da superfície metálica.

É interessante notar a ironia desta descoberta, pois ao mesmo tempo que demonstrava a existência das ondas eletromagnéticas, a observação deste fenômeno secundário levaria, muitos anos depois, ao desenvolvimento da teoria corpuscular da luz, desenvolvida por Einstein em 1905 exatamente para explicar este fenômeno.

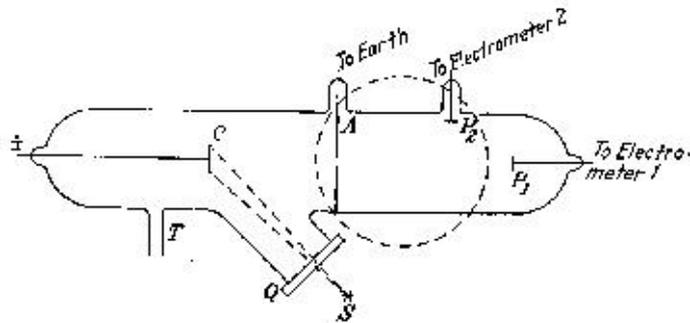


Figura 2.13: Fotocélula como a usada por Lenard para o estudo do efeito fotoelétrico.

Mais tarde, por volta de 1900, numa série de experimentos realizados independentemente por Lenard e por Merrit e Stewart, as propriedades gerais deste fenômeno foram estabelecidas. Utilizando um instrumento semelhante ao visto na figura 2.7, foi demonstrado serem emitidas partículas do catodo, com mesma razão e/m dos raios catódicos. Todos os eletrodos são mantidos em vácuo e cuidados especiais devem ser tomados com a qualidade da superfície do catodo (chamado de fotocatodo), pois em geral, a oxidação ou contaminação da superfície deste reduz consideravelmente o efeito. Iluminando-se o catodo C com luz introduzida pela janela de quartzo Q pode-se então coletar os elétrons emitidos pelo catodo, no anodo A. Mantendo-se uma diferença de potencial suficientemente grande entre o anodo (+) e o catodo (-), observa-se que a chamada corrente fotoelétrica é proporcional à intensidade de luz incidente no catodo. Diminuindo-se a tensão, à partir de um certo valor, a corrente começa a diminuir. Para polarização reversa (catodo + e anodo -), a corrente continua a diminuir com o aumento da tensão, permanecendo nula para valores de tensão reversa maiores que um dado valor V_0 , como visto na figura abaixo. Observa-se também que o valor de V_0 é proporcional à frequência da luz incidente. Outra observação corresponde à da existência de um limiar de frequências para a ocorrência do efeito. Mesmo com polarização direta dos eletrodos, a corrente fotoelétrica permanece nula para luz incidente de frequência abaixo de um certo valor ν_0 , independente da intensidade da

2 As Origens da Mecânica Quântica

luz incidente. Outra característica do fenômeno é que não há nenhum intervalo de tempo entre a incidência da luz e o aparecimento da corrente fotoelétrica.

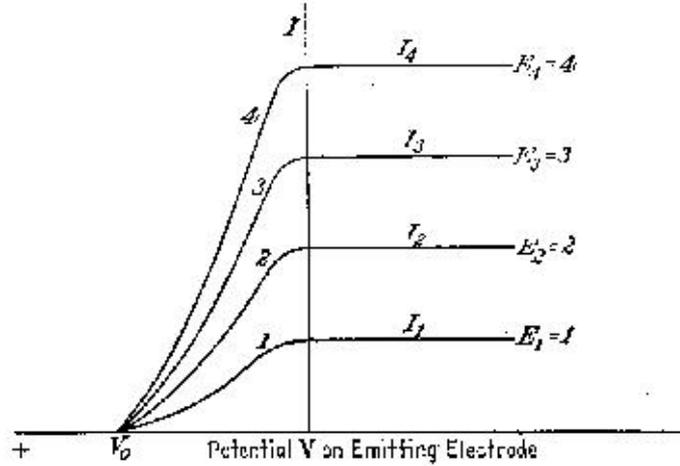


Figura 2.14: Curvas características de $I \times V$, para diferentes intensidades de luz, de mesmo comprimento de onda.

Sabendo-se que são emitidos elétrons da superfície metálica, pode-se então associar o potencial reverso V_o para o qual cessa a corrente com a energia máxima dos elétrons emitidos. V_o é chamado potencial de freamento e a energia máxima dos elétrons emitidos é dada por:

$$E_c^m = eV_o$$

Classicamente, podemos considerar o elétron atômico recebendo energia através do campo elétrico oscilante da onda eletromagnética, como num oscilador harmônico forçado. A luminosidade da onda estando uniformemente distribuída e sendo igual a I (W/m^2) e cada elétron recebe uma energia $I\pi a^2$ por segundo, onde a é a dimensão do sistema oscilante, tipicamente o raio atômico. Portanto qualquer que seja a frequência da onda eletromagnética, o elétron deveria receber a mesma energia, desde que elas tivessem a mesma intensidade. Por outro lado, mesmo para luz de baixa intensidade, a energia cedida pela onda poderia ser armazenada pelo elétron oscilante durante um intervalo de tempo Δt , até que esta fosse maior que a energia de ligação do elétron ao metal, e então este seria ejetado. Por exemplo, sabendo-se que para o potássio (K), a energia de ligação do elétron ao metal é de cerca de $2.1 eV = 3.4 \cdot 10^{-19} J$. Fazendo-se incidir numa placa de K luz de intensidade de $1 W/m^2$, e considerando o raio atômico $a \sim 10^{-10} m$ o elétron receberá energia a uma taxa dada por:

$$R = \pi a^2 \cdot 1 = 3.14 \cdot 10^{-20} J/s$$

portanto, para arrancar o elétron, seria necessário esperar um intervalo de tempo

$$\Delta t = \frac{3.4 \cdot 10^{-19}}{3.14 \cdot 10^{-20}} \cong 10 s$$

Em 1905, Albert Einstein, utilizando, de uma forma mais geral, as idéias de Planck para a energia dos osciladores na cavidade do corpo negro, conseguiu explicar as propriedades observadas no efeito fotoelétrico. Planck, em sua demonstração, se restringiu à quantização da energia para o caso dos osciladores (elétrons) nas paredes da cavidade. As ondas no interior da cavidade (produzida pelos elétrons oscilando) eram quantizadas em decorrência disso. Einstein, ao invés disso, considerou que a própria energia radiante era quantizada, sendo portanto constituída de corpúsculos cada um portanto uma quantidade fixa de energia. Os fenômenos usuais não permitiriam observar essa característica devido ao enorme número de fótons normalmente associado à energia radiante (assim como um líquido aparenta ser um fluido contínuo e não formado por elementos discretos). É interessante notar, que antes da descoberta da difração da luz, Newton desenvolveu um modelo corpuscular para a luz, que no entanto não corresponde às idéias de Einstein, principalmente porque seu modelo não previa a difração da luz, fenômeno tipicamente ondulatório). Para explicar a difração e a interferência, Einstein supôs que as partículas de luz (fótons) não se movem como partículas usuais, mas que se propagam com intensidades médias dada pela amplitude da onda eletromagnética associada, dada pelo modelo ondulatório. O caráter corpuscular seria manifestado apenas no processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria (na emissão e absorção). Seguindo as idéias de Planck, associou à radiação de frequência ν , fótons de energia $E = h\nu$. A intensidade de luz é agora dada pelo número de fótons emitidos por unidade de tempo. Supôs também, que no efeito fotoelétrico, um único fóton interage com um elétron, sendo completamente absorvido por este, que após a interação terá uma energia cinética:

$$E_c^o = h\nu$$

Após receber esta energia pela interação com o fóton, o elétron deve ainda perder alguma energia até escapar da superfície do metal. A energia cinética do elétron ejetado do metal será portanto:

$$E_c = E_c^o - w = h\nu - w$$

onde w é o trabalho realizado para arrancar o elétron do metal. Esta energia depende das condições em que a interação se deu. Aqueles que, após a interação não perdem nenhuma energia extra, mas somente a energia necessária para vencer a barreira de potencial existente na superfície dos metais, conhecida como *função de trabalho*, w_o , terão energia cinética máxima. Portanto a energia cinética máxima dos elétron emitidos será dada por:

$$E_c^m = h\nu - w_o$$

Isso explica perfeitamente a existência de um limiar de frequências ($h\nu > w_o$) para a emissão dos fotoelétrons e também que a energia dos elétrons emitidos não esteja relacionada à intensidade da luz incidente, mas sim que a corrente elétrica (número de elétrons emitidos) seja proporcional à intensidade de luz (número de fótons absorvidos).

Em 1914, R. Millikan realizou uma série de medidas com grande precisão, do potencial de freamento V_o em função da frequência da luz incidente e obteve a confirmação da teoria

2 As Origens da Mecânica Quântica

de Einstein, determinando a constante de Planck. Em 1921 Einstein recebeu o prêmio Nobel pelo desenvolvimento da teoria para o efeito fotoelétrico. As idéias originais de Planck se mostravam ser de aplicação mais geral e a Mecânica Quântica começava seu desenvolvimento.

A questão a respeito do tipo de elétron que interage com o fóton é outra questão que não tem explicação clássica. Sabe-se que os condutores são muito mais eficientes na produção de fotoelétrons que os materiais isolantes, que praticamente não têm elétrons ejetados, a não ser com a irradiação por fótons de maiores energias, como os raios-X. Como num condutor tem-se os elétrons ligados aos átomos e os chamados elétrons de condução, que são livres dentro do metal, espera-se que sejam esses os envolvidos no efeito fotoelétrico (a teoria clássica da condução elétrica em metais foi desenvolvida por Lorentz e outros, logo após a descoberta dos elétrons). Entretanto, pode-se verificar facilmente que na colisão de um elétron livre com um fóton, não pode haver simultaneamente a conservação de energia e momento. O momento linear de um fóton pode ser obtido com base na equação relativística que relaciona energia e momento $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$, que para partículas sem massa de repouso, como o fóton, se reduz a $E = pc$. Supondo por exemplo que a energia se conserva, $E = h\nu = p_e^2/2m_e$. Mas $p_f = E/c = h\nu/c \neq p_e = \sqrt{2m_e h\nu}$. Para que a interação entre o fóton e um elétron possa ocorrer, este último deve estar ligado a um terceiro corpo, de massa muito maior (como por exemplo um átomo), de modo que possa receber a quantidade de movimento necessária para haver a conservação, sem no entanto carregar muita energia, de modo que com boa aproximação tem-se ainda $E_e = h\nu$. Outro ponto que dificulta a interpretação de que são os elétrons livres (ou metálicos) os responsáveis pela interação, é que esses elétrons, formando uma espécie de gás no interior do metal (gás de elétrons livres) deveriam ter energia cinética distribuída de acordo com a distribuição de Maxwell. Portanto após a colisão, a energia total do elétron seria em média $h\nu + \frac{3}{2}kT$, de modo que a energia média dos elétrons emitidos deveria depender da temperatura. Efeitos da temperatura na energia cinética desses elétrons pode ser observados no caso da chamada emissão termoelétrica, bastante estudado na época. O efeito pode ser entendido qualitativamente como uma “evaporação” dos elétrons mais energéticos, que têm de vencer a barreira de potencial da superfície metálica (função de trabalho) para serem emitidos. A corrente termoelétrica como função da temperatura é dada pela equação de Richardson:

$$I = AT^2 e^{-w_t/kT}$$

onde w_t é o trabalho realizado pelo elétron para sair do metal. Evidências de que os fotoelétrons são de mesma origem são obtidas da constatação que os valores medidos para a função de trabalho de metais pelo efeito termoelétrico e pelo fotoelétrico são iguais ($w_t = w_o$). Embora para temperaturas próximas à ambiente ou menores, a energia térmica média é pequena (~ 0.04 eV) e portanto seu efeito na energia dos elétrons ejetados dificilmente seria notado. Millikan e Winchester estudaram cuidadosamente a dependência do potencial de freamento com a temperatura, não observando nenhum efeito, mesmo a temperaturas bem mais altas, quando a energia térmica chega a cerca de 0.2 eV. A atribuição dos elétrons atômicos como sendo os responsáveis pelos fotoelétrons emitidos traz outras dificuldades

ainda maiores na interpretação do efeito.

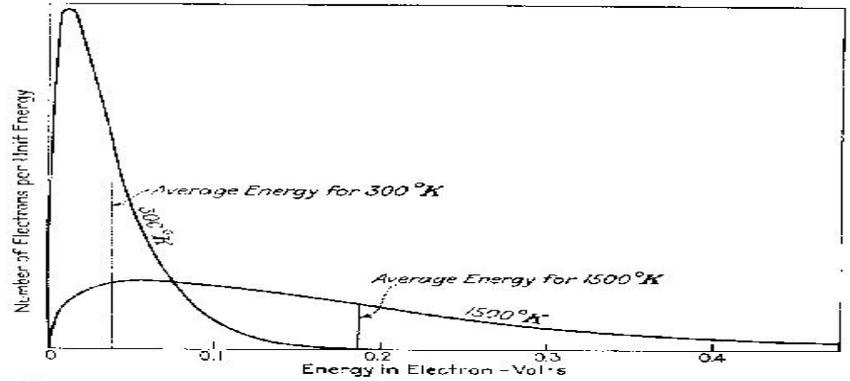


FIG. 42.—Distribution of energy among (conduction) electrons at temperatures of 300°K. and 1500°K., according to the Maxwell (i.e., classical) distribution law.

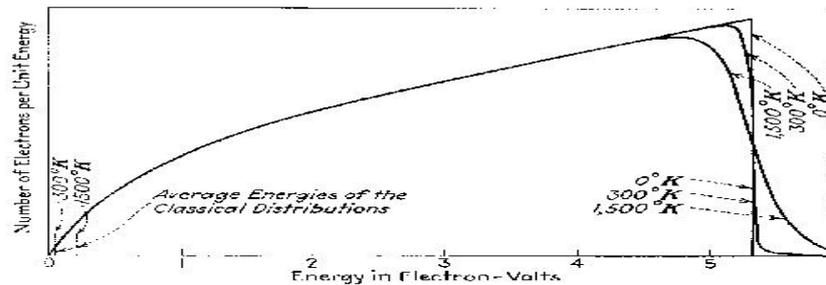


Figura 2.15: Comparação entre as distribuições de Maxwell-Boltzmann e a de Fermi-Dirac para elétrons de condução em metais.

A solução para o problema só pode ser obtida mais tarde, quando por volta de 1928 Sommerfeld introduziu uma nova teoria para a condução elétrica em metais, baseada na distribuição quântica de energia dos elétrons de condução (distribuição de Fermi-Dirac), ao invés da distribuição maxwelliana. De acordo com a mecânica quântica, partículas como o elétron, próton, etc., chamadas férmions, não podem compartilhar um mesmo estado de energia. A figura 2.9 mostra a diferença entre as distribuições clássicas e as correspondentes quânticas, para várias temperaturas diferentes. Contrário à distribuição clássica, na quântica há apenas uma pequena alteração na distribuição dos elétrons com energia próximas à energia máxima, chamada energia de Fermi. Neste caso, a barreira de potencial na superfície do metal tem energia $E_b = E_F + w$ onde w é a função de trabalho definida anteriormente. Portanto se um fóton interage com um elétron com energia próxima a E_F ele escapa com energia máxima. Se um elétron mais interno é o que recebeu a interação, a energia de escape será menor. Os efeitos da temperatura, conforme visto na figura, são muito pequenos para serem medidos com a técnica utilizada por Millikan. Entretanto, eles fazem com que a corrente de fotoelétrons, medida como função da tensão de freamento caia assintoticamente a zero, tornando mais difícil a determinação de V_0 . Na teoria quântica da condução, esses elétrons não são considerados livres, mas ligados ao

2 As Origens da Mecânica Quântica

metal como um todo. Portanto é a massa metálica total que recebe a quantidade faltante de momento, necessária para sua conservação.

2.3 Exercícios

1. Mostre que a lei de radiação de Planck se reduz à lei de Wien para pequenos comprimentos de onda e a lei de Rayleigh-Jeans para os grandes. (Sugestão: Expanda o termo exponencial em série de potências para obter a segunda destas leis.) Dado que:

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT}} \quad (\text{Lei de Wien})$$

2. Mostre que a densidade de energia total na radiação de corpo negro sobre toda a faixa de frequências de 0 a ∞ é idêntica na forma à lei de Stefan-Boltzmann para radiação total. Sabendo que a constante de Stefan-Boltzmann é $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2 K^4$, obtenha a constante de Planck. Dado que : $R_T = \sigma T^4$ - lei de Stefan-Boltzmann (sugestão: $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$).
3. Uma massa de 10g está pendurada em um elástico com uma constante elástica de 25 N/m. Assuma que este oscilador é quantizado justamente como os osciladores de radiação. a) Qual a energia mínima que pode ser fornecida a esta massa? b) Se a massa em repouso absorve a energia da parte a), qual a amplitude resultante? c) Quantos quanta de energia precisam ser absorvidos para se obter uma amplitude de 10 cm? Resp.: a) $E = 5,3 \cdot 10^{-33} J$; b) $A = 2 \cdot 10^{-17} m$; c) $\sim 2,5 \cdot 10^{31}$ quanta.
4. Quando uma certa superfície fotoelétrica é iluminada com luz de diferentes comprimentos de onda, os seguintes potenciais de corte são observados:

$\lambda(A)$	3660	4050	4360	4920	5460	5790
$V_c(V)$	1,48	1,15	0,93	0,62	0,36	0,24

Faça um gráfico de frequência por potencial de corte ($\nu x V_c$). Determine a) a frequência de corte, b) o comprimento de onda de corte, c) a função trabalho do material, e d) determinar o valor da constante de Planck h (o valor de e sendo conhecido). Resp.: a) Hz; b) =6450 Å; c) 1,92 eV; d) .

5. O que vai mudar no potencial de freamento de emissão de fotoelétrons em uma superfície se o comprimento de onda da luz incidente é reduzido de 4000Å para 3980Å? (Assuma que o decréscimo no comprimento de onda pode ser considerado um diferencial).
6. Radiação de comprimento de onda 2000 Å incide sobre uma superfície de alumínio, cuja função de trabalho é 4.2 eV. a) Qual a energia cinética máxima do fotoelétron emitido? b) Qual o potencial de freamento? c) Qual o comprimento de onda limite

- para o alumínio? d) Se a intensidade da luz incidente é de 2 W/m^2 , qual é o número médio de fótons por unidade de tempo e por unidade de área que atinge a superfície?
7. A função de trabalho do potássio é $2,24 \text{ eV}$. Se potássio metálico é iluminado com luz de comprimento de onda 350 nm , encontre: a) a energia cinética máxima dos fotoelétrons e b) o comprimento de onda de corte. Resp.: a) $1,3 \text{ eV}$ b) 554 nm
 8. Quando césio metálico é iluminado com luz de comprimento de onda 300 nm , os fotoelétrons emitidos têm energia cinética máxima $2,23 \text{ eV}$. Encontre a) a função de trabalho do césio e b) o potencial de freamento se a luz incidente tem comprimento de onda 400 nm . Resp.: a) $1,91 \text{ eV}$ b) $1,20 \text{ V}$
 9. Luz de comprimento de onda 500 nm incide sobre uma superfície metálica. Se o potencial de freamento para o efeito fotoelétrico é $0,45 \text{ V}$, encontre a) a energia cinética máxima dos elétrons emitidos b) a função de trabalho e c) o comprimento de onda de corte. Resp.: a) $0,45 \text{ eV}$ b) $2,03 \text{ eV}$ c) 612 nm
 10. Qual a frequência de corte para o efeito fotoelétrico em lítio ($\phi=2,9 \text{ eV}$)? Qual o potencial de freamento se o comprimento de onda da luz incidente for 400 nm ?
 11. Qual o comprimento de onda máximo da luz incidente capaz de produzir efeito fotoelétrico na prata ($\phi=4,7 \text{ eV}$)? Qual será a energia cinética máxima dos fotoelétrons se o comprimento de onda é reduzido à metade? Resp.: 264 nm ; $4,7 \text{ eV}$
 12. Um laser de 2 mW ($\lambda=530 \text{ nm}$) incide sobre um fotocátodo de césio ($\phi=1,9 \text{ eV}$). Assumindo uma eficiência de 10^{-5} para a produção de fotoelétrons (1 elétron emitido para cada 10^5 fótons incidentes), qual a corrente fotoelétrica?
 13. O Sol e as estrelas se comportam, com boa aproximação, como corpos negros. a) Sabendo-se que o espectro de energia de radiação emitido pelo Sol tem um máximo para $\lambda = 5100 \text{ \AA}$, calcule a temperatura na superfície do Sol. b) Para a estrela polar, esse máximo se encontra em $\lambda = 3500 \text{ \AA}$. Qual a temperatura na superfície desta estrela?
 14. a) Supondo que a temperatura da superfície do sol é de 5700 K , use a lei de Stefan-Boltzmann para determinar a massa de repouso perdida por segundo pelo sol sob a forma de radiação. Considere o diâmetro do sol como sendo $1,4 \cdot 10^9 \text{ m}$. b) Que fração da massa do sol é perdida por ano sob forma de energia eletromagnética? Considere a massa de repouso do sol sendo $2,0 \cdot 10^{30} \text{ kg}$.
 15. Obtenha a lei do deslocamento de Wien, $\lambda_{max}T = 0,201hc/k$, resolvendo a equação $d\rho(\lambda)/d\lambda = 0$. (Sugestão: faça $hc/\lambda kT = x$ e mostre que a equação citada leva a $e^{-x} + x/5 = 1$. Mostre então que $x=4,965$ é a solução).
 16. Supondo que uma lâmpada incandescente pode ser aproximada por um corpo negro à temperatura de 3000 K , calcule a fração da energia irradiada pelo filamento que se

2 As Origens da Mecânica Quântica

encontra na faixa visível (entre 4000 e 6000 Å) (sugestão: aproxime a integral da radiança pela área de um trapézio).

17. Uma massa de 2 kg está ligada a uma mola sem massa de constante de força $k=25$ N/m. A mola é esticada 0,40m da posição de equilíbrio e então solta. a) Encontre a energia total e a frequência de oscilação de acordo com a física clássica. b) Assumindo a quantização da energia, determine o número quântico n para o sistema. Resp.: a) $E_{tot} = 2,0$ J; $\nu = 0,56$ Hz b) $5,4 \times 10^{33}$
18. a) Use a lei de Stefan para calcular a energia total irradiada por unidade de área de um filamento de tungstênio à temperatura de 3000K (suponha que o tungstênio é um radiador ideal). b) Qual a área superficial do filamento de tungstênio de uma lâmpada incandescente de 75W) (suponha que a perda de calor do filamento se dá somente por radiação).
19. Uma lâmpada de vapor de sódio tem potência 10W. Usando 589 nm como o comprimento de onda médio da fonte, calcule o número de fótons emitido por segundo. Resp.: $3,0 \times 10^{19}$ /s
20. Calcule λ_{max} para a radiação de corpo negro para a) hélio líquido (4.2 K), b) temperatura ambiente (300 K) e forno de fundição de aço (2500 K). Resp.: a) 0,69 nm b) 9,89 μ m c) 1,16 μ m
21. Calcular a temperatura de um corpo negro se a distribuição espectral tem máximo para: a) raios gama $\lambda = 10^{-14}$ m. b) raios-X, 1 nm. c) luz vermelha, 670 nm. d) ondas de TV, 1m. e) ondas de AM, 200 m.
22. A temperatura de um corpo negro é aumentada de 900 K para 1900 K. Por qual fator aumenta a potência total irradiada por unidade de área? Resp.: 19,9
23. O filamento de tungstênio de uma lâmpada incandescente típica opera à temperatura de 3000 K. Em que comprimento de onda a intensidade da radiação emitida é máxima? Resp.: 966 nm
24. Use um computador para calcular a lei de radiação de Plank para $T=3000$ K, a temperatura típica do filamento de tungstênio de uma lâmpada incandescente. Grafique o intensidade da radiação em função do comprimento de onda. a) Qual a fração da potência é irradiada na região visível? b) qual a razão entre a intensidade a 400 e 700 nm e a do máximo de emissão?
25. Em qual comprimento de onda a radiação emitida pelo corpo humano é máxima? Resp.: 9,35 μ m
26. Uma estação de rádio FM de frequência 107.7 MHz têm potência de 50.000 W. Qual o número de fótons emitidos por segundo?

2.3 Exercícios

27. Quantos fótons por segundo estão contidos num feixe de radiação eletromagnética de potência total 150W se a fonte é: a) uma estação de rádio AM de 1100 kHz , b) raios-X de 8 nm e c) raios gama de 4 MeV ? Resp.: a) $2,06 \times 10^{29}$ b) $6,05 \times 10^{18}$ c) $2,34 \times 10^{14}$

3 Interação de Fótons com a Matéria

3.1 Raios X

No capítulo 2, vimos um processo de absorção de fótons pela matéria, o efeito fotoelétrico. Além desse, outros dois processos de interação devem ainda ser descritos: o espalhamento elástico de fótons (espalhamento Compton) e a criação de um par elétron-pósitron pela radiação eletromagnética. Nenhum desses efeitos pode ser previsto pela teoria clássica da radiação eletromagnética. A observação do espalhamento Compton só foi possível após a descoberta dos raios X e do enorme interesse em seu estudo que se seguiu após a descoberta. Vamos então ver inicialmente, as propriedades e características dos raios X.

Na tarde de 8 de novembro de 1895, o alemão Wilhelm K. Roentgen fazia experiências com um tubo de raios catódicos. Tendo envolvido o tubo com cartolina preta, acidentalmente observou que uma folha de papel embebido em cianeto de bário-platina ficava fluorescente quando colocado próximo ao tubo de raios catódicos. A fluorescência era observada mesmo com o papel colocado até cerca de 2 metros de distância do tubo. Após alguns experimentos, Roentgen rapidamente se convenceu que a fluorescência se originava no ponto do tubo onde os raios catódicos atingiam o vidro. Convencido da importância de sua descoberta, Roentgen procedeu a um estudo detalhado das propriedades desses raios, que por serem de natureza desconhecida, denominou-os raios X. Ele observou as seguintes propriedades, entre outras, da nova radiação descoberta:

- Todas as substâncias são mais ou menos transparentes aos raios X. Conseguia observar a fluorescência mesmo quando um livro de 1000 páginas, madeira de 2 a 3 cm ou 15 mm de alumínio era interposto entre o tubo e a tela fluorescente. “Se a mão é colocada entre o tubo de descarga e a tela fluorescente, uma sombra escura dos ossos é visível dentro de uma sombra mais clara da mão”, reportou textualmente Roentgen. A importância desta descoberta pode ser medida pelo fato de que, apenas três meses após a descoberta dos raios X, esses já estavam sendo utilizados em um hospital em Viena, no auxílio de tratamento de fraturas.
- Muitas outras substâncias, além do cianeto de bário-platina, como o fósforo, compostos de cálcio, sal de rocha, etc., eram fluorescente sob a ação dos raios X. Chapas e filmes fotográficos também se mostraram sensíveis aos raios X, providenciando um método bastante eficaz no estudo dessa radiação.
- Raio-X não são nem refletidos nem refratados e portanto “raios X não podem ser focalizados por lentes”. Essa constatação, embora não seja verdadeira, se mostra uma

3 Interação de Fótons com a Matéria

boa aproximação para a maioria dos casos, dado o pequeno comprimento de onda dos raios X ($\sim 0.1 \text{ nm}$, comparado com $\sim 500 \text{ nm}$ para a luz visível). A difração de raios X só pode ser observada por volta de 1912, após os trabalhos de Laue e Bragg entre outros. A lei de Bragg para a difração de raios X por cristais, $n\lambda = 2d \sin(\theta)$, tem sido usada em espectrômetros para essa radiação.

- Não são defletidos por campos magnéticos ou elétricos e se propagam em linha reta.
- Raios X descarregam corpos eletrizados, tanto positiva quanto negativamente. Essa característica está relacionada com a capacidade dos raios X ionizarem o ar, tornando-o portanto condutor e agindo assim para descarregar objetos eletrizados.
- “Um aparelho de descarga com um catodo constituído de uma chapa de alumínio côncava e tendo como anodo uma folha de platina, colocada no centro de curvatura do catodo e inclinada a 45° em relação ao eixo é o mais eficiente produtor de raios X”. Essa maneira de produzir raios X, descrita por Roentgen foi utilizada posteriormente em praticamente todos os tubos de raios X, até cerca de 1913, quando W.C. Coolidge introduziu os tubos com catodo de tungstênio aquecido, que produzia uma enorme quantidade de elétrons, por efeito termoiônico. Essa é a forma utilizada até hoje na produção de raios X.

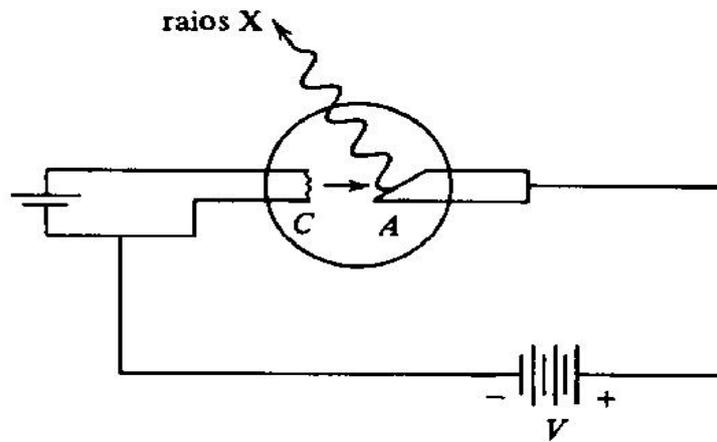


Figura 3.1: Diagrama esquemático de um tubo de raios X moderno. Nos usados por Roentgen o catodo não era aquecido.

Os raios X são produzidos na desaceleração brusca dos elétrons, ao penetrarem num sólido. De acordo com a eletrodinâmica, uma carga acelerada irradia e ao penetrar na matéria, um elétron acaba perdendo rapidamente sua energia cinética em sucessivas colisões com os núcleos dos átomos, emitindo portanto radiação a cada colisão. A radiação eletromagnética emitida nesse processo tem o nome genérico de *radiação de bremsstrahlung*, termo germânico para radiação (strahlung) de freamento (brems). Do ponto de vista quântico, um fóton é emitido após cada colisão, no que pode ser interpretado como o inverso do

efeito fotoelétrico. No efeito fotoelétrico, um fóton é absorvido e sua energia transferida para um elétron e um átomo. Aqui um elétron cede parte de sua energia para criar um fóton, o núcleo recebendo uma pequena parte da energia, mas atuando para garantir a conservação do momento linear. Se a energia inicial do elétron é E_o e E' é a energia após a colisão, a energia do fóton emitido será:

$$h\nu = E_o - E'$$

Os espectros de raios X emitidos por um anodo de tungstênio quando bombardeado por elétrons de energias de 50, 40, 30 e 20 keV são vistos na figura 3.2. Uma característica desses espectros é a existência de um limiar de comprimentos de onda, abaixo do qual não há emissão de radiação. O valor do limiar é inversamente proporcional à energia dos elétrons incidentes. O limiar corresponde ao caso onde o elétron perde toda sua energia numa única colisão. Nesse caso, o fóton emitido tem a máxima energia possível, $h\nu = E_o$, correspondente ao comprimento de onda

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{E_o}$$

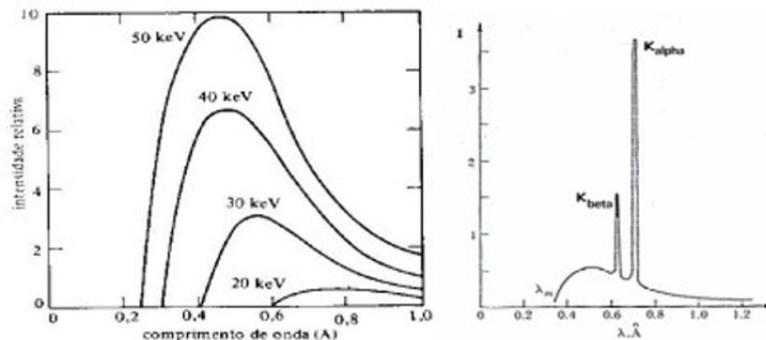


Figura 3.2: Espectro de raios X emitidos por uma ampola com várias tensões catodo-anodo. À direita, com o espectro característico do Molibidênio.

Raios X podem ainda ser emitidos no processo de perda e posterior captura de elétrons por átomos e íons, principalmente no caso de elementos com número atômico elevado. Esses raios X têm comprimento de onda bem definido e são característicos de cada material. Mais adiante, na discussão dos modelos atômicos, veremos em mais detalhes esse tipo de raios X.

A difração de raios X por cristais, desde a sua descoberta, tem sido utilizada tanto para a caracterização dos cristais como para a espectroscopia de raios X. O processo de difração de Bragg ocorre na reflexão das ondas de raios X por planos cristalinos consecutivos e paralelos. Como visto na figura 3.3, sendo d a separação entre dois planos cristalinos e φ o ângulo de incidência da radiação X, as frentes de onda 1 e 2 mostradas na figura estarão em fase se tivermos a relação:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi$$

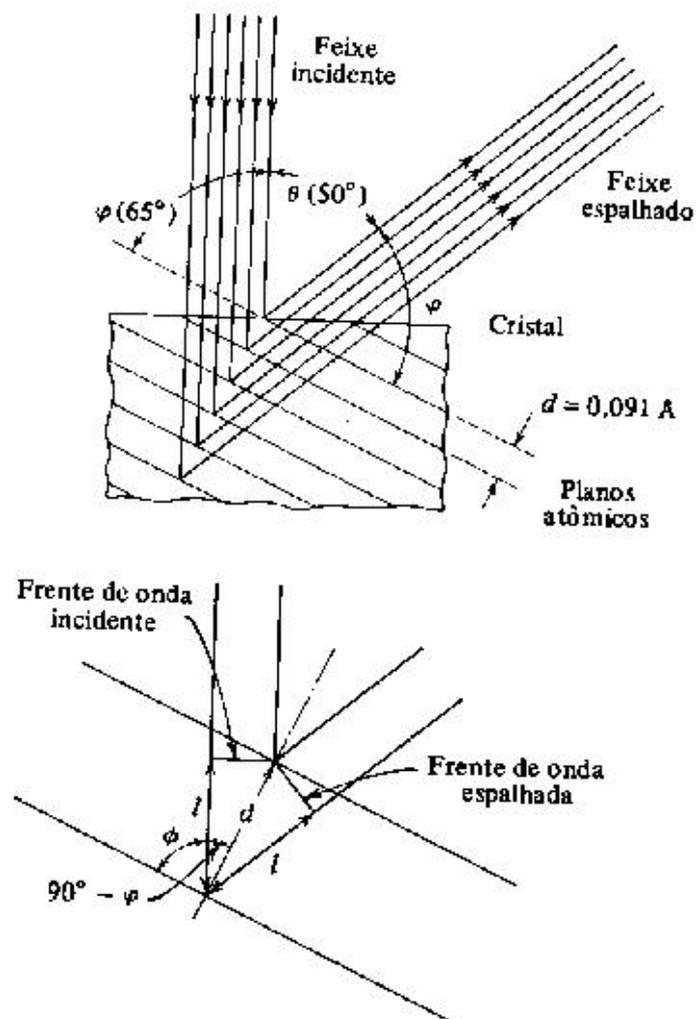


Figura 3.3: Ilustração da difração de Bragg: Interferência construtiva da radiação refletida por dois planos consecutivos de átomos num cristal.

onde n é um inteiro. Esta é a chamada relação de Bragg. Em geral, no uso do processo de difração num espectrômetro para determinação do comprimento de onda da radiação, utiliza-se em geral o primeiro máximo de interferência ($n=1$).

3.2 O Espalhamento Compton de Raios X

Em 1918, Arthur H. Compton iniciou uma série de experimentos visando o estudo do espalhamento de raios X. Esses experimentos o levaram a descobrir, em 1922, um importante

3.2 O Espalhamento Compton de Raios X

efeito, hoje conhecido como efeito Compton, que não tem explicação dentro da teoria clássica da radiação eletromagnética. Ao fazer incidir raios X de comprimento de onda bem definido (como os proveniente da emissão de raios X característico por materiais como o molibidênio usado por Compton) sobre um alvo sólido (grafite), como mostra a figura 3.4, Compton observou que o espectro dos raios X espalhados num dado ângulo apresenta dois componentes: um com comprimento de onda igual ao da radiação incidente, e o outro de comprimento de onda maior, cujo valor depende do ângulo de espalhamento, conforme visto na figura 3.5. A diferença $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ é chamada deslocamento Compton.

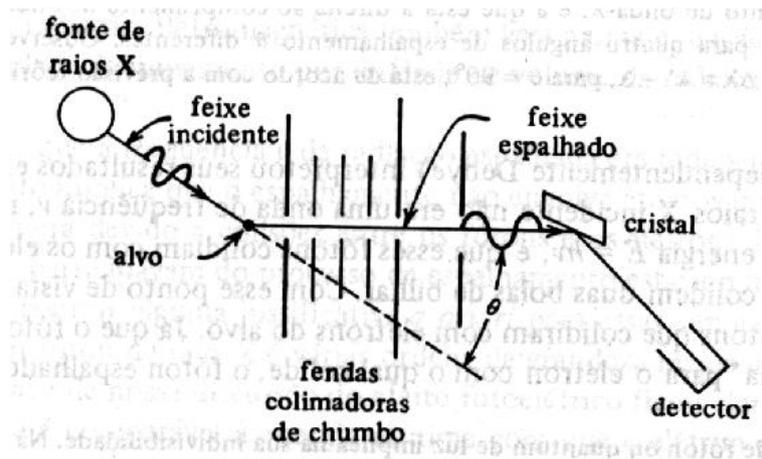


Figura 3.4: Diagrama do experimento de Compton. A radiação monocromática primária é produzida pelos raios X característicos do molibidênio.

De acordo com o eletromagnetismo clássico, uma onda eletromagnética de frequência ν ao atingir os elétrons do material do alvo, faz com que estes passem a oscilar na mesma frequência da radiação, irradiando portanto uma nova onda eletromagnética (em todas as direções) de frequência igual à da radiação incidente. Portanto, apenas o componente de mesmo comprimento de onda da radiação incidente, é esperado, do ponto de vista clássico. A explicação para o pico deslocado foi feita posteriormente pelo próprio Compton (e independentemente por Debye), tratando o problema como sendo o espalhamento elástico do fóton por um elétron atômico. Mesmo a teoria eletromagnética clássica prevê uma quantidade de movimento associado à radiação eletromagnética, $p = E/c$, onde p é a o momento linear da onda por unidade de volume e E a densidade de energia. Do ponto de vista quântico, fótons de energia $h\nu$ se propagam com a velocidade da luz e portanto, da expressão relativística para a energia,

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

podemos concluir que para que a energia possa ter um valor finito, a massa de repouso do fóton deve ser nula. Portanto, na expressão relativística para a relação entre energia e

3 Interação de Fótons com a Matéria

momento, $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$, a expressão correspondente para um fóton de energia $h\nu$ será $p = E/c$ ou $p = h\nu/c = h/\lambda$.

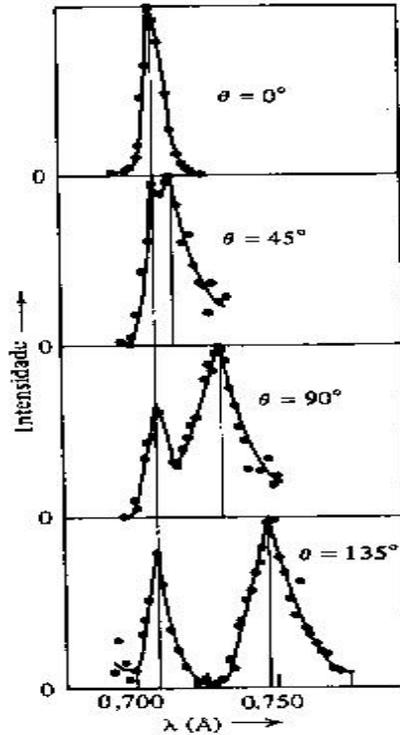


Figura 3.5: Espectro de raios X observados por Compton, para vários ângulos de espalhamento

Consideremos agora o espalhamento elástico de um fóton de energia $E = hc/\lambda$ e momento $p = h/\lambda$ por um elétron livre em repouso. Após o espalhamento, o fóton terá energia $E' = hc/\lambda'$ e momento $p' = h/\lambda'$, propagando numa direção fazendo um ângulo θ com a direção de incidência. O elétron, depois da colisão terá energia cinética E_c e momento p_e , numa direção que faz um ângulo φ em relação à direção do fóton incidente. Aplicando as leis de conservação de momento e energia temos as seguintes relações:

$$p = p' \cos \theta + p_e \cos \varphi$$

$$p' \sin \theta = p_e \sin \varphi$$

$$E + m_0c^2 = E' + E_c + m_0c^2$$

Tomando o quadrado das equações de conservação do momento e somando-as de modo a eliminar φ , temos:

3.2 O Espalhamento Compton de Raios X

$$(p - p' \cos \theta)^2 + p'^2 \sin^2 \theta = p_e^2$$

ou

$$p^2 - 2pp' \cos \theta + p'^2 = p_e^2$$

Da expressão de conservação de energia, temos para a energia cinética do elétron após a colisão $E_c = E - E' = (p - p')c$. Usando agora as expressões relativísticas que relacionam a energia com o momento do elétron:

$$\begin{cases} E = E_c + m_o c^2 \\ E^2 = p^2 c^2 + m_o^2 c^4 \end{cases}$$

temos a seguinte relação:

$$p_e^2 = \frac{E_c^2}{c^2} + 2E_c m_o$$

Substituindo agora p_e da expressão acima na relação para os momentos obtida anteriormente, temos:

$$p^2 - 2pp' \cos \theta + p'^2 = \frac{E_c'^2}{c^2} + 2E_c m_o$$

Substituindo agora a expressão para a energia cinética do elétron em termos dos momentos do fóton, temos:

$$p^2 - 2pp' \cos \theta + p'^2 = (p - p')^2 + 2(p - p')m_o c$$

simplificando a expressão acima, obtém-se:

$$m_o c(p - p') = pp'(1 - \cos \theta)$$

e portanto:

$$\frac{1}{p'} - \frac{1}{p} = \frac{1}{m_o c}(1 - \cos \theta)$$

multiplicando a expressão acima por h e usando $h/p = \lambda$, temos:

$$\Delta \lambda = \lambda' - \lambda = \lambda_c(1 - \cos \theta)$$

onde $\lambda_c = h/m_o c = 0.0243 \text{ \AA}$ é chamado comprimento de onda Compton para o elétron.

Do resultado acima, vemos que o deslocamento Compton $\Delta \lambda$ depende somente do ângulo de espalhamento θ , sendo o mesmo para qualquer comprimento de onda da radiação incidente.

No espectro da radiação espalhada mostrado na figura 3.5, temos ainda o pico correspondente ao comprimento de onda igual ao da radiação incidente. Este pico tem as características de dois processos diferentes. Num deles temos o espalhamento descrito por

3 Interação de Fótons com a Matéria

J.J. Thomson com base na eletrodinâmica clássica, e por este motivo, este tipo de espalhamento é hoje chamado espalhamento Thomson. O outro processo é chamado espalhamento Rayleigh, em homenagem ao seu descobridor. A explicação quântica para esses fenômenos é entretanto apenas uma variação do espalhamento Compton. No espalhamento Compton usual, o elétron espalhador está livre, ou fracamente ligado ao átomo (tipicamente a energia de ligação dos elétrons mais externos dos átomos é da ordem de alguns eV, milhares de vezes menor que a energia de um fóton de raio-X, sendo arrancado do átomo no processo de colisão. No caso do espalhamento Rayleigh a colisão se dá com um elétron das camadas mais internas do átomo, quando a energia de ligação deste pode ser muito maior, e após a colisão com o fóton, o elétron continua ligado ao átomo. Nesses casos, podemos considerar que o fóton foi espalhado pelo átomo como um todo, de modo que na expressão para o deslocamento $\Delta\lambda$ temos que usar agora o parâmetro λ_c para o átomo e não mais para o elétron. Como a massa do átomo é milhares de vezes maior que a do elétron, o deslocamento Compton $\Delta\lambda$ nesses casos é desprezível. No chamado espalhamento Thomson, o fóton é espalhado após uma colisão diretamente com o núcleo atômico. Do ponto de vista de energia, o resultado é idêntico ao caso do espalhamento Rayleigh, uma vez que a massa do núcleo é aproximadamente igual à massa do átomo como um todo. A distribuição angular da radiação espalhada no entanto é diferente para cada caso. Também, devido à enorme diferença de tamanho entre um átomo e seu núcleo, o espalhamento Thomson é muito menos provável que o Rayleigh. Para fótons de energia mais baixa que os raios X (como ultravioleta e luz visível) o espalhamento Compton vai ficando cada vez mais improvável, sendo mesmo impossível para as energias mais baixas, pois não há energia suficiente para arrancar o elétron do átomo.

Uma outra consideração deve ser feita, com respeito à interpretação de Compton para este efeito. Sendo o fóton uma entidade “elementar”, é difícil explicar como ele pode mudar de comprimento de onda numa colisão. A interpretação correta, de acordo com a teoria quântica atual, é que houve inicialmente a absorção do fóton pelo elétron na colisão. Posteriormente há a emissão de um outro fóton, de comprimento maior que o absorvido, de acordo com a equação de Compton.

3.3 Produção e Aniquilação de Pares

A equação básica da mecânica quântica, a equação de onda de Schroedinger é uma equação não relativística. Corresponde ao caso em que a energia total de uma partícula é dada pela relação:

$$\frac{p^2}{2m} + V = E$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética e V à energia potencial da partícula. Alguns anos depois de Schroedinger ter apresentado sua equação, Dirac desenvolveu a equação correspondente relativística, para descrever o movimento de um elétron. Como a energia relativística de uma partícula, na ausência de potenciais externos é dada por

$E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$, a “cara” da equação de Dirac será algo como:

$$\pm\sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} + V = E$$

No caso de uma partícula livre, com momento nulo, $E = -\sqrt{m_0^2c^4} = -m_0c^2$ corresponde a uma partícula com energia (massa) negativa. Se o momento for não nulo, teremos energias ainda mais negativas. Embora normalmente, nos cálculos relativísticos ignoramos a solução com energia negativa, Dirac observou que não havia razão para ignorar essa solução. Assim previu a existência de elétrons com energia negativa. Como o menor valor para o momento de uma partícula é zero, a equação acima diz que só pode haver elétrons com energia $E \geq m_0c^2$ ou $E \leq -m_0c^2$, como mostra a figura 3.6. Um elétron usual, com energia positiva, tendo disponível um estado possível de energia mais baixa (energia negativa), migraria para aquele estado, emitindo a diferença de energias na forma de um fóton. Assim, todos os elétrons disponíveis iriam para esses tais estados negativos e o nosso mundo não seria possível. Dirac postulou então que a natureza é de tal forma que *todos* os estados de energia negativa estão ocupados. Deste modo, não há como os elétrons de nosso mundo passar para os estados de energia negativa, conhecidos como o *mar de Dirac*. Pode-se mostrar que esse mar de partículas com energia negativa (isto é, com massa negativa) não interage com nosso mundo usual, não podendo portanto ser observado.

Dirac previu ainda a ocorrência de um fenômeno bastante interessante. Um fóton de alta energia (um raio γ), tendo energia maior que a abertura entre as duas faixas de energias permitidas para os elétrons ($\Delta E > 2m_0c^2 = 1022\text{ keV}$) poderia ceder toda sua energia para um elétron de energia negativa (como no efeito fotoelétrico) de modo que agora este elétron teria energia positiva e seria observado como um elétron normal em nosso mundo. Já no mar de elétrons com energia negativa, sobraria um lugar vago, um buraco. Pode-se mostrar que num mar de elétrons com energia negativa, um buraco se comporta como uma partícula de massa positiva (igual a do elétron), e com carga oposta à do elétron. Este buraco é então visto em nosso mundo como uma partícula similar ao elétron, mas com carga oposta e é chamado de *pósitron* ou *anti-elétron*. Do ponto de vista observacional, o fenômeno é visto como a criação de um par partícula-antipartícula por um fóton de alta energia, e daí o nome criação de pares.

A validade dessas suposições de Dirac foi confirmada experimentalmente alguns anos mais tarde, quando em 1932 Anderson descobriu o pósitron em traços deixados por essas partículas em fotografias tiradas com câmaras de Wilson (câmara de bolhas), como a mostrada na figura 3.7. Nessa câmara, há um campo magnético aplicado na direção perpendicular ao plano da fotografia, de modo que o pósitron e o elétron, tendo cargas opostas, fazem um movimento espiralado em direções opostas. As espirais têm raio decrescente devido a perda de velocidades das partículas, por colisões com outros elétrons no material. É interessante notar que no mesmo ano em que Anderson publicou suas observações (1933), dois outros artigos foram também publicados, confirmando as observações de Anderson e a origem dessas partículas. Esses dois outros artigos tinham a participação de Giuseppe Occhialini, um físico italiano que logo depois viria para São Paulo, a convite de Gleb Wataghin, para dar início ao Departamento de Física da recém fundada Universidade

3 Interação de Fótons com a Matéria

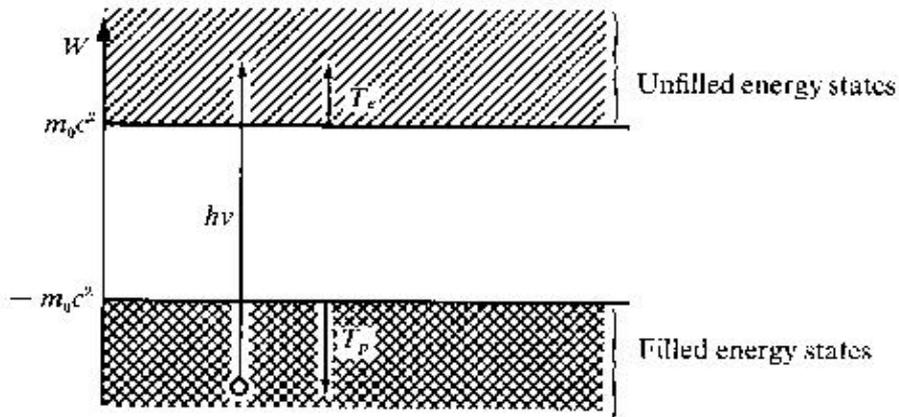


Figura 3.6: Diagrama mostrando as faixas de energia permitidas para os elétrons e a criação de um par elétron-pósitron

de São Paulo (ver p. ex. Chadwich, Blackett and Occhialini - Nature vol 131, pg. 473 -1933).

Pode-se também facilmente verificar que, analogamente ao que ocorre no efeito fotoelétrico, a interação de absorção do fóton por um elétron com energia negativa também não permite a conservação do momento linear. Deste modo, a criação de pares só pode ocorrer nas proximidades de uma partícula pesada, como o núcleo atômico, que então recebe a parte restante do momento inicial do fóton.

O pósitron portanto não passa, segundo Dirac, da ausência, um “buraco” no mar de elétrons de energia negativa. Há muitas outras situações em que um “buraco” se comporta como uma partícula. Por exemplo, bolhas de gás no interior de um líquido. Uma situação bem conhecida ocorre em materiais semicondutores, com os quais são produzidos os elementos básicos dos componentes eletrônicos atuais. Nesses elementos, os elétrons normalmente estão ocupando a chamada banda de valência, correspondendo aos estados eletrônicos ligados aos átomos do cristal (ou ao cristal como um todo). Deste modo, estes elétrons não têm mobilidade e não podem conduzir eletricidade. à temperatura zero, todos esses estados estão normalmente ocupados por elétrons e o material se comporta como um isolante. À medida que a temperatura aumenta, alguns desses elétrons ganham energia térmica suficiente para passar a ocupar uma outra faixa de energias maiores, chamada banda de condução. Entre a faixa de valência e a de condução há uma região de energias em que não há nenhum estado possível, numa situação muito similar à do processo de criação de pares. Nos semicondutores, quando um elétron é promovido para a banda de condução, o buraco na banda de valência se comporta como uma partícula positiva, com mobilidade dentro do cristal, conduzindo portanto corrente elétrica.

No caso da produção de pares, a promoção de um elétron de energia negativa para energias positivas, com a absorção de um fóton, cria portanto um par elétron-pósitron. Como vimos, um elétron de energia positiva pode vir a ocupar este estado vazio, cedendo

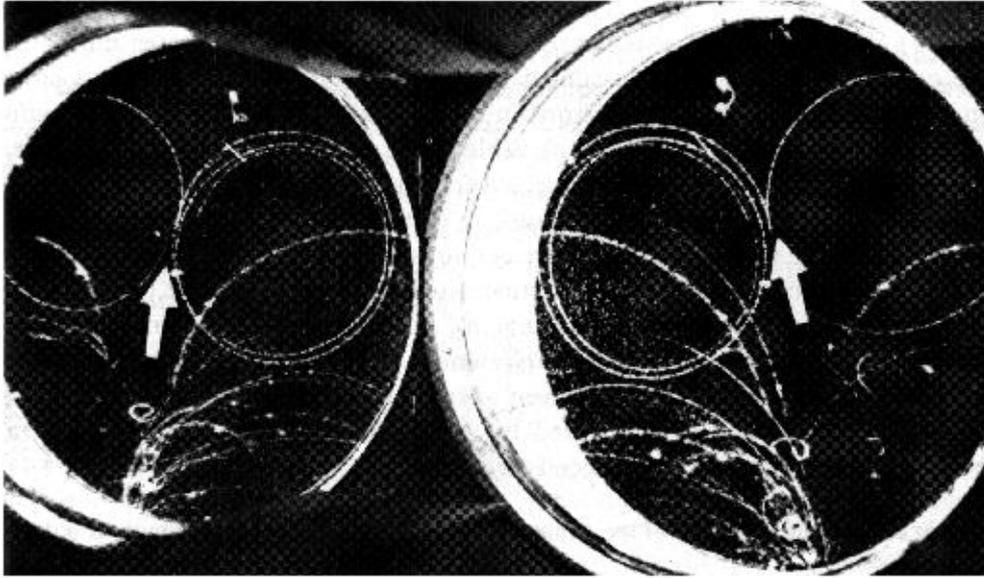


Figura 3.7: Fotografia estereoscópica de câmara de bolhas, mostrando a criação de um par elétron-pósitron. Na câmara, há um campo magnético perpendicular ao plano da fotografia. Elétron e pósitron fazem portanto trajetórias espiraladas em direções opostas.

a diferença de energia na forma de fótons. Considerando o buraco como um pósitron, podemos então descrever o processo como a colisão entre essas duas partículas. Após a colisão, desaparecem o elétron e o pósitron de modo que podemos falar num processo de aniquilação do par. Sendo partículas de cargas opostas, elétron e pósitron se atraem. Se a colisão não é exatamente frontal, como ocorre na maioria dos casos, há uma quantidade de momento angular relativo às duas partículas, que passam a orbitar uma em relação à outra, formando um sistema binário. Isto tem semelhança com o átomo, somente que aqui não há um núcleo de massa muito maior. Esta semelhança faz com que este sistema seja considerado um átomo exótico, chamado positrônio. Como num átomo comum, em que um elétron em camadas atômicas de energia (ou momento angular) elevada, perde energia passando para órbitas mais baixas, emitindo fótons a cada passagem, o positrônio também vai perdendo momento angular, o pósitron cada vez mais perto do elétron, até que se aniquilam mutuamente (o elétron ocupa o buraco!) emitindo em geral dois ou três fótons, dois sendo muito mais provável. A emissão de um único fóton é possível, no caso em que o pósitron colide com um elétron fortemente ligado a um átomo, mas o processo é muito raro. Emissão de mais de três fótons também é possível, mas são processos igualmente improváveis). Esse processo ocorre muito rapidamente, o positrônio durando em média cerca de 10^{-10} s. No caso de emissão de dois fótons, por exemplo, a energia total dos fótons deve ser de 1022 keV, supondo que o positrônio se encontra em repouso, como normalmente se encontra, no momento da aniquilação. Para que haja também a conservação do momento, é necessário que os fótons tenham a mesma energia (e portanto

3 Interação de Fótons com a Matéria

mesmo momento), tendo portanto cada um 511 keV, sendo emitidos em direções opostas.

3.4 Absorção de Fótons Pela Matéria

Um feixe de fótons, após atravessar uma determinada espessura de matéria terá sua intensidade diminuída pela remoção de uma parte desses fótons do feixe, por um dos três tipos de interação anteriormente descritos. Para fótons de baixas energias, como luz visível, em geral bastam espessuras bastante pequenas (fração de mm) para que praticamente todos os fótons tenham interagido, ocorrendo portanto a absorção total da radiação. Para fótons de energias mais altas, como raios X ou raios γ , uma boa fração dos fótons incidentes pode atravessar espessuras relativamente grandes (vários cm) sem sofrer nenhum tipo de interação. Para um feixe de fótons com uma dada energia (monocromáticos), com intensidade inicial I_0 , o número de fótons absorvidos dI numa espessura dx do material absorvedor deve ser proporcional ao número de fótons I e à espessura dx , pois a absorção de um fóton numa dada posição depende apenas da probabilidade de interação por um dos três efeitos e não do que aconteceu anteriormente com os outros fótons. Portanto, chamando o coeficiente de proporcionalidade (coeficiente de absorção linear) de μ , temos a relação:

$$dI = -I\mu dx$$

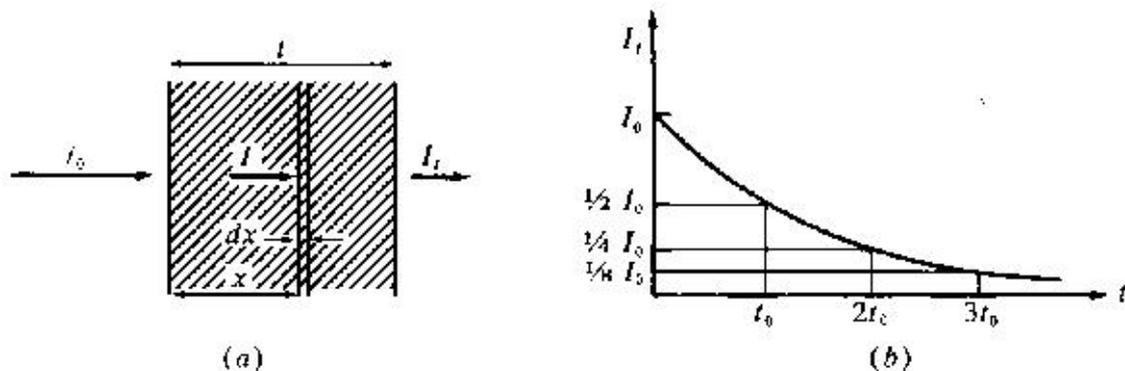


Figura 3.8: Atenuação de um feixe de fótons por um absorvedor.

o sinal negativo indicando que há um decréscimo no número de fótons. Após atravessar uma espessura x de um absorvedor, a intensidade I de um feixe de fótons de intensidade inicial I_0 será então dada por:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

Como a absorção é causada por um dos três processos de interação, o coeficiente de absorção pode ser decomposto em três termos:

$$\mu = \mu_E + \mu_C + \mu_P$$

3.4 Absorção de Fótons Pela Matéria

sendo cada componente proporcional à probabilidade de ocorrência de cada um dos processos. Mais comumente, utiliza-se nos cálculos o chamado coeficiente de absorção de massa, definido como a razão μ/ρ , onde ρ é a densidade do absorvedor (e $I(x) = I_0 \exp(-(\mu/\rho)\rho x)$). Na figura 3.9 vemos a dependência dos três termos do coeficiente de absorção de massa do alumínio, com a energia dos fótons incidentes. Note que para energias baixas, o processo de absorção por efeito fotoelétrico é dominante e que a partir de ~ 50 keV o espalhamento Compton passa a dominar. A criação de pares, que só ocorre para energias acima de 1.022 MeV é dominante apenas para fótons com energias acima de 20 MeV. Essas faixas de predominância dependem do material. A probabilidade de ocorrência de efeito fotoelétrico, por exemplo, numa dada energia de fóton aumenta com Z^5 , onde Z é o número atômico do absorvedor. Para o chumbo, por exemplo, o espalhamento Compton só passa a dominar para fótons de energia maior que cerca de 500 keV.

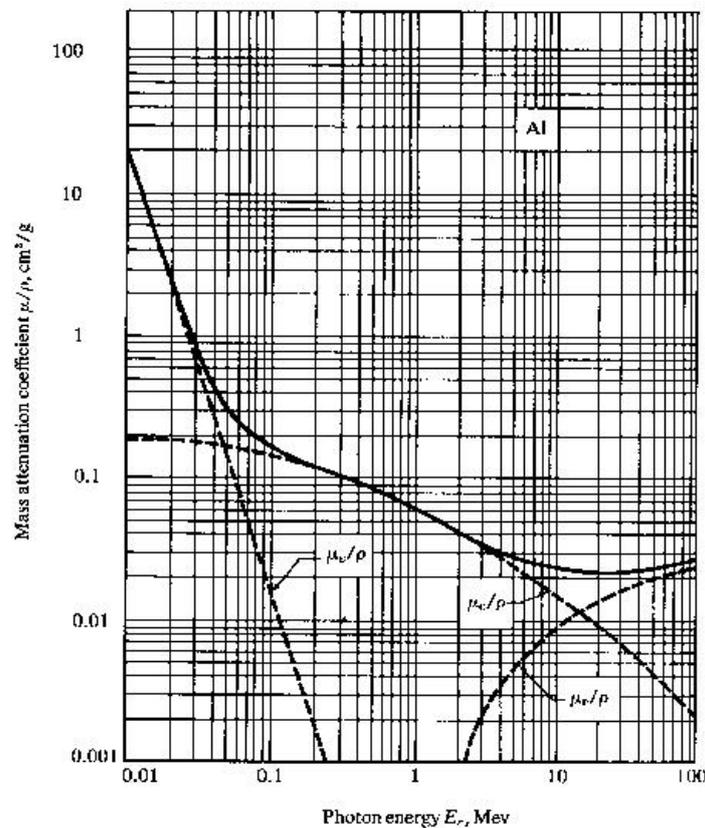


Figura 3.9: Variação do coeficiente de absorção de massa para cada tipo de interação com a energia do fóton.

Um outro detalhe sobre a absorção é que no espalhamento Compton não temos propriamente a absorção do fóton, pois um outro fóton é emitido após o espalhamento. Entretanto, como a emissão do segundo fóton será em geral em direção diferente da direção do feixe de fótons, ele é removido do feixe, diminuindo portanto sua intensidade. Caso semelhante

3 Interação de Fótons com a Matéria

ocorre com a criação de pares, quando logo a seguir, com a aniquilação do par outros fótons são também emitidos.

3.5 Exercícios

1. O comprimento de onda mínimo no espectro contínuo de raios X emitidos por um tubo de TV é de 0.124 nm. Qual a tensão de aceleração dos elétrons nesse tubo? R: 10 kV.

2. Um fóton de energia inicial de 100 keV que se move no sentido positivo do eixo x, colide com um elétron livre em repouso. O fóton é espalhado de um ângulo de 90° , indo no sentido positivo do eixo y. Ache os componentes do momento do elétron. R: $p_x = 0,33 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{s/m}$; $p_y = 0,28 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{s/m}$; $\varphi = 40^\circ$.

3. Mostre que $\Delta E/E$, a variação relativa da energia do fóton no espalhamento Compton, é igual a $(h\nu'/m_0c^2)(1 - \cos \theta)$.

4. Qual a energia cinética máxima possível, bem como o momento de um elétron envolvido no processo Compton em termos da energia do foton incidente $h\nu$ e da energia de repouso do elétron m_0c^2 ? R: $E_e = m_0c^2 + h\nu[1 - m_0c^2/(m_0c^2 + 2h\nu)]$

5.- Determine a variação máxima do comprimento de onda no espalhamento Compton por *prótons*.

6.- Considere um feixe de raios X, com $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$, e também um feixe de raios γ vindo de uma fonte de ^{137}Cs , com $\lambda = 1.88 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$. Se a radiação espalhada pelos elétrons livres é observada a 90° do feixe incidente: a) Qual o deslocamento Compton em cada caso? b) Que energia cinética é cedida ao elétron em cada caso? c) Que percentagem da energia do fóton incidente é perdida na colisão em cada caso?

7.- Raios X com $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ejetam fotoelétrons de uma folha de ouro. Os elétrons descrevem círculos de raio r em uma região onde há um campo de indução magnética B. A experiência mostra que $rB \leq 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ tesla} \cdot \text{m}$. Ache: a) a energia cinética máxima dos fotoelétrons. b) o trabalho realizado ao remover o elétron da folha de ouro. R: a) 3keV b) 14.5 keV.

8.- Um raio γ cria um par elétron pósitron. Mostre diretamente que, sem a presença de um terceiro corpo para absorver uma parte do do momento, a energia e o momento não podem se conservar simultaneamente. (Sugestão: suponha que a energia seja conservada e mostre que isto implica em momentos diferentes antes e depois da interação).

9.- Suponha que um par elétron pósitron é criado por um fóton que tem a energia limite ($2m_0c^2$) para que o processo ocorra. a) Calcule o momento transferido a um núcleo no processo. b) suponha que o núcleo é o de um átomo de chumbo e calcule a energia cinética do núcleo atingido. É razoável desprezarmos essa energia, comparada com a energia limite, como feito acima?

10.- O coeficiente de absorção de massa para fótons de energia 1 MeV é igual a 0.06 cm^2/g tanto para o Al quanto para o Pb. Calcule a espessura de um absorvedor de Al e a de um de Pb, capaz de reduzir a intensidade de um feixe de fótons dessa energia, para 5% de seu valor inicial. (dado: $\rho(\text{Al}) = 2.7 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{Pb}) = 11 \text{ g/cm}^3$). a) 19cm b) 4.5 cm

11.- Sob condições ideais, o olho humano registra um estímulo visual a 5500 \AA se mais de 100 fótons forem absorvidos por segundo. A que potência isso corresponde?

12.- Obtenha a relação:

$$\cot \frac{\theta}{2} = \left(1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}\right) \tan \varphi$$

entre as direções de movimento do fóton espalhado e do elétron envolvidos no efeito Compton.

13.- Raios-X de comprimento de onda $0,200 \text{ nm}$ são espalhados por um bloco de carbono. Se a radiação espalhada é detectada a 90° em relação à dos raios incidentes, encontre a) o deslocamento Compton $\Delta\lambda$ e b) a energia cinética do elétron em recuo.

a) $0,00243 \text{ nm}$ b) $74,4 \text{ eV}$

14.- Raios-X com comprimento de onda $0,040 \text{ nm}$ sofrem espalhamento Compton. a) Encontre o comprimento de onda dos fótons espalhados a $30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ e 210° . b) Encontre a energia da partícula espalhada correspondente. c) Qual dos ângulos de espalhamentos dá ao elétron a maior energia de recuo?

a) $0,0403, 0,0412, 0,0436, 0,0445, 0,0448, 0,0445 \text{ nm}$

b) $231, 905, 1760, 2570, 3140, 3330, 3140 \text{ eV}$

c) $\theta = 180^\circ$

15.- Mostre que a razão entre o comprimento de onda Compton $\lambda_C = h/mc$ e o comprimento de onda de de Broglie para um elétron relativístico é dada por:

$$\frac{\lambda_C}{\lambda} = \left[\frac{E^2}{m^2c^4} - 1 \right]^{1/2}$$

16.- Raios gama (fótons de alta energia de origem nuclear) de energia $1,02 \text{ MeV}$ são espalhados por elétrons inicialmente em repouso. Se o espalhamento é simétrico, isto é $\theta = \phi$, encontre a) o ângulo de espalhamento θ e b) a energia dos fótons espalhados.

a) $\theta = 41,5^\circ$ b) $0,679 \text{ MeV}$

17.- Um fóton de energia inicial $0,1 \text{ MeV}$ sofre espalhamento Compton em ângulo de 60° . Encontre a) a energia do fóton espalhado b) a energia de recuo do elétron e c) o ângulo de recuo do elétron.

a) $9,11 \times 10^4 \text{ eV}$ b) $8,90 \text{ keV}$ c) $55,4^\circ$

18.- Um núcleo excitado de ferro ($A=57$) decai para o estado fundamental pela emissão de um fóton. A energia disponível para a transição (diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental) é de $14,4 \text{ keV}$. a) qual a redução da energia do fóton, do valor máximo possível ($14,4 \text{ keV}$), devido a energia de recuo do núcleo? b) Qual o comprimento de onda do fóton emitido?

a) $1,95 \times 10^{-3} \text{ eV}$ b) $0,0861 \text{ nm}$

19.- Numa colisão Compton com um elétron, um fóton de luz violeta (4000 \AA) é retro espalhado em ângulo de 180° . a) Quanta energia (eV) é transferida ao elétron nessa colisão? b) Compare o resultado com a energia adquirida pelo elétron ao sofrer efeito fotoelétrico

3 Interação de Fótons com a Matéria

com um fóton de mesmo comprimento de onda. c) Poderia a luz violeta ejetar elétrons de um metal por espalhamento Compton?

a) $3,77 \times 10^{-5}$ eV b) 3,10 eV c) Não pois a energia máxima ($\theta=180$) é insuficiente.

20.- Uma partícula misteriosa entra na região entre as placas de deflexão de um aparelho de Thomson, como mostrado na figura. O ângulo de deflexão θ é determinado como 0,2 rd (para baixo) para essa partícula quando $V=2000$ V, comprimento das placas 10 cm e distância entre as placas 2 cm. Se um campo magnético perpendicular de magnitude $4,57 \times 10^{-2}$ T é aplicado simultaneamente com o campo elétrico, a partícula passa entre as placas sem deflexão. a) Encontre q/m para essa partícula. b) Identifique a partícula. c) Encontre a velocidade horizontal com que a partícula entrou na região entre as placas. d) Deve-se usar mecânica relativística para este problema?

a) $9,58 \times 10^7$ C/kg b) prótons

21.- Qual o comprimento de onda mínimo produzido por um aparelho de raios-X operando a um potencial de 30 kV?

0,0413 nm

22.- O acelerador linear de Stanford pode acelerar elétrons até 50 GeV. Qual o menor comprimento de onda que pode ser produzido por bremsstrahlung? São esses fótons ainda chamados raios-X?

23.- Um tubo de TV opera a 20 kV. Qual o λ_{min} para os raios-X produzidos na colisão desses elétrons com o fósforo da tela?

0,0620 nm

24.- Calcular $\Delta\lambda/\lambda$ do espalhamento Compton para luz verde ($\lambda=530$ nm). Poderia esse efeito ser facilmente observado?

25.- Se um fóton de 6 keV é espalhado por um próton em repouso, qual a variação no comprimento de onda do fóton espalhado a 90° ?

26.- Um raio gama de 700 keV de energia é espalhado por um elétron. Encontre a energia do fóton espalhado a 110° , a energia do elétron espalhado e o ângulo de recuo do elétron.

27.- Qual a energia de um fóton necessária para produzi um par próton-antipróton?

28.- Qual o comprimento de onda mínimo de um foton capaz de produzir elétrons com energia de 30 keV em um espalhamento Compton?

29.- Mostre que a energia cinética máxima do elétron em recuo em um espalhamento Compton é dada por:

$$E_{max}^{cin} = h\nu \frac{\frac{2h\nu}{mc^2}}{1 + \frac{2h\nu}{mc^2}}$$

4 O Átomo de Bohr

4.1 Espectros Atômicos e Séries Espectrais

A partir de 1880, o estudo dos espectros da radiação visível emitida por chamas e posteriormente por descargas produzidas em gases ou em vapores metálicos tomou um grande impulso. Os espectros atômicos, tanto na região visível, quanto na do infravermelho e do ultravioleta, têm enorme importância ainda nos dias atuais, principalmente por sua aplicação em processos de análise de composição de materiais, composição da matéria estelar, etc., dada a enorme precisão com que se pode determinar os comprimentos de onda da radiação emitida pelos átomos.

Contrário à radiação térmica emitida por corpos aquecidos (radiação do corpo negro) que é contínua, o espectro de emissão dos átomos é *discreto*, ou seja, apenas alguns comprimentos de onda estão presente. Nos espectrômetros normalmente a luz produzida pela descarga no gás é colimada por uma fenda estreita antes de passar por um prisma ou rede de difração, para então ser registrada num filme fotográfico, como o visto na figura 4.1. Por isso espectro discreto é também chamado espectro de raias ou de linhas

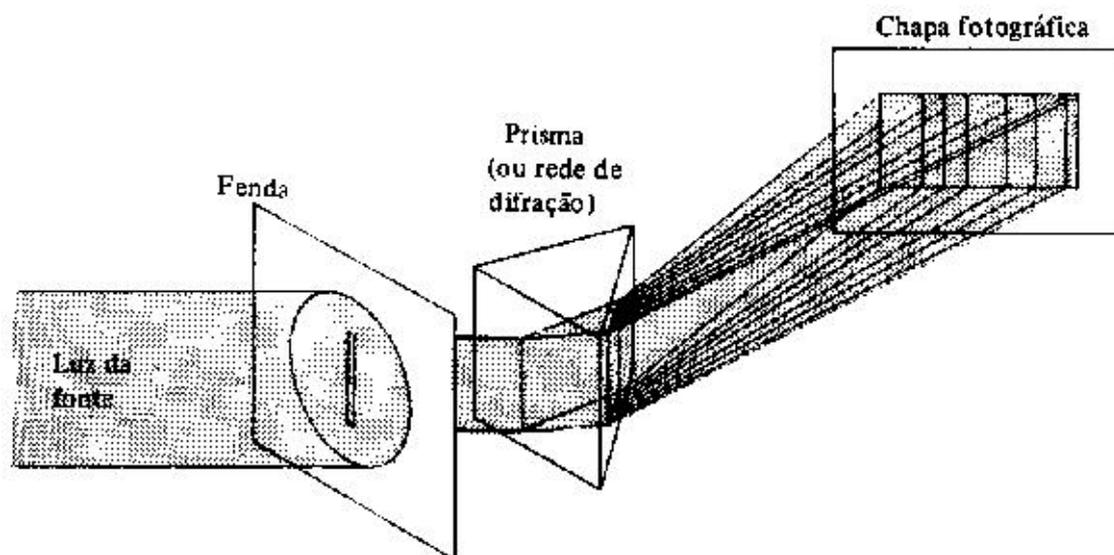


Figura 4.1: Diagrama esquemático de um espectrômetro. Em geral é empregado uma rede de difração ao invés do prisma.

4 O Átomo de Bohr

Embora os espectros observados sejam relativamente complexos, com um número muito grande de raias, elas podem em muitos casos ser classificadas em grupos, de acordo com suas características principais. No espectro do hidrogênio, por exemplo, o mais simples de todos, dado que o hidrogênio é também o átomo mais simples, duas séries eram conhecidas. Uma na faixa do visível e ultravioleta próximo e outra, observada posteriormente, na região do ultravioleta (hoje são conhecidas cinco séries distintas no espectro do hidrogênio, as outras três na região do infravermelho). Nos espectros dos materiais alcalinos, como o sódio, as raias mais intensas eram classificadas em três séries: a nítida (sharp), a principal e a difusa (s, p e d). Logo que essas regularidades foram identificadas, iniciou-se uma busca para a origem dessa ordem. Em 1885, Balmer descobriu que as raias da série do visível do átomo de hidrogênio podiam ser previstas por uma série numérica simples:

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

onde $B = 3645.6\text{\AA}$ é uma constante (limite da série). O acordo dessas previsões com os dados experimentais é impressionante. Para as quatro primeiras raias a diferença entre o valor previsto e dados experimentais disponíveis na época é de cerca de 1/10000, chegando a cerca de 1/1000 para a 9ª raia, já no ultravioleta.

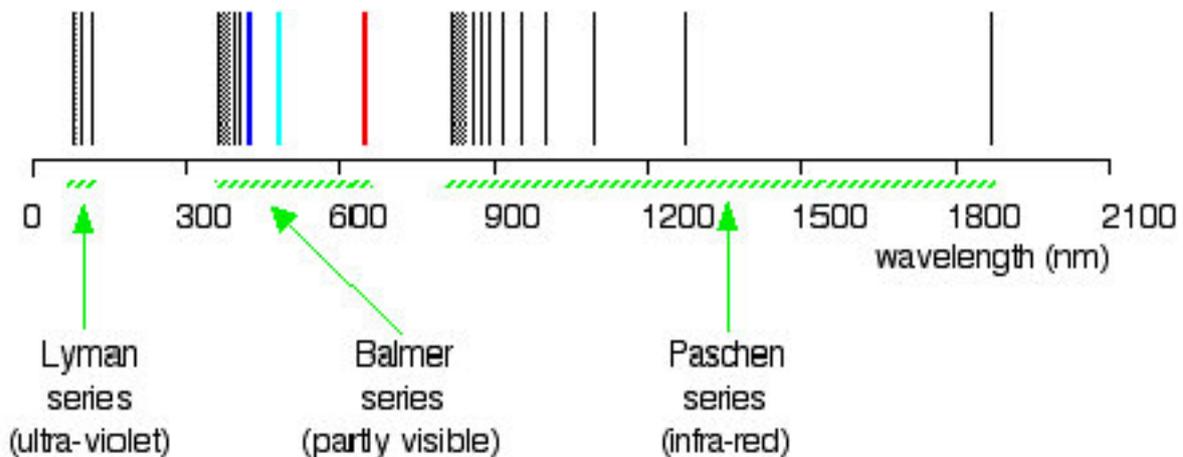


Figura 4.2: Espectro na região visível e ultravioleta próximo, para o átomo de hidrogênio (série de Balmer). No UV temos a série de Lyman e no IV a de Paschen

Balmer corretamente previu que a sua série seria um caso particular de uma expressão mais geral, que pudesse explicar outras séries conhecidas. Alguns anos depois, em 1890, Rydberg finalmente encontrou a formulação geral. A expressão encontrada por Rydberg pode ser visualizada da expressão de Balmer, se expressarmos esta, não em termos do comprimento de onda λ , mas em termos de seu inverso, o número de onda k :

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 4}{n^2} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

onde $R_H = 4/B$ é chamada constante de Rydberg para o hidrogênio. A expressão geral obtida por Rydberg é:

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

por exemplo, para as três primeiras séries do hidrogênio, temos:

$$k = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad \text{série de Lyman} \quad (m = 1)$$

$$k = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad \text{série de Balmer} \quad (m = 2)$$

$$k = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6, \dots \quad \text{série de Paschen} \quad (m = 3)$$

A constante de Rydberg varia ligeiramente de elemento para elemento, principalmente entre os elementos mais leves. A diferença entre R_H e o R para os átomos muito pesados é no entanto muito pequena ($\sim 0.05\%$). O valor atualmente aceito para R_H é $10967757.6 \pm 1.2 m^{-1}$.

Para os átomos dos elementos alcalinos como Li, Na, K, as constantes a e b são não nulas (são conhecidas como *defeito quântico*).

4.2 O Espalhamento Rutherford

Como vimos na seção anterior, até o final da primeira década do século XX, uma quantidade enorme de informações sobre a estrutura da matéria havia sido acumulada, principalmente com base em medidas de espectroscopia e no espalhamento de raios-X. Embora se soubesse que os átomos fossem constituídos de elétrons (cuja massa, sabia-se, é muito menor que a dos átomos) e por uma “massa” de carga positiva, a organização desses elementos na estrutura atômica era desconhecida. O primeiro modelo para a estrutura do átomo foi proposta por J.J. Thomson, e ficou conhecido como o “modelo do pudim de ameixas”. Neste modelo, os elétrons (ameixas do pudim) se distribuíam no volume atômico ($\sim 10^{-10}$ m de raio) constituído por uma distribuição uniforme de carga positiva ocupando todo o volume atômico e contendo praticamente toda a massa do átomo (o pudim). Os elétrons ocupariam posições de equilíbrio nessa massa de carga positiva e poderiam eventualmente ser colocados em vibração, quando emitiriam radiação característica dos átomos. No caso de átomos com um só elétron, ele ocuparia o centro do átomo na situação de equilíbrio. Numa esfera com distribuição uniforme de carga positiva a força resultante num elétron é sempre voltada para o centro, sendo proporcional à distância do elétron ao centro. Esse elétron pode então fazer um movimento harmônico simples, com frequência dada pela relação entre a constante de força e sua massa. Se fizermos os cálculos vamos obter uma frequência característica para o átomo de um elétron (átomo de hidrogênio) próxima aos

4 O Átomo de Bohr

valores típicos dos espectros atômicos, mas somente uma frequência é possível, e o modelo não consegue explicar as inúmeras raias presentes no espectro do átomo de hidrogênio.

Dificuldades ainda maiores para o modelo apareceram por volta de 1909, quando Geiger e Marsden, que trabalhavam com Ernest Rutherford na Universidade de Manchester, na Inglaterra, apresentaram os resultados de suas medidas para o espalhamento de partículas α por átomos de ouro. Esses resultados eram incompatíveis com as previsões do modelo de Thomson, como veremos a seguir. A interpretação dada por Rutherford alguns anos depois para esses dados, introduziu o chamado átomo nucleado e a base para o desenvolvimento da teoria atômica e nuclear da matéria.

Átomos radioativos, como o tório, rádio, amerício, etc. emitem partículas de dois tipos, que na época que foram descobertas, foram chamadas de α e β por Rutherford. Já na época em que Geiger e Marsden faziam suas medidas se sabia que as partículas β são elétrons de alta energia e que as α são átomos de hélio duplamente ionizados. Nas experiências realizadas por Geiger e Marsden, alunos de Rutherford, eles faziam incidir um feixe colimado, de pequeno diâmetro, de partículas α em uma folha fina de ouro ($\sim 1 \mu m$ de espessura) e observavam as partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento. Tendo em vista a enorme massa das partículas α em relação à massa dos elétrons, a colisão dessas partículas com os elétrons não deve causar grandes deflexões na direção inicial da partícula α . No caso das cargas positivas, como no modelo de Thomson, a deflexão máxima pode ser facilmente estimada. Tomando a partícula α como uma carga puntiforme, a força elétrica devido à carga positiva do átomo de Au é dada por:

$$F(r) = k_1 r \text{ para } r \leq R$$

$$F(r) = k_2/r^2 \text{ para } r > R$$

onde R é o raio atômico. A força máxima agindo na partícula é portanto o valor de F para $r=R$: $F_m = k_1 R = k_2/R^2 = (Qq/4\pi\epsilon_0)/R^2$. Fazendo-se a aproximação em que a força máxima atua sobre a partícula durante um intervalo de tempo da ordem de grandeza do tempo de trânsito da partícula α pelo átomo ($\Delta t \sim 2R/v$), a variação do momento da partícula α pode ser obtida calculando-se o impulso desta força:

$$\Delta p = \bar{F} \cdot \Delta t = \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{Rv}$$

Supondo-se ainda que $\vec{\Delta p}$ é perpendicular à direção do momento inicial, podemos estimar o ângulo máximo de espalhamento:

$$\tan \theta_{max} \cong \frac{\Delta p}{p} = \frac{2Qq}{4\pi\epsilon_0 Mv^2 R} = \frac{79 \cdot 2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 E_\alpha R}$$

Em unidades convenientes, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1.44 \cdot 10^{-9} eVm$ de modo que para uma partícula α de cerca de 5 MeV, como as emitidas pelos actínidos, temos $\tan \theta_{max} \approx 4.5 \cdot 10^{-4}$ ou $\theta_{max} \sim 0.025^\circ$.

Espalhamentos com ângulos muito maiores que este podem ser obtidos por uma sucessão de colisões. Supondo que os átomos numa folha de Au se distribuam mais ou menos aleatoriamente, uma partícula α vai sofrer colisões ora em uma direção ora em outra, mais ou menos como no “passeio ao acaso” que vimos no estudo do movimento browniano. Da mesma maneira como obtivemos o resultado de que a distância quadrática média do bêbado em relação à porta do bar é dada por $\langle \Delta x^2 \rangle = Nl^2$ onde l é o tamanho do passo, no caso do espalhamento de partículas α , depois de N colisões cada uma com “passo” θ o valor quadrático médio do ângulo resultante será:

$$\langle \Theta^2 \rangle = N\theta^2$$

Onde θ pode ser aproximado por exemplo pelo valor estimado acima, obtendo-se, para espessuras de Au típicas usadas por Geiger e Marsden, $\Theta_{rms} = \sqrt{\langle \Theta^2 \rangle} \sim 1^\circ$. O processo de colisões múltiplas não favorece a ocorrência de eventos com grandes ângulos de espalhamento total. Usando os princípios da mecânica estatística, Rutherford pode deduzir que, com base no modelo atômico de Thomson, o número de partículas α espalhadas em um ângulo maior ou igual a Θ , após atravessar uma folha de matéria é dado por:

$$N(\Theta) = N_o e^{-\Theta^2/\langle \Theta^2 \rangle}$$

Os dados experimentais de Geiger e Marsden mostravam que embora os valores obtidos para o ângulo médio de espalhamento fossem consistentes com os esperados pelo modelo de Thomson, eles observavam um número muito grande de partículas espalhadas em ângulos grandes. Para espalhamento com $\Theta \geq 90^\circ$, por exemplo, eles mediram cerca de uma partícula espalhada para cada 8000 partículas incidente, enquanto que a fração prevista pelo modelo de Thomson era $N/N_o = \exp[-(90/1)^2] \cong 10^{-3500}$. Em 1911, com base nesses resultados, Rutherford apresentou um novo modelo para o átomo, no qual a carga positiva estava concentrada num pequeno volume, de diâmetro de cerca de $10^{-14}m$, ou seja, cerca de dez mil vezes menor que o átomo. Demonstrou também a expressão para a distribuição angular das partículas espalhadas, que foi plenamente comprovada em experimentos mais detalhados realizados posteriormente por Geiger e Marsden.

Ernest Rutherford, um neozelandês que quando jovem foi à Inglaterra com uma bolsa para aperfeiçoamento de seus estudos, no Laboratório Cavendish. Posteriormente obteve uma posição na Universidade McGill em Montreal no Canadá (1898-1907), onde desenvolveu os trabalhos sobre o decaimento radioativo e a química das substâncias radioativas, que lhe deram o prêmio Nóbel de química, pois embora sendo físico, as atividades de pesquisa relacionadas com a radioatividade eram em geral atividades típicas de química. Só depois é que retornou à Inglaterra, na Universidade de Manchester onde desenvolveu os experimentos que o levaram, em 1911 a descobrir a estrutura nuclear para o átomo. Posteriormente retornou a Cambridge e ao Laboratório Cavendish, onde foi o diretor por muitos anos.

A figura 4.3 mostra a trajetória de uma partícula α , de massa M e carga ze , espalhada por um núcleo de Au de carga Ze , que tendo massa muito maior que a da partícula α vamos considerar que permaneça em repouso durante o processo de colisão. A distância b entre os centros das duas partículas é chamada *parâmetro de impacto* e o ângulo de espalhamento

4 O Átomo de Bohr

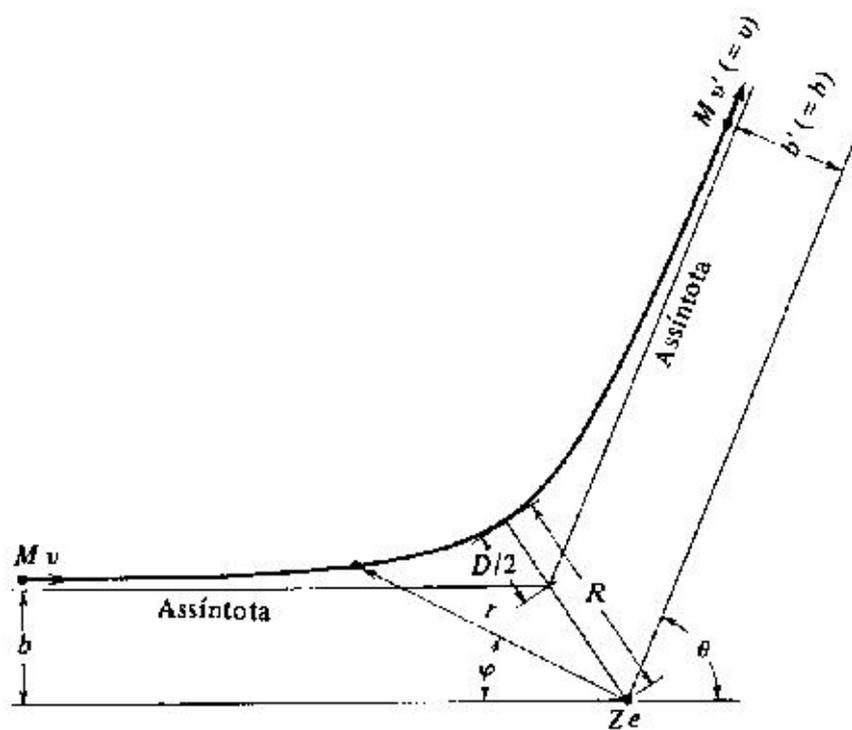


Figura 4.3: Trajetória da partícula α espalhada por um núcleo puntiforme de massa infinita e carga Ze .

(θ) pode ser expresso em termos desse parâmetro. Uma vez que a força agindo entre as partículas é central, o momento angular do sistema formado pelos dois núcleos se conserva na colisão. Portanto, sendo b e v o parâmetro de impacto e a velocidade antes da colisão e b' e v' os correspondentes após a colisão, temos:

$$L = Mvb = Mv'b'$$

Supondo a colisão elástica e desprezando a energia cinética adquirida pelo núcleo de Au, temos que $\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}Mv'^2$ ou $v = v'$ e portanto o parâmetro de impacto também não é alterado pela colisão. A trajetória descrita pela partícula é uma hipérbole, o que pode ser deduzido utilizando-se as equações básicas da mecânica clássica (para a dedução completa, ver p. ex. o apêndice D do Eisberg-Resnick). Em termos das coordenadas polares r e φ da partícula α , a trajetória é descrita pela equação:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{b} \sin \varphi + \frac{D}{2b^2} (\cos \varphi - 1)$$

onde D é a distância de maior aproximação, numa colisão frontal ($\theta = 180^\circ$) e pode ser facilmente obtida igualando-se a energia cinética inicial à energia potencial, uma vez que na distância de menor aproximação a partícula α inverte a direção do movimento, estando portanto com velocidade nula:

$$D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{Mv^2/2}$$

onde ze é a carga da partícula α e Ze a do núcleo do átomo de Au. A relação entre o parâmetro de impacto b e o ângulo de espalhamento θ é obtido da expressão da trajetória fazendo-se $r \rightarrow \infty$ e usando-se a relação assintótica $\varphi = \pi - \theta$:

$$b = \frac{D}{2} \frac{1 - \cos \varphi}{\sin \varphi} = \frac{D}{2} \frac{1 + \cos \theta}{\sin \theta} = \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2}$$

onde foi usada a relação $\sin \theta = \tan \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta)$.

Para calcularmos o número de partículas entre θ e $\theta + d\theta$ podemos utilizar a relação acima e calcular o correspondente número entre de partículas com parâmetro de impacto entre b e $b+db$. Na figura 4.4 vemos esquematicamente um pedaço de folha de Au, de 1 cm^2 de área, mostrando os núcleos dos átomos representados por pontos, bem como as áreas correspondentes ao parâmetro de impacto entre b e $b+db$. Supondo que o fluxo de partículas α é uniforme nessa área, a fração de partículas α com parâmetro de impacto entre b e $b+db$ é basicamente dada pela razão entre a soma das áreas dos anéis mostrados na figura ($N2\pi bdb$) e a área total da folha. Sendo ρ a densidade do Au (número de átomos por cm^3) e t a espessura da folha, esta fração será dada por:

$$f = \rho t 2\pi bdb$$

Esta fração corresponde à probabilidade de se ter uma partícula α com parâmetro de impacto entre b e $b+db$:

4 O Átomo de Bohr

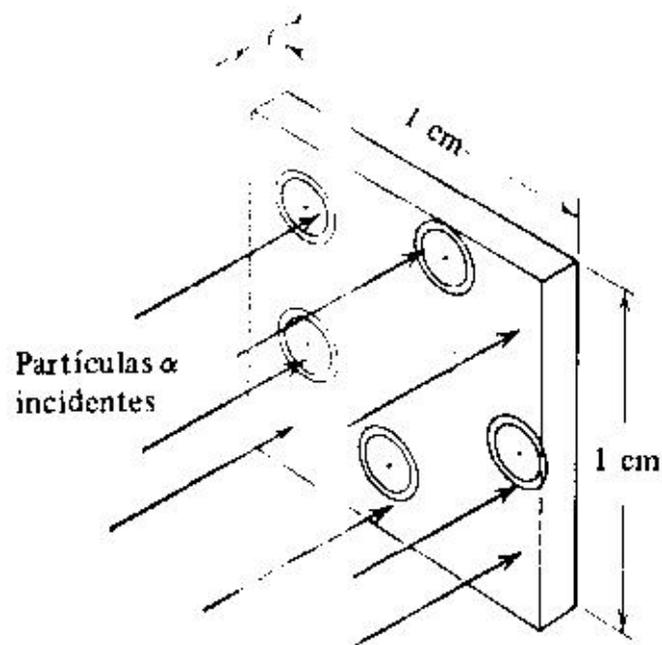


Figura 4.4: Representação pictorial de um feixe de partículas incidindo numa folha de Au de 1 cm^2 de área, mostrando as regiões em que o parâmetro de impacto tem valor entre b e $b+db$.

$$P(b)db = f = \rho t 2\pi b db$$

Da expressão para b em função do ângulo de espalhamento, obtém-se:

$$\frac{db}{d(\frac{\theta}{2})} = \frac{D}{2} \frac{d}{d(\frac{\theta}{2})} \cot \frac{\theta}{2} = -\frac{D}{2} \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

de onde se obtém:

$$bdb = -\frac{D^2}{8} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} d\theta = -\frac{D^2}{16} \frac{\sin \theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

(na última passagem foi utilizada a relação $2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} = \sin \theta$). Notando-se que, da relação entre o parâmetro de impacto e o ângulo de espalhamento, quando b aumenta θ diminui (ver figura 4.5), temos que a relação entre a probabilidade de colisão com parâmetro de impacto b e $b+db$ e o espalhamento entre θ e $\theta+d\theta$ é $P(\theta)d\theta = -P(b)db$ e portanto temos:

$$P(\theta)d\theta = \frac{\pi}{8} \rho t D^2 \frac{\sin \theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

Substituindo-se o valor de D e fazendo-se $N(\theta)d\theta = N_o P(\theta)d\theta$, onde N_o é o número total de partículas α incidindo na folha espalhadora, temos finalmente a expressão para a distribuição angular das partículas para o espalhamento Rutherford:

$$N(\theta)d\theta = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2} \right)^2 \frac{N_o \rho t 2\pi \sin \theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

A expressão para o espalhamento Rutherford, bem como outras semelhantes que ocorrem na física nuclear, são geralmente expressas em termos do que se chama *seção de choque*, ou *área efetiva de colisão*, definida pela expressão:

$$dN = \frac{d\sigma}{d\Omega} N_f N_a d\Omega$$

onde $dN = N(\theta)d\theta$ é o número de partículas espalhadas no ângulo sólido $d\Omega$, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ a *seção de choque diferencial*, $N_f = N_o$ a intensidade do feixe de partículas e $N_a = \rho t$ o número de centros espalhadores (núcleos) por cm^2 do alvo. A definição do ângulo sólido $d\Omega$ pode ser visto na figura 4.5 .

Como $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ e da expressão para $N(\theta)$, temos:

$$dN = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2} \right)^2 \frac{N_f N_a}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\Omega$$

de onde se obtém a expressão para a seção de choque para o espalhamento Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

4 O Átomo de Bohr

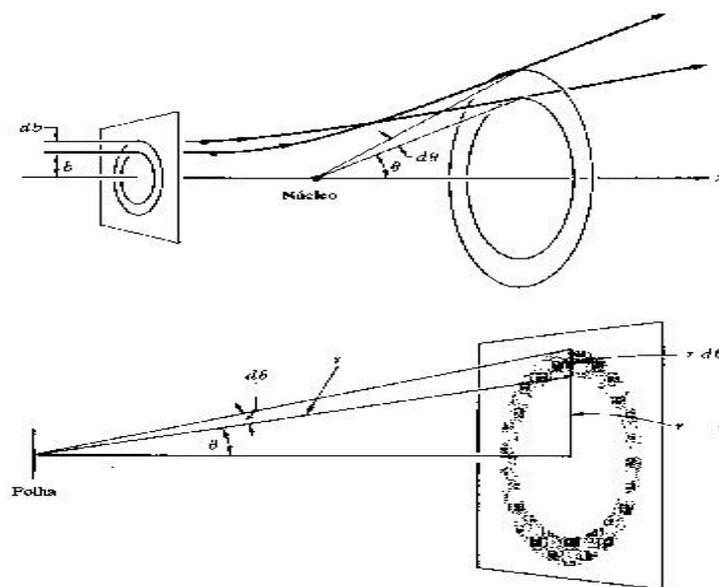


Figura 4.5: Diagrama mostrando a relação entre o parâmetro de impacto b e o ângulo de espalhamento θ . A região sombreada corresponde ao ângulo sólido $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$. A unidade de ângulo sólido é o esferoradiano (sr - steradian).

Na figura 4.6 vemos resultados experimentais para o espalhamento de partículas α em Au, publicados em 1913 por Geiger e Marsden, comprovando a descrição de Rutherford para o átomo. O ano de 1911, quando foi publicado o artigo de Rutherford (Phil. Mag. vol. 21, p. 669) é considerado o de nascimento da física nuclear.

O modelo de Rutherford, embora resolvesse o problema apresentado pelas medidas de espalhamento de partículas α , introduzia um outro. De acordo com a física clássica, não há como manter a estabilidade do átomo nessas condições. No caso de átomo com um só elétron, como o de hidrogênio, a condição do elétron orbitando em torno do núcleo, embora podendo ser estável do ponto de vista mecânico, tendo o elétron uma aceleração (centrípeta), ele deveria irradiar energia continuamente, de acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, terminando por colapsar no núcleo, após cerca de $10^{-12}s$.

4.3 O Modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio

No outono de 1911, Niels Bohr foi à Inglaterra para uma visita científica, inicialmente ao Laboratório Cavendish (com J.J. Thomson) e posteriormente à Universidade de Manchester onde trabalhou com Rutherford e seu grupo. Embora sendo um teórico, Bohr acompanhou de perto os trabalhos de Geiger e Marsden bem como o desenvolvimento do modelo do átomo nuclear proposto por Rutherford. Cerca de dois anos depois, Bohr apresentou um modelo para o átomo de hidrogênio, que incorporava as idéias de Rutherford, as originadas dos trabalhos de Planck para o corpo negro e as de Einstein para o efeito fotoelétrico: a

4.3 O Modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio

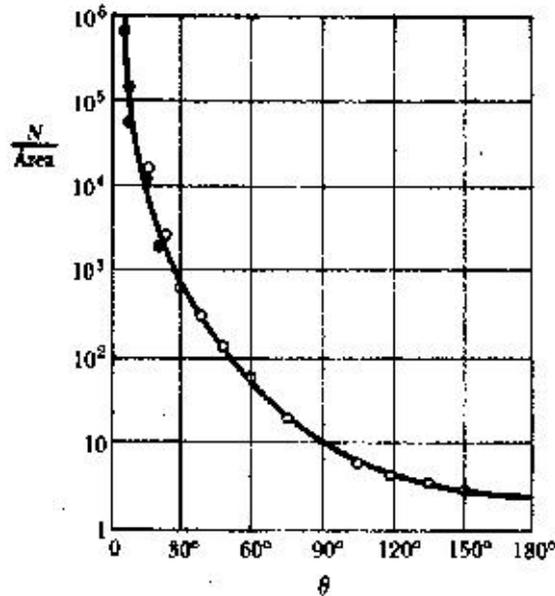


Figura 4.6: Resultados experimentais obtidos por Geiger e Marsden comparados com a previsão de Rutherford (curva sólida).

quantização da energia de sistemas mecânicos (osciladores) e da radiação eletromagnética. Introduzindo idéias revolucionárias em relação à física clássica, Bohr conseguiu desenvolver um modelo simples que garantia as características observadas no modelo de Rutherford, dava estabilidade ao átomo e previa as séries espectrais observadas para o átomo de hidrogênio, determinando portanto a origem das séries empíricas de Balmer e Rydberg. A fundamentação do chamado modelo de Bohr pode ser expressa em termos dos postulados de Bohr:

1. *No átomo, o elétron se move em órbitas circulares, cujo movimento é descrito em termos das leis gerais da mecânica e da eletrostática, com a limitação de que apenas algumas órbitas são possíveis, sendo essas determinadas pela imposição de que o momento angular do elétron deve ser um múltiplo inteiro de $h/2\pi$.*
2. *Enquanto descreve o movimento acelerado em sua órbita, o elétron não irradia energia como prevê a teoria eletromagnética clássica.*
3. *O elétron pode saltar de uma órbita para outra. Se ele “pula” espontaneamente de uma órbita em que sua energia total é E_i para uma outra de energia menor E_f , a energia perdida é emitida na forma de radiação, cuja frequência é dada pela relação $\nu = (E_i - E_f)/h$.*

O modelo de Bohr tem aplicação somente no caso de átomos com um só elétron, como o átomo de hidrogênio ou átomos ionizados de outros elementos, no qual somente um elétron

4 O Átomo de Bohr

permanece ligado ao núcleo. Consideremos então um átomo constituído de um núcleo de carga Ze e massa M ao qual permanece ligado um único elétron de carga $-e$ e massa m , girando ao redor do núcleo em uma órbita circular. Sendo v sua velocidade orbital, a condição de equilíbrio é obtida igualando-se a força eletrostática com o produto da massa do elétron por sua aceleração centrípeta:

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

De acordo com o primeiro postulado de Bohr, temos ainda que os raios possíveis para essas órbitas devem ser determinados impondo-se a condição de quantização do momento angular para o elétron:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

onde \hbar , a constante de Planck dividida por 2π é chamado “h cortado”. Substituindo v obtido da equação acima na equação de equilíbrio de forças, temos:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = \frac{n^2\hbar^2}{mr^2}$$

de forma que os raios das órbitas são dados por:

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{mZe^2}$$

e as velocidades orbitais podem ser então obtidas da expressão:

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{n\hbar Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}$$

A energia total de um elétron numa órbita é dada pela soma da energia cinética e da potencial eletrostática. Como $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ e $E_p = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, temos:

$$E = E_c + E_p = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

substituindo agora a expressão para o raio das órbitas obtida acima, temos finalmente a expressão para a energia dos elétrons em função de n :

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

De acordo com o terceiro postulado de Bohr, a energia emitida na forma de radiação (fóton) quando o elétron passa de uma órbita de energia E_n para uma outra de energia mais baixa E_m é dada por:

$$h\nu = E_n - E_m$$

4.3 O Modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio

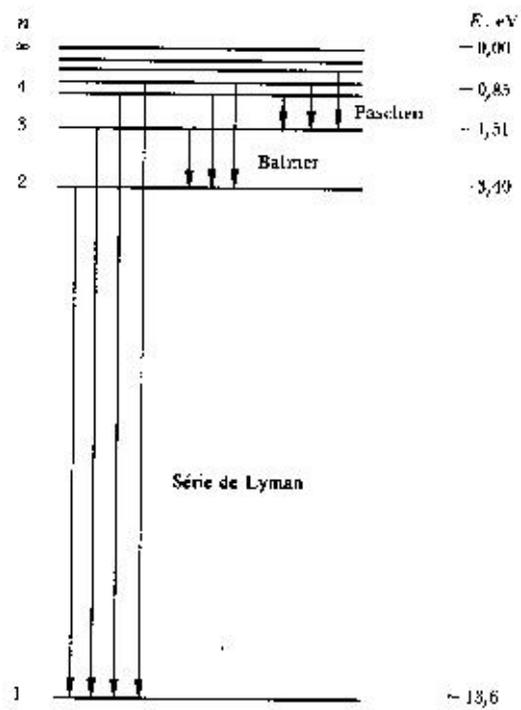


Figura 4.7: Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio para diferentes números n , de acordo com o modelo de Bohr.

4 O Átomo de Bohr

de onde se pode obter a expressão para o número de onda $k = \nu/c$:

$$k = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

onde

$$R_\infty = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c}$$

é a constante de Rydberg para um átomo de massa infinita. Levando-se em conta a massa finita do átomo pode-se verificar que a expressão para o número de onda acima se altera substituindo-se R_∞ por:

$$R = R_\infty \frac{M}{m + M}$$

Com os valores das constantes físicas disponíveis na época, Bohr pode verificar que sua previsão estava em bom acordo com o valor experimental da constante de Rydberg. Com os valores atualmente aceitos das constantes fundamentais, a constante R calculada com o modelo de Bohr reproduz o valor atual da constante R dentro de 1 parte em 100000!

O raio do átomo de hidrogênio pode ser obtido tomando-se o n para o estado de menor energia:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \simeq 0.53A$$

O valor de a_0 , chamado raio de Bohr, está em muito bom acordo com as estimativas para o diâmetro atômico $\sim 1A$ que haviam na época.

Átomos alcalinos como o Li e o Na, podem ter seus primeiros níveis de energia dados pelo modelo de Bohr em forma aproximada (intruduzindo-se os tais defeitos quânticos, como mostrado na fórmula de Rydberg). A razão para isso só pode ser entendida com o desenvolvimento posterior da teoria quântica. Esses átomos têm sua estrutura definida com apenas 1 elétron após camadas atômicas fechadas para os elétrons mais internos. Numa primeira aproximação, esses elétrons mais internos, que são rigidamente ligados, podem ser incluídos num “núcleo” com carga total igual a $1e$ (Z prótons + $Z-1$ elétrons) e o último elétron se move em órbitas parecidas com a do elétron do átomo de hidrogênio.

4.4 A Experiência de Franck-Hertz

Embora o modelo atômico de Bohr tivesse um sucesso muito grande, dado a exatidão de suas previsões para os espectros atômicos, não havia outra indicação de que realmente os estados de energia do átomo eram quantizados. Em uma experiência muito simples, realizada em 1914 por James Franck e Gustav Hertz, o modelo de Bohr, ou mais precisamente a quantização dos estados de energia do átomo foi comprovada por um processo puramente mecânico - o espalhamento inelástico de elétrons por átomos de mercúrio. A importância

4.4 A Experiência de Franck-Hertz

desta comprovação foi demonstrada com o prêmio Nobel atribuído a Franck e Hertz alguns anos depois (1925).

Num depoimento dado por J. Franck no início dos anos 60 (na biblioteca do IFUSP há um vídeo com a demonstração do experimento de Franck-Hertz onde há também este depoimento), ele menciona que quando realizavam o experimento não sabiam ainda do modelo proposto por Bohr alguns meses antes. A motivação do experimento era determinar a energia de ionização do átomo e não verificar a quantização dos níveis de energia. A montagem experimental para o experimento de Franck-Hertz utilizada hoje em dia nos laboratórios didáticos é vista esquematicamente na figura 4.8.

Elétrons são emitidos pelo catodo aquecido C com energia cinética muito baixa. aplicando-se uma diferença de potencial V_0 entre o catodo e a grade G, o elétron é acelerado, tendo sua energia cinética aumentada progressivamente até atingir o valor eV_0 nas proximidades da grade. Entre a grade e a placa coletora P aplica-se uma pequena diferença de potencial retardadora ΔV , de modo que os elétrons devam ter, ao ultrapassar a grade G, uma energia cinética mínima ($= e\Delta V$) para poder chegar à placa P. Para pequenos valores do potencial acelerador V_0 , a corrente de elétrons que chegam na placa coletora, medida pelo amperímetro I é pequena. Isso é devido ao fato de que uma nuvem de elétrons lentos se forma nas proximidades do catodo, pelos próprios elétrons emitidos. Essa distribuição de carga negativa gera um potencial elétrico que impede que outros elétrons sejam ejetados do catodo. Ao se aumentar V_0 , elétrons da parte externa da nuvem são acelerados em direção à grade, diminuindo assim o tamanho da nevem e permitindo que mais elétrons sejam emitidos do catodo, de modo que a corrente medida na placa cresce à medida em que V_0 aumenta.

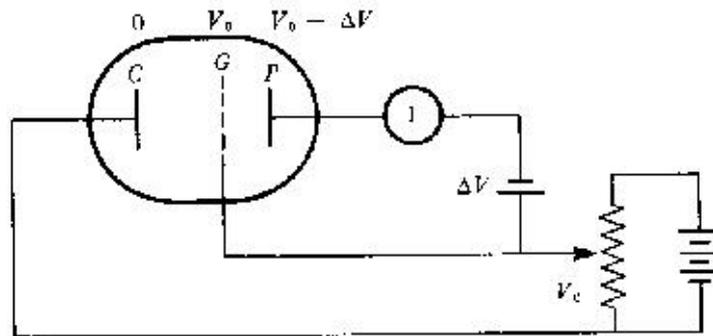


Figura 4.8: Diagrama esquemático do equipamento utilizado na experiência de Franck-Hertz

A realização da experiência se faz com a introdução de uma gota de mercúrio no interior do tubo, no qual se faz vácuo. Aquecendo-se o tubo a temperaturas de ~ 150 C, uma pequena fração do mercúrio fica em forma de vapor, preenchendo todo o volume do tubo. Os elétrons agora, entre o catodo e a grade, passam a colidir com os átomos de mercúrio ao longo do caminho. No caso de colisões elásticas, sendo o átomo de mercúrio muito

4 O Átomo de Bohr

mais pesado que o elétron, praticamente não há perda de energia dos elétrons nas colisões, não afetando portanto o número de elétrons que chegam por segundo à placa. Entretanto, na presença de vapor de mercúrio, ao se aumentar o potencial acelerador para um valor ligeiramente maior que 4.9 V, observa-se que a corrente cai bruscamente. A interpretação para esse fato é que os elétrons, ao atingirem a energia um pouco acima de 4.9 eV (o que ocorre nas proximidades da grade, para $V_o \sim 4.9V$) colidem inelasticamente com os átomos de mercúrio, cedendo praticamente toda sua energia cinética. Portanto não têm energia suficiente para atravessar a região de potencial freador e atingir a placa coletora. A conclusão inicial de Franck e Hertz é que o átomo estava sendo ionizado. Aumentando-se ainda mais o potencial acelerador V_o , os elétrons continuariam a “ionizar” os átomos de mercúrio, mas agora sobraria energia cinética suficiente para atravessar a região de potencial retardador e conseguiriam portanto chegar ao anodo. Portanto a corrente I voltaria a aumentar.

A surpresa foi descobrir que essa não era a energia de ionização do mercúrio, mas sim a de excitação do átomo de mercúrio. Realmente, a diferença de energia de 4.9 eV corresponde à entre o estado fundamental (estado de menor energia) e o próximo estado de energia (primeiro estado excitado) do Hg. Elétrons com energia menor que 4.9 eV não podem fazer colisões inelásticas pois não há um estado disponível para o átomo absorver essa quantidade de energia. No espectro do átomo de mercúrio, há inúmeras raias, mas a mais intensa, fonte principal da luz emitida pelas lâmpadas modernas de Hg, tem comprimento de onda de 2530 Å, bem conhecido na época. Utilizando-se a relação de Einstein, $E = hc/\lambda = 4.9$ eV para esta raia do Hg. Franck e Hertz colocaram ainda o tubo com vapor de Hg, com potencial acelerador $V_o = 4.9$ V num espectrômetro e observaram que o espectro continha somente uma raia, a de 2530 Å. A relação entre os estados de energia quantizados e as raias dos espectros atômicos estava definitivamente comprovada.

Na experiência de Franck-Hertz, se aumentarmos mais a tensão, como vimos a corrente recomeça a subir. Entretanto, quando $V_o \sim 10V$, ela começa a cair novamente. Os elétrons, saindo do catodo, ganham, em algum ponto entre o catodo e a grade, energia maior que 4.9 eV, suficiente para poder fazer uma colisão inelástica, transferindo 4.9 eV de sua energia para o átomo de Hg. Continuam então sendo acelerados e quando chegam às proximidades da grade, têm novamente energia cinética ligeiramente superior a 4.9 eV e colidindo novamente inelasticamente, a energia restante não é suficiente para atravessar a barreira de potencial, e a corrente cai novamente. Isso se repete cada vez que a tensão de aceleração é ligeiramente maior que um múltiplo de 4.9 V, conforme visto na figura 5.9.

Há dois fatos curiosos sobre a experiência de Franck-Hertz. Nos tubos de Franck-Hertz modernos, fabricados comercialmente para uso em laboratórios didáticos, as dimensões do tubo são bem menores que as do tubo original, construído por Franck e Hertz. Nestes, a pressão de operação do vapor de Hg é bem maior que a do tubo original. Nessa condição de pressão, a probabilidade de colisão elástica de elétrons lentos com átomos de Hg é enorme e o gás se torna “opaco” para esses elétrons, com energia ~ 0.5 eV. Com isso, elétrons com baixa energia próximos à grade, não conseguem chegar à placa, *mesmo que a diferença de potencial entre G e P seja aceleradora*. Esse fato sobre as colisões elásticas, desconhecido na época, poderiam ter causado muitos problemas para Franck e Hertz comprovarem o

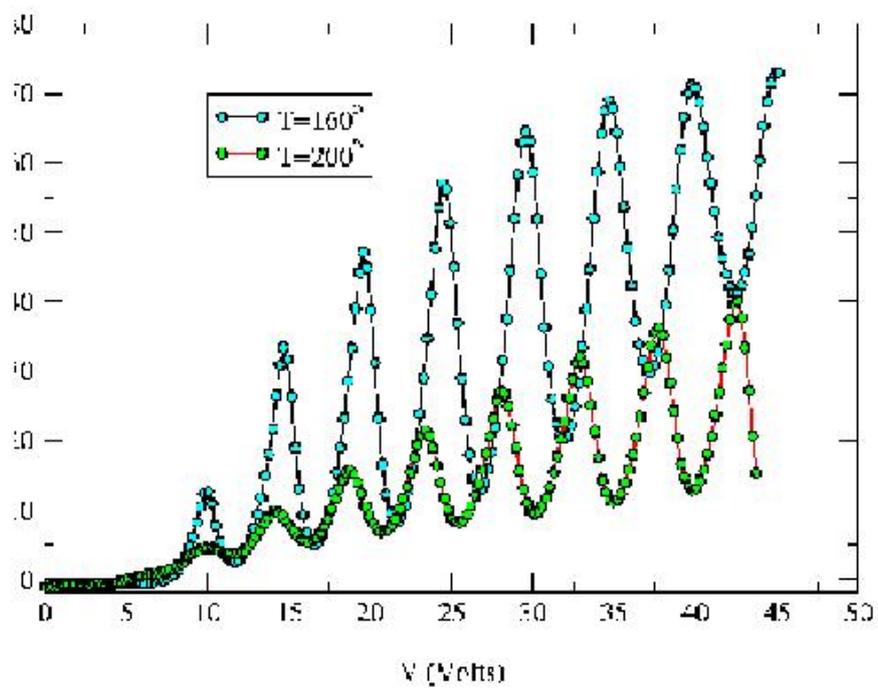


Figura 4.9: Curva experimental de corrente x tensão de aceleração no experimento de Franck-Hertz (dados obtidos no Laboratório de Estrutura da Matéria do IFUSP)

funcionamento do método (ver D.R.A. McMahon - Am. J. Phys. 51, 1086 (1983)).

Outra curiosidade se relaciona com observações feitas pelos alunos da disciplina Laboratório de Estrutura da Matéria II do IFUSP em 1988, quando este que escreve era professor da disciplina. Neste ano, as medidas de IxV, antes feitas manualmente, foram automatizadas, introduzindo-se um graficador eletromecânico. Isso deu uma significativa melhoria na qualidade (precisão) dos dados experimentais e pudemos observar que a diferença de tensão entre os picos, como os da figura 4.9 não era constante, mas aumentava, à medida em que a tensão de aceleração aumentava. Passamos a coletar dados de todas as equipes, para se obter valores médios com bom significado estatístico. Estava convencido que o efeito era devido a erro sistemático introduzido pela inércia mecânica da pena do graficador. Logo a seguir, passamos a utilizar uma placa de digitalização acoplada um micro computador (Apple II - os primeiros a surgir na USP) e o efeito continuou, embora não houvesse mais o problema de inércia do sistema mecânico. Para satisfação de todos, no mesmo mês quem que observamos este efeito, foi publicado um artigo (G.F. Hanne - Am. J. Phys. 51, 810 (1988)) onde era previsto teoricamente a ocorrência de um efeito semelhante ao que observávamos. Uma explicação mais detalhada para este efeito será dada no Lab. de Estrutura da Matéria.

4.5 Regras de Quantização de Wilson-Sommerfeld

O impressionante acordo entre as previsões do modelo de Bohr e os resultados experimentais determinaram o imediato sucesso do mesmo. Entretanto, do ponto de vista de uma estrutura organizada do conhecimento como se conhecia com a mecânica e o eletromagnetismo, a situação da chamada “física quântica” era bastante caótica. Planck havia postulado a quantização da energia de um oscilador ($E = nh\nu$), Bohr agora introduzia a do momento angular $L = nh/2\pi$, fazendo com que as energias das órbitas atômicas fossem também quantizadas, mas com uma relação diferente daquela encontrada por Planck.

Uma ordenação parcial desse conjunto de novas idéias aparentemente desconexas foi introduzida em 1916, por Wilson e Sommerfeld. Então foi enunciada o postulado que ficou conhecido como a *regra de quantização de Wilson-Sommerfeld*:

Para qualquer sistema físico com movimento periódico, sendo \mathbf{p} o momento associado à coordenada de posição \mathbf{q} , tem-se a relação:

$$\oint pdq = n_q h$$

A integral acima já era conhecida da mecânica e é chamada *integral de ação* ou simplesmente *ação*. As variáveis q e p são por exemplo x e p_x , no caso de um oscilador harmônico ou φ e L , no caso de uma partícula descrevendo um movimento circular. Vejamos por exemplo, o caso de um oscilador harmônico de uma massa m sob ação de uma força $F = -kx$. A equação do movimento é dada pela aplicação da segunda lei de Newton:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

4.5 Regras de Quantização de Wilson-Sommerfeld

Cuja solução $x(t)$ é dada por:

$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi)$$

onde A é a amplitude do movimento, $\omega = \sqrt{k/m} = 2\pi\nu$ a frequência angular e φ uma fase que depende das condições iniciais. Por simplicidade vamos fazer $\varphi = 0$ no que segue. A velocidade da massa m é dada por:

$$v_x = \frac{dx}{dt} = A\omega \cos \omega t$$

e portanto, $p_x = mv_x = mA\omega \cos \omega t$. A ação correspondente pode ser então calculada pela expressão:

$$\oint p_x dx = \oint (mA\omega \cos \omega t) A\omega \cos \omega t dt = mA^2\omega^2 \oint \cos^2 \omega t dt$$

observando que a energia do oscilador é dada por $E = \frac{1}{2}kA^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$ e fazendo $\theta = \omega t$, de onde $d\theta = \omega dt$, temos:

$$\oint p dx = \frac{m\omega^2 A^2}{\omega} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta = \frac{2E}{\omega} \pi$$

utilizando então a regra de Wilson-Sommerfeld, temos

$$\frac{2\pi E}{\omega} = nh \Rightarrow E = nh\nu,$$

que é a relação de Planck.

Analogamente podemos obter a relação de Bohr. Um elétron descrevendo um movimento circular e uniforme como no modelo de Bohr tem momento angular constante $L = mvr$. A coordenada associada a esse momento é o ângulo de rotação φ :

$$\oint L d\varphi = L \oint d\varphi = 2\pi L = nh \Rightarrow L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

Essas regras de quantização propiciaram por exemplo a obtenção, pelo próprio Sommerfeld, da chamada constante de estrutura fina para os espectros atômicos. Espectros atômicos de alta resolução mostravam que algumas linhas eram na verdade duplas ou triplas, detalhes que são conhecidos como estrutura fina dos espectros. Sommerfeld admitiu a possibilidade de órbitas elípticas de diferentes excentricidades. Utilizando expressões relativísticas, uma vez que em órbitas de alta excentricidades os elétrons têm velocidades muito maiores ao passar próximo ao núcleo, Sommerfeld obteve para a chamada constante de estrutura fina:

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \cong \frac{1}{137}$$

(Nota: Recentemente, observações de detalhes de espectros atômicos produzidos por galáxias distantes, mostraram uma constante de estrutura fina ligeiramente diferente da

4 O Átomo de Bohr

que conhecemos, indicando que as constantes fundamentais, como ϵ_o, e, h, c , podem variar no tempo. Esses resultados precisam ainda ser confirmados).

Embora a regra de quantização de Wilson-Sommerfeld fosse ainda muito limitada (só é válida para sistemas com movimento periódico), foi um avanço na compreensão dos sistemas físicos de pequenas dimensões. Elas também não explicavam a razão da falha de parte da teoria clássica ou o sucesso de outras partes (por que, por exemplo no modelo de Bohr a lei de forças de Coulomb era válida, enquanto que as de radiação não o eram?). Uma relação entre os resultados clássicos e os da teoria quântica foi ainda introduzida por Bohr, por volta de 1923, segundo a qual “*As previsões da teoria quântica devem corresponder aos resultados das teorias clássicas no limite de grandes números quânticos*”, conhecido como *Princípio de Correspondência*. Vejamos por exemplo o caso do átomo de hidrogênio. A frequência de radiação clássica para o elétron em movimento circular é igual à sua frequência de rotação $\nu_o = v/2\pi r$. Das expressões que obtivemos anteriormente para v e r , temos:

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{n\hbar}; \quad e \quad r = 4\pi\epsilon_o \frac{n^2\hbar^2}{me^2}$$

de onde se obtém:

$$\nu_o = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_o)^2} \frac{1}{2\pi\hbar^3 n^3}$$

A frequência prevista pela teoria quântica é dada pela diferença de energia entre os estados E_n e E_{n-1} :

$$\begin{aligned} \nu &= -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_o)^2 2\hbar^2 h} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n-1)^2} \right) = \\ &= \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_o)^2 4\pi\hbar^3} \left(\frac{2n-1}{n^2(n-1)^2} \right) \end{aligned}$$

Para $n \gg 1$ ($\lim n \rightarrow \infty$) essa expressão fica:

$$\nu = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_o)^2 2\pi\hbar^3} \frac{1}{n^3}$$

como no caso clássico.

O conjunto de conhecimentos sobre a teoria quântica desde os postulados de Planck até o princípio de correspondência de Bohr é o que chamamos hoje de a “Velha Mecânica Quântica”. Veremos no próximo capítulo como as novas idéias introduzidas por Luis De Broglie desencadearam o desenvolvimento de uma teoria completa, a Mecânica Quântica ou Mecânica Ondulatória.

4.6 Exercícios

1.- Um feixe fino de partículas α de energia 4.8 MeV incide normalmente num alvo de Cu de 10^{-4} cm de espessura. A intensidade do feixe é de 10^6 partículas por segundo e a densidade do Cu é 8.9 g/cm^3 . Quantas cintilações por segundo serão produzidas pelas partículas espalhadas numa tela fluorescente de 2×2 mm, colocada a 5 cm do centro do alvo e numa direção fazendo um ângulo de 60° com a do feixe incidente? (Este foi um dos casos estudados por Geiger e Marsden).

2.- Uma bola de raio desprezível colide elasticamente com uma esfera rígida de raio R , sofrendo uma deflexão de ângulo θ com a direção de incidência. Sabe-se que em relação à normal no ponto de colisão, o ângulo de incidência é igual ao de emergência. a) Mostre que o parâmetro de impacto b e ângulo de espalhamento estão relacionados por $b = R \cos(\theta/2)$. b) Qual a seção de choque para espalhamento em ângulos maiores que θ ? c) Qual a seção de choque total?

3.- Mostre que o número de partículas espalhadas em um ângulo Θ ou maior no espalhamento Rutherford é dado por:

$$N(\Theta) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \pi I \rho t \left(\frac{zZe^2}{Mv^2} \right)^2 \cot^2(\Theta/2)$$

4.- A fração de prótons com 6 MeV espalhados por uma folha de Au, cuja densidade é 19.3 g/cm^3 , em ângulos maiores que 60° é igual a $2 \cdot 10^{-5}$. Calcule a espessura da folha de Au, usando os resultados do problema anterior.

5.- Usando a fórmula de Bohr, calcule os três maiores comprimentos de onda da série de Balmer. Entre que limites de comprimento de onda está a série de Balmer?

6.- Calcule o menor comprimento de onda da série de Lyman e o da série de Paschen.

7.- Utilizando o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, mostre que durante a transição do estado n para o estado $n-1$, a frequência da luz emitida é dada por:

$$\nu = \left(\frac{2\pi^2 m k e^4}{\hbar^3} \right) \frac{2n-1}{n^2(n-1)^2}$$

8.- À partir do resultado acima, mostre que quando n tende ao infinito, a expressão varia com $1/n^3$ e se reduz à frequência clássica emitida (sugestão: obtenha classicamente a frequência de revolução do elétron numa órbita circular).

9.- Mostre que no estado fundamental do átomo de hidrogênio, a velocidade do elétron pode ser escrita como $v = \alpha c$ onde $\alpha = (1/4\pi\epsilon_0)e^2/\hbar c \simeq 1/137$ é a constante de estrutura fina.

10.- Usando o modelo de Bohr, calcule a energia necessária para remover o elétron restante em um átomo de He ionizado.

11.- Mostre que a frequência de revolução de um elétron no modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio é dada por $\nu = 2|E|/hn$, onde E é a energia total do elétron.

12.- Observa-se que partículas α com energia cinética 13,9 MeV ou maior, incidindo em folhas de cobre não obedecem a lei de Rutherford ($\sim 1/\sin^4 \theta/2$). Estime o tamanho do

4 O Átomo de Bohr

núcleo de Cu à partir dessa observação, supondo que o núcleo de Cu permanece fixo na colisão com as partículas α . 6×10^{-15} m

13.- Calcule os comprimentos de onda das três primeiras raias da série de Lyman do átomo de hidrogênio.

14.- a) Construa o diagrama de níveis de energia para o íon He^+ ($Z=2$). b) Qual a energia de ionização para o He^+ ?

a) $E_n = -54,4/n^2$ eV b) 54,4 eV

15.- Qual o raio da primeira órbita de Bohr para a) He^+ , b) Li^{2+} e c) Be^{3+} ?

$r_{\text{He}^+} = 0,0265$ nm, $r_{\text{Li}^{2+}} = 0,0177$ nm, $r_{\text{Be}^{3+}} = 0,0132$ nm

16.- a) Calcule o maior e menor comprimento de onda para a série de Paschen. b) Determine as energias dos fótons correspondentes.

a) $\lambda_{\text{max}} = 1874$ nm $\lambda_{\text{min}} = 820$ nm b) $E_{\text{min}} = 0,663$ eV $E_{\text{max}} = 1,52$ eV

17.- Um átomo de hidrogênio está em seu estado fundamental ($n=1$). Usando o modelo de Bohr para o átomo, calcule a) o raio da órbita, b) o momento linear do elétron, c) o momento angular do elétron d) a energia cinética, e) a energia potencial e f) a energia total.

a) 0,0529 eV b) $1,99 \times 10^{-24}$ kg.m/s c) $1,05 \times 10^{-34}$ kg.m²/s = \hbar

d) 13,6 eV e) -27,2 eV f) -13,6 eV

18.- Um elétron inicialmente no estado $n=3$ de um átomo de massa M com 1 elétron em repouso, faz transição para o estado fundamental $n=1$. a) Mostre que a velocidade de recuo do átomo devida à emissão do fóton é dada aproximadamente por $v=8hR/9M$, onde R é a constante de Rydberg. b) Calcule a porcentagem da energia de transição $3 \rightarrow 1$ que é carregada núcleo de deutério em recuo.

b) $3,2 \times 10^{-8}\%$

19.- Um elétron com energia menor que 100 eV colide frontalmente (e elasticamente) com um átomo de Hg em repouso. a) Se o elétron inverte sua direção de movimento, mostre que o elétron perde apenas uma pequena fração de sua energia cinética inicial, dada por: $\Delta E_c/E_c = 4M/[m(1 + M/m)^2]$

onde m é a massa do elétron, M a do Hg. b) Usando os valores conhecidos de m e M , mostre que $\Delta E_c/E_c \sim 4m/M$.

20.- Calcule o parâmetro de impacto para o espalhamento de uma partícula α ($E=7,7$ MeV) por ouro em um ângulo de a) 1° e b) 90° .

a) $1,69 \cdot 10^{-12}$ m b) $1,48 \cdot 10^{-14}$ m

21.- Um feixe de partículas α de 8 MeV é espalhado por uma folha fina de ouro. Qual a razão entre o número de partículas α espalhadas a 1° e o número das espalhadas em ângulo maior que 2° ?

22.- Para alvos de alumínio ($Z=13$) e ouro ($Z=79$), qual a razão de partículas α espalhadas em um ângulo qualquer, para um dado número de partículas incidentes?

36,2

23.- Em um experimento feito espalhando-se partículas α de 5,5 MeV em uma folha fina de ouro, estudantes encontraram que 10000 partículas α são espalhadas em um ângulo maior que 50° . a) quantas partículas α serão espalhadas em ângulo maior que 90° ? b) quantas serão espalhadas entre 70° e 80° ?

a) 2170 b) 1347

24.- Estudantes querem fazer um experimento usando uma fonte muito forte de partículas α de 5,5 MeV que serão espalhadas por uma folha fina de ouro. Eles querem conseguir uma taxa de de 1 partícula/s a 50° , mas o detector que utilizam é limitado a uma taxa máxima de 2000 partícula/s. O detector empregado subtende um pequeno ângulo sólido. O sistema de medidas poderá ser empregado para medir a taxa a 6° sem modificação?

25.- Os raios nucleares do alumínio e ouro são aproximadamente $r=3,6$ fm e $7,0$ fm respectivamente. Os raios do próton e da partícula α são respectivamente $1,3$ fm e $2,6$ fm.

a) Que energia de partícula α seria necessário para que as superfícies nucleares se toquem em uma colisão frontal? b) Qual a energia no caso de prótons? (calcular para alumínio e ouro)

a) Al: 6,04 MeV, Au: 23,7 MeV b) Al: 3,82 MeV, Au: 13,7 MeV

26.- Calcule a velocidade e a aceleração radial para um elétron no átomo de hidrogênio. Faça o mesmo para um átomo de Li^{++} .

27.- Calcule o momento angular em kg.m/s para a órbita eletrônica de menor energia no átomo de hidrogênio.

28.- Use os valores conhecidos de ϵ_o , h , m , e e calcule as seguintes quantidades (com 4 algarismos significativos): hc , $e^2/4\pi\epsilon_o$ (em eV.nm), mc^2 (keV), a_o (em nm) e E_o (em eV).

1239,8 eV.nm, 1,4400 eV.nm, 511,00 keV $5,2918 \times 10^{-2}$ nm, 13,606 eV

29.- Um átomo de hidrogênio em um estado excitado absorve um fóton de comprimento de onda 434 nm. Qual o estado inicial e final do átomo?

$n=2$ e $n=5$

30.- Qual é a energia de ligação calculada para o elétron no estado fundamental do a) deutério? b) He^+ ? c) Be^{+++} ?

a) 13,6 eV b) 54,4 eV c) 218 eV

31.- Um átomo de hidrogênio existe em um estado excitado por um intervalo de tempo da ordem de 10^{-8} s. Quantas revoluções faz o elétron no estado $n=3$ antes de decair?

$2,44 \times 10^6$

32.- Um átomo muônico consiste de um múon ($mc^2 = 106$ MeV, carga = -e) no lugar do elétron. Para o múon no átomo de hidrogênio, calcule: a) o menor raio. b) A energia de ligação do estado fundamental. c) O comprimento de onda limite para as três primeiras séries espectrais.

a) $2,84 \times 10^{-13}$ m b) 2535 eV c) 0,49 nm, 1,96 nm, 4,40 nm

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

5.1 Postulados de de Broglie

Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987) foi um príncipe francês com formação básica em história. Por volta de 1911, incentivado principalmente por discussões com seu irmão Maurice - físico - a respeito das novas idéias emergentes na física, como as de Plank e de Einstein para o fóton, Louis de Broglie iniciou seus estudos em física. Logo o teve que interromper, por causa da I Guerra Mundial, quando serviu, de 1914 a 1918 na divisão de telegrafia do exército francês. Após a guerra reiniciou seus estudos e em 1924 apresentou sua tese para obtenção do título de Doutor, intitulada “*Pesquisas sobre a Teoria dos Quanta*”, onde introduziu idéias ainda mais fantásticas para as propriedades dos sistemas microscópicos. Essas novas idéias foram fundamentais para o desenvolvimento, dois anos depois, de uma teoria mais formal, chamada mecânica ondulatória ou mecânica quântica.

A hipótese básica de de Broglie se relaciona com uma simetria que poderia estar implícita nas propriedades de dualidade introduzidas por Planck e principalmente por Einstein para a radiação eletromagnética. Neste caso, a luz, que apresenta propriedades claras de ondas (produzindo fenômenos como difração e interferência) tinha também propriedades que só poderiam ser interpretadas se ela fosse tratada como um conjunto de corpúsculos, os fótons. As relações entre as propriedades ondulatórias da luz (frequência, comprimento de onda) com as de corpúsculos (energia, momento linear) são dadas pelas relações bem conhecidas, introduzidas por Einstein:

$$E = h\nu; \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

Louis de Broglie postulou que por uma questão de simetria, a matéria, que tem características básicas de corpúsculos, deveria também apresentar, em certas circunstâncias, características ondulatórias. As relações que permitem obter a frequência e o comprimento de onda associados a uma partícula são dadas pelas chamadas relações de de Broglie:

$$\nu = \frac{E}{h}; \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

De Broglie utilizou, nas aplicações dessas formulas, expressões relativísticas para a energia e o momento da partícula. Aqui entretanto, utilizaremos expressões clássicas, o que

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

não altera o espírito das conclusões. Embora não existisse, até o momento da apresentação dessas idéias, nenhuma evidência de comportamento ondulatório da matéria, as idéias de de Broglie tiveram rápida divulgação pelos novos e inéditos conceitos introduzidos. Em seu trabalho original, de Broglie, apresentando evidências de suas idéias, aplicou os conceitos acima no modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio. Notou que a condição de Bohr para a quantização do momento angular, utilizada agora com as novas idéias, correspondiam à condição de ondas estacionárias para as órbitas eletrônicas:

$$mvr = n\hbar = \frac{nh}{2\pi}$$

$$2\pi r = \frac{nh}{mv} = \frac{nh}{p}$$

usando $p = h/\lambda$ e $S = 2\pi r$ para o perímetro da órbita, temos a relação:

$$n\lambda = S$$

que é a condição para uma onda estacionária, como visto na figura 5.1.

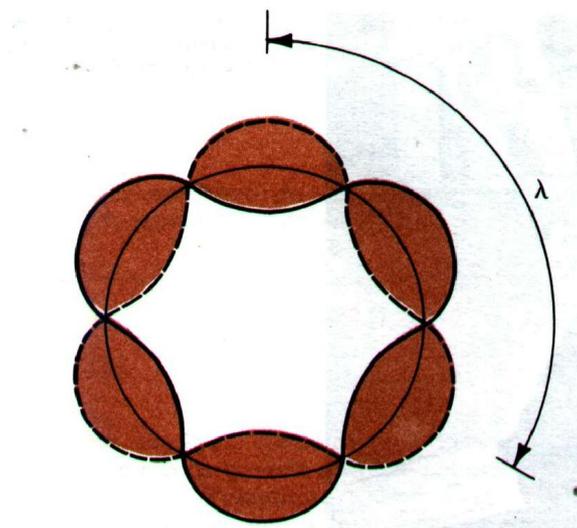


Figura 5.1: Visualização do elétron como uma onda estacionária, no átomo de hidrogênio.

Utilizando as relações de de Broglie, podemos calcular o comprimento de onda associado a um elétron com energia E . Supondo a energia não muito grande, de modo que não precisamos utilizar as relações relativísticas, temos:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

Para $E=100$ eV, por exemplo, temos $\lambda = 1.2\text{\AA}$. Vemos portanto que elétrons de baixa energia têm comprimento de onda parecidos com o de raios-X típicos. Isso sugere que as

propriedades ondulatórias dos elétrons possam ser observadas em situações semelhantes àquelas em que os efeitos de difração e interferência foram observados com uso de raios-X, ou seja em cristais. Alguns anos depois, em 1927, essas idéias foram confirmadas em experimentos realizados independentemente por Davisson e Germer nos Estados Unidos e por G. Thomson na Escócia. Fazendo um feixe de elétrons acelerados incidir num mono cristal como visto na figura 5.2, observa-se uma distribuição angular dos elétrons espalhados. Essa distribuição, mostrada na figura 5.2, só pode ser interpretada se pensarmos num processo de difração de Bragg, como a observada para raios-X (ver figura 3.3).

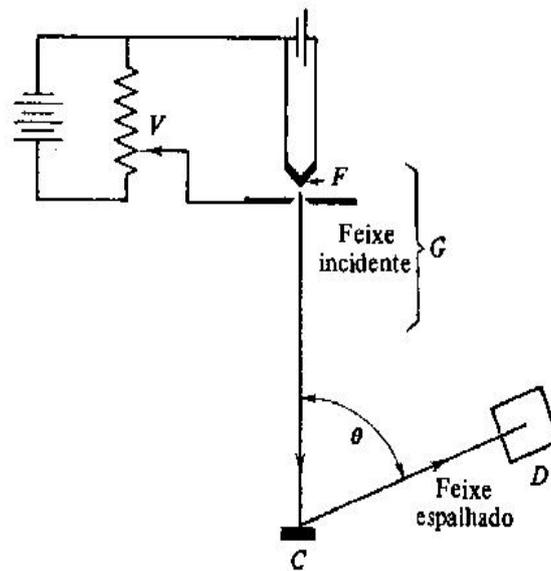


Figura 5.2: Diagrama esquemático do equipamento utilizado por Davisson e Germer para estudo da difração de um feixe de elétrons por um cristal.

Outro processo de difração já utilizado na época com raios-X, a chamada difração de Debye-Scherrer, onde um feixe de raios-X incide numa folha fina de um material policristalino. Observa-se então a imagem formada pela difração em um filme fotográfico colocado em ângulos dianteiros, conforme se vê na figura 5.3. A mesma experiência pode ser repetida utilizando-se um feixe de elétrons ao invés de raios-X, observando-se o mesmo tipo de padrão, conforme visto na figura 5.3. Experimento semelhante foi realizado por George P. Thomson, que juntamente com Clinton J. Davisson recebeu o prêmio Nobel de física em 1937, por essas descobertas (interessante notar que o pai de G. Thomson, J.J. Thomson, havia ganhado o prêmio Nobel de 1906 por ter descoberto o elétron, caracterizado como uma partícula, enquanto que o filho o ganhou por mostrar que o elétron é uma onda!).

Posteriormente foram realizados outros experimentos, com feixes, de prótons, nêutrons e mesmo átomos, todos apresentando o mesmo fenômeno de difração, mostrando que as relações de de Broglie são universais.

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

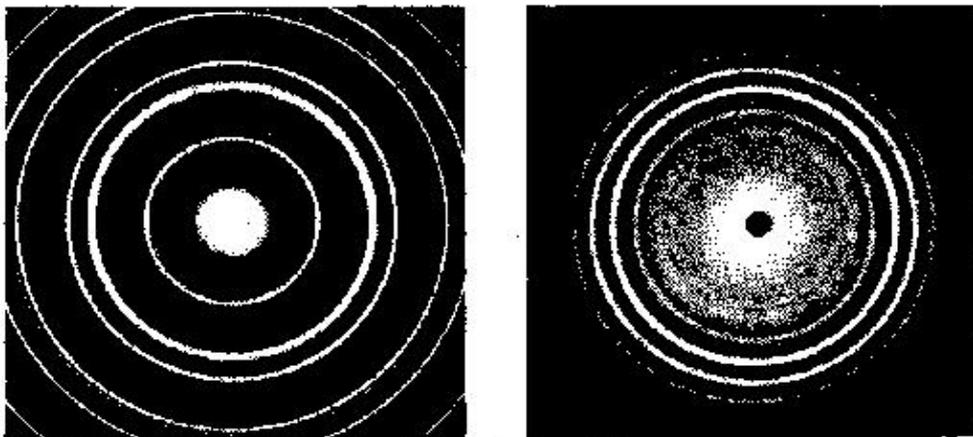
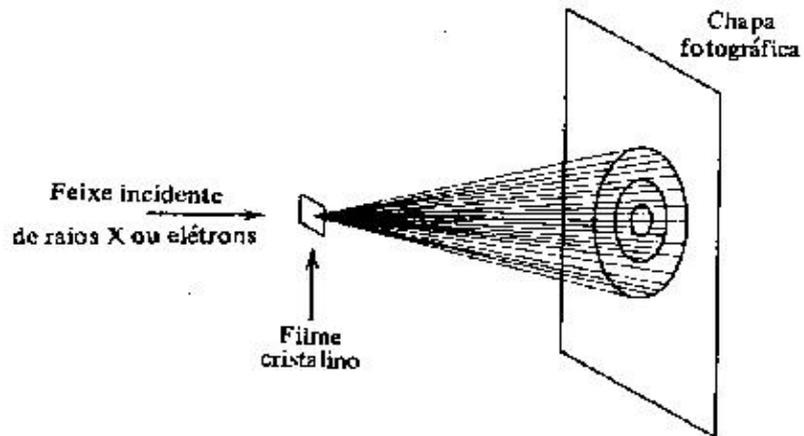


Figura 5.3: Difração de um feixe de elétrons por uma folha fina de Au (direita) comparado com a difração produzida por raios-X (esquerda).

5.2 Propriedades Gerais das Ondas

Antes de prosseguir com as conseqüências dos postulados de de Broglie, vamos recordar algumas propriedades gerais das ondas, que serão de grande utilidade no desenvolvimento posterior da teoria quântica.

Ondas são entidades bastante conhecidas de todos. Talvez a imagem mais familiar seja a das ondas produzidas após se lançar uma pedra num lago de águas calmas. A propagação de um pulso em uma corda esticada é um outro exemplo onde podemos visualizar algumas características das ondas. Outros tipos de ondas são menos evidentes do ponto de vista sensorial, como as ondas sonoras e as eletromagnéticas. Uma característica fundamental das ondas é que elas podem transportar energia de um ponto a outro, sem que haja no entanto transporte de matéria. Ondas eletromagnéticas, por exemplo, não necessitam nem de um meio material para sua propagação, como é o caso dos outros tipos de onda mencionados acima. Uma onda (vamos nos limitar a descrever ondas em uma dimensão) é descrita por uma função chamada *função de onda*, $\Psi(x,t)$, que é solução da *equação de onda*:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

onde v é chamada *velocidade de fase* da onda. A equação acima pode ser obtida aplicando-se as leis de Newton a um segmento de corda esticado no qual se produziu um pulso ($v = \sqrt{T/\mu}$ onde T é a tensão na corda e μ a densidade linear). Analogamente, utilizando-se as leis dos gases juntamente com a segunda lei de Newton, obtém-se equação idêntica para as ondas sonoras (ondas de pressão) em um meio gasoso (com $v = \sqrt{\gamma RT/M}$, onde $\gamma = c_p/c_v$). À partir das equações de Maxwell também se obtém equação como a mostrada acima, com $v = c/n$ onde $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ é a velocidade da luz no vácuo e n o índice de refração do meio.

Pode-se mostrar que qualquer função que dependa de x e t somente pela combinação $x \pm vt$ é sempre uma solução da equação de onda. Consideremos para isso uma função $f(x + vt) = f(\varphi)$. Temos as seguintes relações:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{df}{d\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{df}{d\varphi}; \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{df}{d\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = v \frac{df}{d\varphi}$$

e para as derivadas segundas:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{d^2 f}{d\varphi^2}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial t} = v^2 \frac{d^2 f}{d\varphi^2}$$

e portanto,

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \frac{d^2 f}{d\varphi^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

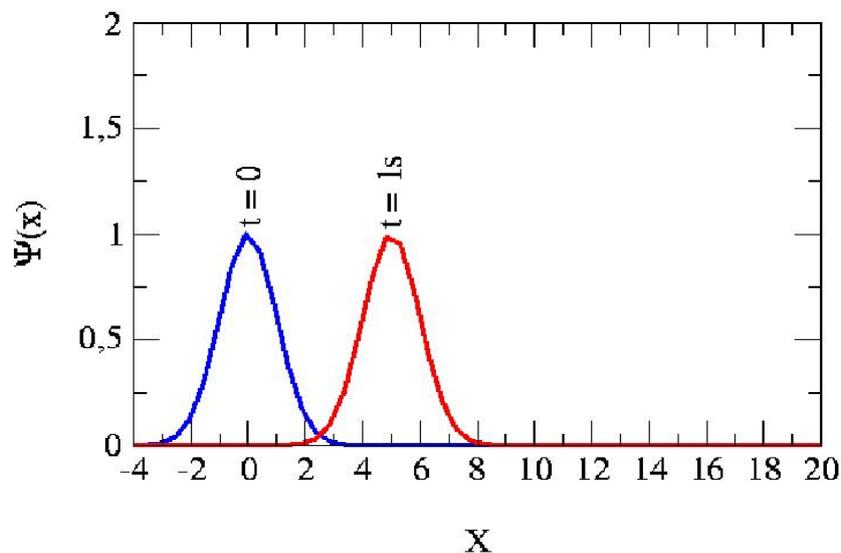


Figura 5.4: Pulso de onda em uma corda esticada.

A figura 5.4 mostra um pulso em uma corda em dois instantes de tempo consecutivos, $t=0s$ e $t=1s$. A função de onda descrevendo o pulso e dada por:

$$f(x,t) = Ae^{-k^2(x-vt)^2} = 1.0e^{-(x-5t)^2}$$

Portanto, em $t=0$ a curva corresponde a uma gaussiana centrada em $x=0$ e em $t=1$ a uma outra de mesmas características, mas com centróide em $x=5$ m. Portanto, vê-se claramente, que uma função de $x-vt$ corresponde a uma onda propagando-se para a direita. Analogamente pode-se verificar que uma função com argumento $x+vt$ corresponde a uma onda se propagando para a esquerda.

Uma solução simples e muito importante para a equação de onda é a chamada onda harmônica:

$$\Psi(x,t) = A \cos k(x - vt) \text{ ou } A \sin k(x - vt)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda e $kv = \omega$. Expressões equivalentes são:

$$\Psi(x,t) = A \cos(kx - \omega t) = A \cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)$$

onde $kv = \omega$ é a frequência angular e $T = 2\pi/\omega = 1/\nu$ é o período da onda. Muitas vezes, por facilidade de cálculo, se descreve uma onda harmônica, também chamada onda plana, pela função exponencial complexa:

$$\Psi(x,t) = Ae^{\pm i(kx - \omega t)}$$

5.2 Propriedades Gerais das Ondas

Embora esta função não possa ser uma solução física para ondas por ser uma função complexa, soluções reais podem ser obtidas tomando-se a parte real ou a parte imaginária da função, bem como combinações lineares, utilizando-se as relações:

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

$$\cos \theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}; \quad \sin \theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

Ondas harmônicas são coisas um tanto artificiais, pois se estendem por todo o espaço e todo o tempo. Entretanto, em muitos casos podemos descrever uma onda pela função harmônica em um intervalo finito de espaço e tempo e por outras funções fora desse intervalo. As ondas harmônicas têm ainda grande importância na descrição do movimento ondulatório, uma vez que qualquer tipo de onda pode ser sempre escrita em termos da soma de diferentes ondas harmônicas (o que é conhecido como análise de Fourier).

Uma propriedade muito importante da equação de onda é ser uma equação linear (ou seja todos os termos que contém a função de onda estão elevados à potência 1). Com isso, se Ψ_1 e Ψ_2 são soluções da equação de onda então uma combinação linear $\Psi(x,t) = A\Psi_1(x,t) + B\Psi_2(x,t)$ também é uma solução. Esta característica é também chamada princípio de superposição de ondas e é o que garante que a análise de Fourier seja possível. Um caso interessante corresponde à superposição de duas ondas harmônicas com mesma frequência, amplitude e fase, mas se propagando em direções opostas:

$$\Psi_1 = A \sin(kx - \omega t)$$

$$\Psi_2 = A \sin(kx + \omega t)$$

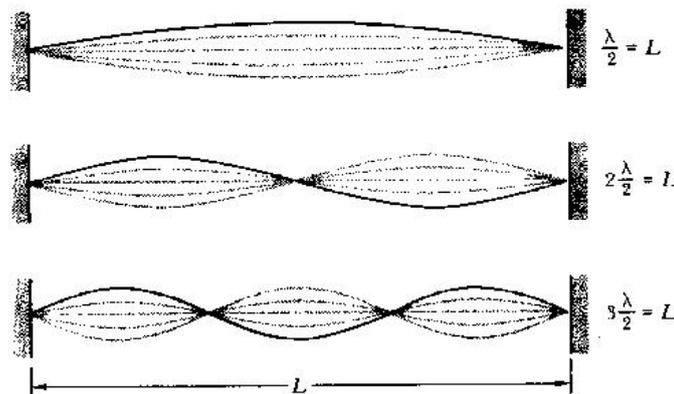


Figura 5.5: Ondas estacionárias em uma corda de comprimento L .

Lembrando que $\sin(a \pm b) = \sin a \cos b \pm \cos a \sin b$, temos:

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

$$\Psi(x,t) = \Psi_1 + \Psi_2 = A(\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t))$$

e portanto temos para a onda resultante:

$$\Psi(x,t) = 2A \sin kx \cos \omega t$$

O resultado, o produto de uma função somente de x por outra somente de t , não é uma onda que se propaga nem para esquerda nem para a direita, correspondendo a uma *onda estacionária*. Na figura 5.5 vemos exemplos de ondas estacionárias em uma corda. Como a corda está fixa em ambas as extremidades, a amplitude de onda deve ser sempre nula nesses pontos em qualquer instante de tempo. Portanto, fazendo $\sin kx = 0$ para $x=0$ e $x=L$, temos a condição para ondas estacionárias na corda: Δ

$$kL = n\pi \text{ ou } L = n \frac{\lambda}{2}$$

Um outro caso simples de superposição de ondas corresponde à de duas ondas harmônicas de frequências ligeiramente diferentes, mesma amplitude e fase, e caminhando no mesmo sentido:

$$\Psi_1 = A \cos(k_1 x - \omega_1 t); \Psi_2 = A \cos(k_2 x - \omega_2 t)$$

observando-se que temos a seguinte identidade:

$$k_1 = \frac{k_1 + k_2}{2} - \frac{k_2 - k_1}{2} = \bar{k} - \frac{\Delta k}{2}$$

e expressões semelhantes, para k_2, ω_1 e ω_2 . Aplicando estas relações na expressão para a função de onda temos (usando a relação $\cos a + \cos b = 2 \cos \frac{1}{2}(a + b) \cos \frac{1}{2}(a - b)$):

$$\Psi(x,t) = \Psi_1 + \Psi_2 = 2A \cos \frac{1}{2} (\Delta k x - \Delta \omega t) \cos (\bar{k} x - \bar{\omega} t)$$

A forma de onda resultante é vista na figura 5.6. Uma onda de número de onda e frequência $\bar{k}, \bar{\omega}$ tem amplitude $2A \cos \frac{1}{2} (\Delta k x - \Delta \omega t)$, e é vista como um envoltório na figura, correspondendo a uma “amplitude modulada”.

O envoltório, ou modulação tem uma velocidade dada por:

$$\frac{1}{2} (\Delta k x - \Delta \omega t) = \frac{1}{2} \Delta k \left(x - \frac{\Delta \omega}{\Delta k} t \right) = \frac{1}{2} \Delta k (x - v_g t)$$

onde $v_g = \Delta \omega / \Delta k$ é chamada velocidade de grupo. Tomando agora o limite de $k_2 \rightarrow k_1$ e $\omega_2 \rightarrow \omega_1$, a superposição agora corresponde a uma onda harmônica e a velocidade de grupo é $v_g = d\omega / dk$. Pode-se mostrar que em qualquer tipo de onda, a energia é transportada com a velocidade de grupo. Em muitos casos, a velocidade de fase, $v_f = \omega / k$ é constante, não dependendo do número de onda. Nesses casos, $d\omega / dk = \omega / k$ e a velocidade de fase é igual à velocidade de grupo. Quando uma onda se propaga em um meio onde a velocidade de fase depende do comprimento de onda da radiação, o meio é chamado dispersivo e a

velocidade de grupo é diferente da de fase. No caso das ondas de matéria de de Broglie, com $E = h\nu = \hbar\omega$ e $p = h/\lambda = \hbar k$ e usando a relação $E = p^2/2m$, temos para a velocidade de fase:

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m} = \frac{v}{2}$$

Portanto a velocidade de fase não corresponde à velocidade da partícula. Entretanto, a velocidade de grupo é dada por:

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{\hbar k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v$$

o que corresponde, portanto à velocidade da partícula.

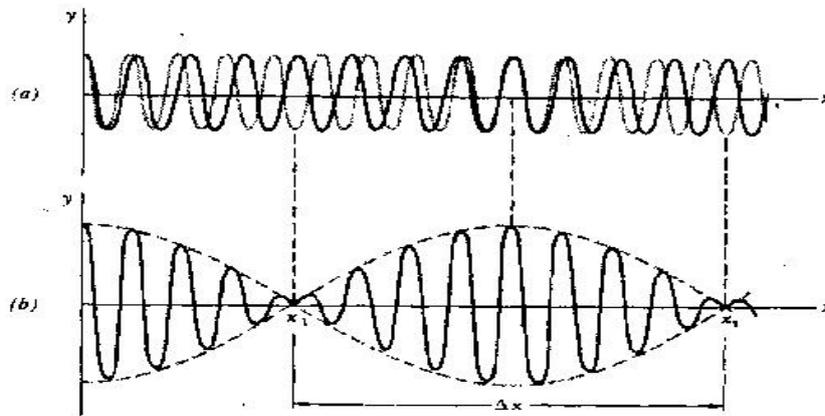


Figura 5.6: Superposição de duas ondas harmônicas, com comprimento de onda e frequências ligeiramente diferentes

Para descrever uma partícula localizada no espaço, devemos construir, por superposição, um “pacote” de ondas, cuja amplitude seja não nula apenas numa pequena região do espaço, como no caso de um pulso em uma corda. O exemplo anterior, com a superposição de apenas duas ondas, está longe de satisfazer às condições acima, mas mostra que se obteve *alguma* localização. Podemos dizer que temos algo localizado a cada meio comprimento de onda da envoltória. A incerteza Δx nesta localização corresponde à distância entre dois nulos consecutivos do envoltório. Para um dado instante de tempo, a distância entre dois nulos consecutivos será:

$$\frac{1}{2} (\Delta k x_2 - \Delta \omega t) - \frac{1}{2} (\Delta k x_1 - \Delta \omega t) = \pi$$

ou

$$\Delta k (x_2 - x_1) = \Delta k \Delta x = 2\pi$$

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

De maneira análoga, podemos pensar na localização temporal como o intervalo de tempo entre dois nulos consecutivos do envoltório, para um dado valor de x , obtendo-se:

$$\Delta\omega\Delta t = 2\pi$$

Essas relações mostram que quanto mais conseguirmos localizar a partícula no espaço (menor o Δx), maior será o intervalo de números de onda (ou comprimentos de onda) utilizados para a construção do pacote. De maneira análoga, a relação entre as frequências e o tempo. Para construir um pacote de ondas realmente localizado, como o pulso gaussiano da figura 5.3, devemos somar um número infinito de ondas, com números de onda variando continuamente. O procedimento matemático utilizado para isso é chamada transformada de Fourier, ou análise de Fourier. Por exemplo, se a função que descreve o pulso é (para um dado instante de tempo):

$$f(x) = F_0 e^{-(x-x_0)^2/2\sigma_x^2} = \int A(k) e^{-ikx} dk$$

pode-se mostrar que na superposição deve ser usado um conjunto de ondas harmônicas cujos números de onda variam continuamente e cada uma tem amplitude ($A(k)$) também dada por uma função gaussiana:

$$A(k) = A_0 e^{-(k-k_0)^2/2\sigma_k^2}$$

Quanto mais localizado for o pacote (menor o valor de σ_x), mais ampla será a distribuição de k utilizada (σ_k será grande), conforme visto na figura 5.7. Da análise de Fourier, pode-se obter a seguinte relação entre os sigmas:

$$\sigma_x \sigma_k = \frac{1}{2}$$

(note que esta relação é análoga à que encontramos entre Δx e Δk para o caso simples que estudamos).

Utilizando ainda a análise de Fourier, pode-se mostrar que para qualquer outra forma do pacote (triangular, retangular, trapezoidal, etc.), o produto da largura espacial do pacote pela largura da distribuição de números de onda utilizada é sempre maior que aquela obtida para o pacote gaussiano. Chamando de Δx e Δk as larguras do pacote e da distribuição de k utilizada temos então, de uma maneira geral:

$$\Delta x \Delta k \geq \frac{1}{2}$$

e analogamente para ω e t :

$$\Delta\omega\Delta t \geq \frac{1}{2}$$

Na óptica, essas relações são chamadas relações de dispersão.

5.2 Propriedades Gerais das Ondas

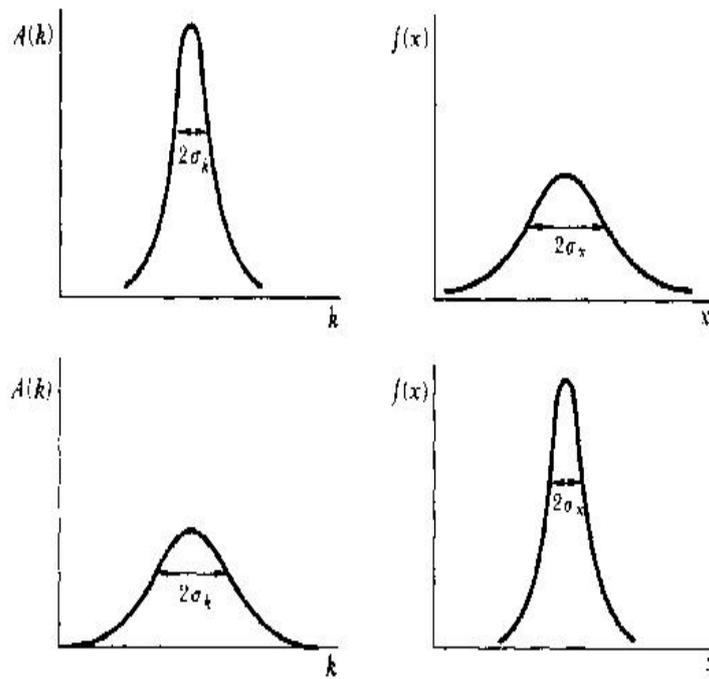


Figura 5.7: Relação entre a largura Δx de um pacote de ondas e a correspondente largura da distribuição de números de onda Δk utilizado na construção do pacote.

5.3 O Princípio de Incerteza

Vimos na seção anterior que, das propriedades usuais das ondas, tentar localizar uma onda no espaço ou no tempo, implica em termos uma distribuição larga em valores de número de onda e de frequências, respectivamente (relações de dispersão). Com a teoria de de Broglie vemos uma característica muito interessante do comportamento das partículas. Multiplicando as relações acima por \hbar , temos:

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

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Essas relações são conhecidas na mecânica quântica como o *princípio de incerteza* e foram enunciados pela primeira vez em 1927 pelo físico alemão Werner Heisenberg. Elas representam uma limitação teórica à precisão com que podemos determinar simultaneamente a posição e o momento de uma partícula, ou a energia e o tempo. Quanto mais precisamente determinamos a posição, por exemplo, mais incerto será o momento da partícula. Como vimos acima, este princípio se origina do comportamento ondulatório das partículas. Vista de uma outra maneira, essas relações estão ligadas ao fato de que não podemos observar uma partícula sem interferir na mesma. Por exemplo, quando olhamos um pequeno objeto no microscópio, devemos iluminá-lo. A colisão dos fótons com o objeto altera portanto o momento do objeto (espalhamento Compton). Sabemos ainda que se quisermos observar um objeto muito pequeno, devemos utilizar luz de comprimento de onda muito menor que as dimensões do objeto, caso contrário a difração será apreciável e a imagem não terá uma boa definição. Portanto, quanto menor o objeto, maior a interferência ao se determinar a posição, e não há como diminuir arbitrariamente essa interferência.

Vamos tentar observar (hipoteticamente) um elétron num microscópio, iluminando-o com um único fóton. Num microscópio em que a abertura angular da objetiva é θ e a luz utilizada tem comprimento de onda λ , pode-se mostrar que devido a difração, a menor distância que pode ser determinada é

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Podemos considerar este Δx como sendo a incerteza na determinação da posição do elétron. Suponha o fóton incidindo na horizontal, como mostra o diagrama da figura 5.8. Após o espalhamento Compton, iremos observar o fóton se ele for espalhado em *qualquer* ângulo, dentro do campo de visão θ do microscópio (na ocular, o fóton chegará no ponto focal e não saberemos que direção tomou). Sendo p o momento do fóton espalhado (e aproximadamente igual ao do fóton incidente, se a energia do fóton não for muito grande), o componente horizontal de p poderá ter qualquer valor entre θ e $p \sin \theta$. Assim, o componente x do momento transferido ao elétron terá uma incerteza da mesma ordem (a incerteza pode ser maior, se o momento do elétron antes de interagir com o fóton, já tiver alguma incerteza). Portanto:

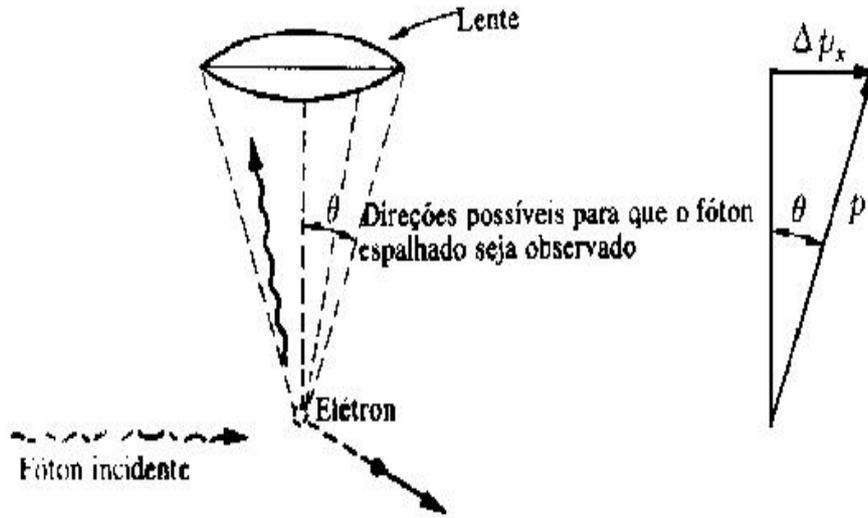


Figura 5.8: Diagrama esquemático de um microscópio onde tenta-se observar um elétron iluminado por um único fóton.

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{\lambda} \sin \theta \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{h}{2}$$

Esta análise mostra que o princípio de incerteza é uma imposição intrínseca da natureza e não uma limitação imposta pela nossa incapacidade de medir coisas como a posição do elétron.

5.4 Interferência Em um Sistema de Duas Fendas

O sistema de duas fendas é muito bem conhecido da física ondulatória tradicional. Vamos considerar um sistema simples, com ondas em um tanque de água. Um pequeno objeto (fonte de ondas) é balançado periodicamente para cima e para baixo, produzindo ondas circulares na superfície do tanque. A uma certa distância da fonte, temos na água uma parede com duas fendas verticais (duas portas). A seguir, as ondas que passam pelas duas fendas (produzindo por difração duas novas fontes de ondas circulares) são absorvidas num anteparo, evitando a produção de outras ondas por reflexões. Próximo ao anteparo absorvedor temos um medidor de intensidade de onda, cuja indicação é proporcional ao quadrado da amplitude das oscilações em uma dada posição. O detector pode ser deslocado ao longo da posição vertical da figura, de modo que podemos medir a intensidade das ondas como função da posição x . Deslocando-se então o detector, percebemos que a intensidade varia continuamente com a posição, tendo vários pontos de máximo e de mínimo, conforme visto na curva I_{12} da parte c) da figura 5.9. Essa é a figura típica para a interferência

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

das ondas originadas das fendas 1 e 2 da parede no tanque. Se obstruirmos uma das fendas e medirmos a nova distribuição de intensidades, vamos observar um padrão diferente, representado pelas curvas I_1 ou I_2 na parte b) da figura, correspondentes ao fechamento das fendas 2 e 1 respectivamente. O padrão de interferência I_{12} claramente não corresponde à soma dos padrões I_1 e I_2 , sendo característico de um fenômeno ondulatório. Ondas originadas nas fendas 1 e 2 que chegam em fase numa dada posição do medidor se somam (interferência construtiva) produzindo um máximo e nas posições em que chegam com oposição de fase interferem destrutivamente, produzindo um mínimo de intensidade.

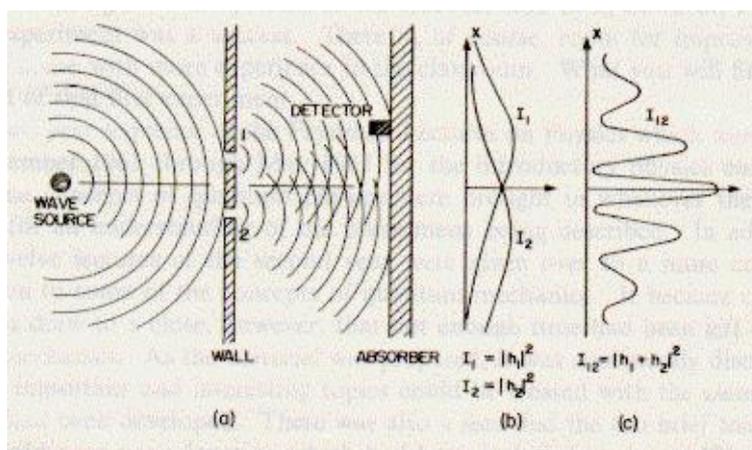


Figura 5.9: Interferência: ondas de água em um tanque.

Agora vamos imaginar um experimento semelhante, onde elétrons produzidos em um canhão eletrônico são acelerados em direção a uma placa metálica com duas fendas, como mostrado na figura 5.10. Após as fendas, como no caso do tanque com água, temos aqui um detector de elétrons, podendo ser, por exemplo, um contador Geiger. Esse detector pode estar conectado a um sistema ligado a um alto-falante, produzindo um som (um clique), cada vez que um elétron é detectado. Suponhamos que a intensidade do feixe de elétrons produzido seja pequena o suficiente para que haja, em média, um intervalo de tempo relativamente grande entre um elétron e o consecutivo no feixe (maior que ~ 1 s).

A primeira coisa que observamos é que numa dada posição do detector, ouve-se uma sucessão de cliques mais ou menos aleatoriamente distribuídos no tempo. Entretanto, se contarmos o número de cliques num intervalo de tempo relativamente longo (dezenas de minutos), o número médio de cliques por unidade de tempo será constante. Também, se colocarmos dois detectores em duas posições diferentes, nunca se ouvirá dois cliques simultâneos (exceto, cliques que chegam muito próximos em tempo e que nosso sistema auditivo não consegue separar, mas que poderiam ser separados com um sistema eletrônico mais sensível). Verificamos ainda que os sinais nos detectores ocorrem em “grãos”. Todos os cliques são exatamente idênticos, de mesmo tamanho.

Como no experimento com ondas no tanque d’água, podemos perguntar agora - qual a distribuição de intensidade (número/unidade de tempo) de elétrons como função da posição

5.4 Interferência Em um Sistema de Duas Fendas

ao longo do eixo x ? O resultado é a curva P_{12} mostrado na parte c) da figura 5.10. Um padrão completamente análogo àquele produzido no experimento com ondas na água!

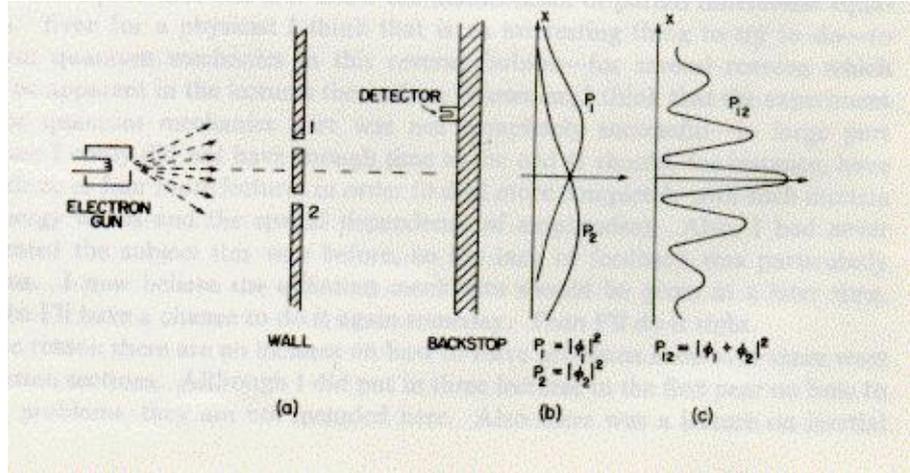


Figura 5.10: Experimento da figura 5.9 é repetido com feixe de elétrons.

Ora, se o elétron é uma partícula, ele passa ou pela fenda 1 ou pela 2. como vimos, sempre chega um elétron *inteiro* no Geiger, e não uma fração de elétron. Para verificar por qual fenda passou o elétron, podemos, por exemplo, colocar uma fonte de luz atrás das fendas, de modo que ao passar por uma das fendas, o elétron espalha luz e verificamos então um clarão luminoso próximo à fenda 1 ou à fenda 2, dependendo da fenda por qual passou o elétron. Poderíamos agora contar os cliques no detector como função de x em duas tabelas: uma quando o clarão indicar que o elétron passou pela fenda 1 e a outra, quando vier da fenda 2. Esta experiência permite ainda verificar que o clarão vem sempre apenas de uma das fendas, nunca das duas simultaneamente. Os resultados dessas medidas correspondem às curvas P'_1 e P'_2 da figura 5.11, correspondentes a elétrons que passaram pela fenda 1 e 2 respectivamente. A curva $P'_{12} = P'_1 + P'_2$ corresponde à condição do elétron passando pela fenda 1 *ou* pela fenda 2.

Concluimos então que quando observamos os elétrons, o resultado (a distribuição de posições ao longo de x) é *diferente* daquele obtido quando não observamos os elétrons nas proximidades das fendas. A observação *perturba* o movimento dos elétrons. De um modo diferente, esses resultados indicam que quando não observamos, os elétrons se propagam como uma onda, desde o canhão de elétrons até o detector, produzindo o padrão típico de interferência. Quando observamos, vemos um comportamento de partícula, com o elétron passando por uma dada fenda, mas nesse caso, o fenômeno de interferência não é observado. Os elétrons são ainda observados no detector Geiger como partículas. Esta característica, vista também com os fótons, indica uma característica dualística onda/partícula para os elétrons bem como para todas as partículas e corpos. Em sistemas macroscópicos, as propriedades ondulatórias não são observadas pois os comprimentos de onda correspondentes são muito menores que o tamanho de uma partícula como o próton e os fenômenos de difração e interferência não podem ser observados.

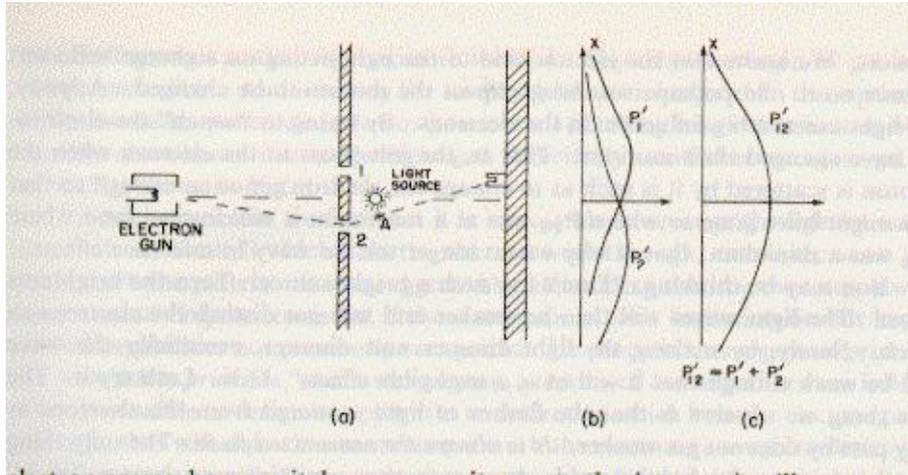


Figura 5.11: Identificação da fenda pela qual passou o elétron.

5.5 Aplicações do Princípio de Incerteza

Vejam alguns casos simples onde podemos utilizar o princípio de incerteza para obter algumas propriedades básicas de sistemas físicos. Tomemos por exemplo um oscilador harmônico onde uma partícula de massa m se move sob a ação de uma força $F = -kx$. A frequência de oscilação será $\omega = \sqrt{k/m}$. Planck já havia postulado que a energia do oscilador deve ser um múltiplo de uma quantidade fixa, $h\nu$: $E = nh\nu = n\hbar\omega$, $n = 0,1,2,\dots$. A energia mínima que o oscilador pode ter é portanto 0. Vejamos entretanto o que diz o princípio de incerteza. A energia total do oscilador é:

$$E = E_c + E_p = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

A energia total do oscilador é constante e portanto temos que $E = \langle E \rangle$. Aplicando o valor médio na expressão acima, temos:

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2}k \langle x^2 \rangle$$

Tanto o valor médio da posição quanto o do momento são nulos para o movimento harmônico, pois a partícula executa um movimento em que a posição e a velocidade assumem valores simétricos em relação ao ponto central de valor zero. Portanto,

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

substituindo esta igualdade na equação para a energia do oscilador, temos:

$$E = \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{1}{2}k\Delta x^2$$

utilizando agora o princípio de incerteza, temos $\Delta p \geq \hbar/2\Delta x$. Substituindo na equação acima temos:

$$E \geq \frac{\hbar^2}{8m\Delta x^2} + \frac{1}{2}k\Delta x^2$$

Nota-se que nesta expressão E cresce quando Δx atinge valores muito pequenos (devido à contribuição do primeiro termo e cresce também quando Δx atinge valores muito grandes, devido ao segundo termo da expressão. Portanto deve haver um valor de Δx para o qual a energia é mínima. Este valor pode ser obtido derivando-se a expressão acima e igualando-a a zero. Fazendo a substituição $z = \Delta x^2$, temos:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{\hbar^2}{8mz} + \frac{1}{2}kz \right) = -\frac{\hbar^2}{8mz^2} + \frac{1}{2}k = 0$$

Portanto:

$$z^2 = \frac{\hbar^2}{4mk} = \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^2}$$

Substituindo o valor de z na expressão para E , temos:

$$E_{min} = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Portanto a expressão correta para a energia do oscilador deve ser:

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

Esta é a expressão correta para a energia do oscilador harmônico de acordo com a mecânica quântica. A quantidade $\frac{1}{2}\hbar\omega$ é chamada energia de ponto zero do oscilador. O oscilador não pode ter energia mínima zero, pois se tivesse, a posição e o momento do oscilador seriam conhecidos com precisão simultaneamente, contrariando o princípio de incerteza.

Num átomo, podemos considerar que a incerteza na posição do elétron é da ordem de grandeza do raio atômico (sabemos que o elétron está em algum lugar no volume atômico). A energia do elétron a uma distância r do núcleo é dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m} - k\frac{e^2}{r}$$

onde $k = 1/4\pi\epsilon_0$. Utilizando o princípio de incerteza e novamente como $\Delta p^2 = \langle p^2 \rangle$, e com $\Delta x = r$, $p^2 \geq \hbar^2/r^2$ e portanto:

$$E \geq \frac{\hbar^2}{2mr^2} - k\frac{e^2}{r}$$

A energia mínima pode ser obtida derivando-se a expressão acima com respeito a r e igualando o resultado a zero:

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{\hbar^2}{mr^3} + k\frac{e^2}{r^2} = 0$$

de onde se obtém:

$$r = \frac{\hbar^2}{kme^2} = a_o = 0.52A$$

portanto reproduzindo corretamente o raio de Bohr. Substituindo este valor na expressão para a energia, temos:

$$E_{min} = -\frac{k^2e^4m}{2\hbar^2} = -13.6eV$$

novamente o valor correto da energia total do elétron na primeira órbita de Bohr.

Note que embora os resultados estejam corretos, o conceito de órbita bem definida perde sentido. O elétron está localizado em qualquer ponto dentro de um volume de raio igual ao raio de Bohr, mas sua posição correta não pode ser conhecida.

Um terceiro caso interessante corresponde ao movimento de uma partícula livre. Suponha que no instante $t=0$ determinamos a posição de uma partícula com uma incerteza Δx_o . Com isso, a incerteza no momento da partícula após esta medida será

$$\Delta p = m\Delta v \geq \frac{\hbar}{\Delta x_o}$$

Num instante posterior t , a posição da partícula não poderá ser conhecida com precisão melhor que:

$$\Delta x = \Delta x_o + \Delta vt \geq \Delta x_o + \frac{\hbar}{m\Delta x_o}t$$

portanto, quanto mais precisa for a determinação da posição da partícula em $t=0$, menos precisa será o conhecimento da posição em tempos futuros!

5.6 Exercícios

1.- Calcule o comprimento de onda de de Broglie para: a) elétron com energia cinética de 50eV. b) elétron relativístico com energia total de 20 MeV. c) nêutron em equilíbrio térmico com o meio a $T = 500K$ (nêutron térmico) d) partícula alfa com energia cinética de 60 MeV e) Grão de poeira de $1 \cdot 10^{-6}g$ em equilíbrio térmico à temperatura ambiente (300K). f) bolinha de 1g com velocidade 1mm/s. Para cada uma dessas situações, diga com que sistemas as partículas devem interagir para mostrar seu caráter ondulatório.

2.- Um microscópio eletrônico usa ondas de de Broglie para "ver" objetos muito pequenos (dimensões da ordem de ângstroms). Qual a diferença de potencial acelerador que deve ser utilizada para acelerar elétrons, à partir do repouso, de modo a obter um comprimento de onda de 0,5Å?

3.- Um próton tem seu movimento confinado em uma caixa unidimensional de largura $0,2 \cdot 10^{-9}m$ (0,2 nm). a) Encontre a energia mais baixa possível para o próton. b) qual a energia mais baixa para um elétron na mesma caixa? c) como você explica a diferença entre os resultados encontrados em a) e b)?

4.- Calcule o comprimento de onda de um elétron com energia cinética de 13,6 eV. Qual a razão entre este comprimento de onda e o raio da primeira órbita de Bohr para o átomo de hidrogênio?

5.- O elétron de um átomo de hidrogênio move-se do estado fundamental (n=1) para o estado n=2 e aí permanece por $10^{-8}s$ antes de decair de volta para o estado fundamental. Calcule a largura natural do estado n=2 (ou seja a incerteza na energia desse estado). Compare seu resultado com o valor da energia desse estado, calculada com o modelo de Bohr (-3,39 eV).

6.- Mostre que o comprimento de onda de de Broglie de uma partícula de carga e, massa de repouso m_o , acelerada a partir do repouso e adquirindo velocidades relativísticas é dada como uma função do potencial acelerador V como:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_o eV}} \left(1 + \frac{eV}{2m_o c^2} \right)^{-1/2}$$

7.- A distância entre planos no cristal de cloreto de potássio é de 3,1 Å. Compare o ângulo de reflexão de Bragg de primeira ordem, por esses planos, de elétrons com energia cinética de 40 keV com o de fótons com energia 40 keV.

8.- A vida média de um estado excitado em um núcleo é normalmente de cerca de $10^{-12}s$. Qual a incerteza na energia do fóton emitido na de-excitação desse estado?

9.- Um garoto, do alto de uma escada de altura H está jogando bolas de gude de massa m em uma fenda existente no solo. Para atingi-la ele utiliza um equipamento que tem a maior precisão possível. a) Mostre que todas as bolas de gude vão deixar de atingir a fenda por uma distância em média da ordem de $(2\hbar/m)^{1/2}(2H/g)^{1/4}$ onde g é a aceleração da gravidade. b) Usando valores razoáveis para H e m, calcule esta distância.

10.- Determine o comprimento de onda de de Broglie para uma partícula de massa m e energia cinética T. Faça o calculo para a) uma partícula não relativística e b) para uma partícula relativística.

a) $h/\sqrt{2mE_c}$ b) $hc/\sqrt{E_c^2 + 2E_c mc^2}$

11.- O Acelerador Linear de Stanford pode acelerar elétrons até uma energia de 50 GeV. Qual o comprimento de onda de de Broglie para esses elétrons? A que fração do diâmetro do próton ($d \sim 2 \cdot 10^{-15}m$) isso corresponde?

12.- Em um experimento de espalhamento de elétrons, um máximo de reflexão é encontrado para $\phi=32^\circ$ para um cristal com distância interatômica de 0.23 nm. Qual o espaçamento entre os planos cristalinos responsável pelo espalhamento? Supondo que essa seja a difração em primeira ordem, qual o comprimento de onda, momentum, energia cinética e energia total dos elétrons incidentes?

$d = 0,063 \text{ nm}; \lambda = 0,122 \text{ nm}; p = 10,2 \text{ keV}/c; E = 511 \text{ keV}; E_c = 102\text{eV}$

13.- Um feixe de nêutrons térmicos ($E_C = 0.025 \text{ eV}$) é espalhado por um cristal com

5 Propriedades Ondulatórias da Matéria

espaçamento entre planos atômicos de 0.45 nm. Qual o ângulo para o pico de Bragg de primeira ordem?

14.- Qual a razão $\Delta v/v$, onde Δv é a incerteza na velocidade a) de um elétron e b) um próton confinado em uma caixa unidimensional de largura 2 nm?

15.- Mostre que o princípio de incerteza pode ser expresso na forma $\Delta L \Delta \theta \geq \frac{\hbar}{2}$ onde θ é a posição angular e L o momento angular da partícula. Para que incerteza no momento angular a posição da partícula será totalmente indeterminada?

$$\hbar/4\pi$$

16.- Qual a largura de banda $\Delta\omega$ de um amplificador para radar, que amplifica um pulso de largura 2 μs ?

$$2,5 \times 10^5 \text{ rd/s}$$

17.- Encontre a incerteza mínima na velocidade de uma bactéria de massa 3×10^{-15} kg, supondo que conhecemos sua posição com incerteza de 1 μm , ou seja, seu próprio tamanho.

18.- Um átomo em um estado excitado de 4,7 eV emite um fóton e termina no estado fundamental. A vida média do estado excitado é de 10^{-13} s. a) Qual é a largura espectral da linha correspondente (em unidades do comprimento de onda)?

$$\text{a) } 3,3 \times 10^{-3} \text{ eV} \quad \text{b) } 0,18 \text{ nm}$$

19.- Calcule o comprimento de onda de de Broglie de uma partícula α emitida por um núcleo de ^{241}Am . Poderia essa partícula existir dentro do núcleo de amerício (diâmetro $\approx 1,6 \times 10^{-14}\text{m}$)?

6 A Equação de Schroedinger

6.1 A Equação de Ondas Quântica

Em 1920, Erwin Schroedinger, um físico austríaco, transferiu-se de Stuttgart para a Universidade de Zurich, ocupando a posição que pertencera a Von Laue e onde permaneceu até o final de 1926. De acordo com um depoimento de um antecessor seu em Zurich, Peter Debye, no final de 1925, encontrando-se os dois em um colóquio, conversaram a respeito da teoria de de Broglie. Ambos argumentaram que não a haviam compreendido bem. Debye então convidou Schroedinger para que apresentasse um seminário sobre o assunto, o que foi realmente realizado alguns meses depois. Poucos meses após este seminário Schroedinger publicou os trabalhos com sua formulação da mecânica quântica, que é a utilizada até hoje. Um pouco antes, Heisenberg havia proposto uma mecânica matricial, que incluía as conseqüências do princípio de incerteza. Posteriormente ficou provado que a formulação matricial de Heisenberg era totalmente equivalente à mecânica ondulatória de Schroedinger.

A equação de onda de Schroedinger, por ser uma equação básica da mecânica, não pode ser deduzida, assim como não se deduz a segunda lei de Newton. Podemos no entanto buscar alguns argumentos de plausibilidade para a equação. Vejamos por exemplo a equação de ondas usual, no caso de ondas eletromagnéticas. Escrita em termos do campo elétrico, esta equação, para uma onda se propagando no vácuo é dada por:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2}$$

tomando como solução uma onda harmônica $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(kx - \omega t)$ e substituindo esta solução na equação de ondas, temos:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$$

usando agora as relações de Einstein $\omega = E/\hbar$ e $k = p/\hbar$ na expressão acima, temos:

$$E^2 = p^2 c^2 \text{ ou } E = pc$$

que é a relação entre energia e momento para o fóton! No caso do movimento de partículas podemos procurar por exemplo uma equação de ondas que seja equivalente à relação energia - momento para uma partícula de massa m : No caso não relativístico temos:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V$$

6 A Equação de Schroedinger

Usando agora as relações de de Broglie, $E = \hbar\omega$ e $p = \hbar k$ e substituindo-as na expressão acima, obtém-se:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$$

Note-se que nesta equação, k aparece ao quadrado, como na equação de ondas tradicional, sugerindo um termo proporcional à derivada segunda da função de onda em relação a x . Já o termo em ω , diferentemente do caso das ondas eletromagnética, aparece com potência um, o que corresponderia a uma derivada primeira em relação ao tempo. Além disso, há no caso de partículas, um outro termo, correspondente à energia potencial V , onde não há nem k nem ω não havendo portanto nenhuma derivada envolvida. A equação que corresponde à expressão acima e que é consistente com as idéias anteriores de de Broglie, Bohr, Einstein, etc. foi obtida por Schroedinger como:

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

Podemos tentar verificar essa equação num caso simples, como por exemplo o de uma partícula livre, onde $V=0$, com momento $p = \hbar k$ e energia $E = \hbar\omega$. Facilmente verificamos que funções como $A \sin(kx - \omega t)$ ou $A \cos(kx - \omega t)$ não são soluções da equação de Schroedinger. Entretanto, a função complexa $A \exp[i(kx - \omega t)]$ é solução.

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 A e^{i(kx-\omega t)}}{\partial x^2} &= i\hbar \frac{\partial A e^{i(kx-\omega t)}}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2 i^2 k^2}{2m} A e^{i(kx-\omega t)} &= i\hbar(-i\omega) A e^{i(kx-\omega t)} \end{aligned}$$

e portanto,

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega$$

A equação pode também facilmente verificada para o caso de um potencial V constante. Nos casos em que o potencial depende de x , como o do oscilador harmônico, a solução pode ser muito mais complicada.

Vimos no caso da partícula livre que a função de onda obtida como solução da equação de Schroedinger é complexa. Portanto, não pode ser uma quantidade mensurável, como a amplitude de oscilação de uma corda ou do campo elétrico, como nas ondas tradicionais. A interpretação do significado físico da função de onda solução da equação de Schroedinger foi enunciada ainda em 1926 por Max Born. De acordo com Born, os acontecimentos (eventos) previstos pela mecânica quântica são de natureza probabilística. Um processo mecânico é “acompanhado” por um processo ondulatório, a onda sendo dada pela solução da equação de Schroedinger. (“O curso dos eventos é determinado pelas leis das probabilidades; para um estado no espaço, corresponde uma probabilidade definida, que é dada pela onda de de Broglie associada ao estado. Um processo mecânico é portanto acompanhado por um

processo ondulatório, a onda guia, descrita pela equação de Schroedinger, o significado da qual é que a mesma dá a probabilidade de um dado curso do processo mecânico. Se por exemplo a amplitude da onda guia for nula em um certo ponto do espaço, isso significa que a probabilidade de se encontrar o elétron neste ponto é desprezível”). O significado da função de onda é que o seu módulo quadrado é proporcional à probabilidade de se encontrar a partícula em uma dada posição entre x e $x+dx$ no instante t . Mais especificamente, num dado instante de tempo t , a probabilidade de se encontrar a partícula entre x e $x+dx$ é dada por:

$$P(x)dx = |\Psi(x,t)|^2 dx = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx$$

onde $\Psi^*(x,t)$ é o complexo conjugado de $\Psi(x,t)$, operação que corresponde a trocar o número imaginário i por $-i$ na expressão para $\Psi(x,t)$. O produto de qualquer número complexo por seu conjugado é sempre um número real.

Portanto, se $\Psi^*\Psi$ corresponde a uma *densidade de probabilidade*, esse produto deve obedecer à condição de normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx = 1$$

6.2 Operadores Quânticos

De modo análogo ao que vimos com as distribuições de probabilidades clássicas no início deste curso, podemos utilizar a distribuição de probabilidades dada pela função de onda quântica para obter valores médios de quantidades físicas. Por exemplo, o valor médio da posição de uma partícula cujo movimento é descrito pela função de onda $\Psi(x,t)$ será:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xP(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x\Psi^*\Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*x\Psi dx$$

note que como em geral o produto $\Psi^*\Psi$ depende do tempo, também teremos $\langle x(t) \rangle$. Para qualquer função de x , temos também:

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*f(x)\Psi dx$$

O valor médio de uma grandeza em mecânica quântica é normalmente chamado *valor esperado*. Para outras grandezas, a situação é análoga, embora apareçam certas dificuldades, devido ao princípio de incerteza. Para o valor médio do momento, temos por exemplo:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*p\Psi dx$$

Para poder calcular a integral acima, devemos obter uma expressão para o momento em termos da variável de integração, x . Entretanto, sabemos não ser possível relacionar diretamente p com x como uma função $p(x)$, pois, pelo princípio de incerteza, não há como

6 A Equação de Schroedinger

determinar precisamente (e simultaneamente) as duas quantidades. Para vermos como podemos obter o valor médio acima, tomemos por exemplo a onda plana que obtivemos no caso da partícula livre:

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

onde sabemos que o momento é constante ($\langle p \rangle = p = \hbar k$). Tomando a derivada primeira em relação a x da função acima, temos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = ikAe^{i(kx-\omega t)} = ik\Psi = i\frac{p}{\hbar}\Psi$$

ou

$$-i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial x} = p\Psi$$

A quantidade $-i\hbar\partial/\partial x$ é chamada um *operador diferencial*. Este operador em particular tem a propriedade de quando aplicado a uma função de onda, ter o mesmo efeito de se multiplicar a mesma função de onda pelo momento linear p . Note que este operador é uma função da variável x , sendo portanto a relação que procurávamos. O operador acima é o *operador momento linear* e o valor esperado do momento é então calculado como:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi dx$$

Esta relação, embora tenha sido aqui demonstrada apenas no caso de uma partícula livre, é no entanto válida em qualquer situação. De maneira análoga, podemos também notar que $i\hbar\partial/\partial t$ é o operador para a energia total, uma vez que

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(Ae^{-i(kx-\omega t)}) = -i^2\hbar\omega Ae^{-i(kx-\omega t)} = EAe^{-i(kx-\omega t)}$$

Outros operadores quânticos serão vistos no decorrer do curso.

Com as definições acima, podemos ver a razão da ordem de por exemplo $\Psi^*p\Psi$ que utilizamos na grafia da expressão para os valores médios. Embora no caso do *operador posição* esta ordem não seja relevante, dado o caráter diferencial de grande parte dos operadores quânticos, eles correspondem a operações não comutativas e facilmente podemos ver por exemplo que

$$\Psi^*(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi \neq -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(\Psi^*\Psi)$$

No caso da onda plana que vimos acima, temos resultados triviais na aplicação, tanto do operador momento linear $\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial x$ quanto do operador de energia total $\hat{E} = i\hbar\partial/\partial t$. Isso devido ao fato de as ondas planas corresponderem à situação de uma partícula com momento e energia bem definidos, de modo que $\langle p \rangle = p$ e $\langle E \rangle = E$. Tomemos agora um caso mais interessante e realista, como o de uma partícula livre dentro de uma caixa. No caso unidimensional, a partícula está confinada a se mover entre duas paredes rígidas

localizadas em $x = -a/2$ e $x = +a/2$. Como veremos mais tarde, a função de onda para a situação de menor energia desta partícula é dada por:

$$\Psi(x,t) = A \cos \frac{\pi x}{a} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \text{ para } -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}$$

e zero fora desse intervalo. A constante de normalização é dada por:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = A^2 \frac{a}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \theta d\theta = A^2 \frac{a}{2}$$

ou $A = \sqrt{2/a}$. Para o valor médio da posição da partícula, devemos esperar um valor nulo, pois classicamente a partícula tem igual probabilidade de estar à esquerda ou à direita da origem das ordenadas:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x \Psi dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} x \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = 0$$

uma vez que o integrando é uma função ímpar de x , e a integral é sobre um intervalo simétrico em relação à origem. Situação análoga ocorre com o momento linear:

$$\langle p \rangle = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos \frac{\pi x}{a} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \cos \frac{\pi x}{a} dx = A^2 i\hbar \frac{\pi}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} \cos \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} dx = 0$$

Entretanto, podemos verificar que o módulo do momento linear não é nulo. Podemos facilmente obter o operador para o quadrado do momento linear:

$$\hat{p}^2 = \hat{p}\hat{p} = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

e portanto,

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi dx = -\hbar^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = \hbar^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

Portanto a energia cinética média é $E_c = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$.

6.2.1 Álgebra de Operadores

Em geral, os operadores da mecânica quântica obedecem a uma álgebra não comutativa. Por exemplo, $\hat{x}\hat{p}\Phi \neq \hat{p}\hat{x}\Phi$:

$$\hat{x}\hat{p}\Phi = x(-i\hbar \frac{d}{dx})\Phi = -i\hbar x \frac{d\Phi}{dx}$$

$$\hat{p}\hat{x}\Phi = (-i\hbar \frac{d}{dx})x\Phi = -i\hbar\Phi - i\hbar x \frac{d\Phi}{dx} = -i\hbar\Phi + \hat{x}\hat{p}\Phi$$

6 A Equação de Schroedinger

portanto, $(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})\Phi = -i\hbar\Phi$, ou $(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}) = -i\hbar$. A relação $(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})$ é chamada comutador de \hat{p} e \hat{x} ou relação de comutação entre \hat{p} e \hat{x} e é representada pelo símbolo $[\hat{p}, \hat{x}] = \hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}$. Se para dois operadores \hat{a} e \hat{b} , $[\hat{a}, \hat{b}] = 0$, ou seja os dois operadores comutam, então os valores das grandezas associadas a esses operadores podem ser medidas simultaneamente com exatidão. Por exemplo, $[\hat{p}, \hat{E}] = 0$ e portanto o momento linear e a energia total de uma partícula podem ser determinadas simultaneamente. Já a posição e o momento linear não podem ser obtidos simultaneamente, pois seus operadores não comutam.

6.3 Equação de Schroedinger Independente do Tempo

A maior parte dos casos que estudaremos com a utilização da equação de Schroedinger correspondem à situação de ondas estacionárias. São casos como esse o átomo de hidrogênio, o oscilador harmônico, partícula em uma caixa, como visto acima, e etc. De um modo geral, nesses casos, e em todos os casos em que o potencial V não depende explicitamente do tempo, pode-se utilizar a chamada técnica de *separação de variáveis* na solução da equação de Schroedinger. Fatorando-se a solução da equação num produto de dois termos, em que um contém a dependência em x e o outro a em t , temos:

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)\varphi(t)$$

Substituindo esta expansão na equação de Schroedinger, temos:

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

dividindo a equação pelo produto $\Phi(x)\varphi(t)$, temos:

$$\frac{1}{\Phi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi(x) \right] + V(x) = i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}$$

Notamos que o primeiro membro, que depende somente de x , *deve ser sempre igual* ao segundo membro, que depende somente de t . A única situação em que isso pode ocorrer é se ambos os membros forem iguais a uma constante S , chamada constante de separação. Para o segundo membro temos portanto:

$$i\hbar \frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = S\varphi(t)$$

cuja solução é facilmente encontrada:

$$\varphi(t) = Ae^{-i\frac{S}{\hbar}t}$$

Comparando o $\varphi(t)$ encontrado acima com a parte temporal da função de onda que obtivemos nos casos anteriores, vemos que a constante S é identificada como a energia total E

6.4 Aspectos Qualitativos das Soluções da Equação de Schroedinger

da partícula. Portanto, para o outro membro da equação, correspondente à parte espacial, temos:

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

Esta é a chamada *equação de Schroedinger independente do tempo*. Note que não há necessidade do uso de derivadas parciais, uma vez que a equação só contém a dependência espacial da função.

Uma série de condições podem ser imposta às soluções da equação de Schroedinger para que tenham sentido físico. Essas condições estão ligadas à interpretação estatística da função de onda. Assim, ao resolvermos o problema do oscilador harmônico ou do átomo de hidrogênio, não podemos aceitar uma solução da equação de Schroedinger em que $\Psi(x)$ seja ∞ quando $x \rightarrow \infty$ pois sabemos que a partícula tem seu movimento limitado a uma região finita do espaço. Do mesmo modo, devemos impor condições de continuidade e unicidade da função de onda, caso contrário não teríamos como obter a probabilidade de encontrar a partícula nos pontos de descontinuidade ou onde a função tivesse múltiplos valores. Outra razão se relaciona ao fato de que se a função for descontínua, sua derivada será infinita nos pontos de descontinuidade, fazendo com que o momento linear neste ponto seja infinito. Condições semelhantes devem ainda ser impostas à derivada da função de onda. Lembrando que a derivada segunda se relaciona com a energia cinética, descontinuidades na derivada primeira corresponderiam a pontos com energia cinética infinita. Resumindo-se, as condições a serem impostas às funções de onda, soluções da equação de Schroedinger, são:

- $\Phi(x)$ e $d\Phi/dx$ devem ser finitas
- $\Phi(x)$ e $d\Phi/dx$ devem ser unívocas
- $\Phi(x)$ e $d\Phi/dx$ devem ser contínuas

Além disso, $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Phi(x) = 0$ pois a probabilidade de se encontrar a partícula no infinito deve ser nula.

6.4 Aspectos Qualitativos das Soluções da Equação de Schroedinger

Uma análise qualitativa da equação de Schroedinger permite obter as características gerais das funções de onda que são soluções para um dado problema. Escrevendo-se a equação de Schroedinger independente do tempo como:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \Psi$$

vemos que a concavidade da função de onda, dada pelo sinal de sua derivada segunda, é proporcional ao produto da própria função de onda por $[V(x) - E]$. Portanto, nas regiões

6 A Equação de Schroedinger

em que $V(x) > E$, a derivada segunda tem o mesmo sinal da função de onda e então a concavidade é voltada para cima (côncava) se Ψ é positiva e voltada para baixo (convexa) se a função de onda é negativa. Nas regiões em que $V(x) < E$ a situação é a oposta. tomemos por exemplo, o caso de uma partícula sob a ação do potencial visto na figura 6.1a, quando a energia total é E , como mostrado na figura. Temos então o eixo x dividido em três regiões, delimitadas por x' e x'' . Na região $x' < x < x''$, se $\Psi > 0$ teremos a função de onda com concavidade para baixo e vice versa. Nas regiões $x < x'$ e $x > x''$ o oposto, conforme mostrado esquematicamente na figura 6.1b. Tendo ainda em consideração as condições sobre o comportamento da função de onda para $x \rightarrow \pm\infty$, possíveis soluções para este problema são mostradas na figura 6.1c.

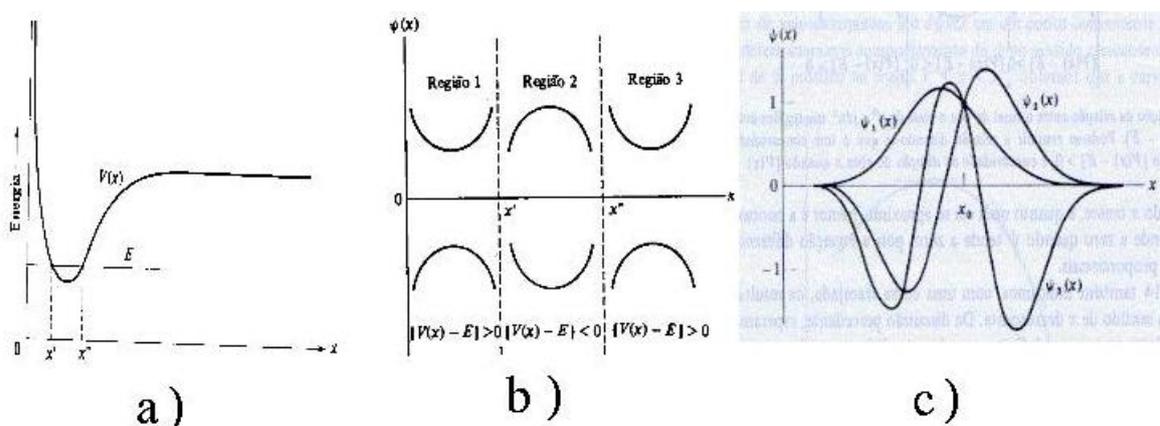


Figura 6.1: Aspectos qualitativos das soluções da eq. de Schroedinger: a) Potencial e energia total. b) Concavidade da função de onda nas 3 regiões. c) Possíveis soluções.

Da figura 6.1, correspondente à situação $E > V$, pode-se notar que quanto maior for o número de oscilações da função de onda, maior deve ser sua derivada segunda e portanto maior a energia correspondente. O Estado fundamental (de menor energia) corresponde sempre à função que não muda de sinal, sendo portanto a de menor derivada segunda.

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

7.1 Partícula Livre

A equação de Schroedinger para uma partícula livre é obtida fazendo-se $V(x) = 0$ para todo o espaço:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x) \text{ ou } \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -k^2\Psi(x), k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Soluções para esta equação são bem conhecidas:

$$\Psi(x) = \cos kx, \sin kx, \text{ ou } e^{\pm ikx}$$

A solução geral corresponde a uma combinação linear de duas soluções, por exemplo:

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

A solução da equação de Schroedinger dependente do tempo será portanto:

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

O termo $e^{i(kx-\omega t)}$ descreve uma onda viajando no sentido de x positivo e $e^{-i(kx+\omega t)}$ no sentido oposto. Ondas desse tipo são chamadas *ondas planas*. Portanto uma partícula livre com momento linear positivo será representada pela função acima fazendo-se $B=0$. O valor esperado para a medida do momento dessa partícula é dado por:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{p} \Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} A^* e^{-i(kx-\omega t)} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) A e^{i(kx-\omega t)} dx = \hbar k \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = \hbar k$$

pois sendo a função de onda normalizada, a última integral acima deve ser igual a 1. Portanto:

$$\langle p \rangle = \hbar k = \hbar \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \sqrt{2mE}$$

como esperado. Fazendo-se cálculo análogo para a função correspondente à partícula caminhando no sentido de x negativos ($A=0$), obtém-se $\langle p \rangle = -\sqrt{2mE}$. Com relação ao

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

valor esperado para a posição da partícula, note que $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi = A^*A = cte..$ Portanto a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer intervalo $x, x+dx$ é a mesma, conforme previsto pelo princípio de incerteza. A normalização da função de onda de uma partícula livre traz alguma dificuldade formal, uma vez que $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*\Psi dx = \infty$. Do ponto de vista operacional, isso pode ser contornado, pois todo cálculo pode sempre ser realizado com a normalização explícita, fazendo-se uma razão de integrais, onde a constante de normalização A é cancelada. No caso do momento linear que vimos acima, teríamos, por exemplo:

$$\langle p \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{p} \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx} = \hbar k \frac{\int \Psi^* \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx} = \hbar k$$

Partícula livre no espaço todo é uma situação idealizada que nunca ocorre. Um próton acelerado pelo Pelletron, por exemplo, corresponde a uma partícula livre desde a saída do acelerador, até o coletor de feixe (copo de Faraday) na câmara, no final da canalização em alto vácuo, ou seja, uma distância da ordem de 30 m. Para distâncias dessa ordem, a incerteza no momento do próton devido às limitações do princípio de incerteza é desprezível e a função de onda da partícula pode ser aproximada por uma onda plana.

Uma partícula livre para qual a incerteza na posição não é muito grande pode ser descrita por um “pacote de ondas” (superposição de muitas ondas planas). Entretanto, as dificuldades matemáticas para se tratar funções desse tipo são muito grandes e além disso, como já vimos, à medida que o tempo passa, aumenta a incerteza na posição da partícula devido à incerteza em sua velocidade e o pacote continuamente se alarga.

7.2 Potencial Degrau

Vejamos agora outra situação bastante simples, como a de uma bola de bilhar em uma mesa. Em toda a extensão da mesa, a bola está sujeita a um potencial constante (nulo), mas na borda ela encontra repentinamente um potencial maior. Imaginando que a bola consiga subir a barreira (uma rampa, como na figura 7.1b), ela precisa ter uma energia cinética maior que mgh , onde m é a massa da bola e h a altura da rampa, para passar a se mover no nível mais alto. Esquematicamente, isso pode ser representado pelo potencial degrau (imaginando que o nível mais alto continue indefinidamente):

Vamos chamar de I a região onde o potencial é nulo ($x < 0$ “na mesa”) e de II a região em que o potencial é maior ($x > 0$ “sobre a rampa”).

7.2.1 Caso $E < V_0$:

$$x < 0 : -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = E\Phi \text{ ou } \frac{d^2\Phi}{dx^2} = -k_1^2\Phi; k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$x > 0 : -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} + V_0\Phi = E\Phi \text{ ou } \frac{d^2\Phi}{dx^2} = k_2^2\Phi; k_2^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

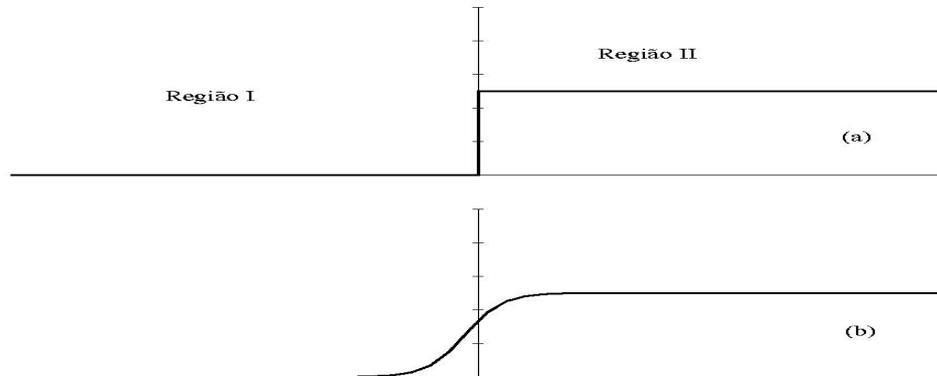


Figura 7.1: Potencial degrau e o equivalente físico gravitacional (rampa)

solução:

$$x < 0 : \Phi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

$$x > 0 : \Phi_2(x) = Ce^{-k_2x} + De^{k_2x}$$

Impondo agora as condições para que a solução da equação de Schroedinger tenha significado físico:

$$\begin{aligned} \Phi(x), \frac{d\Phi}{dx} & \text{ devem ser finitas} \\ \Phi(x), \frac{d\Phi}{dx} & \text{ devem ser contínuas} \\ \Phi(x), \frac{d\Phi}{dx} & \text{ devem ser unívocas} \end{aligned}$$

com isso devemos impor $D=0$ para que a função seja bem comportada no infinito. Para a continuidade da função devemos impor, em $x=0$:

$$\Phi_1(0) = \Phi_2(0) \Rightarrow A + B = C$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\Phi_1}{dx} \right|_{x=0} &= Aik_1e^{ik_1x} - Bik_1e^{-ik_1x} \Big|_{x=0} = ik_1(A - B) \\ \left. \frac{d\Phi_2}{dx} \right|_{x=0} &= -Ck_2e^{-k_2x} \Big|_{x=0} = -Ck_2 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} A + B = C \\ A - B = iC \frac{k_2}{k_1} \end{cases}$$

$$(+): C\left(1 + i\frac{k_2}{k_1}\right) = 2A \Rightarrow A = \frac{C}{2}\left(1 + i\frac{k_2}{k_1}\right)$$

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

$$(-) : C(1 - i\frac{k_2}{k_1}) = 2B \Rightarrow B = \frac{C}{2}(1 - i\frac{k_2}{k_1})$$

$$\Phi(x) = \begin{cases} \frac{C}{2} \left[(1 + i\frac{k_2}{k_1})e^{ik_1x} + (1 - i\frac{k_2}{k_1})e^{-ik_1x} \right] & x \leq 0 \\ Ce^{-k_2x} & x \geq 0 \end{cases}$$

Na região $x < 0$, a solução da equação de Schroedinger dependente do tempo pode ser escrita como:

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)e^{-i\omega t} = Ae^{i(k_1x - \omega t)} + Be^{-i(k_1x + \omega t)}$$

onde o primeiro termo corresponde à onda incidente (caminhando da esquerda para a direita) e o segundo à onda refletida (direita para a esquerda). No caso de partículas livres como este, a interpretação do módulo quadrado da função de onda é mais claramente associado a um feixe paralelo e de densidade uniforme de partículas de mesma energia. $\Psi^*\Psi dx$ corresponde neste caso ao número de partículas (ou à fração das partículas) entre x e $x+dx$. O fluxo de partículas na direção da onda, ou seja o número de partículas que atravessa uma certa posição por unidade de tempo é dado pelo produto de $\Psi^*\Psi$ pela velocidade das partículas. O Coeficiente de reflexão é portanto dado por:

$$R = \frac{v_r \Psi_r^* \Psi_r}{v_i \Psi_i^* \Psi_i} = \frac{B^* B}{A^* A}$$

uma vez que $v_r = v_i$. Substituindo-se os valores de A e B em termos de C, k_1 e k_2 , encontra-se $R=1$, em pleno acordo com a previsão da mecânica clássica. Para $x > 0$, $\Psi^*\Psi = C^*Ce^{-2k_2x}$. Nesta região, temos $E < V$ e portanto a energia cinética seria negativa. Classicamente esta é uma região proibida para as partículas. Do ponto de vista quântico, pode-se encontrar a partícula nesta região, sendo cada vez menos provável encontrar a partícula quanto maior o valor de x . A penetração da partícula na região proibida (por intervalos de tempo muito pequenos) é possível devido o princípio de incerteza. Durante um pequeno intervalo de tempo, a energia pode não se conservar. A profundidade da penetração também é muito pequena e pode ser caracterizada pela distância em que a probabilidade cai para cerca da metade de seu valor em $x=0$, correspondendo a uma penetração da ordem de $1/k_2 = \hbar/\sqrt{2m(V_o - E)}$.

É fácil verificar que a solução geral (incluindo a parte temporal da função de onda), corresponde a uma onda estacionária. Para isso, vamos escrever a solução para $x \leq 0$ em termos de senos e cossenos, substituindo $e^{ik_1x} = \cos k_1x + i \sin k_1x$ e chamando $\alpha = (1 + i\frac{k_2}{k_1})$:

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= \frac{C}{2} [\alpha(\cos k_1x + i \sin k_1x) + \alpha^*(\cos k_1x - i \sin k_1x)] = \\ &= C \cos k_1x - C \frac{k_2}{k_1} \sin k_1x \end{aligned}$$

A função de onda completa é obtida multiplicando-se a função acima pela parte temporal $e^{-i\omega t}$, com $\omega = E/\hbar$:

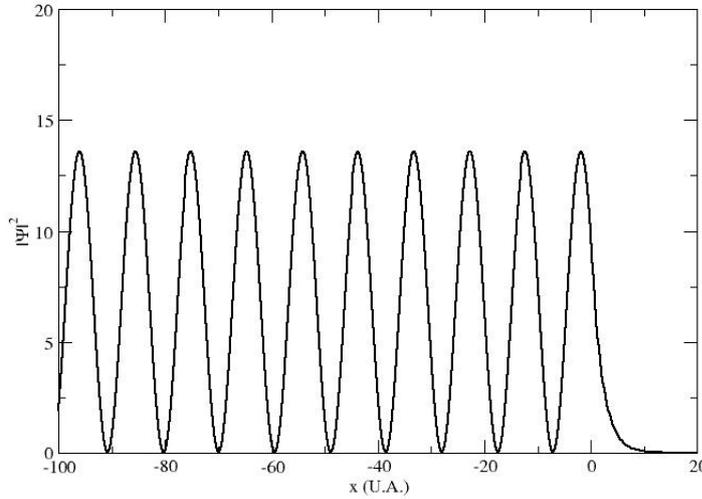


Figura 7.2:

$$\Psi(x,t) = C \left[\cos k_1 x - \frac{k_2}{k_1} \sin k_1 x \right] e^{-i\omega t}$$

Note que temos o produto de uma função que depende somente do tempo por outra que depende somente da posição, correspondendo portanto a uma onda estacionária. A densidade de probabilidade de encontrar a partícula no espaço ($|\Psi(x,t)|^2$) não depende do tempo:

$$|\Psi(x,t)|^2 = |\Phi(x)|^2 = C^* C \left(\cos k_1 x - \frac{k_2}{k_1} \sin k_1 x \right)^2$$

O gráfico da densidade de probabilidade, incluindo a região $x > 0$ é visto na figura 7.2.

7.2.2 Caso $E > V_0$

$$x < 0 : \Phi_1(x) = A e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x} \quad k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$x > 0 : \Phi_2(x) = C e^{ik_2 x} + D e^{-ik_2 x} \quad k_2^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}$$

Considerando a situação inicial de uma partícula (ou feixe de partículas) vindo da esquerda ($-\infty$) para a direita, temos $D = 0$, pois não há partículas vindo de $+\infty$. Aplicando as condições de continuidade de Φ e sua derivada em $x=0$, temos:

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

$$\begin{aligned}\Phi_1(0) &= \Phi_2(0) \Rightarrow A + B = C \\ \frac{d\Phi_1}{dx} \Big|_{x=0} &= \frac{d\Phi_2}{dx} \Big|_{x=0} \Rightarrow (A - B) = C \frac{k_2}{k_1} \\ (+) : A &= \frac{C}{2} \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \quad (-) : B = \frac{C}{2} \left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right)\end{aligned}$$

As funções de onda são:

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{C}{2} \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) e^{ik_1x} + \frac{C}{2} \left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right) e^{-ik_1x} & \text{para } x < 0 \\ C e^{ik_2x} & \text{para } x > 0 \end{cases}$$

Fazendo $C = F \frac{2k_1}{k_1+k_2}$ onde F é uma constante arbitrária e incluindo a parte temporal da função de onda, temos:

$$\Psi(x,t) = \begin{cases} F e^{i(k_1x-\omega t)} + F \frac{k_1-k_2}{k_1+k_2} e^{-i(k_1x+\omega t)} & \text{para } x < 0 \\ F \frac{2k_1}{k_1+k_2} e^{i(k_2x-\omega t)} & \text{para } x > 0 \end{cases}$$

O primeiro termo da função para $x < 0$ corresponde portanto à onda (fluxo) incidente e o segundo à onda refletida, este sem equivalente clássico. O coeficiente de reflexão é dado por:

$$R = \frac{vB^*B}{vA^*A} = \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2}$$

Para $x > 0$ só há, obviamente a onda transmitida, pois não há nada que possa refletir as partículas transmitidas. O coeficiente de transmissão é definido como:

$$T = \frac{v_2 C^* C}{v_1 A^* A} = \frac{v_2}{v_1} \left(\frac{2k_1}{k_1 + k_2} \right)^2$$

sendo v_1 a velocidade das partículas incidentes e v_2 a das partículas transmitidas:

$$v_1 = \frac{p_1}{m} = \frac{\hbar k_1}{m}; \quad v_2 = \frac{p_2}{m} = \frac{\hbar k_2}{m}$$

portanto

$$T = \frac{k_2}{k_1} \frac{(2k_1)^2}{(k_1 + k_2)^2} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}$$

Note que:

$$T + R = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} + \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2} = 1$$

Os coeficientes de reflexão e transmissão podem ainda ser escritos em termos de E e V_o :

$$R = 1 - T = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{V_o}{E}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{V_o}{E}}} \right)^2 \quad \text{para } \frac{E}{V_o} > 1$$

e

$$R = 1 - T = 1 \text{ para } \frac{E}{V_o} \leq 1$$

Note também que a reflexão ocorre da mesma maneira quando a partícula vem de uma região com potencial constante e “cai” numa região de potencial menor (ou nulo). O fenômeno de reflexão descrito acima é devido basicamente à passagem abrupta da partícula de um potencial para outro. Este tipo de reflexão já era conhecido na óptica, quando a luz passa, perpendicularmente entre dois meios com diferentes índices de refração.

7.3 Barreira de Potencial

Este é um dos problemas simples para o qual podemos resolver analiticamente e cuja solução traz em evidência fenômenos muito interessantes, com aplicações em muitos problemas físicos, como o tunelamento quântico, também conhecido como penetração de barreira. Consideremos uma partícula, vindo de $x = -\infty$ em direção à barreira de potencial vista na figura 7.3, definida por:

$$V(x) = \begin{cases} V_o & \text{para } 0 < x < a \\ 0 & \text{para } x \text{ fora deste intervalo} \end{cases}$$

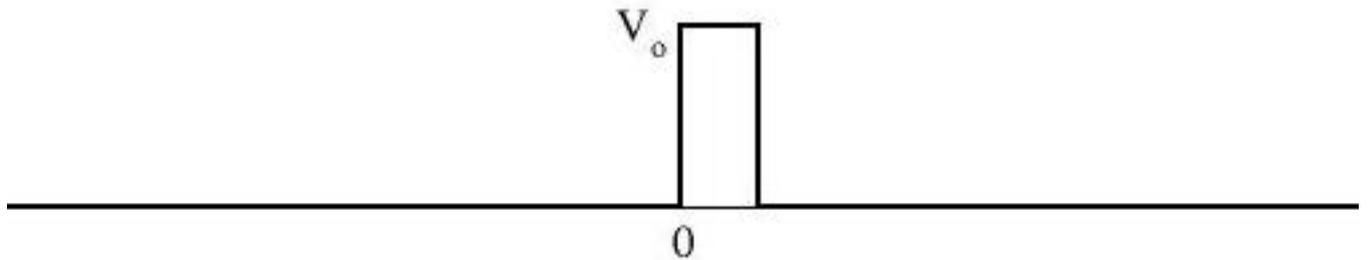


Figura 7.3: Barreira de potencial de altura V_o

7.3.1 Caso $E > V_o$

Consideremos agora o caso de uma barreira de potencial, ou seja a partícula se move sob ação de um potencial nulo, exceto numa pequena região, entre $x=0$ e $x=a$, onde o potencial é constante e igual a V_o . Definindo como I, II e III as regiões $x < 0$, $0 \leq x \leq a$ e $x > a$,

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

respectivamente, as soluções da equação de Schroedinger independente do tempo nessas regiões são:

$$\begin{cases} \Phi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} & (x < 0) \\ \Phi_3(x) = Ce^{ik_1x} + De^{-ik_1x} & (x > a) \\ \Phi_2(x) = Fe^{ik_2x} + Ge^{-ik_2x} & (0 < x < a) \end{cases}$$

Não há ondas vindo de $+\infty \rightarrow 0$ e portanto $D = 0$

$$\begin{cases} A + B = F + G & (\Phi_1(0) = \Phi_2(0)) \\ k_1(A - B) = k_2(F - G) & \left(\frac{d\Phi_1}{dx}\Big|_0 = \frac{d\Phi_2}{dx}\Big|_0\right) \end{cases} \quad (a)$$

$$\begin{cases} Fe^{ik_2a} + Ge^{-ik_2a} = Ce^{ik_1a} \\ k_2(Fe^{ik_2a} - Ge^{-ik_2a}) = k_1Ce^{ik_1a} \end{cases} \quad (b)$$

de (a):

$$2A = F\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) + G\left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right)$$

$$2B = F\left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right) + G\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)$$

de (b):

$$2Fe^{ik_2a} = Ce^{ik_1a}\left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) \text{ ou } 2F = Ce^{i(k_1-k_2)a}\left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right)$$

$$2Ge^{-ik_2a} = Ce^{ik_1a}\left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) \quad 2G = Ce^{i(k_1+k_2)a}\left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right)$$

$$2A = \frac{C}{2}e^{i(k_1-k_2)a}\left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right)\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) + \frac{C}{2}e^{i(k_1+k_2)a}\left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right)\left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right)$$

$$= \frac{C}{2k_1k_2} \left(e^{i(k_1-k_2)a}(k_1+k_2)^2 - e^{i(k_1+k_2)a}(k_1-k_2)^2 \right) =$$

$$= \frac{Ce^{ik_1a}}{2k_1k_2} \left(e^{-ik_2a}(k_1+k_2)^2 - e^{ik_2a}(k_1-k_2)^2 \right)$$

$$\frac{A}{C} = \frac{e^{ik_1a}e^{-ik_2a}}{4k_1k_2} \left((k_1+k_2)^2 - e^{2ik_2a}(k_1-k_2)^2 \right) = \frac{\left((k_1+k_2)^2 - e^{2ik_2a}(k_1-k_2)^2 \right)}{4k_1k_2e^{-ik_1a}e^{-ik_2a}}$$

Coefficiente de Transmissão (velocidades são as mesmas antes e depois da barreira):

$$T = \frac{C^*C}{A^*A}$$

$$\frac{A^*A}{C^*C} = \frac{\left[(k_1+k_2)^2 - (k_1-k_2)^2e^{2ik_2a} \right] \left[(k_1+k_2)^2 - (k_1-k_2)^2e^{-2ik_2a} \right]}{16k_1^2k_2^2} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(k_1 + k_2)^4 - (k_1 + k_2)^2(k_1 - k_2)^2(e^{2ik_2a} + e^{-2ik_2a}) + (k_1 - k_2)^4}{16k_1^2k_2^2} = \\
 &= \frac{(k_1 + k_2)^4 + 4(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2a - 2(k_1^2 - k_2^2)^2 + (k_1 - k_2)^4}{16k_1^2k_2^2} =
 \end{aligned}$$

fazendo $k_s = k_1 + k_2$ e $k_d = k_1 - k_2$, temos:

$$\begin{aligned}
 \frac{A^*A}{C^*C} &= \frac{k_s^4 - 2k_s^2k_d^2 + k_d^4 + 4(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2a}{16k_1^2k_2^2} = \frac{(k_s^2 - k_d^2)^2 + 4(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2a}{16k_1^2k_2^2} = \\
 &= \frac{16k_1^2k_2^2 + 4\left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2mV_o}{\hbar^2}\right)^2 \sin^2 k_2a}{16k_1^2k_2^2} = \\
 &= 1 + \frac{\left(\frac{2mV_o}{\hbar^2}\right)^2 \sin^2 k_2a}{4\frac{2mE}{\hbar^2} \frac{2m(E-V_o)}{\hbar^2}} = 1 + \frac{\sin^2 k_2a}{4\frac{E}{V_o}\left(\frac{E}{V_o} - 1\right)}
 \end{aligned}$$

Portanto,

$$T = \frac{C^*C}{A^*A} = \left[1 + \frac{\sin^2 k_2a}{4\frac{E}{V_o}\left(\frac{E}{V_o} - 1\right)} \right]^{-1}$$

7.3.2 Caso $E < V_o$

Neste caso, classicamente toda partícula será refletida ao bater na barreira. As funções de onda para as regiões I e III são idênticas às do caso anterior, sendo que na região II a solução da equação de Schroedinger será:

$$\Psi_2(x) = Fe^{k_2x} + Ge^{-k_2x}, \quad k_2 = \sqrt{2m(V_o - E)}/\hbar$$

Novamente, como não há inicialmente onda vindo de $+\infty$, temos $D=0$. O procedimento algébrico para a obtenção dos coeficientes das funções de onda é análogo ao do caso anterior, trocando-se ik_2 do primeiro caso por k_2 . O coeficiente de transmissão será dado por:

$$T = \frac{C^*Cv_3}{A^*Av_1} = \left[1 + \frac{(e^{k_2a} - e^{-k_2a})^2}{16\frac{E}{V_o}\left(1 - \frac{E}{V_o}\right)} \right]^{-1} = \left[1 + \frac{\sinh^2 k_2a}{4\frac{E}{V_o}\left(1 - \frac{E}{V_o}\right)} \right]^{-1}$$

se $k_2a \gg 1$, a expressão acima pode ser aproximada por:

$$T \simeq 16\frac{E}{V_o}\left(1 - \frac{E}{V_o}\right)e^{-2k_2a}$$

A figura 7.4 mostra a densidade de probabilidade $\Psi^*\Psi$ para as três regiões. Na região I, a superposição da onda incidente com a refletida, de mesmo comprimento de onda,

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

resulta num padrão de onda estacionária. Na região II temos uma exponencial decrescente e finalmente a onda transmitida, sendo uma onda plana, corresponderá a uma densidade de probabilidade constante nesta região. Este resultado mostra que uma pequena parcela das partículas incidentes, consegue atravessar a barreira. Novamente isso é uma consequência do princípio de incerteza, que permite que a conservação de energia seja violada por um intervalo de tempo muito pequeno, enquanto a partícula atravessa a barreira.

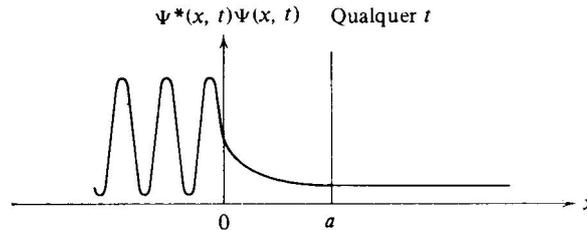


Figura 7.4: Densidade de probabilidade - barreira de potencial, $E < V_0$

Como a partícula não tem energia para ultrapassar a barreira “por cima”, este processo é chamado de tunelamento. Vários processos que ocorrem na natureza dependem deste fenômeno. Um dos mais importantes é o da fusão de dois prótons no interior do Sol, o mecanismo básico de produção de energia nesse tipo de estrela. A energia cinética decorrente da temperatura do Sol é insuficiente para vencer a barreira de repulsão coulombiana entre dois prótons. Somente uma pequena fração dos prótons teriam energia acima deste valor e a taxa de fusão e portanto de produção de energia, seria cerca de 1000 vezes menor que a realizada pelo Sol. O processo de fusão de dois prótons é dominado pelo tunelamento dessas partículas pela barreira coulombiana. O diodo de efeito tunel é um dispositivo eletrônico disponível comercialmente, baseado neste efeito quântico. Com técnicas especiais de construção, pode-se fazer um diodo semiconductor cuja barreira de potencial é extremamente fina, propiciando que partículas a atravessem por tunelamento. As consequências são uma inversão na curva característica corrente x tensão desses dispositivos, como mostrado na figura 7.5. Numa pequena região, há uma reversão da curva e neste trecho, a derivada dV/dI é negativa, correspondendo a uma resistência negativa. Dispositivos como esse podem ser utilizados em circuitos osciladores ou de chaveamento de altíssimas frequências.

O decaimento radiativo por emissão de partículas alfa, que ocorre em vários elementos pesados próximos ao urânio também depende do tunelamento. Nesse decaimento, as partículas alfa são emitidas com energia cinética de cerca de 5 MeV. Como essa energia é medida longe do núcleo, onde o potencial é nulo, podemos supor que este é o valor da energia total da partícula alfa dentro do núcleo. Se tomarmos uma partícula alfa com essa energia se aproximando de um núcleo, por exemplo de Tório (Th), a distância de maior aproximação, quando toda a energia está na forma de energia potencial, teremos algo da ordem de 50 Fm ($5,0 \cdot 10^{-14}$ m). Se considerarmos o raio do núcleo de Th da ordem de 10Fm, o valor da barreira coulombiana nessa distância será:

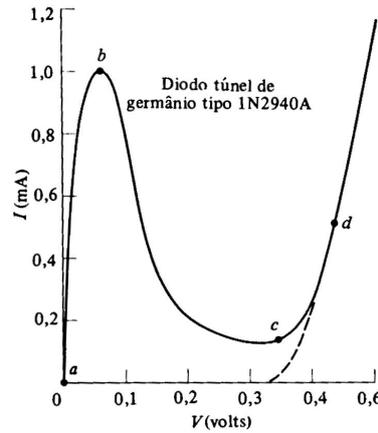


Figura 7.5: Curva característica de um diodo túnel.

$$V(r = 10^{-14}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zze^2}{r} \simeq 25 \cdot 10^6 \text{ eV}$$

Como para distâncias menores que o raio nuclear esta partícula alfa está ligada ao núcleo, e sabendo-se que sua energia total é 5 MeV, para escapar, ela deve tunelar a barreira de altura máxima de cerca de 25 MeV. Embora não seja uma barreira de altura constante como a que estudamos, o problema pode ser resolvido de maneira análoga, substituindo-se a barreira coulombiana por uma série de barreiras de pequena largura e alturas decrescentes. Um cálculo aproximado pode ser feito trocando-se a barreira original por uma barreira média equivalente. Por simplicidade, vamos tomar uma barreira de altura 20 MeV e largura $a = 20$ Fm. Neste caso, temos o produto $k_2 a = \sqrt{2mc^2 V_o a^2 (1 - E/V_o)} / \hbar c \simeq 34$ e podemos usar a expressão aproximada para T:

$$T \simeq 10^{-29}$$

Para encontrarmos o tempo médio para a partícula alfa escapar, devemos estimar qual a frequência com que ela colide com as paredes do núcleo. Supondo o potencial constante no interior do núcleo (esta aproximação é utilizada em muitos problemas de física nuclear), a energia cinética da partícula alfa no interior do núcleo será constante e dada por $E_c = 5 - V$ MeV, onde $V < 0$ é o potencial nuclear. sabemos que V corresponde a algumas dezenas de MeV. Tomando $V = -35$ MeV, temos $E_c = 40$ MeV e portanto o módulo da velocidade da partícula alfa dentro do núcleo será:

$$\frac{v}{c} = \sqrt{\frac{2E_c}{mc^2}} \simeq 0.2$$

Com o diâmetro nuclear da ordem de 20 Fm, a partícula alfa colide cerca de 10^{21} vezes por segundo com as paredes. Tendo uma chance de escapar a cada 10^{-29} colisões, em média ela levará $10^{29}/10^{21} = 10^8$ s, cerca de três anos para escapar. As vidas médias para

decaimento alfa de núcleos nessa região varia muito, mas este valor está dentro da faixa de valores.

7.4 Partícula em Uma Caixa (Poço Quadrado)

Um outro caso simples e interessante corresponde ao de uma partícula dentro de uma caixa unidimensional, ou seja, dentro da caixa o potencial é nulo e nas paredes tem valor V_0 . Este problema é também freqüentemente denominado *poço de potencial quadrado*. Vimos anteriormente esta situação do ponto de vista do princípio de incerteza e determinamos o valor mínimo para a energia da partícula. Vejamos agora a solução completa do problema.

7.4.1 Poço Infinito

A forma mais simples corresponde a fazer as paredes da caixa muito rígidas, ou seja, com $V_0 \rightarrow \infty$:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } -a/2 < x < a/2 \\ \infty & \text{para } x < -a/2 \text{ ou } x > a/2 \end{cases}$$

Na região dentro do poço, a solução geral da eq. de Schroedinger independente do tempo é a mesma que a encontrada anteriormente em situações análogas:

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad \text{onde } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Para as regiões $x > a/2$ e $x < -a/2$ onde o potencial é infinito, a função de onda deve ser identicamente nula. Aplicando a condição de continuidade da função de onda nos pontos $\pm a/2$, temos:

$$\begin{aligned} A \sin \frac{ka}{2} + B \cos \frac{ka}{2} &= 0 \quad (\text{em } x = \frac{a}{2}) \\ A \sin -\frac{ka}{2} + B \cos -\frac{ka}{2} &= 0 \quad (\text{em } x = -\frac{a}{2}) \end{aligned}$$

Somando e subtraindo as duas equações acima, obtemos as relações:

$$\begin{aligned} 2B \cos \frac{ka}{2} &= 0 \\ 2A \sin \frac{ka}{2} &= 0 \end{aligned}$$

É fácil notar que não há nenhum valor de k que satisfaça simultaneamente as duas condições acima. No entanto, podemos escolher uma das constantes A ou B iguais a zero, e impor, no termo com a constante não nula, a condição de que o seno ou cosseno se anule:

$$\begin{aligned} A = 0 \text{ e } \cos \frac{ka}{2} = 0 &\Rightarrow \frac{ka}{2} = n\frac{\pi}{2}, n = 1, 3, 5, \dots \\ B = 0 \text{ e } \sin \frac{ka}{2} = 0 &\Rightarrow \frac{ka}{2} = n\pi, n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Portanto temos:

7.4 Partícula em Uma Caixa (Poço Quadrado)

$$\begin{aligned} k_n &= n\frac{\pi}{a}, n = 1, 3, 5, \dots \text{ com } \Psi_n(x) = B_n \cos k_n x \\ k_n &= n\frac{\pi}{a}, n = 2, 4, 6, \dots \text{ com } \Psi_n(x) = A_n \sin k_n x \end{aligned}$$

Como para ambos os casos temos a relação $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, temos a seguinte expressão para as energias possíveis da partícula na caixa:

$$E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

7.4.2 Poço Finito

Uma situação mais realista corresponde ao poço de potencial de altura finita V_o :

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

Elétrons no metal estão em uma condição semelhante a essa. As partículas no núcleo atômico também podem, em primeira aproximação ser descritas por um conjunto de partículas num poço de potencial quadrado de altura V_o . Vamos considerar aqui somente o caso de partículas “dentro do poço”, ou seja para $E < V_o$ (partículas ligadas). Vamos também numerar as regiões $x \leq -a/2$, $-a/2 < x < a/2$ e $x \geq a/2$ como I, II e III. A solução da equação de Schroedinger na região II é a mesma do caso anterior:

$$\Psi_2(x) = C \sin k_2 x + D \cos k_2 x \text{ com } k_2 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Nas regiões I e III, temos para a equação de Schroedinger:

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

ou

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{2m(V_o - E)}{\hbar^2} \Psi = k^2 \Psi$$

onde $k_1 = k_3 = \sqrt{2m(V_o - E)}/\hbar$. A solução geral dessa equação corresponde a exponenciais reais:

$$\Psi(x) = A'e^{kx} + B'e^{-kx}$$

de modo que nas três regiões, as soluções são:

$$\begin{cases} \Psi_1(x) = Ae^{-kx} + Be^{kx} \text{ região I} \\ \Psi_2(x) = C \sin k_2 x + D \cos k_2 x \text{ região II} \\ \Psi_3(x) = Ee^{-kx} + Fe^{kx} \text{ região III} \end{cases}$$

Agora, aplicando as condições sobre o comportamento da função de onda para $x \rightarrow \pm\infty$, devemos impor $A=F=0$. Para encontrar os valores das quatro constantes restantes, devemos

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

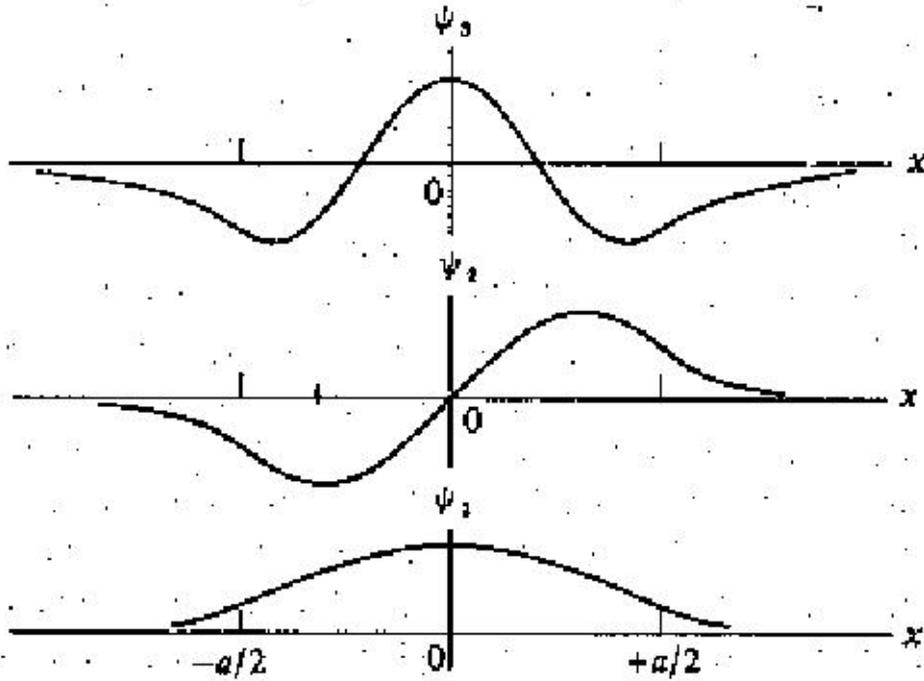


Figura 7.6: Soluções para o poço quadrado finito: $n=1, 2, 3$

então impor as condições de continuidade da função de onda e sua derivada, nos pontos $x = \pm a/2$:

Continuidade de Ψ em $x = \pm a/2$:

$$\begin{cases} Be^{-k_1 a/2} = -C \sin \frac{k_2 a}{2} + D \cos \frac{k_2 a}{2} \\ Ee^{-k_1 a/2} = C \sin \frac{k_2 a}{2} + D \cos \frac{k_2 a}{2} \end{cases} \quad (I)$$

Continuidade das derivadas em $x = \pm a/2$:

$$\begin{cases} Bk_1 e^{-k_1 a/2} = k_2 C \cos \frac{k_2 a}{2} + k_2 D \sin \frac{k_2 a}{2} \\ -k_1 E e^{-k_1 a/2} = k_2 C \cos \frac{k_2 a}{2} - k_2 D \sin \frac{k_2 a}{2} \end{cases} \quad (II)$$

Somando e subtraindo as relações de (I):

$$\begin{aligned} (B + E)e^{-k_1 a/2} &= 2D \cos \frac{k_2 a}{2} \quad (1) \\ (B - E)e^{-k_1 a/2} &= -2C \sin \frac{k_2 a}{2} \quad (2) \end{aligned}$$

Somando e subtraindo as relações de (II):

$$\begin{aligned} (B - E)k_1 e^{-k_1 a/2} &= 2k_2 C \cos \frac{k_2 a}{2} \quad (3) \\ (B + E)k_1 e^{-k_1 a/2} &= 2k_2 D \sin \frac{k_2 a}{2} \quad (4) \end{aligned}$$

Relações entre k_1 e k_2 podem ser obtidas dividindo-se as equações acima ($4 \div 1$ e $3 \div 2$). Entretanto, para fazer isso, devemos garantir que o denominador não seja nulo. No primeiro

7.4 Partícula em Uma Caixa (Poço Quadrado)

caso, impondo $B + E \neq 0$ e $D \neq 0$, temos:

$$k_2 \tan \frac{k_2 a}{2} = k_1 \quad (i)$$

no outro caso, se $B - E \neq 0$ e $C \neq 0$, temos:

$$k_2 \cot \frac{k_2 a}{2} = -k_1 \quad (ii)$$

As duas condições não podem ser satisfeitas simultaneamente. Isso pode ser verificado somando-se as duas expressões acima, que resulta em:

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

Multiplicando a relação acima por $\tan k_2 a/2$, temos a relação $\tan^2 k_2 a/2 = -1$, o que é impossível, visto que o argumento da tangente é real. Portanto devemos impor $B-E=C=0$ e obter a primeira das relações acima, ou impor $B+E=D=0$ e obter a segunda das relações mostradas acima. No primeiro caso, substituindo as relações entre os coeficientes nas expressões (I) e (II), obtemos para as funções de onda:

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

Substituindo as expressões para k_1 e k_2 na relação (i), temos:

$$\sqrt{\frac{mEa^2}{2\hbar^2}} \tan \left(\sqrt{\frac{mEa^2}{2\hbar^2}} \right) = \sqrt{m(V_o - E)a^2/2\hbar^2}$$

multiplicando a expressão acima por $\frac{a}{2}$ e definindo $\epsilon = \sqrt{mEa^2/2\hbar^2}$, temos:

$$\epsilon \tan \epsilon = \sqrt{\frac{mV_o a^2}{2\hbar^2} - \epsilon^2}$$

Na expressão acima, não há como isolar e obter analiticamente o valor de ϵ . Entretanto, definido as funções $p(\epsilon) = \epsilon \tan \epsilon$ e $q(\epsilon) = \sqrt{\frac{mV_o a^2}{2\hbar^2} - \epsilon^2}$ como o segundo membro da expressão acima, os valores possíveis de ϵ podem ser visualizados graficando-se as duas funções e determinando-se os pontos de intersecção, conforme visto na figura 7.7.

As soluções para os três valores mais baixos de E são vistas na figura 7.6 . Pode-se verificar ainda que para estados com $E \ll V_o$, os valores de E se aproximam daqueles que encontramos para o poço infinito. De maneira análoga procede-se para encontrar as soluções do segundo tipo. Neste caso, a equação a ser resolvida será:

$$-\epsilon \cot \epsilon = \sqrt{mV_o a^2/2\hbar^2 - \epsilon^2}$$

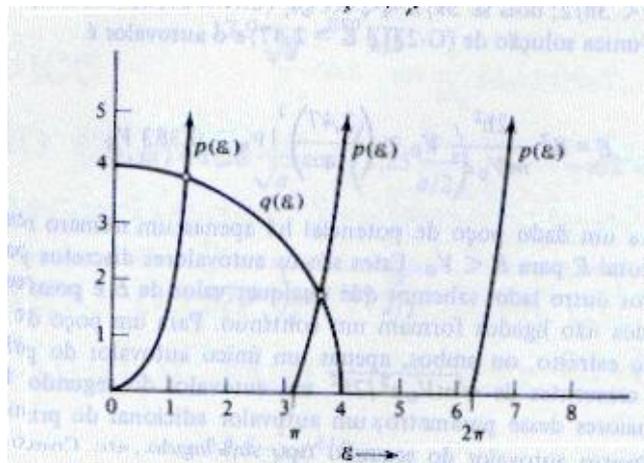


Figura 7.7: Solução gráfica para a equação $p(\epsilon) = q(\epsilon)$

7.5 O Oscilador Harmônico

O caso mais realista que podemos resolver analiticamente neste curso corresponde ao do oscilador harmônico. O oscilador harmônico tem grande importância na física, pois muitos problemas de sistemas ligados em equilíbrio, como moléculas, átomos ou moléculas em uma rede cristalina, e mesmo partículas no núcleo atômico, podem, para pequenos deslocamentos da posição de equilíbrio (pequenas energias de excitação) ser descritos por um potencial do tipo:

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2; F = -\frac{dV}{dx} = -Kx$$

O potencial mostrado na figura 7.8 é típico da ligação de moléculas di-atômicas, como O_2 ou N_2 . Classicamente sabemos que uma partícula de massa m sob ação desse potencial, para pequenos deslocamentos em relação à posição de equilíbrio, executa movimento harmônico, descrito pela equação:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -Kx; \omega^2 = \frac{K}{m}$$

Cuja solução é:

$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$$

$$E = \frac{1}{2}Kx^2 + \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}KA^2$$

A amplitude da vibração é $x_o = \sqrt{2E/K}$ onde E é a energia total do sistema e pode ter qualquer valor. No caso quântico, temos que resolver a equação:

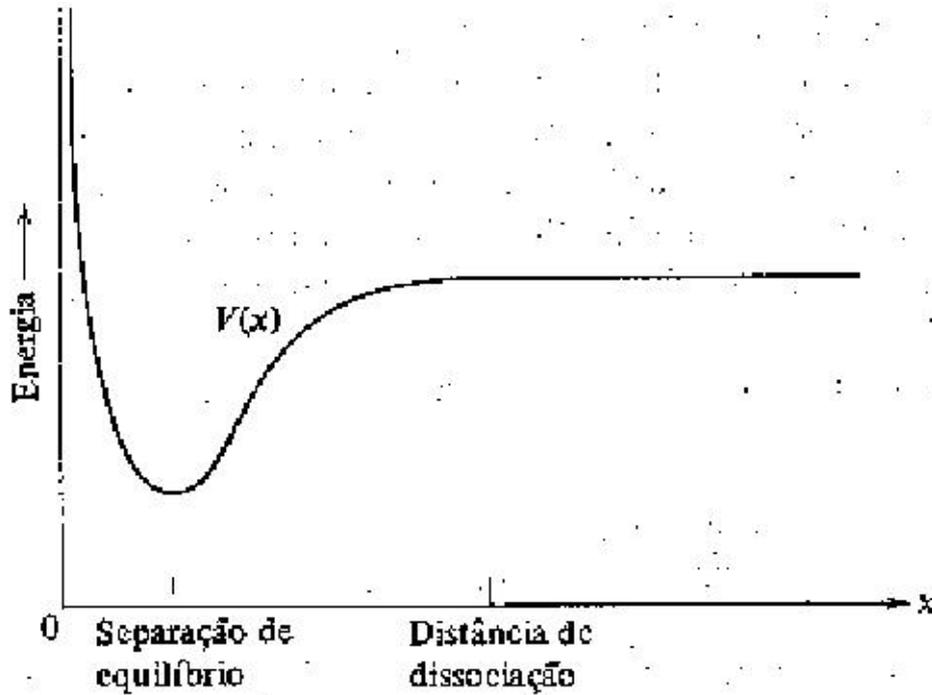


Figura 7.8: Potencial sentido por um átomo, numa molécula di-atômica

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}Kx^2\Phi(x) = E\Phi(x)$$

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

definindo $\beta = 2mE/\hbar^2$ e $\alpha = m\omega/\hbar$:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + (\beta - \alpha^2x^2)\Phi = 0$$

mudança de variável: $u = \sqrt{\alpha}x$:

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{d\Phi}{du} \frac{du}{dx} = \sqrt{\alpha} \frac{d\Phi}{du}; \quad \frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{d}{du} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right) \frac{du}{dx} = \alpha \frac{d^2\Phi}{du^2}$$

e portanto a equação de Schroedinger fica:

$$\alpha \frac{d^2\Phi}{du^2} + (\beta - \alpha u^2)\Phi = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2\Phi}{du^2} + \left(\frac{\beta}{\alpha} - u^2 \right) \Phi = 0$$

Para encontrar a solução desta equação, antes vamos tentar descobrir o comportamento assintótico de Φ para grandes valores de u . Neste caso, podemos escrever a equação acima como:

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

$$\frac{d^2\Phi_a}{du^2} - u^2\Phi_a = 0 \text{ ou } \frac{d^2\Phi_a}{du^2} = u^2\Phi_a$$

podemos facilmente verificar que a solução assintótica $\Phi_a(u)$ é dada por:

$$\Phi_a(u) = Ae^{-u^2/2} + Be^{u^2/2}$$

calculando as derivadas:

$$\frac{d\Phi_a}{du} = -Aue^{-u^2/2} + Bue^{u^2/2}$$

e

$$\frac{d^2\Phi_a}{du^2} = Au^2e^{-u^2/2} - Ae^{-u^2/2} + Bu^2e^{u^2/2} + Be^{u^2/2} = (u^2 - 1)Ae^{-u^2/2} + (u^2 + 1)Be^{u^2/2}$$

o que para grandes valores de u se reduz a:

$$\frac{d^2\Phi_a}{du^2} = u^2(Ae^{-u^2/2} + Be^{u^2/2}) = u^2\Phi_a$$

Para que esta solução seja uma solução fisicamente aceitável para a equação de Schroedinger, ela não pode divergir para $u \rightarrow \pm\infty$ e portanto devemos escolher $B = 0$. A solução da equação de Schoedinger para qualquer valor de u , pode então ser fatorada como:

$$\Phi(u) = Ae^{-u^2/2}H(u)$$

onde $H(u)$ deve ser uma função que varie lentamente para $u \rightarrow \pm\infty$, ou seja: cresça mais lentamente que $e^{u^2/2}$ de modo que no produto acima, para grandes valores de u prevaleça o comportamento assintótico que foi obtido. Calculemos agora a derivada segunda desta função, para obtermos então a equação para $H(u)$:

$$\frac{d\Phi}{du} = -Aue^{-u^2/2}H(u) + Ae^{-u^2/2}\frac{dH}{du}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi}{du^2} &= -Ae^{-u^2/2}H(u) + Au^2e^{-u^2/2}H(u) - Aue^{-u^2/2}\frac{dH}{du} - Aue^{-u^2/2}\frac{dH}{du} + Ae^{-u^2/2}\frac{d^2H}{du^2} = \\ &= Ae^{-u^2/2} \left(-H + u^2H - 2u\frac{dH}{du} + \frac{d^2H}{du^2} \right) \end{aligned}$$

substituindo na equação de Schoedinger, temos:

$$Ae^{-u^2/2} \left(-H + u^2H - 2u\frac{dH}{du} + \frac{d^2H}{du^2} \right) + \left(\frac{\beta}{\alpha} - u^2 \right) Ae^{-u^2/2}H = 0$$

ou

$$\frac{d^2 H}{du^2} - 2u \frac{dH}{du} + \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1 \right) H = 0$$

Como sabemos que a solução $H(u)$ deve ser uma função bem comportada, ela pode sempre ser escrita na forma de uma série de potências. Definindo a expansão de $H(u)$ como:

$$H(u) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l u^l = a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + \dots$$

as derivadas de $H(u)$ podem então ser escritas como:

$$\frac{dH}{du} = \sum_{l=0}^{\infty} l a_l u^{l-1} = a_1 + 2a_2 u + 3a_3 u^2 + \dots$$

$$\frac{d^2 H}{du^2} = \sum_{l=0}^{\infty} l(l-1) a_l u^{l-2} = 2 \cdot 1 a_2 + 3 \cdot 2 a_3 u + 4 \cdot 3 a_4 u^2 + \dots$$

Substituindo na equação para $H(u)$, temos:

$$\sum l(l-1) a_l u^{l-2} - 2u \sum l a_l u^{l-1} + \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1 \right) \sum a_l u^l = 0$$

ou

$$\sum_{l=0}^{\infty} l(l-1) a_l u^{l-2} + \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{\beta}{\alpha} - 2l - 1 \right) a_l u^l = 0$$

na primeira somatória, os dois primeiros termos são nulos. Podemos redefinir os índices trocando $l \rightarrow l+2$ de modo que a equação acima fica:

$$\sum_{l=0}^{\infty} (l+2)(l+1) a_{l+2} u^l + \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{\beta}{\alpha} - 2l - 1 \right) a_l u^l = 0$$

ou

$$\sum_{l=0}^{\infty} \left((l+2)(l+1) a_{l+2} + \left(\frac{\beta}{\alpha} - 2l - 1 \right) a_l \right) u^l = 0$$

para que esta expressão seja nula para qualquer valor de u , devemos impor que os coeficientes de u^l sejam nulos e então obtemos a seguinte relação entre os a_l :

$$a_{l+2} = - \frac{\frac{\beta}{\alpha} - (2l+1)}{(l+1)(l+2)} a_l$$

com esta expressão, dado a_0 podemos calcular todos os outros coeficientes pares. Dado a_1 podemos calcular todos os ímpares. A solução $H(u)$ pode então ser dividida em duas séries distintas:

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

$$H_p(u) = a_0 \left(1 + \frac{a_2}{a_0} u^2 + \frac{a_4}{a_0} u^4 + \dots \right)$$

e

$$H_i(u) = a_1 u \left(1 + \frac{a_3}{a_1} u^2 + \frac{a_5}{a_1} u^4 + \dots \right)$$

Com $H(u) = H_p(u) + H_i(u)$. Resta então verificar se o comportamento da série obtida, para grandes valores de u , respeita as condições necessárias. Para isso, verifiquemos o comportamento das razões a_{l+2}/a_l para grandes valores de l :

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \frac{a_{l+2}}{a_l} = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{\frac{\beta}{\alpha} - (2l+1)}{(l+1)(l+2)} = \frac{2}{l}$$

esta razão de coeficientes, para grandes valores de l , é idêntica à mesma razão na expansão em série de potências da função e^{u^2} :

$$e^{u^2} = 1 + u^2 + \frac{u^4}{2!} + \frac{u^6}{3!} + \dots + \frac{u^l}{(\frac{l}{2})!} + \frac{u^{l+2}}{(\frac{l+2}{2})!} + \dots$$

portanto, a razão entre dois coeficientes consecutivos, a_{l+2} e a_l é:

$$\frac{a_{l+2}}{a_l} = \frac{(\frac{l}{2})!}{(\frac{l}{2}+1)!} = \frac{(\frac{l}{2})!}{(\frac{l}{2}+1)(\frac{l}{2})!} = \frac{1}{\frac{l}{2}+1}$$

que para grandes valores de l é idêntica à razão que obtivemos para os coeficientes das funções H_p e H_i . Embora para pequenos valores de l os coeficientes sejam diferentes, quando queremos comparar o comportamento dessas funções para grandes valores de u , os termos com pequenas potências de u (pequenos valores de l) não são importantes e portanto, verificamos que para grandes valores de u , $H(u) \sim e^{u^2}$. Portanto,

$$\lim_{u \rightarrow \infty} Ae^{-u^2/2} H(u) = Ae^{-u^2/2} (a_0 e^{u^2} + a_1 u e^{u^2}) = a_0 A e^{u^2/2} + a_1 A u e^{u^2/2}$$

e portanto será divergente, contrário à condição imposta inicialmente para H . A menos que para um dado valor de l , por exemplo $l=n$, o coeficiente a_{l+2} para uma das séries se anule e portanto todos os outros com l maior. Supondo que esta condição se dê para um l par, $H_p(u)$ será agora um polinômio e se fizermos $a_1 = 0$ a outra série $H_i(u)$ será nula, e o comportamento assintótico para $\Phi(u)$ será obedecido. De modo análogo, se a_{l+2} se anular para um valor ímpar de l e fizermos $a_0 = 0$. Para que um dado coeficiente a_{l+2} se anule para $l=n$, devemos impor a condição:

$$\frac{\beta}{\alpha} - (2n+1) = 0 \text{ ou } \beta = (2n+1)\alpha$$

substituindo as expressões para α e β na expressão acima, obtém-se:

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = (2n+1) \frac{m\omega}{\hbar}$$

ou

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, n = 0,1,2,3,\dots$$

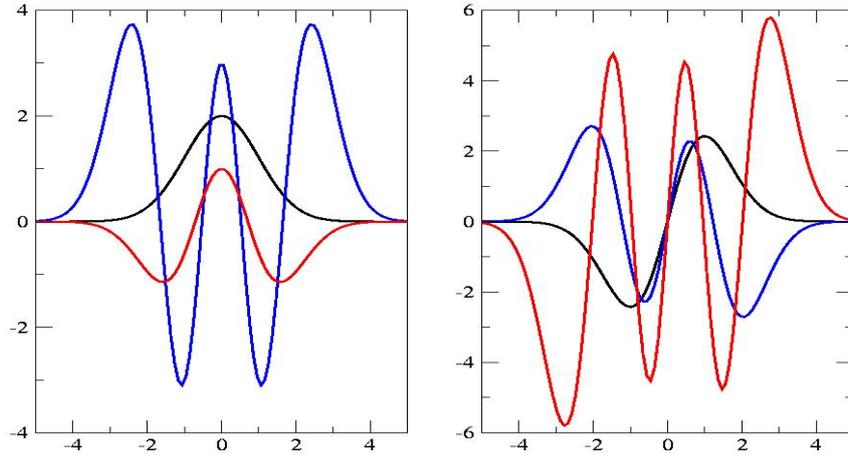


Figura 7.9: Funções de Onda do Oscilador Harmônico

que corresponde à quantização da energia para o oscilador harmônico. As funções de ondas correspondentes são:

$$\begin{aligned} n = 0 : \Phi_0(u) &= A_0 e^{-u^2/2} \\ n = 1 : \Phi_1(u) &= A_1 2u e^{-u^2/2} \\ n = 2 : \Phi_2(u) &= A_2 (4u^2 - 2) e^{-u^2/2} \\ n = 3 : \Phi_3(u) &= A_3 (8u^3 - 12u) e^{-u^2/2} \\ n = 4 : \Phi_4(u) &= A_4 (16u^4 - 48u^2 + 12) e^{-u^2/2} \\ n = 5 : \Phi_5(u) &= A_5 (32u^5 - 160u^3 + 120u) e^{-u^2/2} \end{aligned}$$

Note que para n par, a função $\Phi(u)$ é uma função par e para n ímpar, $\Phi(u)$ é uma função ímpar.

As funções $H(u)$, mostradas entre parênteses nas expressões acima, são conhecidas como *polinômios de Hermite*. Os polinômios de Hermite podem ser obtidos da relação:

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

Os coeficientes de normalização das funções de onda são dados por:

$$A_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}}$$

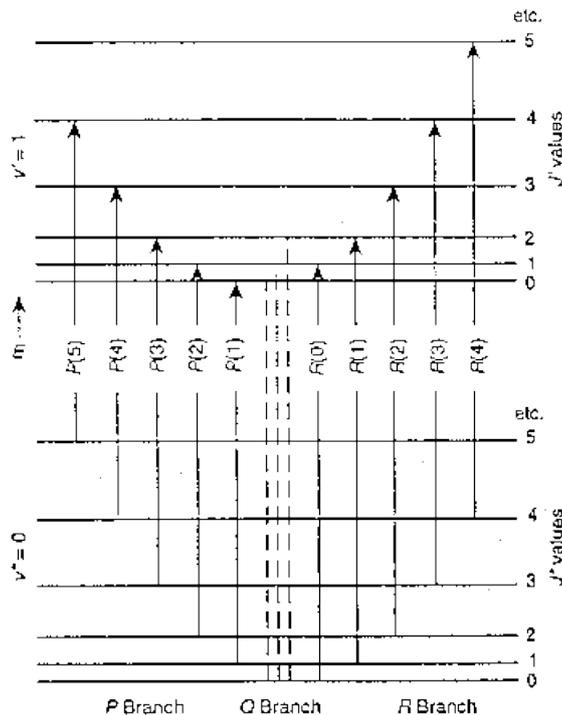


Figura 7.10: Possíveis transições em moléculas diatômicas

7.5.1 Espectro Vibração-Rotação Molecular

Uma molécula diatômica, como a de HBr pode vibrar e também girar em torno de um eixo perpendicular ao definido pelos centros dos átomos da molécula. As energias de rotação de uma molécula diatômica são dadas por:

$$E_j = \frac{J^2}{2I} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I}$$

Onde j é o número quântico associado ao momento angular de rotação J e I o momento de inércia. Note que um rotor, ao passar de um estado com número quântico j , para outro com $j-1$, emite um fóton com energia $h\nu_j = E_j - E_{j-1} = 2j\hbar^2/2I$. A diferença de energia de fótons emitidos de estados com j consecutivos é portanto constante: $\delta = (h\nu_j - h\nu_{j-1})$. No caso de HBr, as energias de vibração são dadas por $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega = (n + \frac{1}{2})0,316$ eV. As transições de um estado a outro são governadas por uma regra de seleção (ligada à conservação de momento angular, mas que não discutiremos aqui), dada por $\nabla j = \pm 1$. Nas vibrações de uma molécula di-atômica, o momento angular é sempre nulo. Portanto transições de um estado n para $n-1$ ou qualquer outro estado de energia mais baixa são proibidas, pois correspondem a $\nabla j = 0$. Com isso as possíveis transições, envolvendo o estado fundamental (energia de ponto zero) e as rotações à partir desse estado, o primeiro estado vibracional ($n=1$) e as rotações desse estados são vistas na figura 7.10:

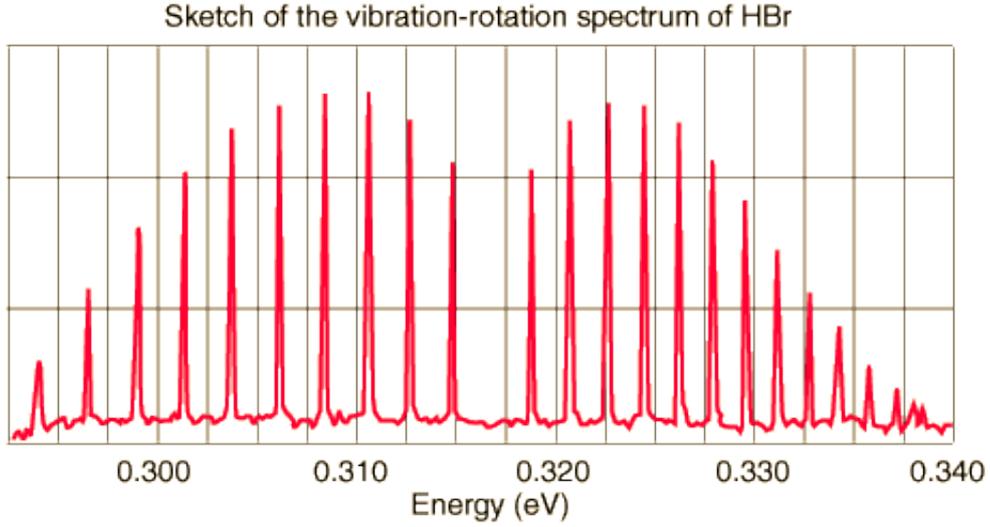


Figura 7.11: Espectro vibração-rotação molecular

O espectro da radiação (infravermelho) emitido por uma molécula diatômica é portanto como mostrado na figura 7.11.

7.5.2 Operadores de Criação e Aniquilação de Fonons

Na física de sólidos, o termo *fonon* é usado para denominar o *quantum* de energia vibracional. Assim como $h\nu$ é a energia do *fóton*, o *quantum* de energia eletromagnética, a energia do *fonon* de vibração é $\hbar\omega$. Definimos os operadores \hat{a} e \hat{a}^+ chamados operadores de destruição (aniquilação) e criação de fonons como:

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

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

é fácil verificar as relações:

$$\hat{a}\Phi_n = \sqrt{n}\Phi_{n-1}; \quad \hat{a}^+\Phi_n = \sqrt{n+1}\Phi_{n+1}$$

onde Φ_n são as funções de onda do oscilador harmônico. Por exemplo:

$$\begin{aligned} \hat{a}\Phi_1 &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \Phi_1 = \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \left(x + \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \right) A_1 2\sqrt{\alpha} x e^{-\alpha x^2/2} = \\ &= A_1 \alpha \sqrt{2} \left(x^2 + \frac{1}{\alpha} - x^2 \right) e^{-\alpha x^2/2} = A_1 \sqrt{2} e^{-\alpha x^2/2} = A_0 e^{-\alpha x^2/2} \end{aligned}$$

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

$$\begin{aligned}\hat{a}^+\Phi_0 &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}\right)\Phi_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{2}}\left(x - \frac{1}{\alpha}\frac{d}{dx}\right)A_0e^{-\alpha x^2/2} = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{2}}A_0(x + x)e^{-\alpha x^2/2} = A_0\frac{2}{\sqrt{2}}\sqrt{\alpha}xe^{-\alpha x^2/2} = A_12\sqrt{\alpha}xe^{-\alpha x^2/2}\end{aligned}$$

outra relação importante, envolvendo esses operadores:

$$\hat{a}^+\hat{a}\Phi_n = \hat{a}^+\sqrt{n}\Phi_{n-1} = n\Phi_n$$

Esse operador $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$, é chamado número de fonons, pois aplicado à função de onda de um dado estado do oscilador, obtém-se o número de fonons desse estado. A equação de Schoedinger para o oscilador harmônico pode ser escrita como:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}Kx^2\right)\Phi_n = E_n\Phi_n$$

Definindo o operador Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}Kx^2\right)$, a equação fica:

$$\hat{H}\Phi_n = E_n\Phi_n$$

em termos dos operadores \hat{a} e \hat{a}^+ a equação de Schoedinger para o oscilador harmônico é escrita como (lembrando que $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$):

$$\hbar\omega\hat{N}\Phi_n = \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2})\Phi_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = E_n\Phi_n$$

A formulação quântica em termos de operadores de criação e aniquilação, também chamada de *segunda quantização*, é muito utilizada na solução de problemas complexos.

7.6 Caixa Cúbica: Equação de Schroedinger em 3 Dimensões

Vimos que a Equação de Schroedinger pode ser escrita na forma:

$$\hat{T} + \hat{V}\Phi = \hat{E}\Phi$$

onde \hat{T} é o operador energia cinética, \hat{V} o operador energia potencial e \hat{E} o operador energia total. Em três dimensões, utilizando-se coordenadas cartesianas, a energia cinética de uma partícula é dada pela expressão:

$$T = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

e portanto o operador quântico correspondente será:

7.6 Caixa Cúbica: Equação de Schroedinger em 3 Dimensões

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

e a equação de Schroedinger em três dimensões será então:

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

Facilmente podemos verificar que também aqui, se V não depende explicitamente de t , podemos separar a solução na forma:

$$\Psi(x,y,z,t) = \Phi(x,y,z)\varphi(t)$$

onde $\Phi(x,y,z)$ é a solução da equação de Schroedinger independente do tempo:

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

Consideremos agora um caso simples, o de uma partícula dentro de uma caixa cúbica, definida pelo potencial:

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 < x < L \\ 0 & \text{para } 0 < y < L \\ 0 & \text{para } 0 < z < L \\ \infty & \text{fora da caixa} \end{cases}$$

Aqui também facilmente se verifica que como V não depende explicitamente de x,y,z podemos obter a soluções da equação na forma de um produto de funções, cada uma correspondendo a uma dimensão espacial. Uma solução possível para este problema é dado pela função de onda:

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

Substituindo-se esta função na equação de Schroedinger encontra-se para a energia da partícula:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)$$

Aplicando-se a condição de continuidade da função de onda nas regiões dentro e fora da caixa, observa-se que as constantes k_i devem obedecer a relação: $k_i = n_i\pi/L$ onde n_i são números inteiros. Em termos dos n_i , a energia da partícula será então:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

A energia da partícula na caixa é quantizada e caracterizada por um conjunto de três números inteiros, correspondentes à condição de continuidade da função de onda nas três

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

direções espaciais. O estado fundamental (menor energia) corresponde portanto a $n_1 = n_2 = n_3 = 1$, com a energia dada por:

$$E_{111} = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$$

O primeiro estado excitado será aquele em que 2 dos n têm valor 1 e um deles assume o valor 2, com a energia tomando o valor $3\pi^2\hbar^2/mL^2$. Existem três estados com essa mesma energia, descritos pelas funções de onda $\Phi_{2,1,1}$, $\Phi_{1,2,1}$ e $\Phi_{1,1,2}$. Quando há mais de uma função de onda para descrever um mesmo nível de energia, dizemos que esse estado é degenerado. No caso acima temos um estado com degenerescência tripla.

A degenerescência reflete uma simetria do problema. Considerando por exemplo uma caixa sem simetria cúbica, ou seja com lados desiguais L_1 , L_2 , L_3 , a solução da equação de Schroedinger com aplicação das condições de continuidade da função de onda será:

$$\Phi_{n_1n_2n_3}(x,y,z) = A \sin \frac{n_1\pi}{L_1}x \sin \frac{n_2\pi}{L_2}y \sin \frac{n_3\pi}{L_3}z$$

e a energia da partícula será dada por:

$$E_{n_1n_2n_3} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right)$$

e portanto $E_{112} \neq E_{121} \neq E_{211}$, não havendo portanto estados degenerados, ou seja, a quebra da simetria do problema removeu a degenerescência.

7.7 Exercícios

1.- Uma partícula está sujeita ao potencial de um oscilador harmônico, cuja função de onda é dada por:

$$\Psi(x) = Ae^{-m\omega x^2/2\hbar}$$

(a) Seria a quantidade de movimento uma constante neste estado? Se sua resposta for positiva, determine o valor da quantidade de movimento. Se for negativa, determine o valor médio da quantidade de movimento. O que seria obtido em medidas da quantidade de movimento da partícula neste estado?

(b) É a energia mecânica conservada neste estado? Se sua resposta for positiva, determine o valor da energia. Se for negativa, determine o valor médio da energia. Que você obterá numa medida da energia da partícula neste estado?

c) Calcule $\langle x \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$ para essa partícula.

d) Calcule a incerteza na medida da posição da partícula, definida como o desvio padrão.

e) Repita o cálculo de c) e d) para o momento da partícula e verifique se o princípio de incerteza é obedecido neste caso.

2) A função de onda para uma partícula confinada numa caixa de largura a é dada por:

$$\begin{cases} A \sin \frac{2\pi x}{a} e^{-iEt/\hbar} & -a/2 < x < a/2 \\ 0 & x < -a/2 \text{ ou } x > a/2 \end{cases}$$

a) Verifique que esta função é uma solução da equação de Schroedinger. b) Determine o valor da energia total E neste estado.

3.- Repita o cálculo do potencial degrau realizado em classe, para a condição $E > V_0$, considerando agora a função:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{para } x < 0 \\ 0 & \text{para } x \geq 0 \end{cases}$$

Calcule os coeficientes de transmissão e reflexão e compare-os com os obtidos em classe.

4.- Mostre que o problema de uma partícula passando por um poço de potencial ($V = 0$ para $x < 0$, $V = -V_0$ para $0 \leq x \leq a$ e $V = 0$ para $x > a$), com $E > 0$ é equivalente ao da barreira de potencial de altura V_0 nas mesmas condições.

5.- Uma reação de fusão importante na produção de energia solar envolve a captura de um próton por um núcleo de carbono, que tem carga seis vezes maior que a do próton e um raio $r \sim 2 \cdot 10^{-15} m$. a) Faça uma estimativa do potencial coulombiano V que atua sobre o próton se ele estiver na superfície do núcleo. b) O próton incide sobre o núcleo devido seu movimento térmico. Podemos realisticamente supor que sua energia total não seja muito maior que $10 kT$, onde $T \sim 10^7 K$ é a temperatura no interior do sol. Calcule sua energia total nessas condições e compare com a altura da barreira calculada no item anterior. c) Calcule a probabilidade de que o próton possa penetrar em uma barreira retangular equivalente, de altura V e se estendendo de r a $2r$, o ponto em que a barreira cai para $V/2$.

6.- Um átomo do gás nobre kripton exerce um potencial atrativo sobre um elétron não ligado que varia muito bruscamente. Devido a isto, é uma aproximação razoável descrever o potencial como um poço quadrado atrativo de raio igual a $4 \cdot 10^{-10} m$, o raio do átomo. As experiências mostram que um elétron com energia cinética de $0,7 eV$ nas regiões fora do átomo pode atravessá-lo sem sofrer praticamente reflexão nenhuma. O fenômeno é chamado *efeito Ramsauer*. Use essa informação para determinar a profundidade (V_0) do poço quadrado.

7.- Uma partícula confinada numa caixa de paredes impenetráveis e largura L está num estado cuja função de onda $\Psi(x,t)$ é dada pela combinação linear:

$$\Psi(x,t) = c_1 \Psi_1(x,t) + c_2 \Psi_2(x,t)$$

onde Ψ_1 e Ψ_2 são as auto-funções de energia normalizadas para o estado fundamental (energia E_1) e para o primeiro estado excitado (energia E_2) respectivamente e c_1 e c_2 são constantes.

(a) Mostre que esta função de onda pode representar um estado quântico porque obedece a equação de Schrödinger dependente do tempo.

(b) Encontre o valor dessas constantes que normalizam a função de onda $\Psi(x,t)$.

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

(c) Seria a função de onda $\Psi(x,t)$ um auto-estado de energia? Se sua resposta for positiva, determine o valor da energia; se for negativa, determine a energia média deste estado em função das auto-energias E_1 e E_2 . Em qualquer caso justifique sua resposta.

(d) Determine a densidade de probabilidade $\Psi^*\Psi$. O termo dependente do tempo representa uma oscilação. Obtenha a frequência dessa oscilação e tente interpretá-la.

8) Um próton e um dêuteron (mesma carga do próton, massa duas vezes maior) tentam penetrar em uma barreira de potencial de altura 10 MeV e largura 10^{-14} m. As duas partículas têm energia de 3 MeV. a) Use argumentos qualitativos para prever qual das partículas tem maior probabilidade de consegui-lo. b) Calcule quantitativamente a probabilidade de sucesso para cada uma das partículas.

9) Aplique a condição de normalização para mostrar que a constante multiplicativa para a autofunção com $n=3$ do poço de potencial quadrado infinito é $B_3 = \sqrt{2/a}$.

10) Uma bola de bilhar, de massa $m=0.2$ kg e energia E é jogada na direção de uma rampa inclinada, de altura $H=10$ cm. Para $E=1.001*mgH$, calcule qual a probabilidade da bola não conseguir subir a rampa.

11) Um dos estados excitados do átomo de hidrogênio tem função de onda dada por:

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = Ar^2 e^{-r/3a} \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi}$$

onde A é uma constante e o sistema de coordenadas é o esférico.

a) Qual a expressão para o componente na direção z do momento angular nesse sistema?

b) Utilizando o resultado do item a), qual o componente z do momento angular para o átomo de hidrogênio no estado descrito pela função de onda acima?

12) No caso da barreira de potencial com $E > V_0$, como desenvolvido nas notas de aula:

a) Mostre que se $B=0$, o coeficiente de transmissão será igual a 1. b) Mostre que nesse caso, a densidade de probabilidade para se encontrar a partícula na região $0 < x < a$ é dada por:

$$\Psi_{II}^* \Psi_{II} = C^* C \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2 \left[1 - \left(1 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2\right) \cos^2 k_2 x \right]$$

c) Verifique também que a condição $B=0$ implica em $k_2 a = n\pi$, $n=1,2,3,\dots$

13) Encontre $|\Psi|^2 = \Psi(x)^* \Psi(x)$ para as soluções da barreira de potencial ($E < V_0$ e $E > V_0$)

14) A constante da força restauradora C para vibrações interatômica em uma molécula diatômica típica é de aproximadamente 10^3 J/m^2 . Use esse valor para fazer uma estimativa da energia de ponto zero das vibrações moleculares.

15) (a) Faça uma estimativa da diferença em energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado da molécula vibrando considerada no problema anterior. (b) A partir dessa estimativa, determine a energia do fóton emitido por vibrações da distribuição de cargas quando o sistema faz uma transição entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. (c) Determine também a frequência do fóton e compare com a frequência de oscilação clássica do sistema. (d) Em que região do espectro está a radiação emitida?

16.- No instante $t=0$, um sistema é descrito pela seguinte função de onda normalizada:

$$\Psi(x,0) = \sqrt{\frac{1}{5}}\Phi_0(x) + \sqrt{\frac{1}{2}}\Phi_2(x) + c\Phi_3(x)$$

onde Φ_0 , Φ_1 e Φ_3 são as autofunções normalizadas do oscilador harmônico. Calcular o valor numérico de c ? Qual o valor esperado da energia se é efetuada a medida dessa no instante $t=0$?

17.- Mostre que um oscilador harmônico com energia $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ corresponde à amplitude de um oscilador clássico $A_n = \sqrt{(2n + 1)\hbar/m\omega}$.

18.- Encontre a constante de normalização (A_0) para o estado fundamental do oscilador harmônico.

19.- Calcule a probabilidade de um oscilador harmônico no estado fundamental ser encontrado fora da região “clássica”.

20.- Um elétron está contido numa caixa de paredes rígidas de largura 0.1 nm. a) Desenhe os níveis de energia até $n=4$. b) Encontre os comprimentos de onda de todos os possíveis fótons que poderiam ser emitidos até que o elétron passe do estado $n=4$ para o $n=1$.

21.- Um elétron está preso em um poço de potencial infinito de 0.3 nm de largura. a) Se o elétron está no estado fundamental, qual a probabilidade de encontrá-lo a menos de 0.1 nm do lado esquerdo da parede? Repita os cálculos para um elétron no estado $n=99$. As respostas são consistentes com o princípio de correspondência?

22.- Se o potencial V é independente do tempo, mostre que o valor esperado de x é independente do tempo.

23.- Determine o valor médio de $\Psi_n^2(x)$ dentro de um poço de potencial infinito para $n=1,5,20$ e 100. Compare esses resultados com a probabilidade clássica de encontrar a partícula dentro da caixa.

1/L (independente de n , em acordo com a previsão clássica)

24.- Considere um poço de potencial finito de largura 3×10^{-15} m que contém uma partícula de massa $m= 2\text{GeV}/c^2$. Quão profundo deve ser esse potencial para conter três níveis de energia? (Exceto pelos valores exatos das energias, esta é a situação aproximada de um núcleo de deutério).

25.- Uma possível solução para o oscilador harmônico simples é:

$$\Psi_n = A(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}$$

onde A é uma constante. Qual o valor da energia E_n desse estado?

26.- Mostre que a energia de um oscilador harmônico simples no estado $n=1$ é $3\hbar\omega/2$ substituindo a função de onda $\Psi_1 = Axe^{-\alpha x^2/2}$ diretamente na equação de Schroedinger.

27.- Uma molécula H_2 pode ser aproximada por um oscilador harmônico simples com constante de mola $k= 1,1 \times 10^3\text{N/m}$. Encontre a) os níveis de energia e b) os possíveis comprimentos de onda de fótons emitidos quando a molécula H_2 decai do terceiro estado excitado, terminando no estado fundamental.

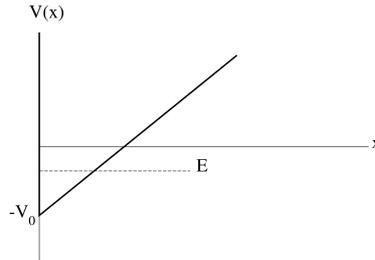
a) $E_n = (n + 1/2)0.755\text{eV}$ b) 1640 nm; 822 nm; 549 nm

28.- a) Calcule a probabilidade de transmissão de uma partícula α de energia $E = 5$ MeV através da barreira coulombiana de um núcleo pesado, que pode ser aproximada por

7 Aplicações da Equação de Schroedinger

uma barreira quadrada de altura $V_0 = 15\text{MeV}$ e largura $L = 1,3 \times 10^{-14}\text{m}$. Calcule essa probabilidade b) dobrando a altura da barreira e c) usando a altura original mas dobrando a largura da barreira. Compare os três resultados.

29.- Considere uma partícula de energia E aprisionada num poço de potencial como mostrado na figura abaixo. Desenhe esquematicamente as funções de onda para os três estados de mais baixa energia da partícula. Explique o esquema obtido.



30.- Quando uma partícula de energia E se aproxima de uma barreira de potencial de altura V_0 com $E \gg V_0$, mostre que o coeficiente de reflexão pode ser aproximado por $R = [(V_0 \sin(kL))/2E]^2$.

31.- Para uma região onde o potencial é $V=0$, a função de onda de uma partícula é dada por $\sqrt{2/\alpha} \sin(3\pi x/\alpha)$. Calcule a energia da partícula.

32.- Considere um poço semi-infinito no qual $V=\infty$ para $x < 0$, $V=0$ para $0 \leq x \leq L$ e $V=V_0$ para $x > L$. a) Mostre que as funções de onda possíveis são $A \sin kx$ dentro do poço e $B e^{-k_2 x}$ para $x > L$, onde $\sqrt{2mE/\hbar^2}$ e $k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. b) Mostre que a aplicação das condições de contorno resultam na relação $k_2 \tan(ka) = -k$.

33.- A função de onda para o estado $n=2$ do oscilador harmônico é $A(1 - 2\alpha x^2)e^{-\alpha x^2/2}$. a) Mostre que o nível de energia correspondente é $5\hbar\omega/2$, substituindo a função de onda diretamente na equação de Schroedinger. b) Encontre $\langle x \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$.

$$\langle x \rangle = 0; \langle x^2 \rangle = 5/2\alpha$$

34.- Uma partícula está aprisionada entre $x=0$ e L dentro de um poço de potencial infinito. Sua função de onda é uma superposição do estado fundamental e primeiro estado excitado. A função de onda é dada por:

$$\Psi(x) = \frac{1}{2}\Psi_1(x) + \frac{\sqrt{3}}{2}\Psi_2(x)$$

Mostre que esta função de onda está normalizada.

35.- Considere uma partícula de massa m dentro de uma caixa quadrada bi-dimensional de lado L , alinhada com os eixos x e y . Mostre que as funções de onda e níveis de energia da partícula são dados por:

$$\Psi(x,y) = \frac{2}{L} \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L}; \quad E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

8 O Átomo de Hidrogênio

O modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, embora forneça valores corretos para as energias dos estados atômicos e do espectro da radiação emitida, não pode ser correto do ponto de vista da mecânica quântica, pois estabelece órbitas bem definidas para o elétron, que certamente violam o princípio de incerteza. A descrição correta deve ser obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger para um elétron sob a ação do potencial coulombiano $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}$. A solução completa deve ainda incluir o “spin”, uma propriedade relativística do elétron, que classicamente é equivalente a uma rotação em torno de um eixo passando por seu centro. O spin é responsável, por exemplo, pela estrutura fina dos espectros atômicos, mas não será incluído nesta discussão.

O tratamento que vamos descrever, assim como o modelo de Bohr, pode ser aplicado a qualquer átomo Z , com somente um elétron ligado (íon). Portanto vamos utilizar aqui a energia potencial de um elétron em um núcleo com Z prótons: $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Também, vamos considerar que a massa do núcleo é muito maior que a do elétron, de modo que o CM do átomo coincide com o centro de seu núcleo. Isso é equivalente a usar, nas equações, a massa reduzida do elétron, $\mu = \frac{M}{M+m}m$, onde M é a massa do núcleo e m a do elétron.

Vimos no capítulo anterior, a equação de Schrödinger em 3 dimensões, para a partícula em uma caixa cúbica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x,y,z,t) + V\Psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,y,z,t) \quad (8.1)$$

as derivadas parciais espaciais podem ser escritas de forma compacta, definindo-se o operador Laplaciano: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$:

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

Para o caso do átomo de hidrogênio, e para todo problema envolvendo um potencial central, é muito conveniente resolver o problema em um sistema de coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

pode-se verificar que o Laplaciano, em coordenadas esféricas pode ser escrito como:

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

8 O Átomo de Hidrogênio

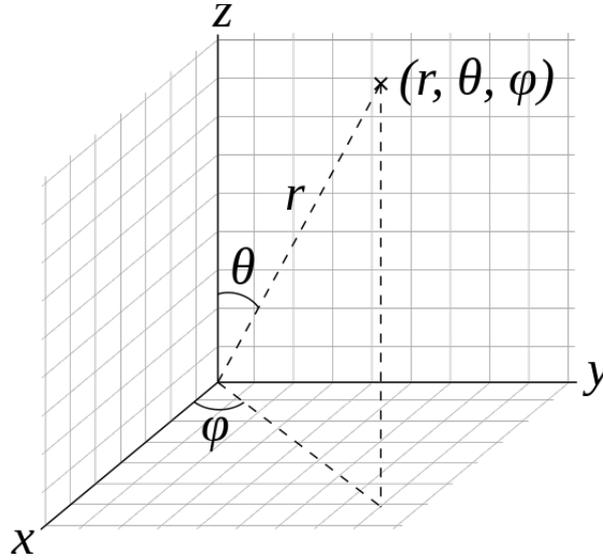


Figura 8.1: Sistema de coordenadas esféricas

e portanto, a equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, em coordenadas esféricas é escrita como:

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

A parte angular dessa equação pode ser expressa em termos do operador \hat{L}^2 , o módulo quadrado do momento angular. Classicamente, o momento angular de uma partícula é expresso como $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Em coordenadas cartesianas, os componentes do operador para o momento angular são então dados por:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

escrevendo-se esses componentes em termos das coordenadas esféricas, temos:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{L}_y &= i\hbar(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}$$

e então, $\hat{L}^2 = \hat{L}\cdot\hat{L} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$. Os operadores \hat{L}^2 , \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z obedecem às seguintes regras de comutação:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad \text{e} \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$$

Portanto, L^2 e L_z podem ser determinados simultaneamente.

Em coordenadas esféricas, o operador \hat{L}^2 é escrito como:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

e a equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, em termos do operador \hat{L}^2 é dada por:

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

8.1 Separação de variáveis

A solução dessa equação pode ser encontrada empregando-se sucessivamente a técnica de separação de variáveis. Como o potencial não depende explicitamente do tempo, a parte temporal da função de onda será $e^{-iEt/\hbar}$ e podemos então escrever a equação de Schroedinger independente do tempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]\Psi(r,\theta,\varphi) + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2\Psi(r,\theta,\varphi) = E\Psi(r,\theta,\varphi)$$

no lado esquerdo da equação o termo entre colchetes depende somente de r e o operador \hat{L}^2 depende somente das variáveis angulares, pode-se facilmente verificar que a solução para Ψ pode ser fatorada em dois termos:

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot Y(\theta,\varphi)$$

que substituído na equação resulta em:

$$Y(\theta,\varphi)\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]R(r) + \frac{R(r)}{2\mu r^2}\hat{L}^2 Y(\theta,\varphi) = ER(r)Y(\theta,\varphi)$$

multiplicando-se a equação por $2\mu r^2/\hbar^2 RY$ e deixando somente o termo em \hat{L}^2 no segundo membro, temos:

8 O Átomo de Hidrogênio

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{1}{\hbar^2 Y} \hat{L}^2 Y$$

portanto, como o lado esquerdo só depende de r e o direito de θ e φ , devem ser iguais a uma constante. Por conveniência, como será discutido posteriormente, vamos denominar a constante de separação de variáveis na forma L^2 . A equação para a parte radial da função de onda será portanto

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R(r) = L^2 R(r)$$

e a da parte angular, substituindo a expressão para o operador \hat{L}^2 :

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial\varphi^2} = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

8.2 Solução da parte angular da equação

A solução para a parte angular da equação pode ainda ser separada no produto $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$-\frac{\Phi}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) - \frac{\Theta}{\sin^2\theta} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = L^2 \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

multiplicando a equação por $\sin^2\theta/\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, temos:

$$\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + L^2 \sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = m^2$$

a solução para $\Phi(\varphi)$ é imediata:

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \implies \Phi(\varphi) = C e^{im\varphi}$$

impondo-se a condição de que a função deve ser periódica, $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$, resulta que m deve ser um número inteiro ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$). O termo em θ pode ser escrito como:

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + [L^2 \sin^2\theta - m^2]\Theta = 0$$

Expandindo-se as derivadas, temos

$$\sin^2\theta \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \sin\theta \cos\theta \frac{d\Theta}{d\theta} + [L^2 \sin^2\theta - m^2]\Theta = 0$$

A solução para o termo em θ é mais complexa. Vamos reescrever essa equação, em termos da variável $x = \cos\theta$. Chamando $\Theta(\theta) = P(\cos\theta) = P(x)$ e usando $\frac{d}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{dx}$, e $\frac{d^2}{d\theta^2} = -\cos\theta \frac{d}{dx} + \sin^2\theta \frac{d^2}{dx^2}$, temos:

$$\sin^2 \theta \left[\sin^2 \theta \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - \cos \theta \frac{dP(x)}{dx} \right] + \sin \theta \cos \theta \left[-\sin \theta \frac{dP(x)}{dx} \right] + [L^2 \sin^2 \theta - m^2] P(x) = 0$$

ou, dividindo a equação por $\sin^2 \theta$:

$$\sin^2 \theta \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - \cos \theta \frac{dP(x)}{dx} - \cos \theta \frac{dP(x)}{dx} + \left[L^2 - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P(x) = 0$$

agora, substituindo $\cos \theta = x$; $\sin^2 \theta = 1 - x^2$, temos finalmente

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P(x)}{dx^2} + -2x \frac{dP(x)}{dx} + \left[L^2 - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] P(x) = 0$$

Essa é a chamada equação associada de Legendre. Só existem soluções bem comportadas para $L^2 = l(l+1)$, onde l é um inteiro tal que $-l \leq m \leq l$. Essas soluções são os chamados polinômios associados de Legendre:

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

A solução completa e normalizada da parte angular é normalmente reagrupada na forma abaixo, conhecida como harmônicos esféricos:

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

8.3 Solução da parte radial

Finalmente temos a equação para a parte radial da equação:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R(r) = l(l+1)R(r)$$

ou

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E + \frac{2\mu r^2 Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

definindo $f(r) = rR(r)$, o primeiro termo da equação fica:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) r^{-1} f(r) = \frac{d}{dr} \left[r^2 \left(-r^{-2} f(r) + r^{-1} \frac{df}{dr} \right) \right] = \frac{d}{dr} \left(-f(r) + r \frac{df}{dr} \right) = r \frac{df^2}{dr^2}$$

a equação radial, em termos de $f(r)$ então é escrita como:

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{2\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f(r) = 0$$

8 O Átomo de Hidrogênio

Vamos proceder como no caso do oscilador harmônico e procurar a solução assintótica para $f(r)$. Quando $r \rightarrow \infty$ essa equação pode ser escrita como:

$$\frac{d^2 f_\infty(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E f_\infty(r) = 0$$

definindo agora $(\frac{\alpha}{2})^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E$ (lembre-se de que como estamos tratando de estados ligados, a energia total E é negativa) a solução será $f_\infty(r) = e^{-\alpha r/2}$. Agora podemos procurar a solução no limite $r \rightarrow 0$:

$$\frac{d^2 f_0(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f_0(r) = 0$$

cuja solução é $f_0(r) = r^{l+1}$. Portanto a forma geral de $f(r)$ será $r^{l+1} e^{-\alpha r/2} G(r)$, onde $G(r)$ dever ser um polinômio de modo a preservar os limites assintóticos. Pode-se mostrar que para que isso aconteça, deve-se impor a seguinte condição sobre os valores de α (ou seja, da energia E): $\frac{2\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \alpha} = n = j + l + 1$. Os polinômios $G_{jl}(r)$ são conhecidos como os polinômios associados de Laguerre:

$$f_{jl}(r) = e^{-\alpha r/2} r^{l+1} G_{jl}(r)$$

Pode-se verificar que $E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2 n^2}$ onde $a_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e e^2}$ é o raio de Bohr. Essas soluções podem também serem expressas em termos da função original $R(r)$ como:

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

onde o parâmetro n se relaciona com o l e m como:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

8.4 Funções de onda e distribuições de probabilidades

Portanto as funções de onda para o átomo de hidrogênio são

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

Essas funções, excluindo-se o termo em t , para valores pequenos de n, l, m são dadas por:

8.5 O momento angular no átomo de hidrogênio

$$\begin{aligned}\Psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ \Psi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \\ \Psi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos \theta \\ \Psi_{211} &= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi} \\ \Psi_{21-1} &= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi}\end{aligned}$$

Por razões históricas, usa-se a nomenclatura da espectroscopia (desenvolvida no século XIX), para classificar os estados correspondentes a essas funções: s - *sharp*, p - *principal*, d - *diffuse*, e continuando-se com as letras do alfabeto (f,g,h,...). s corresponde a $l = 0$, p a $l = 1$ e assim por diante.

n,l,m	notação
1,0,0	1s
2,0,0	2s
2,1,(-1,0,1)	2p
3,0,0	3s
3,1,(-1,0,1)	3p
3,2,(-2,...,2)	3d

As distribuições de probabilidade de se encontrar o elétron entre r e $r + dr$, $P_{nl}(r)dr$, são dadas por:

$$P_{nl}(r)dr = R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2dr$$

já que os harmônicos esféricos são normalizados ($\int Y_{lm}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\varphi = 1$). $P_{nl}(r)$ pode ser visto na figura 8.2, para os primeiros valores de n e l .

As distribuições de probabilidades em função de r, θ, φ , dadas por $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 dV$, para alguns valores de n, l, m são vistas na figura 8.3.

8.5 O momento angular no átomo de hidrogênio

As funções de onda do átomo de hidrogênio, são obviamente autofunções do operador hamiltoniano:

$$\hat{H}\Psi_{nlm} = (\hat{T} + \hat{V})\Psi_{nlm} = E_n\Psi_{nlm}$$

mas são também autofunções do operador \hat{L}^2 o módulo quadrado do momento angular:

8 O Átomo de Hidrogênio

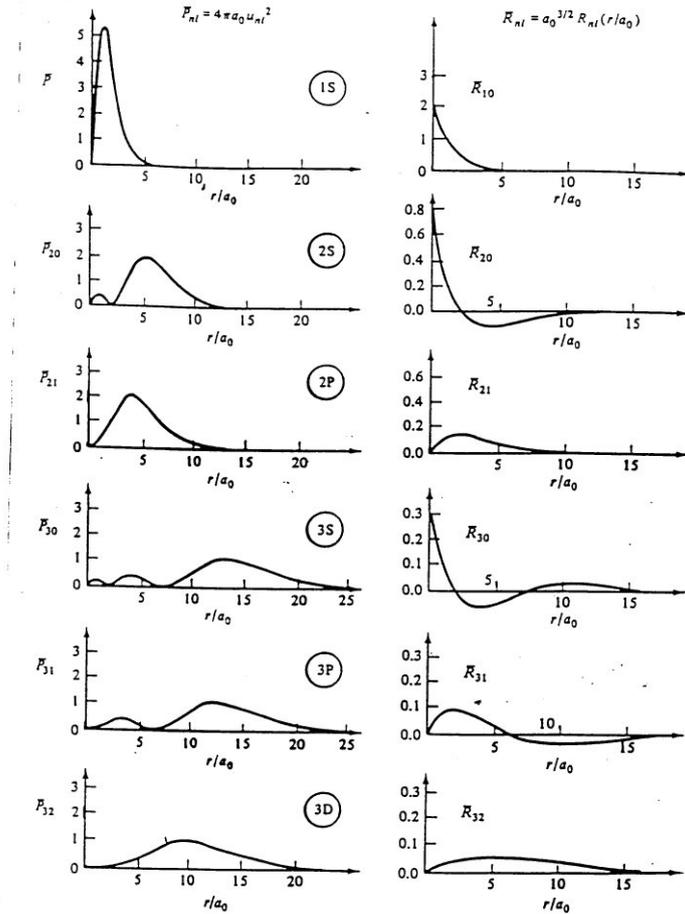


Figura 8.2: Distribuições de probabilidade $P_{nl}(r)$ e as correspondentes funções de onda radiais $R_{nl}(r)$.

$$\hat{L}^2 \Psi_{nlm} = \hbar^2 l(l+1) \Psi_{nlm}$$

bem como do componente L_z do momento angular, cujo operador é $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{nlm} = \hbar m \Psi_{nlm}$$

Como a energia de um estado só depende de n , estados com mesmo n e l, m diferentes têm mesma energia. Diz-se que são estados *degenerados*. E lembrando que as transições entre estados devem obedecer a regra de seleção $\Delta l = \pm 1$ (conservação do momento angular, ver oscilador harmônico), o diagrama de níveis de energia e as possíveis transições entre eles são vistas na figura 8.4.

Um estado atômico tem portanto E , L^2 e L_z bem definidos (constantes), representados pelos *números quânticos* n , l e m . O momento angular total \vec{L} não pode ser constante. Como $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, se \vec{L} fosse bem definido, então \vec{r} e \vec{p} também o seriam, violando o princípio

8.5 O momento angular no átomo de hidrogênio

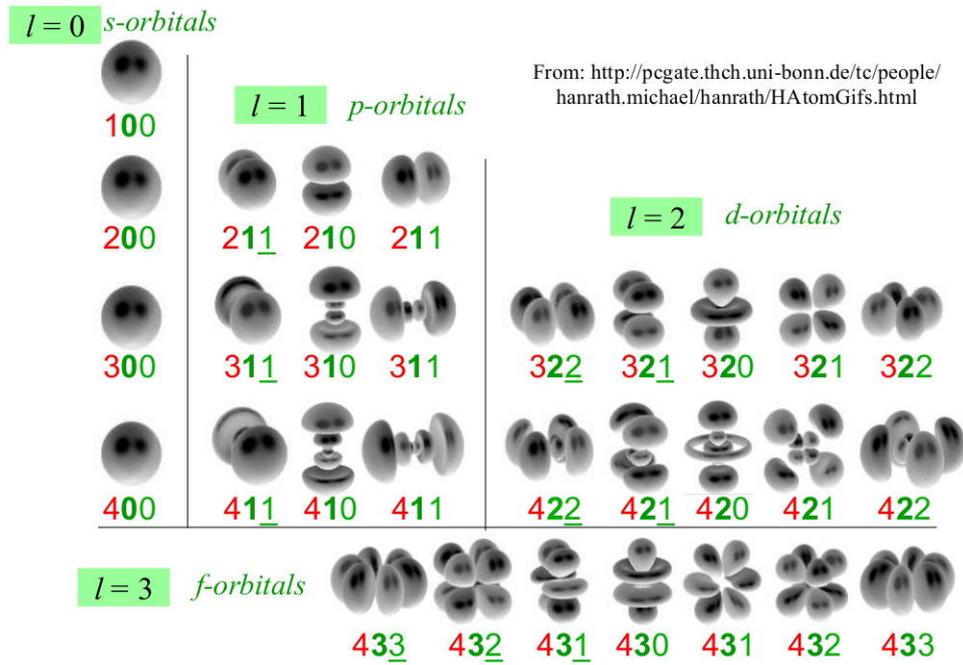


Figura 8.3: Distribuições de probabilidade para os vários estados com $n=1,2,3,4$.

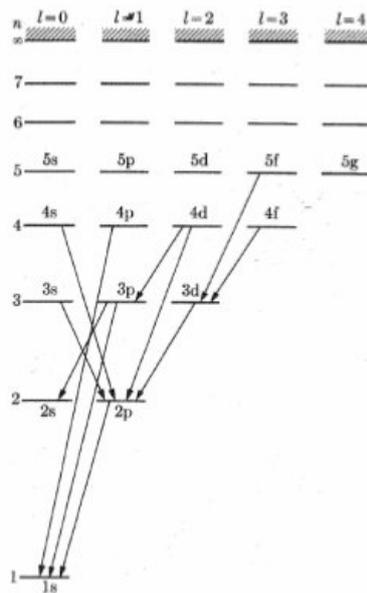


Figura 8.4: Diagrama de níveis e transições no átomo de hidrogênio.

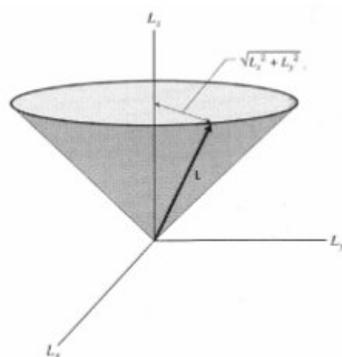


Figura 8.5: O vetor \vec{L} precessiona em torno do eixo azimuthal z .

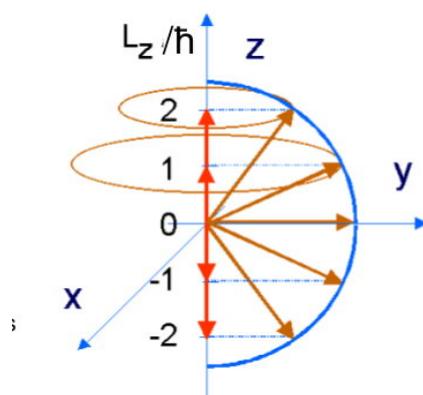


Figura 8.6: Direções de \vec{L} para diferentes valores de L_z .

de incerteza. Como $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ e $L_z = m\hbar$ são constantes, temos o correspondente à visão clássica do vetor \vec{L} precessionando em torno do eixo z , como visto na figura 8.5.

Essa precessão mostra que, para $m \neq 0$, a distribuição de probabilidade da carga eletrônica está girando em torno de z , produzindo assim um campo magnético, na analogia clássica. Isso pode ser associado às propriedades magnéticas dos materiais. Por isso, o número atômico m é também chamado número quântico magnético. Na mecânica clássica, no problema equivalente (por exemplo, planetas em torno do sol), o momento angular é conservado e está sempre na direção de z , perpendicular ao plano orbital. Note no limite de grandes números quânticos, o valor máximo de m faz com que a direção de \vec{L} se aproxime cada vez mais do eixo z , fazendo, nesse limite, $\vec{L} = L_z\hat{k}$ e portanto constante.

8.6 Spin e Probabilidades de Transição

O átomo de hidrogênio descrito nas seções anteriores está incompleto, não inclui uma propriedade muito importante do elétron que é o *spin*. *Spin* é uma palavra da língua inglesa que significa *girar*. O elétron, bem como todas as partículas elementares, tem

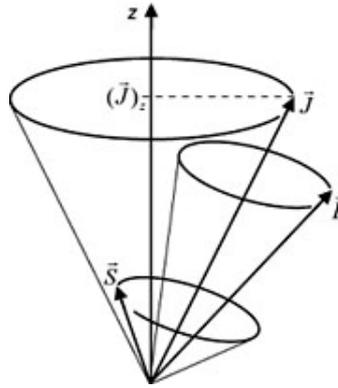


Figura 8.7: Acoplamento LS

essa característica, que aparece quando se inclui os fundamentos da relatividade restrita à equação de ondas, que é conhecida como *Equação de Dirac*. Embora a equação de Schroedinger não seja relativística, o spin do elétron, no tratamento para o átomo de hidrogênio pode ser incluído explicitamente. Isso está muito além dos objetivos dessa disciplina e será desenvolvido em detalhes em disciplinas mais avançadas. O spin do elétron tem valor determinado pelo número quântico $s = \frac{1}{2}$. A inclusão do spin, faz com que o momento angular total do elétron não seja determinado apenas pelo termo relacionado ao momento angular orbital (l), mas resultante de seu acoplamento com o termo do momento angular de spin. Se o momento angular orbital tem projeções na direção do eixo z dadas pelo número quântico m que tem valores de $-l$ a l , o momento angular intrínseco (spin) pode ter projeções $s_z = \pm \frac{1}{2}$. Há uma interação entre o spin e o momento angular orbital, que tem a forma $\vec{l} \cdot \vec{s}$, o que determina o momento angular total j do elétron, como visto na figura 8.7.

Outra particularidade muito importante dos átomos, que não aparece na descrição simplificada que vimos, são as transições entre estados eletrônicos. Os estados eletrônicos no átomo de hidrogênio obtidos com a solução da equação de Schroedinger são estacionários: As densidades de probabilidade de se encontrar o elétron num dado elemento de volume, dadas por $|\Psi(r, \theta, \varphi, t)|^2$ são constantes, não dependem do tempo. Então, um elétron, se colocado num desses estados, permaneceria ali para sempre. Isso é consistente com a relação de incertezas entre energia e tempo: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$. Como os estados atômicos que obtivemos têm energia bem definida, $\Delta E = 0$ e portanto Δt , o intervalo de tempo em que se observa esse estado é infinito. Entretanto, sabemos, experimentalmente, que o elétron vai passar continuamente, dos estados de maior energia, até chegar no estado fundamental, com n, l, m iguais a $1, 0, 0$. Como isso acontece, só pode ser explicado com muito mais do que apresentamos aqui. Podemos, entretanto, dar indicações do mecanismo envolvido.

Vamos imaginar que um átomo de hidrogênio, num dado instante, está com seu elétron no primeiro estado excitado, $\Psi_{2,1,0}$. Então, um campo elétrico externo, oscilando com frequência $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$, onde E_2 é a energia do elétron no estado excitado e E_1 a no estado fundamental, passa a interagir com o átomo. Para resolver esse problema, teríamos

8 O Átomo de Hidrogênio

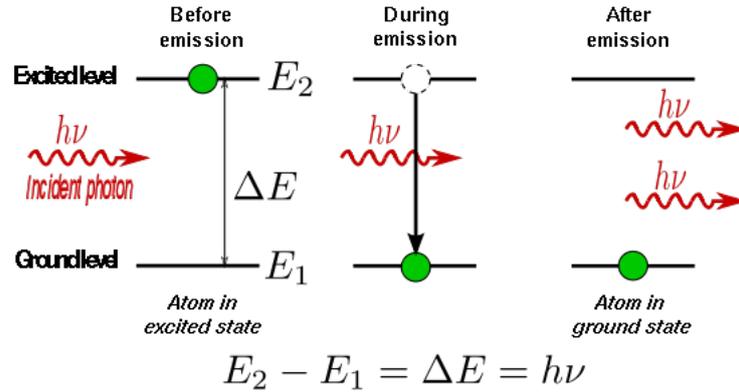


Figura 8.8: Emissão estimulada de radiação

de incluir, na equação de Schroedinger, um outro termo de energia potencial, devido à interação do campo externo com o elétron. Este é um problema muito mais complicado, principalmente por que agora o potencial depende também do tempo. Pode-se avaliar que o efeito desse campo será o de fazer com que o elétron responda a ele, oscilando na mesma frequência. O resultado, que pode ser avaliado à partir do equivalente na física clássica, é que há uma ressonância: A frequência do campo externo é exatamente igual à da radiação que o elétron emite quando faz a transição entre esses dois estados. Na solução da equação de Schroedinger para essa situação, teríamos algo como o elétron em um estado que corresponde a uma mistura de estados estacionários, como os que obtivemos. Por exemplo, numa simplificação:

$$\Psi(r, \theta, \varphi, t) = \Phi_{210}(r, \theta, \varphi) e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} + \Phi_{100}(r, \theta, \varphi) e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}$$

Agora, a probabilidade de se encontrar o elétron numa dada posição será dada por:

$$|\Psi|^2 = (\Psi_{210}^* + \Psi_{100}^*) \cdot (\Psi_{210} + \Psi_{100}) = |\Phi_{210}|^2 + |\Phi_{100}|^2 + e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \Phi_{210}^* \Phi_{100} + e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \Phi_{100}^* \Phi_{210}$$

e portanto a densidade de probabilidade oscila com frequência ω , e assim emite o fóton com energia $\hbar\omega$ e passando para o estado fundamental. Note também que esse é um processo ressonante, a frequência de oscilação do elétron é a mesma do campo externo. Pode-se mostrar que, na visão clássica, a onda eletromagnética irradiada (o fóton) está em fase com o campo externo. Esse campo externo pode ser, na prática o campo associado a um outro fóton (emitido por um outro átomo de hidrogênio fazendo a mesma transição). Portanto os dois fótons estarão em fase. Diz-se que o fóton que passa próximo ao átomo que decai o *estimula* a decair. Se muitos átomos de hidrogênio fazem esse mesmo processo, temos o que é conhecido como um LASER (sigla para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

A eletrodinâmica quântica mostra que, mesmo sem o estímulo externo, há sempre campos oscilantes no átomo, que permitem a transição espontânea de um estado excitado para

outro de menor energia. Como esses campos agem tanto no elétron quanto no próton do núcleo, em primeira aproximação, elétron e próton formam um dipolo elétrico. A probabilidade de transição de um estado inicial para o final, pode ser obtida calculando-se o chamado *elemento de matriz para o dipolo elétrico atômico*, entre os estados inicial e final. O operador dipolo elétrico é dado por: $\hat{D} = e\hat{r} = e\vec{r}$. Portanto

$$\langle \vec{D} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_f^* \hat{D} \Psi_i dV = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_f^*(e\vec{r}) \Psi_i dV \quad (8.2)$$

calculando essas probabilidades com a função de onda da equação anterior, para cada combinação de estados iniciais e finais, obtêm-se as regras de seleção para o decaimento entre diferentes níveis:

$$\Delta l = 1, \Delta m = 0, \pm 1$$

8.7 Exercícios

1-) Mostre que $\Phi(\varphi) = \cos m\varphi$ e $\Phi(\varphi) = \sin m\varphi$ também são soluções particulares para o termo azimutal da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Essas são autofunções do operador \hat{L}_z ?

2-) Calcule a posição em que a densidade de probabilidade é máxima para o estado $n = 1$. Compare o valor obtido com o raio de Bohr.

3-) Calcule o valor esperado $\langle V \rangle$ da energia potencial do estado fundamental do átomo de hidrogênio. Mostre que, no estado fundamental, $E = \langle V \rangle / 2$, onde E é a energia total desse estado. Use a relação $E = T + V$ para calcular o valor esperado $\langle T \rangle$ da energia cinética no estado fundamental e mostre que $\langle T \rangle = -\langle V \rangle / 2$.

4-) Uma partícula de massa m está presa a uma haste rígida de massa desprezível e comprimento R , e gira em torno da outra extremidade da haste. a) Escreva a expressão clássica para a energia total do sistema, em termos de seu momento angular total. b) Mostre que a equação de Schrödinger para esse sistema é $-i\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, onde $I = mR^2$ é o momento de inércia e φ a variável angular. c) Encontre sua solução e compare com a obtida para a partícula livre em uma dimensão. d) Calcule $\langle L \rangle$ e $\langle L^2 \rangle$. Qual a incerteza em L ? Qual a incerteza em φ ?

5-) Mostre que o valor esperado do componente z do momento de dipolo D (eq. 8.2) só é diferente de zero se $m_i = m_f$.

9 Bibliografia

A seguir, referências básicas usadas na preparação dessas notas de aula, mais ou menos na ordem que foram utilizadas no texto. Provavelmente estou me esquecendo de algumas. Muito também foi obtido na internet. Alguns desse sítios estão relacionados nas páginas da disciplina. Outros, podem facilmente ser encontrados com os *motores de busca* da rede.

- Física Moderna - P.A. Tipler Ed. Guanabara
- Física Básica II - H. M. Nussenzveig (Ed. Edgard Blücher, 1990)
- Física Quântica - Eisberg e Resnick - Ed. Campus (1979)
- Introduction to Modern Physics, F. K. Richmyer (Ed. McGraw-Hill, 1928-1934)
- Modern Physics - S.T. Thornton, A. Rex (Ed. Saunders College, 2000)
- Modern Physics - Serway, Moses, Moyer (Ed. Saunders College, 1997)
- Física - vol. 3 - P.A. Tipler (Ed. LTC, 1999)

10 Apêndice

10.1 Constantes Físicas - 1

$$k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ /mol}$$

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$hc = 12,41 \cdot 10^{-7} \text{ eVm}$$

$$1/4\pi\epsilon_0 = 8,988 \cdot 10^9 \text{ Jm/C}^2$$

$$1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 0,5110 \text{ MeV}/c^2$$

$$m_p = 938,3 \text{ MeV}/c^2$$

$$m_n = 939,6 \text{ MeV}/c^2$$

$$h = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$$

$$\hbar = 0,6583 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$$

$$\hbar c = 1,975 \cdot 10^{-7} \text{ eVm}$$

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$$

10.2 Constantes Físicas -2

Velocidade da luz no vácuo	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$
Constante de Planck	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} = 4,14 \times 10^{-15} \text{ eV s}$
	$hc = 2,00 \times 10^{-25} \text{ J m} = 1,24 \times 10^{-6} \text{ eV m}$
Constante magnética	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2 = 12,6 \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$
Constante elétrica	$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,99 \times 10^9 \text{ m/F}$
Constante gravitacional	$G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N m}^2/\text{kg}^2$
Carga elementar	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
	$1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$
Massa do elétron	$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} = 511 \text{ keV}/c^2$
Comprimento de onda Compton	$\lambda_C = 2,43 \times 10^{-12} \text{ m}$
Massa do próton	$m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg} = 938 \text{ MeV}/c^2$
Massa do nêutron	$m_n = 1,675 \times 10^{-27} \text{ kg} = 940 \text{ MeV}/c^2$
Massa do dêuteron	$m_d = 3,344 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.876 \text{ MeV}/c^2$
Massa da partícula α	$m_\alpha = 6,645 \times 10^{-27} \text{ kg} = 3.727 \text{ MeV}/c^2$
Constante de Rydberg	$R_\infty = 1,10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
	$R_\infty hc = 13,6 \text{ eV}$
Raio de Bohr	$a_0 = 5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$
Constante de Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Constante molar dos gases	$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$

Raio do Sol	$= 6,96 \times 10^8 \text{ m}$	Massa do Sol	$= 1,99 \times 10^{30} \text{ kg}$
Raio da Terra	$= 6,37 \times 10^6 \text{ m}$	Massa da Terra	$= 5,98 \times 10^{24} \text{ kg}$
Distância Sol-Terra	$= 1,496 \times 10^{11} \text{ m}$		

10.3 Constantes numéricas

$$\begin{array}{lll}
 \pi \cong 3,142 & \ln 2 \cong 0,693 & \cos(30^\circ) = \sqrt{3}/2 \cong 0,866 \\
 e \cong 2,718 & \ln 3 \cong 1,099 & \text{sen}(30^\circ) = 1/2 \\
 1/e \cong 0,368 & \ln 5 \cong 1,609 & \\
 \log_{10} e \cong 0,434 & \ln 10 \cong 2,303 &
 \end{array}$$

10.4 Eletromagnetismo

10.4.1 Equações de Maxwell

$$\begin{array}{ll}
 \oint \mathbf{E} \cdot d\vec{\ell} + \frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0 & \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \\
 \oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0 & \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\
 \oint \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S} = Q = \int \rho dV & \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \\
 \oint \mathbf{H} \cdot d\vec{\ell} - \frac{d}{dt} \int \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S} = I = \int \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} & \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}
 \end{array}$$

10.4.2 Outras relações

$$\begin{array}{ll}
 \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} & \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu \mathbf{H} \\
 \oint \mathbf{P} \cdot d\mathbf{S} = -Q_P & \nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_P & \oint \mathbf{M} \cdot d\vec{\ell} = I_M & \nabla \times \mathbf{M} = \mathbf{J}_M \\
 V = - \int \mathbf{E} \cdot d\vec{\ell} & \mathbf{E} = -\nabla V & d\mathbf{H} = \frac{I d\vec{\ell} \times \hat{e}_r}{4\pi r^2} \\
 \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} & & \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{J} dV}{r} \\
 d\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dQ}{r^2} \hat{e}_r & dV = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dQ}{r} & \mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) & d\mathbf{F} = I d\vec{\ell} \times \mathbf{B} \\
 \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} & & \nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \\
 u = \frac{1}{2} (\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) = \frac{\epsilon}{2} E^2 + \frac{1}{2\mu} B^2 & & \mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \\
 (\rho = 0, \mathbf{J} = \mathbf{0}) \Rightarrow \nabla^2 \mathbf{E} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} & & \\
 U_C = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} & & U_L = \frac{1}{2} L I^2
 \end{array}$$

10.5 Relatividade

$$\begin{aligned}
 \gamma &= \frac{1}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} & x' &= \gamma(x - Vt) & v'_x &= \frac{v_x - V}{1 - Vv_x/c^2} \\
 t' &= \gamma(t - Vx/c^2) & y' &= y & v'_y &= \frac{v_y}{\gamma(1 - Vv_x/c^2)} \\
 & & z' &= z & v'_z &= \frac{v_z}{\gamma(1 - Vv_x/c^2)} \\
 & & \mathbf{E}'_{\parallel} &= \mathbf{E}_{\parallel} & \mathbf{E}'_{\perp} &= \gamma(\mathbf{E}_{\perp} + \mathbf{V} \times \mathbf{B}) \\
 & & \mathbf{B}'_{\parallel} &= \mathbf{B}_{\parallel} & \mathbf{B}'_{\perp} &= \gamma\left(\mathbf{B}_{\perp} - \frac{\mathbf{V}}{c^2} \times \mathbf{E}\right)
 \end{aligned}$$

$$E = mc^2 = \gamma m_0 c^2 = m_0 c^2 + K \quad E = \sqrt{(pc)^2 + (m_0 c^2)^2}$$

10.6 Resultados matemáticos úteis

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n+1)}{(2n+1) 2^n \alpha^n} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} & \sum_{k=0}^{\infty} q^k &= 1/(1-q), \quad (q < 1) \\
 \int \frac{du}{u(u-1)} &= \ln(1 - 1/u) & e^{i\theta} &= \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta \\
 \int \frac{dz}{(a^2 + z^2)^{1/2}} &= \ln\left(z + \sqrt{z^2 + a^2}\right) & \cos \theta &= \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} \\
 & & \operatorname{sen} \theta &= \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}
 \end{aligned}$$

10.7 Harmônicos Esféricos

$$\begin{aligned}
 Y_{0,0} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} & Y_{1,0} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta & Y_{1,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\
 Y_{2,0} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_{2,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} & Y_{2,\pm 2} &= \mp \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}
 \end{aligned}$$

10.8 Cálculo Vetorial

10.8.1 Coordenadas cartesianas

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{A} &= \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \\ \nabla \times \mathbf{A} &= \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \hat{e}_x + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \hat{e}_y + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \hat{e}_z \\ \nabla f &= \frac{\partial f}{\partial x} \hat{e}_x + \frac{\partial f}{\partial y} \hat{e}_y + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{e}_z \quad \nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\end{aligned}$$

10.8.2 Coordenadas cilíndricas

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{A} &= \frac{1}{r} \frac{\partial(rA_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \\ \nabla \times \mathbf{A} &= \left[\frac{1}{r} \frac{\partial A_z}{\partial \varphi} - \frac{\partial A_\varphi}{\partial z} \right] \hat{e}_r + \left[\frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r} \right] \hat{e}_\varphi + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial(rA_\varphi)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial A_r}{\partial \varphi} \right] \hat{e}_z \\ \nabla f &= \frac{\partial f}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \hat{e}_\varphi + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{e}_z \quad \nabla^2 f = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\end{aligned}$$

10.8.3 Coordenadas esféricas

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{A} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta A_\theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(A_\varphi)}{\partial \varphi} \\ \nabla \times \mathbf{A} &= \left[\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta A_\varphi)}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\theta}{\partial \varphi} \right] \hat{e}_r \\ &\quad + \left[\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_r}{\partial \varphi} - \frac{1}{r} \frac{\partial(rA_\varphi)}{\partial r} \right] \hat{e}_\theta + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial(rA_\theta)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right] \hat{e}_\varphi \\ \nabla f &= \frac{\partial f}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \hat{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \hat{e}_\varphi \\ \nabla^2 f &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}\end{aligned}$$

10.8.4 Teoremas do Cálculo Vetorial

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} = \int (\nabla \cdot \mathbf{A}) dV \quad \oint \mathbf{A} \cdot d\vec{\ell} = \int (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{S}$$