

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



Departamento de Química – ICEx
Curso de Licenciatura em Química
Modalidade Educação a Distância

Estrutura da Matéria:

Introdução à Estrutura eletrônica de átomos e moléculas

Amary Cesar

– 2011 –

Aula 1

Sobre a natureza da matéria

Admitindo que a matéria tenha uma constituição discreta, isto é, é formada na sua essência de partículas elementares, a elucidação da estrutura da matéria, sua estabilidade e transformação, inicia-se com a formulação e busca para as respostas de três questões básicas. São elas: quais são exatamente os constituintes elementares presentes em uma amostra da matéria? Quais as forças que atuam nestas e entre estas partículas elementares? Finalmente, quais as leis da física que governam a dinâmica e, portanto, o comportamento desses constituintes elementares da matéria?

Com o conhecimento das partículas fundamentais, as forças que nelas atuam e as leis que governam seus movimentos, por este programa, torna-se possível entender os fenômenos químicos em uma escala microscópica (em uma escala atômica) e, ultimamente, estender este entendimento para as propriedades e transformações macroscópicas que esses sistemas químicos sofrem.

A rigor, as respostas a estas questões dependem do tipo de problema que queremos focalizar; depende do intervalo de energia que desejamos investigar a constituição da matéria.

Para energias relativamente baixas, energias da ordem ou menores que algumas poucas dezenas do kiloeletron-volt¹ (KeV), sabemos, hoje, que a matéria pode ser formulada como constituída de elétrons e núcleos atômicos. As forças que atuam nessas e entre essas partículas são, em tipo e forma, as forças familiares da física de corpos macroscópicos: forças eletrostáticas e magnéticas. Entretanto uma nova força é descoberta no reino dessas partículas microscópicas (a chamada força de troca) que será uma peça chave para o conceito de uma ligação química. Para faixas de energias relativamente mais baixas, digamos energias da ordem ou menores que 1 eV, poderíamos simplificar mais ainda nossa visão da estrutura da matéria e trabalhar com a informação que este sistema físico é formado por átomos, moléculas e suas combinações. Aqui as forças mais simples da mecânica de corpos macroscópicos (oscilador harmônico e pequenas correções, rotação de corpos rígidos e pequenas correções para não rigidez) funcionam de forma excepcional para descrever uma grande variedade de resultados físicos, físico-químicos e químicos observados experimentalmente em laboratórios. Finalmente, para energias maiores que 1 Mev (1 milhão de elétron-volts) temos famílias das chamadas partículas elementares, elétrons, prótons, nêutrons, mésons (vários tipos), neutrinos, etc. entrando em cena e novas formas de forças desconhecidas no mundo macroscópico necessitam de ser formuladas

¹ O elétron-volt (eV) é uma unidade de energia. 1 eV corresponde a energia cinética ganha por um elétron acelerado da posição de repouso por uma distância de 1 m sob ação de uma diferença de potencial elétrico de 1 V. Em termos da unidade energia no sistema internacional (SI), o Joule, temos o fator de conversão: 1 eV = 1,602×10⁻¹⁹ J.

para descrever os resultados de experimentos realizados em centros de investigação complexos.

As leis que governam a dinâmica dessas partículas foram, a princípio, consideradas como as leis da mecânica e eletromagnetismo da física de sistemas macroscópicos: lei de Newton da mecânica e as chamadas equações de Maxwell do eletromagnetismo. Veremos, logo, logo, no desenvolvimento desta disciplina, que esta noção é incorreta; uma nova lei para a dinâmica no reino das partículas microscópicas precisou ser descoberta e desenvolvida. Esta nova lei da dinâmica de partículas microscópicas é a chamada Mecânica Quântica. Somente com os princípios e conceitos da Mecânica Quântica nos é possível fazer entender e descrever corretamente o conceito de ligação química, a estrutura de uma molécula, a resposta que átomos e/ou moléculas oferecem à uma perturbação aplicada por um campo elétrico, magnético ou eletromagnético à uma amostra da matéria, os processos de absorção, emissão e espalhamento de luz pela matéria, o seu magnetismo e diversos muitos outros fenômenos de origem microscópica que ocorre com a matéria.

Nosso objetivo nesta disciplina é investigar a estrutura e propriedade da matéria para a região de energia menor que algumas poucas dezenas de milhar do elétron-volt. Particularmente, se estivermos interessados em processos químicos reativos (reações químicas) ordinários que ocorrem em uma bancada de laboratório à temperatura e pressão ambientes, apenas energias menores que algo em torno de 5 eV estão envolvidas. Por exemplo, para romper uma das mais fortes ligações química encontrada na natureza, a ligação C-H de em mol de moléculas de metano (CH₄), é necessário uma energia de 439 kJ mol⁻¹ de energia; isto equivale a uma energia de 4,54 eV por molécula. Desta forma, para o desenvolvimento do programa desta disciplina, é suficiente que consideremos a matéria como formada de elétrons e núcleos atômicos. Ocasionalmente necessitaremos de considerar, através de modelos mais simples possíveis, a estrutura da matéria nuclear: a estruturação do núcleo atômico.

Resumindo, para o propósito do estudo de processos químicos, podemos responder a primeira das questões fundamentais formuladas acima, dizendo que a matéria é formada por elétrons e núcleos atômicos. A segunda pergunta tem a resposta que forças simples e familiares da teoria elétrica e magnética são igualmente aplicáveis para descrever a dinâmica dessas partículas fundamentais da matéria. A terceira dessas questões, já foi adiantado, não deve ser as leis de Newton ou do eletromagnetismo de Maxwell.

Mas como podemos marcar o nosso início? Como sabemos de todas estas respostas hoje? Quais foram os fatos que mostraram que a matéria é formada por elétrons e núcleos atômicos? Quais foram os resultados experimentais que decisivamente mostraram o fracasso da aplicação das leis da física clássica para descrever fenômenos microscópicos? Quais foram os principais fatos experimentais e idéias originais que guiaram o surgimento e desenvolvimento da Mecânica Quântica?

Vamos começar com o aspecto das leis da física que devem governar a dinâmica de uma ou um sistema dessas partículas fundamentais.

☞ determinismo da mecânica de Newton

Voltemos à primeira metade do século XIX, um período de grande atividade e desenvolvimento da Química Analítica, Físico-Química, Química Orgânica e, principalmente, nas novas idéias teóricas sobre a constituição fundamental da matéria.

Como o conceito (então recente) do atomismo de Dalton aceito e compreendido, cresceu logo a crença que as leis de movimento para os átomos fossem justamente as mesmas leis que haviam sido firmemente estabelecidas por Newton para os corpos macroscópicos: planetas, satélites massas deslocando-se nas proximidades e sobre a superfície da terra. Como os átomos são os constituintes mais básicos de toda a matéria, o mundo mecânico do século XIX rapidamente assimilou a noção que todos os fenômenos químicos poderiam ser reduzidos ao exercício do Cálculo Diferencial e Integral.

Do ponto de vista da mecânica de Newton, considere uma partícula com uma velocidade constante v_x , movimentando-se ao longo de um eixo (vamos chamá-lo “eixo x ”). Se esta partícula se encontra na posição (x_0, y_0, z_0) no tempo $t=t_0$, não havendo qualquer tipo de força atuando sobre ela, então, para qualquer outro tempo “ t ”, ela estará, com certeza absoluta, na nova posição $(x_0+v_x t, y_0, z_0)$. Este é o chamado determinismo clássico. O determinismo do programa Newtoniano: a certeza na determinação da posição em qualquer futuro (tempo positivo) ou passado (tempo negativo) de uma ou um sistema de partículas em movimento. Tudo que precisamos conhecer é a sua posição inicial (x_0, y_0, z_0) em um tempo inicial t_0 prescrito.

Mas, e se houver uma força conhecida atuando nesta partícula (ou sistema de partículas)? Como será o seu movimento? Também esta resposta foi dada por Newton.

Considere que uma partícula, inicialmente movendo-se na direção de um eixo x , com uma velocidade v_x , esteja na vizinhança de uma ou mais partículas. Estas partículas interagem entre si através de um conjunto de forças entre cuja componente na direção x é conhecida e representada por F . De acordo com a segunda lei de Newton, a velocidade v da partícula em estudo irá modificar com o tempo t e a sua taxa de variação é proporcional à força aplicada:

$$\frac{dv_x}{dt} \propto F_x.$$

A constante de proporcionalidade para esta taxa de variação, foi verificada, é o recíproco da massa m da partícula. Se definirmos a taxa de variação da velocidade como uma aceleração a (a_x é a componente ao longo do eixo x) que a partícula movimenta-se,

$$\frac{dv_x}{dt} = a_x$$

Então a segunda Lei de Newton pode ser escrita como

$$\frac{dv_x}{dt} = a_x = \frac{1}{m} F_x$$

ou, no celebrada forma,

$$F_x = ma_x$$

Para completar, sabemos que a velocidade de uma partícula é também uma taxa de variação com o tempo: a taxa de variação da posição (da partícula) com o tempo. Para a componente ao longo de um eixo x de um sistema de referência cartesiano, escrevemos:

$$v_x = \frac{dx}{dt}$$

Equações equivalentes para as forças, acelerações e velocidades ao longo dos eixos y e z podem ser prontamente escritas.

O programa da mecânica de Newton está completo. Para uma partícula de massa m (ou um sistema de partículas de massa m_1, m_2, m_3, \dots), se conhecermos as componentes (F_x, F_y, F_z) da força total que atuam sobre ela(s) podemos resolver as equações da segunda lei de Newton para cada uma das seus componentes cartesianas

$$\begin{cases} \frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{m} F_x \\ \frac{dv_y}{dt} = \frac{1}{m} F_y \\ \frac{dv_z}{dt} = \frac{1}{m} F_z \end{cases} \quad [1]$$

E encontrar o (vetor) velocidade $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ da partícula (ou sistema de partículas) para qualquer tempo t . Conhecida essas velocidades, podemos fazer uma nova integração e determinarmos a (vetor) posição $\vec{r} = (x, y, z)$ para qualquer tempo dado t :

$$\begin{cases} \frac{dx(t)}{dt} = v_x(t) \\ \frac{dy(t)}{dt} = v_y(t) \\ \frac{dz(t)}{dt} = v_z(t) \end{cases} \quad [2]$$

Resumindo, conhecida a força (o vetor força) $\vec{F} = (F_x, F_y, F_z)$ que atua em uma partícula m ou um sistema de partículas de massa m_1, m_2, m_3, \dots , é integrada a equação da segunda lei de Newton e, a seguir, a equação da relação entre a velocidade e a posição e, no final deste processo, os vetores posição e velocidade $(\vec{r}(t), \vec{v}(t))$ são encontrados para qualquer tempo passado ($t < 0$) ou futuro ($t > 0$) desta partícula ou sistema de partículas. As informações da posição e velocidade contidas no par de vetores $(\vec{r}(t), \vec{v}(t))$ são denominadas de trajetória. Trajetória de uma ou um sistema de partículas. Assim, o mapa (um desenho, um gráfico) mostrando a posição e velocidade

de uma ou um sistema de partículas, em um intervalo de tempo $t_i \leq t \leq t_f$, é a sua trajetória neste intervalo de tempo.

A solução das equações de Newton, para uma força dada e as condições iniciais para a posição $(x_0, y_0, z_0) \equiv (x(t_0), y(t_0), z(t_0))$ e velocidade $(v_{x0}, v_{y0}, v_{z0}) \equiv (v_x(t_0), v_y(t_0), v_z(t_0))$ de uma partícula ou mais partículas, produz uma e uma única trajetória. Desta forma, neste programa, todo o passado e futuro da posição e velocidade desta partícula (ou sistema de partículas) são conhecidos com certeza absoluta para qualquer tempo t desejado. Este é o chamado determinismo clássico: o completo conhecimento do comportamento dinâmico (posição e velocidade para tempos prescritos) de uma ou um sistema de partículas.

Observe, de passagem, que o sistema de equações de movimento, Eqs. 1 e 2, formam um sistema de equações diferenciais de primeira ordem acopladas.

Aplicação do programa de Newton para um sistema de partículas fundamentais da matéria

As duas idéias clássicas – os átomos são as partículas fundamentais e que o movimento dessas partículas é governado pela Lei de Newton – levava a um quadro claro, simples e bem definido da natureza. Sabemos, entretanto que essas idéias são, ambas, erradas. Há partículas mais elementares que os átomos, os elétrons e núcleos atômicos. Além do mais, elétrons têm uma massa muito pequena (da ordem de 10^{-27} g) e suas velocidades podem variar muito rapidamente em um muito pequeno intervalo de distância. Estas observações nos deixam apreensivos sobre as leis de Newton continuam válidas neste reino microscópico.

Mas ainda assim, voltemos para a última década do século XIX e vamos ver como essas idéias da mecânica clássica possibilitaram que os elétrons pudessem ser evidenciados através de experimentos e, muito importante, teve a sua razão carga-massa medidos experimentalmente.

elétron

O conceito de elétrons como constituintes discretos (“átomos”) da eletricidade teve sua origem nos experimentos de Faraday com as células eletrolíticas. Nestes experimentos, foi descoberto que a quantidade de uma substância depositada em um eletrodo era proporcional à quantidade de eletricidade que passava pela célula. Além disto, se várias células fossem agrupadas em série, uma quantidade de eletricidade entregue ao sistema liberava quantidades equivalentes das várias substâncias introduzidas nas diversas células eletrolíticas. Por exemplo, para uma mesma quantidade de eletricidade que corria nos sistema em paralelo de células eletrolíticas, 1

g de hidrogênio era produzido para 107,8 g de prata, 60,9 g para o chumbo, etc. Mais tarde, em 1874, estas quantidades discretas da eletricidade forma cunhadas “elétrons” por G.J Stoney. Desses experimentos não se podia determinar diretamente os valores individuais para a cargas ou massa dessas quantidades elementares da eletricidade.

Em outro frente, pesquisas sobre a natureza e comportamento da passagem de eletricidade por sólidos e gases era uma atividade de pesquisa relativamente intensa naquela época. Em particular, experimentos com a geração e condução de eletricidade em gases diferentes aprisionados em uma atmosfera rarefeita em tubos de vidro (chamados tubos de Crookes) era motivo de pesquisas em vários laboratórios. Nesses experimentos podia-se observar que, para condições adequadas de diferença de potencial ajustado para um par de eletrodos, uma luminescência ocorria na parede de vidro do tubo, oposta a um dos eletrodos. Esta luminescência ocorria sempre oposta à extremidade negativa do par de eletrodos, denominada cátodo. Um exemplo moderno de um tudo de gás que produz um efeito equivalente é um tubo de televisão ou monitor de computador (que não seja do tipo de uma tela de LCD).

Trabalhando com esses experimentos, J.J. Thomson, um físico Britânico, mostrou que a eletricidade em gases era conduzida pelos mesmos mecanismos que ocorrem em uma solução eletrolítica. Isto é, pelo movimento de partículas carregadas, ou íons. Um feixe de tais partículas carregadas produzidas em um tudo de descarga de gases tornou-se conhecido como raios catódicos. Embora tivesse reconhecida sua natureza elétrica, os valores para a carga e massa das possíveis partículas que constituíam estes raios catódicos não eram conhecidos. Thomson, iniciou, desta forma, um conjunto de experimentos que viriam a possibilitar a medida destas características físicas dos raios catódicos.

Neste experimento clássico Thomson utilizou a estratégia de defletir de forma controlada as trajetórias dos raios catódicos pela a justaposição de campos elétrico e magnético, posicionados em um arranjo geométrico adequado, aos tubos de gás que produziam esses raios. O primeiro experimento que forneceu uma informação direta a respeito da natureza corpuscular do elétron foi realizado em 1897.

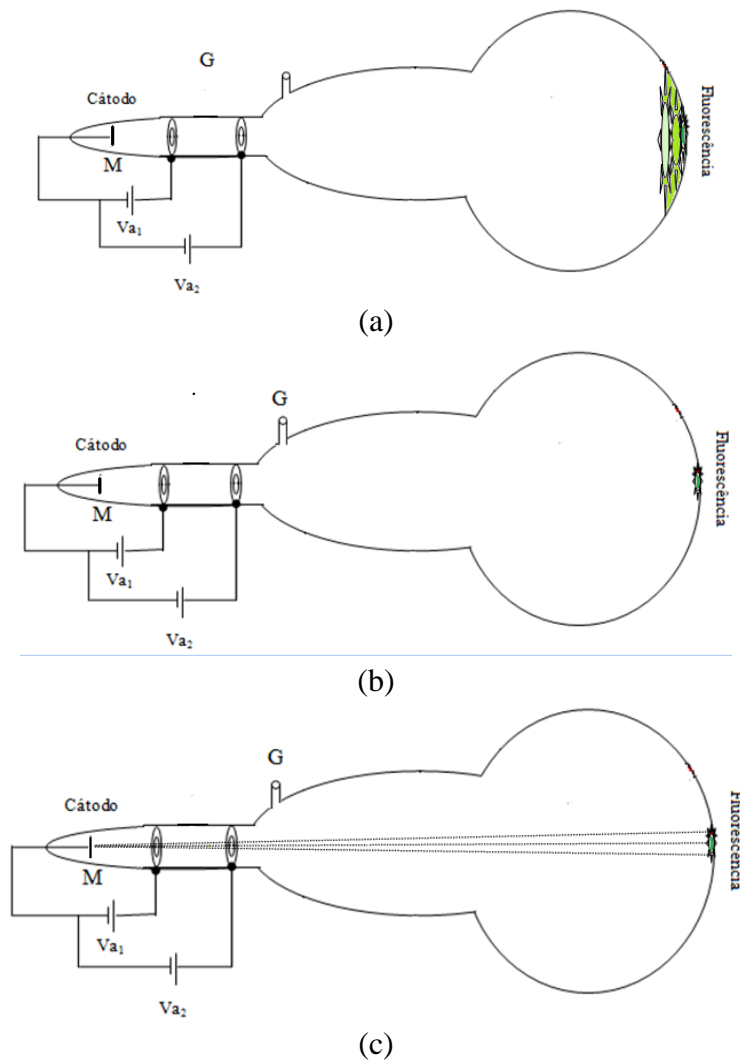
Vamos analisar detalhadamente a física do experimento. Vamos resolver as equações de Newton para um modelo conceitual do experimento e, no final, comparar as previsões obtidas pela análise pelo programa da mecânica empregada com os resultados experimentais e interpretar a essência dos resultados obtidos nestes experimentos.

Os experimentos de Thomson com os raios catódicos

Um equipamento adaptado para investigar os efeitos de descarga elétrica em gases está mostrado esquematicamente na Figura 1(a). Este equipamento consiste em um tubo de vidro (com paredes resistentes à deformação devido a uma redução de pressão interna) dotado de uma válvula G de entrada e saída de gases e um arranjo contendo uma placa metálica M (o cátodo) formando um circuito elétrico com duas

outras placas (os ânodos) contendo um orifício central. Estes dois eletrodos estão ligados a duas baterias que fornecem um par de potenciais aceleradores V_{a1} e V_{a2} .

Figura 1: Esquema da montagem do experimento de Thomson para investigações do efeito da uma descarga elétrica em gases. (a) Fluorescência observada com uma pressão relativamente alta de um gás residual mantido no tudo de descarga; (b) diminuição da intensidade da fluorescência observada ao ser reduzida a pressão no tudo de descarga; (c) visão do modelo dos raios catódicos: a fluorescência observada é explicada como uma consequência das colisões das partículas de eletricidade que formam os raios catódicos na parede da ampola de vidro, oposta e em linha reta à posição do cátodo. Uma ilustração real dos raios catódicos pode ser vista no site <http://e-quimica.iq.unesp.br> (na caixa de “conteúdo”, clique em “química geral”, depois em “vídeos” e então em “experimento de Thomson”).



Para uma atmosfera relativamente baixa de um gás no interior do tubo (1 a 10 mmHg), a partir de uma tensão V_{a1} mínimo observa-se uma grande fluorescência no interior tubo de vidro localizado no lado oposto ao cátodo, ver Fig. 1(a). Esta fluorescência é uma demonstração que eletricidade é conduzida através de um gás. Porém, a descoberta maior surge quando a pressão do gás é reduzida ainda mais. Para pressões muito baixas (menores que 10^{-3} mmHg), a grande fluorescência no interior do tubo desaparece mas ainda persiste, visível a olho nu, na parede do tubo de vidro oposta ao cátodo. Esta fluorescência é observada independente do metal utilizado no cátodo, no ânodo e o tipo de gás residual remanescente no tubo de descarga. Este efeito foi reconhecido e interpretado como sendo causado pela eletricidade que, de alguma forma, era conduzida através do tubo de descarga, mesmo que para quantidades muito baixas do gás residual.

Pelos resultados destes experimentos, esta eletricidade, foi argumentado, era conduzida através do tubo como um feixe de “átomos” ou “partículas” carregadas que propagam em linha reta, ver Fig. (1c). Qualitativamente a interpretação deste fenômeno estava bem estabelecida. Porém, para a compreensão plena e correta deste fenômeno era necessário que as características desses “átomos” ou “partículas” de eletricidade fossem determinadas; suas massas e cargas deveriam ser medidas.

Através de experimentos prévios, foi observado que esses feixes de eletricidade tinham cargas negativas e, assim, eram produzidos no extremo negativo do par de eletrodos do tubo de descarga: o cátodo. Esses feixes de eletricidade foram cunhados, desta forma, raios catódicos. Sendo carregados, a razão carga/massa das partículas de eletricidade que formam os raios catódicos poderia ser medida experimentalmente. Isto pode ser feito com a adaptação de um par de placas metálicas, alinhadas de forma paralela e na direção dos raios catódicos, ver Fig. 2(a). As placas deste dispositivo têm um comprimento \underline{a} e são separadas de distância \underline{d} entre si. Após varrerem o comprimento destas placas, os raios catódicos viajarão ainda uma distância \underline{L} até colidirem com a parede do tubo de vidro.

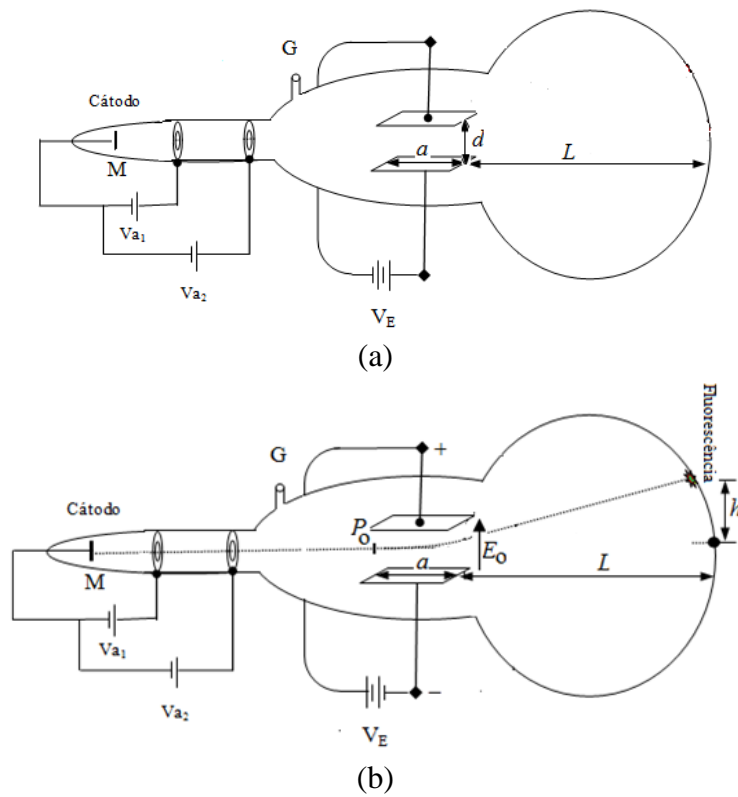
Adaptando os pólos de uma bateria a cada uma destas placas metálicas, ver Fig. 2(b), um campo elétrico defletor $E_0 = \frac{V_E}{d}$ ajustável pode ser criado na direção y , transversal ao movimento dos raios catódicos (direção x), pela escolha adequada da tensão V_E da bateria. Com o polo negativo situado na placa metálica inferior deste dispositivo, conforme mostra a Fig. 2(b), a trajetória dos raios catódicos será alterada ao passar ao longo da extensão a das placas metálicas, sendo defletido na direção da polaridade positiva do conjunto elétrico, e atingirá a parede do tubo de vidro a uma distância \underline{h} na direção horizontal, acima da região central do tubo onde a fluorescência é observada quando o campo elétrico E_0 é nulo.

Queremos determinar a altura \underline{h} que os raios catódicos são defletidos na direção transversal ao seu movimento no tubo de descargas de gases, pela ação de um campo elétrico E_0 constante e homogêneo, apontando na direção perpendicular ao momento dos raios catódicos.

A determinação da quantidade de deflexão h pode ser calculada imediatamente a partir do conjunto de equações 1 e 2 da lei de movimento de Newton para uma partícula de massa m e carga q , sob a ação de uma força elétrica

$$\vec{F}_{elétrica} = q\vec{E}_0 \text{ dirigida ao longo do eixo } y.$$

Figura 2: Esquema da montagem do experimento de Thomson para investigações do efeito da uma descarga elétrica em gases. (a) um par de placas metálicas eletrificadas, de comprimento a e posicionadas paralelas entre si, é introduzido no tubo de descarga de gases; (b) deflexão na trajetória dos raios catódico pela ação do campo elétrico uniforme E_0 aplicado entre as placas metálicas.



Vamos supor que os raios catódicos sejam constituídos de uma coleção de partículas independentes de carga q e massa m . Estas partículas são geradas no cátodo do tubo de descarga de gases e aceleradas sob ação dos potenciais aceleradores V_{a1} e V_{a2} . Nesta região o feixe de partículas criado é colimado e, após passar pelo segundo potencial acelerador, as (supostas) partículas de eletricidade alcançam uma velocidade constante v_{0x} na direção x .

Pela montagem experimental, em uma excelente aproximação, as componentes transversais da velocidade dessas partículas são todas nulas após a passagem pelo segundo colimador: $v_{0y}=0$ e $v_{0z}=0$. Nada acontece de especial com essas partículas até que elas alcancem o ponto P_0 , ver Fig. 2(c). Após passar por este ponto elas

experimentam uma alteração nas suas trajetórias causada pela ação do campo elétrico \vec{E}_0 . Vamos escrever que a posição das partículas no ponto P_0 seja $x=y=z=0$; isto é: $P_0=(0,0,0)$. Neste ponto, a velocidade das partículas que formam os raios catódicos é $v_0=(v_{0x},0,0)$.

A trajetória de uma das partículas dos raios catódicos é alterada durante o seu vôo ao longo do comprimento a das placas metálicas. Ao longo deste comprimento, essas partículas irão sofrer a ação de uma força $F_y = qE_0$ na direção vertical y . Nenhuma força há modificando a trajetória nas direções longitudinal x e transversal z . Como as condições iniciais, posição e velocidade, dessas partículas ao longo da direção z são nulas, e, também, como não há nenhuma força atuando nesta direção, o movimento dos raios catódicos ao longo desta direção não irá se alterar durante o experimento. Desta forma, vamos nos ocupar em tratar qualquer movimento dos raios catódicos na direção z . Todo o estudo pode se resumir em encontrar a trajetória das partículas no plano xy .

Escrevendo as equações da lei de Newton para as componentes x e y do movimento de uma partícula presente nos raios catódicos, teremos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{m} F_x = 0 \end{array} \right. \quad [3a]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dv_y}{dt} = \frac{1}{m} F_y = \left(\frac{q}{m} \right) E_0 \end{array} \right. \quad [3b]$$

e,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx(t)}{dt} = v_x(t) \end{array} \right. \quad [4a]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy(t)}{dt} = v_y(t) \end{array} \right. \quad [4b]$$

Este conjunto de equações é válido para o tempo $0 \leq t \leq T_a$. T_a é o tempo gasto para a partícula percorrer o comprimento a da placa metálica.

O par de equações 3a e 4a (um par de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem) podem ser resolvidos por uma integração simples, dando-nos:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_x(t) = v_{0x} \end{array} \right. \quad [5a]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x(t) = v_{0x} \cdot t \end{array} \right. \quad [5b]$$

Igualmente, sem dificuldades, obtemos as soluções para o par de equações 3b e 4b por um processo de integração direta:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_y(t) = \left(\frac{q}{m} \right) E_0 \cdot t \end{array} \right. \quad [5a]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{q}{m} \right) E_0 \cdot t^2 \end{array} \right. \quad [5b]$$

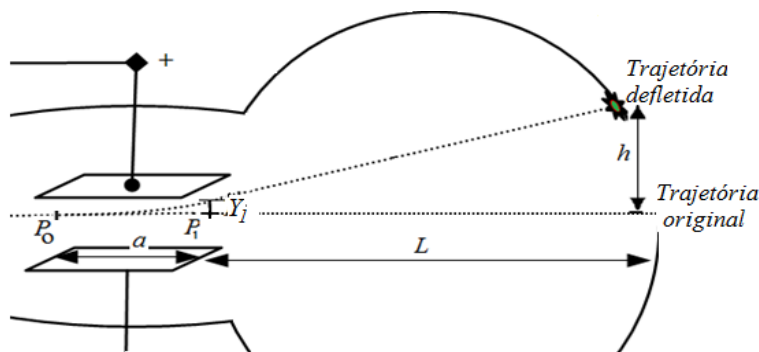
Prosseguindo, pela equação 5b, calculamos que o tempo T_a :

$$T_a = \frac{a}{v_{0x}}. \quad [6]$$

Neste tempo T_a , utilizando a equação 5b, calculamos a deflexão Y_1 na direção vertical, y da trajetória da partícula, ver Fig 3:

$$Y_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{q}{m} \right) E_0 \left(\frac{a^2}{v_{0x}^2} \right).$$

Figura 3: Detalhe da deflexão da trajetória dos raios catódicos pela ação de um campo elétrico constante E_0 .



Prosseguindo, justamente após deixar a ação do campo elétrico E_0 no tempo T_a , a partícula está no ponto P_1 (ver Fig 3) e tem uma velocidade v_1 , cujas coordenadas cartesianas são:

$$\begin{cases} P_1 = (a, Y_1, 0) \\ v_1 = (v_{0x}, v_{1y}, 0) \end{cases} \quad [7]$$

onde, $v_{1y} = \left(\frac{q}{m} \right) \left(\frac{a}{v_{0x}} \right) E_0$, expressão obtida combiando as equações 5a e 6.

A partir do ponto P_1 a partícula não está mais sob a influência do campo elétrico e sua trajetória é conhecida pelo conjunto de equações dinâmica análogas ao conjunto de equações 3 e 4, mas com as forças F_x e F_y nulas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{m} F_x = 0 \\ \frac{dv_y}{dt} = \frac{1}{m} F_y = 0 \end{array} \right. \quad [8a]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{m} F_x = 0 \\ \frac{dv_y}{dt} = \frac{1}{m} F_y = 0 \end{array} \right. \quad [8b]$$

e,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx(t)}{dt} = v_x(t) \\ \frac{dy(t)}{dt} = v_y(t) \end{array} \right. \quad [9a]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx(t)}{dt} = v_x(t) \\ \frac{dy(t)}{dt} = v_y(t) \end{array} \right. \quad [9b]$$

Integrando essas equações e utilizando as condições iniciais para a posição P_1 e velocidade v_1 da partícula no tempo T_a , obtemos, para qualquer tempo $t \geq T_a$:

$$\begin{cases} v_x(t) = v_{0x} & [10a] \\ x(t) = a + v_{0x} \cdot t & [10b] \end{cases}$$

e,

$$\begin{cases} v_y(t) = v_{1y} \\ y(t) = Y_1 + v_{1y} \cdot t \end{cases}$$

ou

$$v_y(t) = \left(\frac{q}{m}\right)\left(\frac{a}{v_{0x}}\right)E_0 \quad [11a]$$

$$y(t) = \frac{1}{2}\left(\frac{q}{m}\right)E_0\left(\frac{a^2}{v_{0x}^2}\right) + \left(\frac{q}{m}\right)\left(\frac{a}{v_{0x}}\right)E_0 \cdot t \quad [11b]$$

Neste vôo livre, a partícula gastará um tempo T_L para percorrer a distância L e, então, colidir a parede do tubo de descarga, produzindo a fluorescência observada. Este tempo T_L pode ser calculado pela equação 10b. De fato, para $(x(T_L) - a) = L$, temos, usando a eq. 10b,

$$L = v_{0x} \cdot T_L \quad \text{ou} \quad T_L = \frac{L}{v_{0x}}$$

Finalmente, levando o tempo T_L na Eq. 11b, obtemos a altura $h=y(T_L)$ onde um ponto de fluorescência dos raios catódicos será observado, após ter sua trajetória defletida pelo campo elétrico aplicado E_0 . Este resultado é:

$$h = \left(\frac{q}{m}\right)\frac{E_0}{v_{0x}^2}a\left(\frac{a}{2} + L\right) \quad [12]$$

O resultado que encontramos pode ser agora resumido. Admitindo que os raios catódicos sejam formados por partículas de massa m e carga (negativa) q , podemos utilizar as leis da mecânica, as leis de Newton e deduzir sua trajetória. Na ausência de qualquer externa, estas partículas possuem um movimento retilíneo uniforme, deslocando-se em uma linha reta da posição em que são produzidas até colidirem com a parede da ampola de vidro. Com a aplicação de um campo elétrico uniforme E_0 ao longo de um comprimento a e na direção perpendicular ao seu movimento desta partícula, a sua trajetória irá se alterar e uma deflexão Y_1 será observada na direção do campo aplicado. Livre do efeito do campo elétrico, movimentando-se um comprimento adicional L na direção do seu movimento original, a partícula será detectada, então, a uma distância h do ponto que deveria ser observada se sua trajetória não tivesse sido defletida pelo campo elétrico E_0 . Esta história é ilustrada na Figura 3.

Com a equação 12 podemos prever o valor da deflexão h da trajetória das partículas que formam os raios catódicos, se forem conhecidas o comprimento a das

placas metálicas, o comprimento L onde há um vóo livre dessas partículas até atingirem a parede do tubo de descarga, o valor da intensidade do campo elétrico E_0 , além da velocidade inicial v_{0x} com que elas são produzidas, suas cargas q e massa m . Estas duas últimas quantidades eram desconhecidas no experimento original. Desta forma, alternativamente, a razão carga massa $\frac{q}{m}$ das partículas que formam os raios catódicos podem ser conhecidas se a deflexão h de sua trajetória for medida para valores conhecidos de a , L , E_0 e v_{0x} . Esta foi a motivação dos experimentos conduzidos por Thomson no final do século XIX.

Rearranjando a equação 12, podemos escrever:

$$\left(\frac{q}{m}\right) = \frac{h \cdot v_{0x}^2}{a\left(\frac{a}{2} + L\right)E_0} \quad [13]$$

Nesta equação as quantidades a , L e E_0 são conhecidas ou controladas pelo operador do equipamento e a deflexão h é medida durante os vários experimentos realizados. A única quantidade que não é bem conhecida é a velocidade v_{0x} inicial das partículas que formam os raios catódicos. Os valores das velocidades iniciais podem ser estimados pelos valores dos potenciais aceleradores V_{a1} e V_{a2} (conhecidos e ajustados pelo operador nos experimentos), porém não são precisos o suficiente para serem utilizados na Equação 13. Para ter determinada esta última quantidade com a precisão desejada, Thomson incluiu uma nova força, uma força magnética, que produz uma alteração extra na trajetória dos raios catódicos.

Campos magnéticos modificam a trajetória de uma partícula de carga q , exercendo nela uma força magnética \vec{F}_{mag} proporcional à sua velocidade \vec{v} e a intensidade do campo magnético \vec{B} :

$$\vec{F}_{mag} = q \vec{v} \times \vec{B}$$

Na expressão que define esta força magnética o símbolo \times denota o produto vetorial entre os vetores velocidade e intensidade do campo magnético. Uma partícula de carga q , movendo-se sob a ação de ambos, um campo elétrico \vec{E} e um campo magnético \vec{B} , tem sua trajetória modulada por uma força elétrica e magnética, denominada força de Lorentz, que tem a expressão:

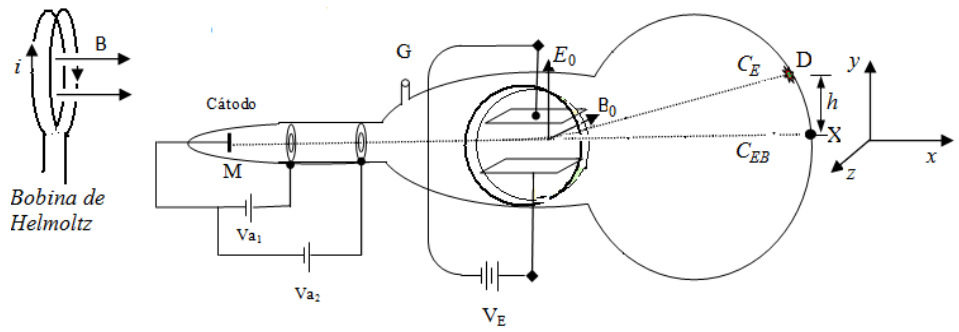
$$\vec{F}_{mag} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad [14]$$

Utilizando as regras de soma e do produto vetorial de vetores, as componentes cartesianas do vetor força de Lorentz são:

$$\begin{cases} F_x = qE_x + q(v_y B_z - v_z B_y) \\ F_y = qE_y + q(v_z B_x - v_x B_z) \\ F_z = qE_z + q(v_x B_y - v_y B_x) \end{cases}$$

No experimento com os raios catódicos, Thomson incluiu um campo magnético B_0 apontando na direção perpendicular ao movimento dos raios catódicos e ao campo elétrico constante E_0 (que estivemos discutindo anteriormente). Este campo magnético foi criado pela passagem de uma corrente elétrica em um par de bobinas paralelas de dimensões adequadas, denominadas bobinas de Helmholtz. A Fig. 4 mostra esquematiza o arranjo experimental.

Figura 4: Esquema da montagem do experimento de Thomson para investigações do efeito da uma descarga elétrica em gases. Campos elétrico E_0 e magnético B_0 uniformes e perpendiculares entre si são introduzidos apontando nas direções transversais ao movimento dos raios catódicos. O campo elétrico aponta na direção vertical y e o campo magnético na direção z . O movimento dos raios catódicos ocorre na direção horizontal x . Para os campos elétrico e magnético nulos, $E_0=B_0=0$, os raios catódicos seguem o caminho retilíneo C_{EB} ; para um campo magnético nulo, $B_0=0$, e um campo elétrico E_0 adequadamente ajustado, a trajetória dos raios catódicos sofrem uma deflexão e seguem o caminho C_E . Ajustando um par de campos elétricos e magnéticos simultaneamente não nulos, $E_0 \neq 0$ e $B_0 \neq 0$, pode-se fazer os raios catódicos seguindo novamente a trajetória retilínea original C_{EB} .



Pelas condições experimentais utilizadas, um campo elétrico E_0 dirigido na vertical ao longo do eixo y (logo, $E_y=E_z=0$), e um campo magnético B_0 transversal dirigido ao longo do eixo z (logo, $B_x=B_y=0$), uma das partículas carregadas dos raios catódicos, inicialmente propagando-se na horizontal, ao longo do eixo x com uma velocidade inicial v_{0x} (logo, $v_{0y}=v_{0z}=0$), experimenta uma força de Lorentz cujas componentes cartesianas, de acordo com as Equações 14, são dadas por:

$$\begin{cases} F_x = 0 \\ F_y = qE_0 - qv_{0x}B_0 \\ F_z = 0 \end{cases} \quad [15]$$

Estas equações mostram que, na forma como o arranjo experimental foi desenhado, as partículas carregadas dos raios catódicos não serão aceleradas nas direções x e z , um resultado já tratado anteriormente, mas sentirá uma força efetiva F_y na direção vertical, causada pela ação combinada do campo elétrico E_0 e magnético B_0 . A segunda das três Equações 15 deve ser comparada com a Eq. 3b, utilizada na dedução da deflexão da trajetória traçada pelos raios catódicos na presença de um campo elétrico transversal E_0 aplicado no tubo de descarga de gases.

O resultado novo que pode ser lido na segunda das Equações 15, é que, para um campo elétrico fixo E_0 aplicado, pode-se ajustar um campo magnético com intensidade B_0 ao sistema tal que a força que os raios catódicos irão sentir na direção vertical y seja nula. Isto é, se o campo magnético de intensidade

$$B_0 = \frac{E_0}{v_{0x}} \quad [16]$$

for aplicado ao sistema, então, de acordo com as leis do movimento expressos pelas Equações 15, os raios catódicos seguirão uma trajetória retilínea sem experimentar qualquer deflexão; isto é, estes raios catódicos seguirão uma trajetória idêntica à que seguiriam se não estivessem presentes campos elétricos e/ou magnéticos presentes. A Figura 4 ilustra estes resultados. A trajetória retilínea C_{EB} é seguida pelos raios catódicos sempre que não sentirem qualquer presença de campos elétricos e magnéticos ($E_0=B_0=0$) externos perturbativos. Neste caso uma fluorescência é observada na região em torno do ponto marcado com “X” na parede do tubo de descarga dos gases. Com um campo elétrico de intensidade ajustada E_0 diferente de zero presente e um campo magnético desligado ($E_0 \neq 0, B_0=0$), a trajetória original dos raios catódicos será defletida e a fluorescência será observada, agora, na região em torno do ponto marcado com “D” na parede do tubo de gás. Se, adicionalmente, para E_0 fixo e diferente de zero, um campo magnético transversal for aplicado ($B_0 \neq 0$), a intensidade deste campo magnético pode ser ajustada pelo operador e, quando satisfizer a condição da Eq. 16, então a trajetória dos raios catódicos será novamente retilínea e a fluorescência será novamente observada nas paredes do tubo de descarga de gases, na região em torno do ponto “X”. Este experimento foi conduzido por Thomson e esta descrição qualitativa foi verificada ser correta.

Observando mais atentamente a condição da Eq. 16, podemos invertê-la e obter

$$v_{0x} = \frac{E_0}{B_0}. \quad [17]$$

Como E_0 e B_0 são quantidades controladas e conhecidas pelo operador, a Eq. 17 nos fornece o valor experimental da velocidade inicial dos raios catódico. Esta era a última quantidade necessária para que, utilizando a equação 13, Thomson pudesse determinar a razão carga massa das partículas que formam os raios catódicos. Inserindo o valor de v_{0x} da Eq. 17 na Eq. 13, obtemos,

$$\left(\frac{q}{m}\right) = \frac{h \cdot E_0}{a \left(\frac{a}{2} + L\right) B_0^2} \quad [18]$$

Trabalhando com esta metodologia, Thomson foi capaz de determinar o valor de aproximadamente $1,7 \times 10^{11} \text{ C Kg}^{-1}$ para as partículas carregadas que formam os raios catódicos. Estas partículas são os elétrons. O valor recomendado para a razão carga massa do elétron é atualmente $1,758\ 820\ 088 \times 10^{11} \text{ C Kg}^{-1}$ (The National Institute of Standard and Technology (NIST): The NIST reference on Constants, Units and Uncertainty, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?esme>).

Reflexões sobre os resultados dos experimentos de Thomson

No seu experimento, Thomson verificou que o valor da razão carga massa das partículas que formam os raios catódicos era independente do metal utilizado para o cátodo (alumínio, ferro e platina foram utilizados) e do gás residual presente em baixa pressão no tubo de descarga (ar, dióxido de carbono e hidrogênio foram investigados). Desta forma, concluí-se que estas partículas dos raios catódicos estão presentes em qualquer amostra de matéria: é um constituinte fundamental da matéria.

Também, destes resultados, seria pouco provável admitir que as partículas dos raios catódicos fossem identificadas como espécies carregadas (íons) de um dos vários átomos conhecidos na época. Isto pois, sabia-se, átomos diferentes possuem massas (atômicas) diferentes; não teríamos um valor comum para a razão carga/massa dessas partículas exceto se um mecanismo complexo ocorresse nas descargas de gases, tal que íons possuindo massas M diferentes fossem produzidos com cargas Q diferentes, tal que a razão Q/M fosse sempre uma constante e igual ao valor determinado por Thomson. Está é uma hipótese altamente improvável de se sustentar e, assim, deve ser descartada e uma explicação mais plausível ser formulada. Esta explicação é a existência de uma nova partícula presente em qualquer amostra de matéria, uma partícula responsável pela condução de eletricidade em gases. Esta partícula pode, imediatamente, ser identificada como presentes também em processos eletrolíticos ocorrendo em soluções.

Dos experimentos de eletrólise, em que as massas equivalentes de substâncias químicas são depositadas ou liberadas pela passagem de uma corrente elétrica constante por um tempo fixo, a menor razão encontrada entre a carga e massa da espécie mais leve era da ordem de 1820 vezes maior do que a encontrada por Thomson. Isto mostrava que as partículas vistas nos raios catódicos são menores que o menor do átomo conhecido: partículas sub-atômicas haviam sido descobertas e suas características físicas (razão carga/massa) haviam sido determinadas experimentalmente.

Mas tarde, em outros experimentos clássicos, a carga elementar de um elétron individual pode ser medida (experimento de Millikan com gotas de óleo) e, assim, sua massa pode ser determinada. Os valores recomendados para essas quantidades são

$m_e = 9,109\ 382\ 91 \times 10^{-31}$ Kg (<http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?me>) e
 $e = -1,602\ 176\ 565 \times 10^{-19}$ C
(http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?e|search_for=electron+).

Desdobramentos dos resultados obtidos pelos experimentos de Thomson se sucederam e novos modelos para um átomo, compatíveis com os novos resultados, foram formulados. O sucesso e aceitação desses novos modelos foram acompanhados e medidos pelo número de novos resultados experimentais que eles podiam, um a um, descrever e fornecer interpretações em termos simples e lógicos da mecânica de Newton, do eletromagnetismo de Maxwell e da Química e Física da matéria então conhecidas.

Um dos modelos que representa o ápice na habilidade de sistematização do conhecimento de vários de eventos físicos microscópicos observados experimentalmente foi o modelo desenvolvido e apresentado por Bohr para um átomo. Este modelo simples incorpora os elétrons como constituintes sub-atômicos da matéria e os núcleos atômicos, com propriedades primeiro evidenciadas pelos experimentos de espalhamento de partículas conduzidas por Rutherford e colaboradores.

A física necessária para se descrever quantitativamente o modelo atômico de Bohr, assim como as conseqüências deste modelo para o desenvolvimento da física e também da química atômica será discutida em um novo texto.

Elétron, uma partícula sub-atômica

Um resultado implícito das análises dos experimentos com raios catódicos, e a identificação que estes raios são feixes de elétrons, é que os elétrons são partículas. Partículas de massa m_e e carga (negativa) $-e$. Elétrons respondem às forças elétricas e magnéticas aplicadas. Estes resultados são muito importantes para as discussões que faremos ao longo desta nossa disciplina.

O que devemos entender por uma quantidade física ser uma partícula? Para esta pergunta podemos responder que “partículas” são quantidades físicas que possuem massa m e que descrevem trajetórias no espaço e no tempo coincidentes com as

previstas pelas equações de movimento de Newton: $\vec{F} = m \vec{a}$. Para uma força \vec{F} e condições iniciais para a velocidade e posição, \vec{v}_0 e \vec{r}_0 respectivamente, especificadas, uma e uma única trajetória é descrita pelas equações de Newton. Este é o princípio do determinismo clássico discutido anteriormente.

O comportamento dos raios catódicos no experimento de Thomson foi devidamente analisado para situações em que forças elétricas, elétricas e magnéticas estivessem presentes e mesmo quando estas forças estivessem ausentes. Nestas análises foi admitido explicitamente que os raios catódicos fossem constituídos por partículas idênticas e de massa m . Trajetórias foram previstas para estes três casos e, todas elas,

mostraram-se estar em perfeito acordo com os resultados observados experimentalmente.

Como colorário, destes resultados, podemos estabelecer que, do perfeito acordo quantitativo obtido entre as trajetórias previstas pela mecânica de Newton e o comportamento dos raios catódicos, é que estes raios são formados por partículas. Essas partículas são denominadas elétrons. Portanto, elétrons são partículas. Elétrons são partículas que, especificadas as forças sentidas e as condições iniciais para suas posições e velocidades, seguem uma única trajetória ao se deslocarem entre duas posições no espaço (inicial e final) em um dado intervalo de tempo entre t_0 (o tempo inicial) e t_f (o tempo final da observação).

Conhecendo o futuro, veremos que estas conclusões serão questionadas. Porém, até conhecermos algum experimento cujo resultado não esteja de acordo com esta nossa visão de um elétron ser partícula, vamos tratá-lo como tal. Com todas as características e propriedades de movimento que uma partícula tem pela mecânica de Newton.

Auto-avaliação

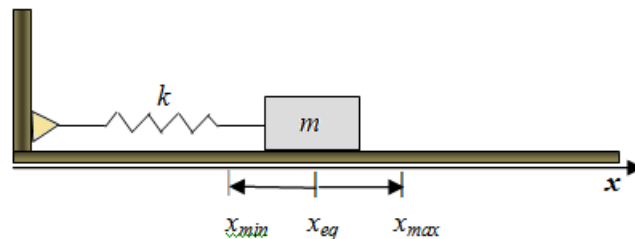
- 1) O que é uma partícula?
- 2) Com a descoberta dos elétrons e a medida de sua razão carga/massa, tornou-se claro que um novo modelo para um átomo deveria ser formulado ou criado. Este novo modelo deveria necessariamente contemplar a natureza elétrica das partículas subatômicas e, simultaneamente, a neutralidade elétrica do átomo como um todo.

Alguns problemas surgem nesta empreitada. Vamos destacar alguns destes problemas e, é solicitado a vocês, indicar algumas soluções possíveis.

Responda da forma mais completa possível:

- a) Quantos elétrons possui um átomo? Como este resultado pode ser obtido experimentalmente?
 - b) Qual ou quais os tipos de forças devem existir entre as partículas que formam um átomo? Justifique sua resposta.
- 3) Cálculo de trajetória de um sistema mecânico simples.

Considere um corpo de massa m presa à uma mola de constante de força k . Esta mola está afixada à uma parede sólida, ver Figura abaixo. O corpo m efetua um movimento de pequenos deslocamentos ($x_{min} \leq x \leq x_{max}$) em torno de uma posição de equilíbrio x_{eq} , sobre uma superfície plana. Este movimento é governado por uma força restauradora do tipo $F = -k(x - x_{eq})$. Esta força restauradora é linearmente proporcional ao deslocamento $\xi = x - x_{eq}$ sofrido pelo corpo em torno da posição de equilíbrio x_{eq} e é denominada força de Hook.



- a. Determine o valor da força de Hook quando o corpo de massa m está na sua posição de equilíbrio $x = x_{eq}$, e nas posições extremas x_{max} e x_{min} .
- b. As posições extremas x_{max} e x_{min} são denominadas “pontos de retorno” (para o movimento do corpo). De uma sugestão da razão desta denominação.
- c. Determine a energia potencial $V(x)$ que governa o movimento deste corpo.
- d. Faça um esboço do gráfico da função energia potencial $V(x)$ em função da variável deslocamento $\xi = x - x_{eq}$.

- e. Determine o valor da energia potencial $V(x)$ quando o corpo de massa m está na sua posição de equilíbrio $x = x_{eq}$, e nos pontos de retorno x_{max} e x_{min} .
- f. Escreva a equação de movimento (a equação da segunda lei de Newton) para este problema mecânico unidimensional.
- g. Resolva a equação de Newton para o movimento do corpo e determine as funções $x(t)$ e $v(t)$ que descrevem, respectivamente, a variação da posição e velocidade do corpo de massa m em função do tempo t .
- h. Faça o esboço dos gráficos das funções $x(t)$ e $v(t)$ encontradas no item anterior.
- i. Escreva a expressão da energia total E (energia cinética mais energia potencial) para este sistema físico em termos da posição $x(t)$ e velocidade $v(t)$ do corpo. Reescreva a expressão desta energia total em termos da posição $x(t)$ e momento linear (ou quantidade de movimento linear) $p(t) = mv(t)$.
- j. Para uma energia total E fixa e constante, faça o esboço do gráfico $p(t)$ versus $x(t)$, momento linear em função da posição do corpo de massa m sujeito à uma força restauradora do tipo Hook. Este mapa mostra a trajetória (o movimento seguido por um corpo com uma energia total E constante) em um espaço bidimensional p versus x denominado espaço de fase.
- k. Determine a área A do gráfico da trajetória no espaço de fase que representa o movimento corpo de massa m sujeito à uma força restauradora do tipo Hook. Mostre que esta área pode ser escrita como

$$A = E/v$$

onde

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

é a frequência harmônica de oscilação do corpo para o movimento efetuado, um movimento de um oscilador harmônico simples unidimensional .

Aula 2

Um modelo para o átomo.

Preâmbulo

Com a descoberta dos elétrons e a medida de sua razão carga/massa, tornou-se claro que um novo modelo para um átomo deveria ser formulado ou criado.

O conceito bem sucedido do átomo como proposto por Dalton no início do século XIX, a menor partícula da matéria que guarda as propriedades químicas das substâncias puras delas formadas, é capaz de explicar as leis clássicas das combinações químicas (Lei da conservação de massa, proporções definidas, proporções múltiplas e proporções recíprocas) assim como as relações empíricas do comportamento de gases submetidos à variação de volume, temperatura e pressão. O átomo de Dalton é uma entidade indivisível da matéria, possui massa e é eletricamente neutra. De acordo com Dalton, átomos de substâncias diferentes possuem diferentes massas atômicas.

Justamente por ser indivisível, não há lugar no, modelo atômico de Dalton, para a existência e/ou presença dos elétrons como constituintes da matéria; como descoberto, os elétrons são partículas carregadas e mais leve que o próprio átomo. Portanto, um novo modelo para o átomo se fez necessário.

Para que um novo modelo atômico pudesse ser proposto e desenvolvido duas questões preliminares deveriam ser respondidas: se o átomo é eletricamente neutro, quais são as características das partículas responsáveis pela carga positiva do átomo? Quantos elétrons os átomos de elementos químicos diferentes possuem? Quais são as forças que atuam neste sistema de partículas carregadas, forças de Coulomb simplesmente? Como este sistema de partículas alcança sua estabilidade mecânica? Esta última questão decorre do raciocínio que, deixado em um regime isolado, um átomo deve existir como uma entidade física estável por um longo período de tempo (pelo menos da ordem da vida do universo, quando a matéria foi formada).

Além destas questões, algumas outras podem ser formuladas, fruto de observações experimentais feitas com a matéria e conhecidas naquele tempo. Entre elas há a questão do modo como átomos absorvem ou emitem luz na região do ultravioleta e visível. Observações experimentais inicializadas por Fraunhofer, Bunsen e Kirchhoff e prosseguidas muitos outros, mostram que elementos químicos emitem ou absorvem luz de forma discreta, somente para alguns comprimentos de onda bem definidos, e formando séries específicas para cada elemento químico. Estes são os chamados espectros de linhas atômicos e alguns deles estão ilustrados na Figura 3.1. A origem e propriedades destes processos de absorção e emissão de luz pela matéria é um dos aspectos que um modelo adequado para o átomo deve ser capaz de descrever.

As respostas às primeiras questões formuladas foram os poucos sendo respondidas através de resultados de experimentos criteriosamente conduzidos e

interpretados: pelos resultados da intensidade dos *raios-X* produzidos por ânodos de metais diferentes, Barkla e colaboradores observaram em 1909 em que o número de elétrons de um átomo é aproximadamente a metade de sua massa atômica; mais tarde, em 1913, baseado no modelo mais aprimorado para um átomo (o modelo de Bohr, que iremos tratar no próximo parágrafo), Moseley mostra que há uma relação direta entre a posição de um elemento químico na tabela periódica de Mendeleev e a raiz quadrada do comprimento de onda dos *raios-x característicos* emitidos por um átomo. Esta relação fundamentou o conceito de número atômico de um átomo. Também, ainda trabalhando-se com os tubos de descarga de gases, experimentos foram realizados para investigar os chamados *raios canais* ou *raios anódicos*. Produzidos nos tubos de descarga de gases, estes raios movimentam-se no sentido oposto aos dos raios catódicos e foram identificados como formados por partículas de carga positiva e possuindo praticamente a massa integral de um átomo.

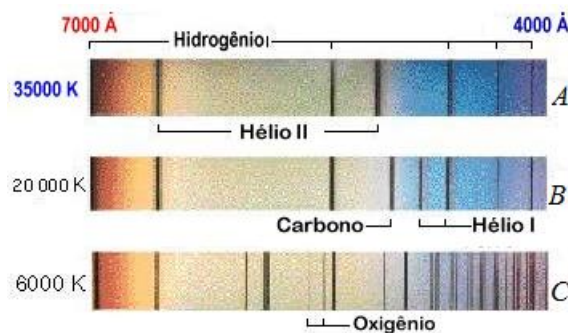


Figura 3.1: Exemplos de espectros de linhas de emissão atômicos. Algumas linhas de emissão para os elementos hidrogênio, hélio, carbono e oxigênio são mostradas na região do visível da radiação eletromagnética (4000 \AA (ultravioleta) $< \lambda < 7000 \text{ \AA}$ (vermelho)). Para as temperaturas em que foram registrados os espectros de emissão, os elementos químicos estão todos na forma de um gás de átomos.

Juntando esses resultados, Thomson formulou em 1904 um modelo para um átomo. Neste modelo, uma carga positiva $+Ze$ é uniformemente distribuída em um volume de igual tamanho ao de um átomo e um número Z de elétrons são estão regularmente distribuídos na superfície do volume da carga positiva. O tamanho de cada átomo, da ordem de 10^{-10} m , pode ser estimado pelo valor da densidade da substância pura que elemento químico forma e pelo conceito de massa atômica formulada através dos experimentos de *Eletrólise*, estudos das propriedades de gases e a hipótese de Avogadro. Para a neutralidade do átomo, a carga positiva do átomo $+Ze$ é igual ao número de elétrons Z presentes em um átomo (determinado pelas observações de Barkla e Moseley) multiplicada pela carga e elementar de um elétron. Este modelo atômico para um átomo não foi bem sucedido por não apresentar soluções para vários aspectos experimentais conhecidos como, por exemplo, a origem dos espectros de linhas atômicos.

Um outro modelo conceitualmente concebido na virada do século XIX para o XX tinha para um átomo um modelo planetário análogo ao modelo do sistema solar: elétrons (partículas negativas) movimentando-se em órbita circular ou elíptica em torno de um núcleo atômico de carga positiva. A dimensão do núcleo atômico seria reduzida, se comparada com o tamanho do átomo. Também, a massa do átomo estaria concentrada no núcleo atômico, com uma pequena contribuição vinda dos elétrons, que são partículas muito mais leves. Neste modelo o átomo, como um todo, seria formado por um grande espaço vazio. Interessante, com este modelo conceitual, a origem dos espectros de linhas atômicos poderia ser compreendida, se as frequências $\nu_{\text{revolução}}$ (ν é uma letra grega de pronúncia aproximadamente “ni”) de revoluções dos elétrons nas diversas órbitas pudessem ser identificadas com as frequências $f_{\text{emissão/absorção}}$ das linhas emitidas ou absorvidas por um átomo, isto é $\nu_{\text{revolução}} = f_{\text{emissão/absorção}}$.

Mas havia uma grande dificuldade com este modelo conceitual: para se manter em órbitas estáveis, pela mecânica de Newton, os elétrons devem sofrer a ação de uma aceleração e, pela teoria do eletromagnetismo de Maxwell, partículas aceleradas emitem energia em uma taxa proporcional ao quadrado da sua aceleração. Resumindo, se acelerados, os elétrons deveriam emitir energia na forma de radiação eletromagnética (luz) e, desta forma, ao perder energia, inexoravelmente colapsariam no núcleo atômico e o modelo planetário não mais existiria. Além disto, a emissão desta radiação eletromagnética seria feita de forma contínua e permanente o que significa que o átomo deveria ser um objeto permanentemente “brilhante” por esta luz emitida. E isto não é observado experimentalmente. Mais ainda, esta radiação eletromagnética seria emitida na forma contínua e não discreta, como observado nos espectros atômicos, ver Fig. 3.1. Estes problemas podem, naturalmente, ser evitados se os elétrons não sofrerem qualquer aceleração. Mas sem aceleração, a estabilidade mecânica do modelo é comprometida e a arquitetura planetária não mais se sustenta.

Estes dois modelos são incompatíveis entre si e, como formulados, têm, ambos, dificuldades implícitas. A decisão da escolha de um deles para representar um átomo, ou se ambos devem ser descartados e substituídos por outra formulação, deve ser feita com base em resultados de experimentos reais e não por conjecturas conceituais.

Rutherford em 1911 põe um ponto final no modelo do átomo de Thomson. Em experimentos notáveis realizados com observações de espalhamento de *partículas α* por lâminas metálicas, este físico Neozelandês mostra que, entre outros aspectos, a matéria é constituída por um grande vazio e que sua massa é concentrada em pequenas regiões do espaço. Prosseguindo nessas observações, e nos resultados experimentais realizados, Rutherford e colaboradores mostraram que um átomo deve ser visto como constituído por um núcleo maciço, contendo toda a carga positiva do sistema e de dimensões da ordem de 10^{-14} m. A massa do núcleo atômico, foi verificado, corresponde aproximadamente à massa molar do átomo e sua carga positiva, mostrou-se, tem uma magnitude (módulo) igual ao valor do número atômico Z do átomo considerado vezes a carga elementar do elétron, isto é carga nuclear = $+Ze$.

Não há lugar para o elétron no núcleo do átomo evidenciado por Rutherford. Estes elétrons devem, assim, situar-se em uma região externa ao núcleo atômico. Esta

região é denominada eletrosfera. Como a dimensão do núcleo atômico é da ordem de 10.000 vezes menor que o tamanho do próprio átomo, a eletrosfera deve possuir a dimensão do próprio átomo, com um raio de aproximadamente 10^{-10} m. Mas como os elétrons podem ser organizados na eletrosfera? Quais as forças que agem neste sistema de partículas subatômicas? Como estas forças garantem uma estabilidade mecânica para este sistema? E o que dizer a respeito do problema posto pela eletrodinâmica? Como conciliar este modelo com as propriedades óticas dos átomos e as características dos espectros de linhas formados pelos processos de emissão e absorção de luz? Este novo modelo poderia explicar outros fenômenos já observados ou prever novos resultados experimentais? O sucesso deste novo modelo de átomo dependerá de sua capacidade em resolver os problemas conhecidos e antecipar resultados, suas interpretações e as explicações adequadas para situações em que os átomos sejam colocados à prova em novos experimentos.

Vamos tratar destes problemas por partes. Inicialmente vamos investigar a estabilidade mecânica de um átomo modelo, o átomo de hidrogênio, e, a seguir, a questão do processo de emissão da radiação eletromagnética por partículas carregadas em movimento acelerado.

modelo planetário para o átomo de hidrogênio:

- a) A questão da força que atuam em um sistema de partículas carregadas e sua energia total

As questões enumeradas acima foram tratadas por Bohr, que, em 1913, oferece um modelo muito bem sucedido para o átomo de hidrogênio.

O átomo de hidrogênio é um sistema de partículas subatômicas mais simples que podemos conceber. Neste sistema temos um núcleo atômico de carga $+e$ ($Z=1$) e um elétron de carga $-e$ movendo-se na eletrosfera. Imaginando esta eletrosfera como a superfície (a casca) de uma esfera, o seu raio deve ser da ordem de 10^{-10} m. A massa do núcleo atômico é aproximadamente $1,67 \times 10^{-27}$ Kg, enquanto que o elétron tem uma massa de aproximadamente $9,11 \times 10^{-31}$ Kg. Devido à diferença entre a massa do núcleo deste átomo e a massa do elétron, podemos, como uma aproximação, considerar, neste sistema, o núcleo atômico em repouso e o elétron movimentando-se ao ser redor. Esta aproximação, útil neste momento, será corrigida mais tarde e, como consequência, novos resultados atômicos muito importantes poderão só então ser interpretados.

Por serem partículas carregadas, uma força atrativa (sinal negativo) de Coulomb é esperado atuar entre o elétron e o núcleo atômico no átomo de hidrogênio. Esta força tem uma natureza vetorial com um módulo que depende do produto das cargas, decai em uma taxa inversamente proporcional ao quadrado da distância que elas se encontram e na direção da linha (imaginária) que une estas duas cargas (lei de Coulomb):

$$\vec{F}_{Coulomb} \propto - \frac{e^2}{(x^2 + y^2 + z^2)} \frac{\vec{r}}{r}$$

Considerando o núcleo atômico posicionado na origem de um sistema cartesiano de coordenadas, o elétron se encontra a uma distância $r = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}$ desta origem. Também, $\vec{u}_r = \frac{\vec{r}}{r}$ é um vetor de módulo (magnitude) unitário, $\|\vec{u}_r\| = 1$, apontando na direção da linha reta que une o núcleo e o elétron e apontando na direção do núcleo atômico para o elétron, ver Fig. 3.2.

Escolhendo o sistema SI de unidade, temos o fator $1/(4\pi\epsilon_0) \approx 8,988 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$, e a força de Coulomb entre elétron e o núcleo atômico assume a forma:

$$\vec{F}_{Coulomb} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(x^2 + y^2 + z^2)} \vec{u}_r \quad [3.1]$$

Com a esta forma para a força de Coulomb, uma energia potencial elétrica de atração elétron-núcleo, pode ser obtida. Sabendo que uma energia potencial está relacionada com uma força pela relação:

$$\vec{F} = - \left(\hat{i} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z} \right)$$

uma energia potencial de atração elétron-núcleo

$$V(x, y, z) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} \quad [3.2]$$

é obtida. Os vetores unitários \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} indicam as direções x , y e z do sistema de coordenadas cartesiano. Estes são vetores com norma 1 (denominados, portanto, como vetores normalizados),

$$\hat{i} \cdot \hat{i} = \hat{j} \cdot \hat{j} = \hat{k} \cdot \hat{k} = 1$$

e ortogonais entre si,

$$\hat{i} \cdot \hat{j} = \hat{i} \cdot \hat{k} = \hat{j} \cdot \hat{k} = 0$$

O símbolo “ \cdot ” denota o produto escalar entre dois vetores. Um conjunto de vetores cujos elementos são dotados destas propriedades é denominado de conjunto ortogonormal (de vetores).

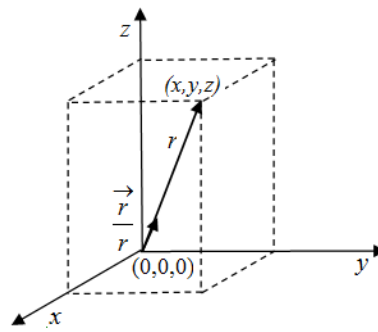


Figura 3.2: Sistema de coordenadas cartesiano. Uma partícula (o núcleo atômico) se encontra na origem (0,0,0) enquanto que um elétron se encontra no ponto (x,y,z) situado à uma distância

$r = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}$ da origem. $\vec{u}_r = \frac{\vec{r}}{r}$ é um vetor de módulo (magnitude) unitário, apontando na direção da linha reta que une a origem ao ponto (x, y, z).

A energia cinética total deste sistema de partículas é dada apenas pelo movimento do elétron (o núcleo está em repouso, na aproximação feita). Esta energia cinética é escrita como:

$$E_{cin} = \frac{m_e}{2} v^2 = \frac{m_e}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad [3.3]$$

A massa do elétron é representada por m_e e v é o módulo do vetor velocidade do elétron, $\vec{v} = \hat{i} v_x + \hat{j} v_y + \hat{k} v_z$ e $v = \|\vec{v}\| = \sqrt{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$. O resultado da soma da energia cinética com a energia potencial deste sistema fornece a energia total E_{tot} do átomo; esta energia total vale:

$$E = E_{cin} + V(x, y, z)$$

$$E = \frac{m_e}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} \quad [3.4]$$

Para se calcular a energia total deste sistema via a equação 3.4, é necessário conhecer a posição e velocidade do elétron para qualquer tempo t especificado. Isto é, é necessário conhecer a **trajetória** que o elétron segue no átomo, causado pela força atrativa de Coulomb. Queremos determinar a trajetória deste elétron resolvendo as equações da segunda lei de Newton para este problema.

- b) A trajetória do movimento clássico do elétron no átomo de hidrogênio. Formulando o problema em termos das coordenadas cartesianas.

Desejamos determinar a **trajetória** seguida por um elétron no modelo do átomo planetário que estamos desenvolvendo. Esta trajetória, conforme vimos, será guiada por uma força atrativa de Coulomb entre o núcleo atômico, carga positiva, e o elétron que é uma partícula que carrega uma carga negativa. Na busca da trajetória do elétron, vamos resolver a equação da dinâmica do problema que é ditada pelas equações da segunda lei de Newton da mecânica. Com a trajetória conhecida, poderemos determinar várias propriedades mecânicas de interesse deste sistema e, em especial, calcular a sua energia total via a equação 3.4. Para isto basta que sejam conhecidas as posições e velocidades do elétron para qualquer tempo t especificado.

Seguindo um procedimento equivalente ao adotado para o cálculo da trajetória dos raios catódicos, iniciamos esta nossa análise, escrevendo a segunda lei de movimento de Newton:

$$\vec{F} = m_e \vec{a}$$

para o problema que desejamos tratar. Desejamos determinar os vetores posição

$$\vec{r}(t) = x(t)\hat{i} + y(t)\hat{j} + z(t)\hat{k}$$

e velocidade,

$$\vec{v}(t) = v_x(t)\hat{i} + v_y(t)\hat{j} + v_z(t)\hat{k}$$

para o elétron, para todo um conjunto de tempo t desejado. Vamos esboçar a solução deste problema.

As componentes cartesianas do vetor velocidade do elétron estão relacionadas com as componentes cartesianas do seu vetor posição por uma derivada simples com relação ao tempo,

$$\begin{cases} v_x(t) = \frac{dx(t)}{dt} \\ v_y(t) = \frac{dy(t)}{dt} \\ v_z(t) = \frac{dz(t)}{dt} \end{cases} \quad [3.5a]$$

e, analogamente, as componentes cartesianas do vetor aceleração do elétron estão relacionadas com as componentes cartesianas do seu vetor velocidade por uma derivada simples com relação ao tempo,

$$\begin{cases} a_x(t) = \frac{dv_x(t)}{dt} \\ a_y(t) = \frac{dv_y(t)}{dt} \\ a_z(t) = \frac{dv_z(t)}{dt} \end{cases} \quad [3.5b]$$

Utilizando a expressão da força de Coulomb da Eq. 3.1 que atua entre o elétron e um núcleo atômico de carga $+e$, e a forma das componentes cartesianas da aceleração da

Eq. 3.5b, podemos escrever a segunda lei de Newton para o presente problema na forma:

$$\begin{cases} F_x = m \frac{dv_x(t)}{dt} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{xe^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \\ F_y = m \frac{dv_y(t)}{dt} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ye^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \\ F_z = m \frac{dv_z(t)}{dt} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \end{cases} \quad [3.6]$$

Este é sistema de equações que devemos resolver para determinar a trajetória do elétron no átomo de hidrogênio.

A busca de uma solução para este sistema de equações diferenciais apresenta-se um pouco complexo e desanimador. A complexidade vem do fator $(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}$, que ocorre no denominador dos termos do lado direito das igualdades do sistema de equações [3.6] e que mistura a participação das coordenadas x , y e z , em uma forma contendo a raiz quadrada do cubo da soma dos seus quadrados. É possível simplificar esta expressão para uma forma mais amena e simples de tratamento?

- c) A trajetória do movimento clássico do elétron no átomo de hidrogênio. Formulando o problema em termos das coordenadas esféricas.

Estamos com um problema para ser resolvido: determinar a trajetória no modelo do átomo de hidrogênio. Para isto, as equações de movimento de Newton foram escritas e um sistema de coordenadas cartesiano foi utilizado. Porém, a busca da solução para o sistema de equações diferenciais resultantes apresenta-se, aparentemente, um pouco complexo. A complexidade, foi apontado, vem do um fator $(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}$, que ocorre no denominador do termo correspondente à energia potencial eletrostática de atração elétron-núcleo atômico presente na formulação do modelo de átomo que estamos perseguindo. Neste termo há uma mistura das coordenadas cartesianas (x , y e z) que indicam a posição do elétron com relação ao núcleo atômico, em uma forma que contém a raiz quadrada do cubo da soma dos seus quadrados. A pergunta que nos fizemos foi, então, é possível simplificar esta expressão para uma forma mais amena e simples de tratamento?

Sim. A resposta a esta questão é sim.

Freqüentemente ocorre que equações da física para problemas de interesse prático têm uma forma complexa se são escritas em termos de coordenadas cartesianas. O que se pode fazer é verificar a possibilidade de se utilizar outro sistema de

coordenadas mais adequado para descrever o movimento de uma (ou mais) partícula(s) do sistema físico investigado. Por “mais adequado” deve ser entendido um sistema de coordenadas que tornam mais simples as equações de movimento da lei de Newton que se deseja resolver. Há, em tese, um número infinito de escolha para sistemas de coordenadas que podem ser utilizados na solução de problemas dinâmicos da física. A escolha de um destes sistemas é questão de julgar a maior simplicidade que eles proporcionam ao problema matemático envolvido e/ou uma descrição física mais simples, direta e clara da dinâmica investigada.

Para o presente problema, a raiz quadrada da soma dos quadrados das coordenadas cartesianas indica a escolha simples que podemos fazer.

Utilizando resultados trigonométricos simples, podemos escrever, por exemplo, $x=r\cos\varphi$ e $y=r\sin\varphi$, tal que a soma dos quadrados ($x^2 + y^2$) torna-se um único termo igual à r^2 , que é muito mais simples que a forma original. Uma rápida reflexão, mostra que a opção mais completa de transformação ($x=r\cos\varphi \sin\theta$, $y=r\sin\varphi \sin\theta$, $z=r\cos\theta$) é boa o suficiente para produzir a soma dos quadrados ($x^2 + y^2 + z^2$) como um termo único e igual à r^2 . Este resultado simplifica enormemente os denominadores dos termos do lado direito das igualdades da Eq. 3.6! Esta proposta significa definir um conjunto de novas coordenadas (r, θ, φ) para serem utilizadas na solução das equações de Newton, Eq. 3.6, em lugar do conjunto de coordenadas cartesianas (x, y, z).

O conjunto de coordenadas (r, θ, φ) discutido acima é chamado de (um sistema de) coordenadas esféricas. Neste novo sistema de coordenadas, um ponto é medido por sua distância r à origem, um ângulo polar φ mostrando o grau de orientação angular da projeção de um vetor tridimensional no plano xy (do sistema de coordenadas cartesianas dado), e um ângulo azimutal θ de orientação angular de um vetor tridimensional com relação ao eixo z (do sistema de coordenadas cartesianas dado), ver Figura 3.3.

Definida esta escolha, é necessário verificar como os vetores posição, velocidade e aceleração de uma partícula podem ser escritos neste novo sistema de coordenadas. Para isto, escrevemos inicialmente:

$$\vec{r}(t) = r(t) \cos \varphi(t) \sin \theta(t) \hat{i} + r(t) \sin \varphi(t) \sin \theta(t) \hat{j} + r(t) \cos \theta(t) \hat{k}$$

Com

$$\begin{cases} x(t) = r(t) \cos \varphi(t) \sin \theta(t) \\ y(t) = r(t) \sin \varphi(t) \sin \theta(t) \\ z(t) = r(t) \cos \theta(t) \end{cases} \quad [3.7]$$

Para prosseguir, vamos derivar do vetor posição $\vec{r}(t)$ com relação ao tempo t . Neste momento, com a finalidade de se usar uma notação mais leve e mais simples, vamos indicar uma derivada de qualquer variável com relação ao tempo colocando um “ponto” sobre o símbolo da variável tratada. Por exemplo, as derivadas com relação ao tempo das variáveis $r(t)$, $\varphi(t)$ e $\theta(t)$, serão indicadas como $\dot{r}(t)$, $\dot{\varphi}(t)$ e $\dot{\theta}(t)$, respectivamente. Isto é, $\dot{r}(t) = \frac{dr(t)}{dt}$, $\dot{\varphi}(t) = \frac{d\varphi(t)}{dt}$ e $\dot{\theta}(t) = \frac{d\theta(t)}{dt}$. Analogamente,

$\dot{x}(t)$, $\dot{y}(t)$ e $\dot{z}(t)$ são derivadas com relação às coordenadas $x(t)$, $y(t)$ e $z(t)$, respectivamente. No caso de se ter uma derivada segunda com relação ao tempo, utiliza-se dois pontos sobre o símbolo da variável trabalhada; três pontos para indicar uma derivada terceira, *etc.*, como nos exemplos $\ddot{x}(t) = \frac{d^2 x(t)}{dt^2}$ e $\dddot{x}(t) = \frac{d^3 x(t)}{dt^3}$.

Utilizando as propriedades da derivada do produto de funções, as componentes cartesianas (v_x , v_y , v_z) do vetor velocidade podem ser escritas como:

$$\begin{cases} v_x \equiv \dot{x}(t) = \dot{r} \cos \varphi \sin \theta - r \dot{\varphi} \sin \varphi \sin \theta + r \dot{\theta} \cos \varphi \cos \theta \\ v_y \equiv \dot{y}(t) = \dot{r} \sin \varphi \sin \theta + r \dot{\varphi} \cos \varphi \sin \theta + r \dot{\theta} \sin \varphi \cos \theta \\ v_z \equiv \dot{z}(t) = \dot{r} \cos \theta - r \dot{\theta} \sin \theta \end{cases} \quad [3.8]$$

O vetor velocidade pode ser escrito teremos, utilizando os resultados da Eq. 3.8, como:

$$\begin{aligned} \vec{v} = & (\dot{r} \cos \varphi \sin \theta - r \dot{\varphi} \sin \varphi \sin \theta + r \dot{\theta} \cos \varphi \cos \theta) \hat{i} \\ & + (\dot{r} \sin \varphi \sin \theta + r \dot{\varphi} \cos \varphi \sin \theta + r \dot{\theta} \sin \varphi \cos \theta) \hat{j} \\ & + (\dot{r} \cos \theta - r \dot{\theta} \sin \theta) \hat{k} \end{aligned}$$

ou, fazendo um ligeiro rearranjo das parcelas do lado direito do sinal da igualdade,

$$\begin{aligned} \vec{v} = & \dot{r}(\cos \varphi \sin \theta \hat{i} + \sin \varphi \sin \theta \hat{j} + \cos \theta \hat{k}) \\ & + \dot{\varphi}(-r \sin \varphi \sin \theta \hat{i} + r \cos \varphi \sin \theta \hat{j}) \\ & + \dot{\theta}(r \cos \varphi \cos \theta \hat{i} + r \sin \varphi \cos \theta \hat{j} - r \sin \theta \hat{k}) \end{aligned} \quad [3.9]$$

Para simplificar esta escrita, e melhor estampar o significado físico de cada termo deste vetor, três novos vetores \vec{u}_r , \vec{u}_φ , \vec{u}_θ são definidos,

$$\begin{cases} \vec{u}_r = \cos \varphi \sin \theta \hat{i} + \sin \varphi \sin \theta \hat{j} + \cos \theta \hat{k} \\ \vec{u}_\varphi = -\sin \varphi \hat{i} + \cos \varphi \hat{j} \\ \vec{u}_\theta = \cos \varphi \cos \theta \hat{i} + \sin \varphi \cos \theta \hat{j} - \sin \theta \hat{k} \end{cases} \quad [3.10]$$

Estes novos vetores formam um conjunto ortogonal de vetores normalizados, isto é, $\vec{u}_r \cdot \vec{u}_\varphi = \vec{u}_r \cdot \vec{u}_\theta = \vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_\theta = 0$ e $\vec{u}_r \cdot \vec{u}_r = \vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_\varphi = \vec{u}_\theta \cdot \vec{u}_\theta = 1$ (verifique estas relações), e apontam na direção dos movimentos radial e angular do elétron, ver

Figura 3.4. Por movimento radial deve ser entendido como o movimento do elétron ao longo da linha orientada ao longo do vetor \vec{r} .

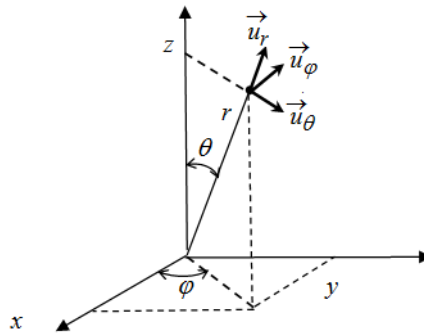


Figura 3.4: Direção e sentido dos vetores \vec{u}_r , \vec{u}_ϕ , \vec{u}_θ definidos pelas relações 3.10.

Com estes novos vetores de orientação radial e angular, o vetor velocidade do elétron ganha a forma

$$\vec{v} = \dot{r} \vec{u}_r + r \dot{\phi} \sin \theta \vec{u}_\phi + r \dot{\theta} \vec{u}_\theta \quad [3.11]$$

mais amena e de fácil interpretação.

De fato, o primeiro termo do lado direito do sinal da igualdade é a contribuição radial da velocidade do elétron ao longo do vetor \vec{r} , o segundo termo corresponde à contribuição para o movimento angular em torno do eixo z , com uma velocidade angular dada por $\dot{\phi}$, e o terceiro termo é a contribuição para um segundo movimento angular em torno de um eixo perpendicular ao eixo z e contido no plano xy com uma velocidade angular dada por $\dot{\theta}$, ver Figura 3.5.

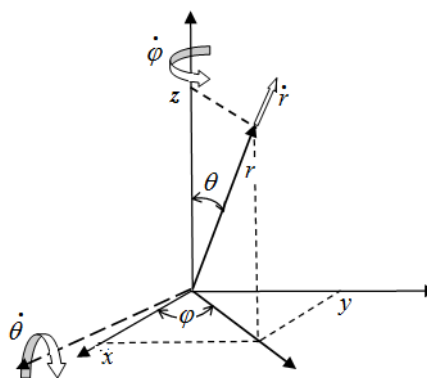


Figura 3.5: direção dos movimentos descritos

pelas velocidades radial $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$ e angulares

$$\dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt} \text{ e } \dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt}, \text{ respectivamente.}$$

O módulo quadrado desta velocidade é

$$v^2 = (\dot{r})^2 + r^2(\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta + r^2(\dot{\theta})^2 \quad [3.12]$$

ou,

$$v^2 = v_r^2 + v_{t.angencial}^2$$

com a definição para as velocidades radial v_r , $v_{t.angencial}$ e angular ω pelas relações

$$\begin{cases} v_r = \dot{r} \\ v_{t.angencial} = r\omega \\ \omega = \sqrt{(\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta + (\dot{\theta})^2} \end{cases} \quad [3.13]$$

Estamos prontos para determinar, agora, o vetor aceleração do elétron. Para isto, basta derivar o vetor velocidade da Eq. 3.11, observar que o conjunto de vetores \vec{u}_r , \vec{u}_φ , \vec{u}_θ depende implicitamente do tempo através as variáveis radial r e angulares θ e φ , e fazer alguns rearranjos simplificadores, para obtermos:

$$\vec{a} = a_r \vec{u}_r + a_\theta \vec{u}_\theta + a_\varphi \vec{u}_\varphi \quad [3.14]$$

As componentes radial, a_r , e angulares, a_θ e a_φ , deste vetor da aceleração do elétron são dadas por (a dedução destas três quantidades é dada no final do texto desta aula):

$$\begin{cases} a_r = [\ddot{r} - r(\dot{\theta})^2 - r(\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta] \\ a_\theta = [r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta} - r(\dot{\varphi})^2 \sin \theta \cos \theta] \\ a_\varphi = [r\ddot{\varphi} \sin \theta + 2\dot{r}\dot{\varphi} \sin \theta + 2r\dot{\theta}\dot{\varphi} \cos \theta] \end{cases} \quad [3.15]$$

Retornemos à equação da segunda lei de Newton, $\vec{F} = m_e \vec{a}$. Conhecendo as componentes radial e angulares do vetor aceleração e lembrando que a força de Coulomb é uma força radial, isto é aponta apenas na direção do vetor \vec{u}_r , ver Eq. 3.1,

$$\vec{F}_{Coulomb} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \vec{u}_r$$

encontramos:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_r = m_e a_r = m_e [\ddot{r} - r(\dot{\theta})^2 - r(\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta] = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad [3.16a] \\ F_\theta = m_e a_\theta = m_e [r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta} - r(\dot{\varphi})^2 \sin \theta \cos \theta] = 0 \quad [3.16b] \\ F_\varphi = m_e a_\varphi = m_e [r\ddot{\varphi} \sin \theta + 2\dot{r}\dot{\varphi} \sin \theta + 2r\dot{\theta}\dot{\varphi} \cos \theta] = 0 \quad [3.16c] \end{array} \right.$$

Se compararmos os resultados das Eq. 3.16a–c com a equação do problema original expresso pela Eq. 3.6, parece que, em vez de simplificar, a troca do sistema de coordenadas cartesianas pelo sistema de coordenadas esféricas, tornou a solução do problema proposto mais complicada. Esta impressão não procede, entretanto. Os termos que entram nas três equações 3.16a–c podem ser prontamente interpretados e, esclarecidos, nos dirão muito a respeito da estabilidade mecânica deste sistema de partículas carregadas que estamos estudando.

Mas isto fica para o nosso novo encontro na próxima aula.

Apêndice I

Dedução do conjunto de equações 3.15.

Desejamos encontrar a derivada com relação ao tempo das componentes do vetor velocidade, Eq. 3.11. Para isto, basta derivar, um a um, os termos que formam as componentes deste vetor e observar que os vetores \vec{u}_r , \vec{u}_φ , \vec{u}_θ depende implicitamente do tempo via as variáveis radial r e angulares θ e φ . A derivada procurada, explicitamente, é dada por:

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \ddot{r}\vec{u}_r + r\ddot{\varphi}\sin\theta\vec{u}_\varphi + r\ddot{\theta}\vec{u}_\theta + \dot{r}\frac{d\vec{u}_r}{dt} + r\dot{\varphi}\sin\theta\frac{d\vec{u}_\varphi}{dt} + r\dot{\theta}\frac{d\vec{u}_\theta}{dt} + \dot{r}\dot{\varphi}\sin\theta\vec{u}_\varphi + r\dot{\varphi}\dot{\theta}\cos\theta\vec{u}_\varphi + \dot{r}\dot{\theta}\vec{u}_\theta \quad [\text{A3.1}]$$

As derivadas $\frac{d\vec{u}_r}{dt}$, $\frac{d\vec{u}_\varphi}{dt}$ e $\frac{d\vec{u}_\theta}{dt}$ podem ser prontamente avaliadas, fazendo uso das definições da Eq. 3.10 e das regras de derivadas de produtos e de funções implícitas. Os resultados, com alguns rearranjos simples efetuados, são:

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\vec{u}_r}{dt} = \dot{\varphi}\sin\theta(-\sin\varphi\hat{i} + \cos\varphi\hat{j}) + \dot{\theta}(\cos\varphi\cos\theta\hat{i} + \sin\varphi\cos\theta\hat{j} - \dot{\theta}\sin\theta\hat{k}) \\ \frac{d\vec{u}_r}{dt} = \dot{\varphi}\sin\theta\vec{u}_\varphi + \dot{\theta}\vec{u}_\theta \end{array} \right. \quad [\text{A3.2-I}]$$

$$\text{(II)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\vec{u}_\varphi}{dt} = -\dot{\varphi}(\cos\varphi\hat{i} + \sin\varphi\hat{j}) \\ \frac{d\vec{u}_\varphi}{dt} = -\dot{\varphi}\cos\varphi\vec{u}_r - \dot{\theta}\sin\varphi\vec{u}_\theta \end{array} \right. \quad [\text{A3.2-II}]$$

$$\text{(III)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\vec{u}_\theta}{dt} = \dot{\varphi}\cos\theta(-\sin\varphi\hat{i} + \cos\varphi\hat{j}) - \dot{\theta}(\cos\varphi\sin\theta\hat{i} + \sin\varphi\sin\theta\hat{j} + \cos\theta\hat{k}) \\ \frac{d\vec{u}_\theta}{dt} = \dot{\varphi}\cos\theta\vec{u}_\varphi - \dot{\theta}\vec{u}_r \end{array} \right. \quad [\text{A3.2-III}]$$

Inserindo as equações A3.2-I, A3.2-II e A3.2-III na equação A3.1, organizando e coletando os termos comuns nos vetores \vec{u}_r , \vec{u}_φ , \vec{u}_θ , chega-se rapidamente ao conjunto de equações 3.15.

Auto-avaliação

Para todos os exercícios propostos abaixo, utilize um sistema de coordenadas cartesianas para expressar suas respostas.

- 4) Escreva a expressão para a energia total do átomo de hidrogênio, admitindo que o núcleo atômico esteja em movimento com uma velocidade $\vec{V}_N = V_{xN}\vec{i} + V_{yN}\vec{j} + V_{zN}\vec{k}$.
- 5) Escreva a expressão para a energia total do átomo de Hélio. Este sistema é formado por um núcleo atômico de carga $Z=+2e$ e dois elétrons. Considere que o núcleo atômico esteja em repouso com relação ao sistema de coordenadas escolhido.
- 6) O átomo de urânio é formado por um núcleo atômico de carga $Z=+92e$ e 92 elétrons. Escreva, de forma mais compacta possível, a expressão para a energia total deste átomo.
- 7) Escreva a expressão para a energia total do átomo de deutério. Este sistema é equivalente ao átomo de hidrogênio, mas tendo a massa do núcleo aproximadamente duas vezes mais pesada que a massa do núcleo do átomo de hidrogênio.
- 8) Este sistema é formado por um núcleo atômico de carga $Z=+2e$ e dois elétrons. Considere que o núcleo atômico esteja em repouso com relação ao sistema de coordenadas escolhido.
- 9) Escreva a expressão para a energia total para a molécula de hidrogênio, H_2 . Este sistema formado por dois elétrons e dois núcleos atômicos, cada um tendo carga $Z=+e$, e separados por uma distância R .
- 10) Na aula 1, a Eq. 14 apresenta a força de Lorenz. Esta força governa o movimento de uma partícula de massa m , carga q e velocidade \vec{v} submetida simultaneamente à ação de um campo elétrico \vec{E} e um campo magnético \vec{B} .

Escreva a expressão para as três componentes cartesianas da força total sofrida por um elétron no átomo de hidrogênio que se encontra submetido à uma força de Lorentz com o campo elétrico dirigido ao longo do eixo y e o campo magnético ao longo do eixo z . Sugestão: siga os procedimentos que levaram ao conjunto de equações 3.6.

Aula 3

☉ modelo planetário para o átomo de hidrogênio:

d) A trajetória do movimento clássico do elétron no átomo de hidrogênio. Interpretação dos resultados obtidos.

Seguindo a mecânica de Newton, encontramos o conjunto de equações diferenciais acopladas, Eqs. 3.16a–c, cujas soluções, auxiliado pela solução do conjunto de equações

$$\begin{cases} \dot{r}(t) = \frac{dr(t)}{dt} \\ \dot{\varphi}(t) = \frac{d\varphi(t)}{dt} \\ \dot{\theta}(t) = \frac{d\theta(t)}{dt} \end{cases}$$

nos fornece a posição $\{r(t), \theta(t), \varphi(t)\}$ e velocidade $\{\dot{r}(t), \dot{\theta}(t), \dot{\varphi}(t)\}$ do elétron no modelo que se está trabalhando para o átomo de hidrogênio. Este conjunto de soluções corresponde à trajetória do elétron neste átomo.

Antes de avançarmos e procurarmos uma solução na base da *força bruta* para estes conjuntos de equações diferenciais é conveniente analisarmos e darmos uma interpretação física para cada um dos termos presentes nas equações 3.16. Adotando este procedimento, podemos fazer uma introspecção maior sobre a natureza física do problema e conseguirmos subsídios extras para nos ajudar a resolver de forma simples e clara o problema matemático posto. Desta forma, vamos às interpretações físicas que podem ser associadas à cada um dos termos das equações 3.16.

Primeiramente observamos que as variáveis contendo a segunda derivada no tempo, $m_e \ddot{r}$, $m_e \ddot{\theta}$ e $m_e \ddot{\varphi}$, são as acelerações radiais e angulares, respectivamente, sentidas pelo elétron. As equações 3.16b e 3.16c podem então ser escritas como

$$\left\{ m_e \ddot{\theta} = -m_e \left[\frac{2}{r} \dot{r} \dot{\theta} - (\dot{\varphi})^2 \sin \theta \cos \theta \right] = F_{\text{Coriollis}}^{(\theta)} \right. \quad [3.16b]$$

$$\left\{ m_e \ddot{\varphi} = -2m_e \left[\frac{1}{r} \dot{r} \dot{\varphi} + \dot{\theta} \dot{\varphi} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right] = F_{\text{Coriollis}}^{(\varphi)} \right. \quad [3.16c]$$

Estas equações mostram que o elétron mantém um movimento angular acelerado ao longo das direções θ e φ causado pelas forças efetivas $F^{(\theta)}$ e $F^{(\varphi)}$, denominadas forças de Coriolis. As forças de Coriolis são forças virtuais sentidas por um objeto localizado em um sistema de referência em movimento angular. Por exemplo, todos os objetos em movimento sobre ou nas proximidades da superfície da terra estão submetidos constantemente a uma força de Coriolis devido ao movimento de rotação da

terra; esta força causa uma deflexão no movimento destes objetos (Para uma demonstração prática deste efeito, faça uma pesquisa sobre o Pendulo de Foucault. Também veja a influência da força de Coriolis nos movimentos de grandes massas de ar (movimento dos ventos) e no movimento de escoamento de um volume de líquido pelo ralo de uma pia, entre outros). Observe que o movimento angular do elétron só se sustenta se as velocidades $\dot{\theta}$ e $\dot{\varphi}$ ao longo dos ângulos θ e φ não forem nulas. Caso contrário o elétron não poderia mais realizar um movimento de rotação em torno do núcleo e o único movimento então possível seria um movimento radial, com variações apenas ao da distância r ao núcleo atômico. Finalmente, será importante para o que se segue, observe que, de acordo com a Eq. 3.13, a velocidade angular ω do elétron será nula se as velocidades $\dot{\theta}$ e $\dot{\varphi}$ forem ambos nulas.

Outro resultado muito importante para nossa discussão sobre a estabilidade do átomo de hidrogênio está guardado na Eq. 3.16c. Para mostrar este resultado, vamos multiplicar os dois lados da igualdade estabelecida pela Eq. 3.16c pelo produto $r \sin \theta$ (um termo diferente de zero), para obtermos:

$$m_e[r^2 \ddot{\varphi} \sin^2 \theta + 2r \dot{r} \dot{\varphi} \sin^2 \theta + 2r^2 \dot{\theta} \dot{\varphi} \sin \theta \cos \theta] = 0$$

A seguir, é fácil verificar que os termos do lado esquerdo da igualdade acima é nada mais, nada menos, que a derivada com relação ao tempo da quantidade $p_\varphi = m_e r^2 \dot{\varphi} \sin^2 \theta$. De fato, utilizando as regras de derivação de um produto de funções e derivadas implícitas de funções, a derivada p_φ com relação ao tempo, é:

$$\frac{dp_\varphi}{dt} = m_e[r^2 \ddot{\varphi} \sin^2 \theta + 2r \dot{r} \dot{\varphi} \sin^2 \theta + 2r^2 \dot{\theta} \dot{\varphi} \sin \theta \cos \theta] = 0$$

que coincide com a expressão acima. Desta forma, temos que p_φ é uma constante de movimento. Uma constante de movimento é uma função da mecânica que não varia com o tempo; permanece constante durante todo o movimento de uma partícula ou um sistema de partículas. Acabamos de encontrar uma destas constantes de movimento para o elétron:

$$\frac{dp_\varphi}{dt} = 0$$

Embora seja uma constante, vamos chamar esta constante de A , isto é,

$$p_\varphi = m_e r^2 \dot{\varphi} \sin^2 \theta = A \quad [3.17]$$

Não sabemos o valor numérico desta constante A . Este é um dado que precisaremos ainda decidir, que trajetória do elétron seja completamente conhecida.

Interessante, a expressão para p_φ pode ser obtida pela relação envolvendo as componentes cartesianas (x, y) e (\dot{x}, \dot{y}) , respectivamente, dos vetores posição e velocidade do elétron. Isto pode ser visto se formos a diferença

$$p_\phi = m_e [x(t)\dot{y}(t) - y(t)\dot{x}(t)]$$

Substituindo as expressões as correspondentes do vetor posição e velocidade, ver Eq. 3.7 e Eq. 3.8, podemos rapidamente mostrar que

$$p_\phi = m_e [x(t)\dot{y}(t) - y(t)\dot{x}(t)] = m_e r^2 \dot{\phi} \sin^2 \theta.$$

Lembrando de alguns resultados aprendidos anteriormente da mecânica, percebemos que a relação acima pode ser obtida pelo produto vetorial (\times) entre os vetores posição \vec{r} e o momento linear (ou quantidade de movimento) $\vec{p} = m\vec{v}$,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad [3.18]$$

Este produto vetorial fornece a quantidade física \vec{L} , denominada momento angular de uma partícula. Além do mais, utilizando os resultados da álgebra vetorial, podemos escrever as componentes cartesianas (L_x, L_y, L_z) do vetor momento angular como:

$$\begin{cases} L_x = m(yv_z - zv_y) = m(y\dot{z} - z\dot{y}) \\ L_y = m(zv_x - xv_z) = m(z\dot{x} - x\dot{z}) \\ L_z = m(xv_y - yv_x) = m(x\dot{y} - y\dot{x}) \end{cases} \quad [3.19]$$

Fazendo a massa da partícula m igual à massa do elétron, m_e , partícula recuperamos o resultado mostrado acima para p_ϕ .

Este resultado mostra, portanto, que, a componente z do momento angular correspondente ao movimento do elétron no átomo de hidrogênio é uma constante. Este é um resultado importante e simplificador. Simplificador por que, sendo uma constante, podemos escolher arbitrariamente uma direção preferencial para o vetor momento angular \vec{L} e, estando isolado o sistema, esta direção manter-se-á fixa e constante para todo o período de movimento do elétron. Uma orientação particularmente ótima é, sem qualquer perda de generalidade para na solução do problema proposto, é ter o vetor momento angular \vec{L} orientado na direção z do sistema de coordenadas empregado. A Figura 3.6 ilustra esta escolha.

Com esta orientação, o ângulo azimutal θ permanece fixo e igual a $\pi/2$ e o movimento do elétron ocorre integralmente no plano xy . Também, isto significa que, por ser θ constante, a velocidade angular $\dot{\theta}$ é nula. Com esses resultados, inserindo $\theta = \pi/2$ e $\dot{\theta} = 0$, o conjunto de equações 3.16 torna-se consideravelmente mais simples:

$$\begin{cases} m_e \ddot{\theta} = 0 & [3.16b^0] \\ m_e \ddot{\phi} = -\frac{2m_e}{r} \dot{r} \dot{\phi} & [3.16c^0] \end{cases}$$

A solução da equação 3.16b⁰ é imediata e nos dá $\dot{\theta} = \text{constante}$. Para ficar de acordo com os resultados acima discutidos, a escolha para o valor desta constante é 0

(zero); assim, $\dot{\theta} = 0$ e, portanto, $\theta = \theta_0$. Também, θ_0 é um ângulo constante que escolhemos acima ser igual a $\pi/2$. Todas as informações sobre a trajetória do elétron com relação à variável angular θ está agora conhecida. E o movimento descrito pelo ângulo φ ? A solução da equação 3.16⁰ nos equipa com estas informações. Esta solução pode imediatamente ser reconhecida (ver Eq. 3.17, para $\theta = \pi/2$) como sendo quantidade

$$m_e r^2 \dot{\varphi} = A \quad [3.20]$$

para alguma constante A . Esta solução pode ser reescrita como

$$\dot{\varphi} = \omega = \frac{A}{m_e r^2} \quad [3.21]$$

onde $\omega = \dot{\varphi}$ (ver Eq. 3.13, para a escolha feita $\theta = \pi/2$ e $\dot{\theta} = 0$) é a frequência angular do elétron em torno do eixo z .

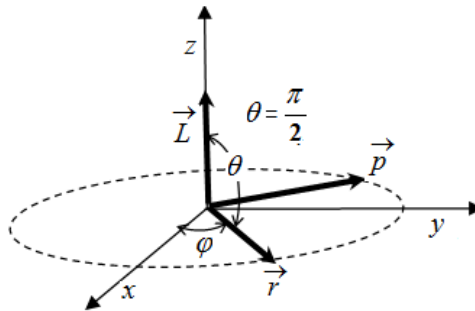


Figura 3.6: Orientação do vetor momento angular \vec{L} ao na direção do eixo z do sistema de coordenada cartesiano utilizado para a descrição do movimento de um elétron no átomo de hidrogênio. Nesta orientação, o movimento do elétron ocorre integralmente no plano xy .

A Eq. 3.21 é um dos resultados mais importantes que temos em mãos para se estabelecer a estabilidade do átomo de hidrogênio. Note que, por meio desta equação, que a frequência angular ω é inversamente proporcional ao quadrado da distância do elétron ao núcleo; quanto menor r , maior é a sua velocidade angular e, reciprocamente, quanto maior r , menor é a sua velocidade.

Antes de prosseguirmos, observe que, conforme a Eq. 3.16⁰, o elétron se encontra em um movimento acelerado com uma aceleração angular $m_e \ddot{\varphi}$. Como comentado anteriormente, pela teoria do eletromagnetismo, uma partícula carregada em movimento acelerado perde energia na forma de radiação eletromagnética (luz). Desta forma, este elétron acelerado deve emitir radiação eletromagnética com uma frequência ω , idêntica à frequência do seu movimento angular, e perder energia. As consequências desta perda de energia serão analisadas na seção seguinte.

Vamos voltar nossas atenções, agora, para o movimento radial do elétron. Nosso ponto de partida é a Eq. 3.16a:

$$m_e \ddot{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} + m_e [r(\dot{\theta})^2 - r(\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta]$$

Esta equação pode ser simplificada, utilizando a definição da frequência angular ω da Eq. 3.13, tal que

$$m_e \ddot{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} + m_e r \omega^2 \quad [3.22]$$

Desta equação podemos ler que o elétron tem uma aceleração radial \ddot{r} que, multiplicada por sua massa, nos dá a força F_r com que ele movimenta-se radialmente (isto é, ao longo da linha reta que une o elétron ao núcleo atômico, ver Fig. 3.5). Esta

força contém duas contribuições. A primeira contribuição, $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$, é prontamente

identificada como uma atração (observe o sinal negativo) Coulombiana do elétron pelo núcleo atômico; uma força presente sempre que partículas com cargas elétricas estão envolvidas em um sistema físico. Esta força atrativa arrasta o elétron em direção ao núcleo e, se não for contrabalançada, implicará no colapso deste modelo planetário proposto para o átomo. Por outro lado, a segunda contribuição, $+m_e r \omega^2$, é uma força virtual, denominada força centrífuga, cuja origem está ligada ao movimento de rotação de uma (ou um sistema) de partícula. Devido a este movimento de rotação, uma (ou um sistema) de partícula experimenta uma força que tem a uma direção radial e que tem o sentido (aponta) para fora do centro de rotação.

Em razão destas duas forças atuarem em sentidos opostos, o movimento do elétron pode ser equilibrado de forma a fazer sua aceleração radial nula. Para isto basta que a frequência angular ω seja ajustada a um valor fixo para a distância elétron-núcleo r , ou, reciprocamente, que a distância elétron-núcleo r seja ajustada para um valor fixo de frequência angular ω tal que, se

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e r \omega^2 \quad [3.23]$$

então, $m_e \ddot{r} = 0$.

Desta maneira, rearranjando a Eq. 3.23, podemos escrever o par de equações:

$$\omega = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m_e r^3}} \quad \text{ou} \quad r = \sqrt[3]{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e \omega^2}} \quad [3.24]$$

Interessante notar que este tipo de equilíbrio de forças ocorrendo para um corpo realizando um movimento angular é utilizado para se colocar, posicionar e manter satélites artificiais (como, por exemplo, os satélites de comunicação e pesquisa) em torno da terra. Neste caso, em lugar da força de atração eletrostática há a força de atração gravitacional que depende do produto das massas dos corpos envolvidos e o

quadrado da distância entre eles. Escolhida uma altura h em que se deseja manter um satélite artificial em órbita ao redor da terra, então a sua velocidade angular deverá ser ajustada em

$$\omega = \sqrt{G \frac{m_{\text{satélite}} M_{\text{terra}}}{h^3}}$$

(G é a constante gravitacional universal). Por outro lado, se se deseja colocar em órbita um satélite orbitando mesma frequência de rotação da terra, ω_{terra} (o período de rotação corresponde a 24 h; estes são os chamados satélites estacionários) então o seu raio da órbita

$$h = \sqrt[3]{G \frac{m_{\text{satélite}} M_{\text{terra}}}{\omega_{\text{terra}}^2}}$$

será de aproximadamente 36 000 Km. Também, a Eq. 3.24 é a explicação para a terceira lei de Kepler para os movimentos de planetas que estabelece que o quadrado do período da órbita de um planeta é diretamente proporcional ao cubo do raio de sua órbita.

Mas vamos retornar ao modelo atômico para o átomo de hidrogênio que estávamos descrevendo. Procuramos a resposta para a pergunta feita originalmente: como um sistema formado por duas partículas de cargas opostas, mantidas separadas por uma distância r , pode alcançar uma estabilidade mecânica? A Eq. 3.23 nos dá a resposta desejada: é suficiente que estas partículas mantenham um movimento de rotação relativo uma com relação à outra.

No modelo planetário, desenvolvido para o átomo de hidrogênio, colocamos o núcleo atômico em repouso, e assim, o elétron tem que executar um movimento de rotação com uma velocidade angular ω em torno deste núcleo, para se manter a uma distância r fixa deste núcleo. Para que a estabilidade mecânica seja mantida, os valores para a velocidade angular ω e a distância elétron-núcleo r devem ser ajustados de tal forma a satisfazer a relação dada pela Eq. 3.23. A Figura 3.7 nos dá uma visão geométrica deste sistema e o balanço de forças envolvidas.

Equivalente ao resultado mostrado pela Eq. 3.14, a nova relação entre o raio da órbita r do elétron e sua velocidade angular ω obtido pela Eq. 3.21, vemos que o quadrado da frequência angular é inversamente proporcional ao cubo da distância do elétron ao núcleo; novamente, observamos quanto menor r , maior é a sua velocidade angular e, reciprocamente, quanto maior r , menor é a sua velocidade. A propósito, estas duas equações nos dão, ambas, uma relação entre o raio da órbita do elétron e sua velocidade angular.

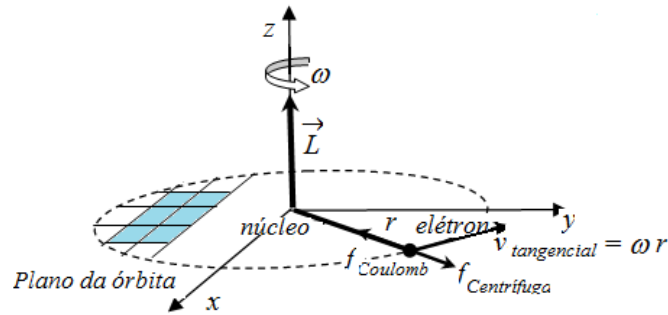


Figura 3.7: Elementos físicos utilizados no estudo da estabilidade mecânica de um núcleo atômico e um elétron executando um movimento de rotação com uma velocidade angular ω em torno do eixo z do sistema de coordenadas cartesiano escolhido. \vec{L} é o vetor momento angular associado ao movimento de rotação do elétron em torno do núcleo atômico.

Combinando as equações 3.24 e 3.21, podemos escrever duas novas expressões em que r e ω podem ser determinados pelo valor da constante A (ver Eq. 3.20). A constante A foi anteriormente identificada como o valor da componente L_z do momento angular do elétron. Estas duas novas equações são:

$$\begin{cases} r = \frac{4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} A^2 & [3.25] \\ \omega = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{A^3} & [3.26] \end{cases}$$

Para completar este estudo, vamos determinar a energia total E_{tot} deste sistema físico. Utilizando a expressão do módulo quadrado do vetor velocidade, Eq. 3.12, e inserindo-a na fórmula que nos dá a energia cinética do elétron, Eq. 3.3, obtemos:

$$E_{cin} = \frac{m_e}{2} [\dot{r}^2 + r^2 (\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta + r^2 (\dot{\theta})^2]$$

Cada termo que entra nesta expressão tem uma interpretação específica. O primeiro termo, $\frac{m_e}{2} \dot{r}^2$, representa a energia cinética correspondente ao movimento radial do elétron. O segundo termo, $\frac{m_e r^2 \sin^2 \theta}{2} \dot{\varphi}^2$, representa a contribuição da energia cinética devido ao movimento angular (um movimento de rotação) do elétron no plano xy e em torno do eixo z (que é perpendicular ao plano xy). Observe que a quantidade $r_{\perp} = r \sin \theta$, corresponde à projeção do vetor \vec{r} da no plano xy . Finalmente, o

terceiro termo, $\frac{m_e r^2}{2} \dot{\theta}^2$, corresponde a contribuição da energética cinética devido ao movimento angular do elétron com relação a um eixo qualquer traçado no plano xy .

Prosseguindo, utilizando a última igualdade da Eq. 3.13, podemos reescrever a expressão da energia cinética como

$$E_{cin} = \frac{m_e}{2} [\dot{r}^2 + r^2 \omega^2].$$

No caso em que estamos tratando, a velocidade radial \dot{r} do elétron é nula, e, assim, sua energia cinética vem apenas do movimento de rotação em torno do núcleo atômico e é dada por

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m_e r^2 \omega^2.$$

O outro termo de energia que entra no sistema em foco é a energia potencial. Para a energia potencial coulombiana, Eq. 3.2, utilizando as coordenadas esféricas, temos,

$$V(x, y, z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Combinando estas duas formas de energia, a energia total do elétron no átomo de hidrogênio pode ser conhecida pela fórmula

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m_e r^2 \omega^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad [3.27]$$

Simplificando um pouco mais, utilizando a Eq. 3.24, podemos igualmente bem escrever esta energia em função apenas do raio r da órbita do elétron,

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} \quad [3.28]$$

ou em função da frequência angular ω do elétron (ver Eq. 3.24),

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \right)^{1/3} \omega^{2/3} \quad [3.29]$$

Estes são os resultados finais que marcam a conclusão deste nosso estudo sobre a estabilidade mecânica do modelo planetário do átomo de hidrogênio. Este é o modelo que viria a substituir o modelo atômico de Thomson que, por sua vez foi o sucessor do modelo atômico de Dalton.

Os resultados que encontramos estabelecem que, neste novo modelo planetário para o átomo, o elétron gira em torno do núcleo atômico, gerando uma órbita fixa e mantida em um único plano. Perpendicular a este plano da órbita temos um vetor característico do movimento, o vetor momento angular \vec{L} . Uma das componentes deste vetor, a componente perpendicular ao plano da órbita do elétron, tem um valor igual a A . Conhecido o valor desta constante A , então, através da Eq. 3.20, podemos calcular o raio da órbita do elétron no átomo de hidrogênio, sua frequência de rotação em torno do

núcleo atômico e sua energia total, ver equações 3.25, 3.26 e as derradeiras equações 3.28 e 3.29.

Por outro lado, ocorre que não conhecemos ainda o valor desta constante A , e, já anunciando, há um problema com este modelo de átomo: o elétron é uma partícula carregada que está sofrendo uma aceleração tangencial, conforme nos informa a Eq. 3.17^o. O problema não é causado pela estabilidade mecânica deste sistema; isto nós já analisamos e nos asseguramos que pode ser perfeitamente resolvido pelo equilíbrio das forças Coulombiana e centrífuga, Eq. 3.23. O problema está é com o eletromagnetismo. Conforme foi amplamente antecipado, partículas carregadas, mantidas em um movimento acelerado, perdem energia na forma de radiação eletromagnética (luz). Mas qual o tipo de radiação eletromagnética este átomo deve emitir? A resposta a esta questão pode esperar até nosso próximo encontro.

Aula 4

⊕ modelo planetário para o átomo de hidrogênio:

e) Os postulados de Bohr e o átomo de Bohr.

O problema da estabilidade mecânica do modelo do átomo planetário foi amplamente discutido e suas bases firmemente estabelecidas. Com um único parâmetro, a constante A que corresponde à componente L_z do momento angular do movimento angular do elétron em torno do núcleo atômico, podemos determinar o raio r da órbita do elétron, sua frequência ω de rotação em torno do núcleo atômico e sua energia total E_{tot} . O valor desta constante ainda não é conhecido, entretanto.

Por outro lado, temos ainda o problema relacionado ao fato do elétron ser uma partícula carregada que se movimenta com uma aceleração angular $a_\varphi = r\omega^2$ em torno do eixo que aponta na direção do seu momento angular \vec{L} . Ocorre que este elétron acelerado deveria perder energia na forma de radiação eletromagnética (luz). Queremos analisar agora esta questão: qual o tipo de radiação eletromagnética (qual a frequência) este átomo deve emitir?

A resposta a esta pergunta é direta: a radiação eletromagnética emitida por uma partícula carregada em um movimento acelerado deve ter uma frequência ν_{rad} igual a frequência angular ω da partícula acelerada dividido por 2π :

$$\nu_{rad} = \frac{\omega}{2\pi} \quad [3.30]$$

A radiação eletromagnética é uma forma de energia que exhibe um comportamento ondulatório ao se propagar entre dois pontos no espaço. A radiação eletromagnética é produzida por um campo elétrico e campo magnético que oscilam no tempo e no espaço em planos perpendiculares entre si e perpendicular à direção de propagação da energia. No vácuo a velocidade de propagação desta forma de energia é constante e igual a $c = 2,999\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$, a chamada velocidade da luz no vácuo. A radiação eletromagnética é classificada de acordo com sua frequência ou comprimento de onda. O conjunto desta radiação, para diferentes frequências, é denominado espectro eletromagnético que engloba as ondas de rádio, microondas, radiação infravermelho, radiação visível, ultravioleta, raios-x e raios gama (ou raios γ). A Tabela 3.1 mostra, de forma simplificada, estas regiões do espectro eletromagnético e o intervalo aproximado de variação de suas frequências. Nesta tabela, as radiações eletromagnéticas estão arranjadas em ordem de energia crescente: a energia das ondas de rádio é menor que a das microondas, que é menor que do infravermelho, etc. A radiação mais energética apresentada são os raios γ . A frequência ν e comprimento de onda λ de uma radiação eletromagnética são relacionados entre si através da expressão

$$\nu \lambda = c \quad [3.31]$$

onde c é a velocidade da luz. A unidade Hz para a frequência é o Hertz que corresponde a um número de ciclos por unidade de tempo em segundos, isto é, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ ciclo s}^{-1}$.

Tabela 3.1: Regiões do espectro eletromagnético classificado de acordo com sua frequência (em Hz) e comprimento de onda (em nm, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Região	Frequência ν (Hz)	Comprimento de onda λ (nm)
Ondas de rádio	$< 3 \times 10^9$	$> 1 \times 10^8$
Microondas	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$1 \times 10^8 - 1 \times 10^5$
Infravermelho	$3 \times 10^{12} - 4,3 \times 10^{14}$	$1 \times 10^5 - 700$
Visível	$4,3 \times 10^{14} - 7,5 \times 10^{14}$	$700 - 400$
Ultravioleta	$7,5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$400 - 20$
Raios-X	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$20 - 0,01$
Raios γ	$> 3 \times 10^{19}$	$< 0,01$

Dois problemas temos: qual o valor devemos escolher ou usar para a constante A? Segundo, admitindo que o átomo de hidrogênio emita energia na forma de radiação eletromagnética, em qual região do espectro eletromagnético esta radiação deve ser emitida? Podemos fornecer estimativas para estas respostas.

Admitindo por um momento que o átomo seja uma esfera cujo raio seja da ordem 10^{-8} cm ($10^{-8} \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$, 1 angstrom), então, inserindo este valor para r na Eq. 3.18 [e usando os valores das constantes universais $1/(4\pi\epsilon_0) = 8,988 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ e $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$] obtemos uma estimativa para a constante A. O resultado é

$$A \approx 1,4 \times 10^{-34} \text{ J s .}$$

Inserindo, agora, este valor estimado para A na Eq. 3.19, obtemos uma frequência de rotação do elétron $\omega \approx 1,6 \times 10^{16} \text{ Hz}$, e, de acordo com a Eq. 3.20, identificando esta frequência com a frequência da radiação eletromagnética que deve ser emitida, obtemos $\nu_{rad} \approx 2,6 \times 10^{15} \text{ Hz}$. Esta frequência corresponde a um comprimento de onda (observe que $\lambda = c/\nu$) de $\lambda \approx 115 \text{ nm}$. Observando a Tabela 3.1, vemos que esta radiação deve ser emitida na região do ultravioleta. E ela é observada experimentalmente?

Dos experimentos de Bunsem e Kirchhoff foi mostrado que átomos emitem luz na região do visível quando são levados a uma chama. O átomo de hidrogênio emite radiação nesta região espectral para várias frequências. A Tabela 3.2 mostra os valores para os comprimentos de um grupo dessas emissões, grupo esse coletado sob o nome comum de série de Balmer. Investigações detalhadas mostram que o átomo de hidrogênio emite também radiação eletromagnética na região do ultravioleta e infravermelho, ver Tab. 3.2. Na Fig. 3.1 estão mostradas algumas emissões da série de Balmer e na Fig. 3.9 é mostrada esquematicamente a série de Lyman. Note que estas emissões formam um conjunto discreto (números finitos e distintos de emissões, oposto a um contínuo, que seria formado por um número infinito e contíguos de emissões) de elementos.

Tabela 3.2: Comprimento de onda das radiações eletromagnéticas emitidas pelo átomo de hidrogênio. Os conjuntos destas radiações são agrupados em séries cujos nomes estão indicados na penúltima linha. As regiões onde estas séries ocorrem estão informados na última linha.

Comprimento de onda λ (nm)				
122	656	1870	4050	7460
103	486	1280	2630	4650
97,2	434	1090	2170	3740
94,9	410	1020	1940	3300
93,7	397	954	1820	3040
91,1	365	820	1450	2280
Série de Lyman	Série de Balmer	Série de Paschen	Série de Brackett	Série de Pfund
Ultra-violeta	Visível	Infravermelho	Infravermelho	Infravermelho

Em especial, observando a Tab. 3.2, na região do ultravioleta, a primeira emissão da série de Lyman tem um comprimento de onda $\lambda^{\alpha}(\text{Lyman})=122$ nm que é muito próximo ao valor estimado, $\lambda \approx 115$ nm, que foi desenvolvido. Esta é uma boa notícia. De certa forma, o valor para a constante A foi determinado razoavelmente.

As más notícias são que, primeiro, o átomo de hidrogênio emite radiação eletromagnética também na região do visível e ultravioleta; segundo, emite radiação em várias frequências, e não só em um único valor como estimado; e, terceiro, ao emitir radiação eletromagnética o átomo deve perder energia e esta energia deve modificar a frequência de rotação do elétron e, conseqüentemente, modificar a frequência da radiação emitida. A terceira objeção é um problema grave que não parece ter uma solução simples; como está, possivelmente, apenas um tratamento ortodoxo seja capaz de superá-lo.

Os dois outros problemas, talvez possam ser resolvidos pela escolha de diferentes valores para a constante A . Fisicamente podemos interpretar esta solução como aceitando que o elétron, no átomo de hidrogênio, pode ter múltiplos valores para o seu momento angular, múltiplas velocidades angulares ω e múltiplas órbitas com os seus diferentes raios r . Poderíamos admitir um conjunto $\{A_1, A_2, A_3, \dots\}$ que as componentes L_z do momento angular do elétron e, pelas equações 3.18 e 3.19, teríamos, correspondentemente um conjunto de orbitas com raios $\{r_1, r_2, r_3, \dots\}$, cujas frequências de rotação angular seriam $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots\}$. Cada uma dessas órbitas emitiriam radiação eletromagnética, de acordo com a Eq. 3.20, para as frequências $\nu_{rad}^{(1)}, \nu_{rad}^{(2)}, \nu_{rad}^{(3)}, \dots$, que poderiam ser identificadas com o conjunto de emissões que formam as séries de Lyamn, Balmer, Paschen, Brackett e Pfund, para o átomo de hidrogênio. Porém este tipo de solução não é satisfatório. Além da questão da terceira objeção apontada acima que ainda não foi resolvida, outro golpe surge conspirando contra o modelo planetário para o átomo como descrito, pois, experimentalmente o átomo de hidrogênio emite (e

também absorve) radiação eletromagnética somente se for perturbado. Isolado, como estamos descrevendo-o, este átomo, assim como qualquer outro átomo ou molécula, **não** emite qualquer radiação eletromagnética; não importa sua frequência. Isolado, os átomos são completamente inativos. Estas questões precisam ser resolvidas. Caso contrário, não temos um modelo para o átomo que atenda às leis do eletromagnetismo.

A solução os problemas apontados pelo eletromagnetismo que dificultam a aceitação do modelo planetário para o átomo de hidrogênio foi apresentada por Niels Bohr em um artigo clássico em 1913. A solução proposta por Bohr é radical e severa. É original, quebrando paradigmas da física conhecida na época. Bohr simplesmente admite que a estabilidade **mecânica** do átomo de hidrogênio é obtida como descrito nas seções anteriores e que algumas regras do eletromagnetismo **não** são válidas para o átomo. Bohr insurgente contra alguns resultados verdadeiros e amplamente confirmados da física clássica, apenas estabelecendo que eles **não** são corretos para descrever um mundo microscópico, um mundo de dimensões da ordem de 10^{-10} m, o mundo dos átomos elétrons e núcleos atômicos. Ao fazer isto Bohr consegue explicar, de forma simples e clara, as propriedades de absorção e emissão da luz pelo átomo de hidrogênio (e de outros átomos), a origem do potencial de ionização de átomos, a possibilidade de identificação de isótopos através de análise dos espectros atômicos, *etc.* Mais importante, as hipóteses anunciadas por Bohr abriram e pavimentaram os caminhos para novas teorias que viriam a ser desenvolvidas para as explicações e previsões corretas de fenômenos do reino atômico e subatômico, assim como criaram as condições necessárias para que proposições e realizações de novos experimentos, cujos resultados muitas vezes atômicos, nos abrisse de forma frenética e vertiginosa os segredos mais íntimos da estrutura e propriedades da matéria.

A solução apresentada por Bohr para um modelo para o átomo de hidrogênio se baseia em 2 (duas) hipóteses e 4 (postulados) postulados básicos. São eles:

Primeira hipótese: o átomo de hidrogênio é formado por um núcleo atômico e um elétron. Estas duas partículas possuem massa e carga. A massa do núcleo atômico M_N , no átomo de hidrogênio é da ordem de 1840 vezes maior que a massa do elétron m_e (estes eram resultados já conhecidos na época, resultados obtidos de experimentos da eletrólise de soluções eletrolíticas, a condução de eletricidade por gases nos tubos de descarga de gases e experimentos de medida da carga do elétron); a carga do núcleo atômico ($+e$) é igual à carga elementar do elétron ($-e$), mas com o sinal contrário.

Segunda hipótese: O elétron se encontra em um movimento de rotação permanente em torno do núcleo atômico. Este movimento é regido pelas leis da mecânica clássica (mecânica de Newton). Os principais resultados desta dinâmica (estudamos na parte IV) podem ser resumidos por: (a) neste sistema, o elétron movimenta-se inteiramente em um único plano; (b) neste movimento o elétron descreve órbitas circulares mantidas por uma aceleração angular $r\omega^2$; (c) a

componente L_z do vetor momento angular \vec{L} perpendicular ao plano do movimento do elétron é uma constante (cujo valor foi denominado como A nas seções anteriores); (d) o raio da órbita do elétron e sua frequência de rotação podem ser determinados exclusivamente com o conhecimento da constante A (a componente L_z do momento angular do elétron) – ver equações 3.18 e 3.19; (e) a energia mecânica total E deste sistema de partículas é conhecida e pode ser imediatamente calculada pela soma das energias cinética do elétron e potencial de atração elétron núcleo.

Primeiro postulando de Bohr: De todas os valores possíveis pela mecânica clássica, escolhidos entre 0 e um número muito grande (infinito na concepção matemática), $0 < r < \infty$, somente um conjunto discreto de órbitas r_n são permitidos para o elétron movimentar-se em torno do núcleo atômico no átomo de hidrogênio. Nestas órbitas permitidas, o elétron será mantido em um movimento de rotação com uma velocidade angular (uma frequência) ω_n , aceleração angular $r_n \omega_n^2$ e energia total E_n .

Segundo postulando de Bohr: Sempre que o elétron estiver em alguma das orbitas permitidas (de Bohr) r_n , contrariando o eletromagnetismo clássico, o sistema não perderá energia por emissão de radiação eletromagnética, permanecendo eternamente nesta órbita, exceto se o elétron (ou núcleo) for perturbado por uma força externa ao sistema. Neste estado latente, o elétron é dito movimentar-se ao em uma órbita estacionária e sua energia total E_n será mantida fixa e bem determinada.

Terceiro postulando de Bohr: As orbitas estacionárias permitidas para o elétron se movimentar no átomo de hidrogênio sem emitir radiação eletromagnética são determinadas para todos os valores da componente L_z do seu momento angular (a constante A) iguais a um múltiplo inteiro da uma constante fundamental da natureza, uma constante que será chamada de h , dividido por 2π . Com este postulando, fazemos, então:

$$L_z \equiv A_n = n \frac{h}{2\pi} \quad [3.32]$$

Nesta equação, n é um número inteiro e positivo, $n=1,2,3,\dots$. Este número n será referido como *número quântico* do elétron (no átomo de hidrogênio). A constante h , conhecida como constante de Planck, teve seu valor determinado por diferentes métodos experimentais e seu valor mais preciso medido atualmente é

$$h=6,626\ 069\ 57\ (29)\times 10^{-34}\ \text{J s} \quad [3.33]$$

com erro na sétima casa decimal. Usualmente, por razões de simplificação, a constante de Planck dividido por 2π é usualmente representada como \hbar (“h” barra) e tem o valor $\hbar = 1,054\ 571\ 726\ (47)\times 10^{-34}\ \text{J s}$.

Quarto postulado de Bohr: Um elétron pode movimentar-se entre as órbitas permitidas (de Bohr). Este movimento ocorrerá, entretanto, se, e somente se, energia for liberada (para as vizinhanças) ou absorvida (das vizinhanças) por este sistema atômico pelo sistema. Se a energia liberada (emitida) ou absorvida pelo sistema for do tipo de uma radiação eletromagnética, então a diferença de energia

$$\Delta E_{mn} = (E_m - E_n) \quad [3.34]$$

entre as órbitas de Bohr envolvidas na transição, deve ser igual ao fator $h\nu_{\text{rad}}$. Neste termo, ν_{rad} é a frequência a radiação eletromagnética emitida ou absorvida pelo sistema atômico, multiplica por pela constante de Planck.

A solução apresentada por Bohr para o problema da formulação de um modelo adequado para um átomo é feita utilizando hipóteses conservadoras que incluem o elétron e um núcleo atômico como seus constituintes fundamentais, a força de Coulomb que age entre estas partículas subatômicas e que as leis da mecânica de Newton são exatas e corretas para descreverem a dinâmica deste sistema físico. Porém, postulados inovadores são introduzidos na teoria para que sejam superadas as inconsistências encontradas com a aplicação das regras bem estabelecidas do eletromagnetismo clássico ao modelo proposto. Este é o ponto mais crítico da formulação teórico do modelo atômico de Bohr. No momento podemos aceitar estas hipóteses como ferramentas de trabalho útil, mas para uma compreensão maior do problema temos que algum momento retornar a este ponto difícil. Vamos aceitar os postulados de Bohr, estudar suas conseqüências e verificar se suas descrições e previsões concordam com os vários resultados experimentais que podem ser realizados com o átomo.

Nas próximas sessões e a próxima falaremos sobre estas comparações e verificar o acerto de Bohr.

f) Conseqüências dos postulados de Bohr e as propriedades espectroscópicas do átomo de hidrogênio e íons hidrogenóides.

Vamos analisar as conseqüências dos postulados de Bohr e as propriedades esperadas para o átomo de hidrogênio. Vamos utilizar os resultados da mecânica clássica obtidos para a energia total para um elétron no modelo do átomo planetário e o fato de termos a disposição uma componente do seu momento angular ser uma constante.

Iniciando esta análise, vamos explorar as conseqüências do terceiro postulado de Bohr para a determinação da orbitas estacionárias permitidas para o elétron se movimentar no átomo de hidrogênio. Nestas órbitas, o elétron não emite radiação eletromagnética. De acordo com este postulado temos

$$L_z \equiv A_n = n \frac{h}{2\pi}$$

que, utilizando as equações 3.25 e 3.26, nos fornece, respectivamente, os raios (de Bohr) e frequências (de Bohr):

$$\begin{cases} r_n = n^2 a_0 & [3.35] \\ \omega_n = \frac{m_e e^4 \hbar^3}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^3} & [3.36] \end{cases}$$

Na Eq. 3.5 a constante a_0 , o raio da primeira orbita de Bohr, tem um valor conhecido e igual a

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.52917721092(17) \times 10^{-10} \text{ m}$$

Acima, r_n são os raios para as órbitas permitidas para o movimento angular do elétron em torno do núcleo atômico no átomo de hidrogênio, ver Fig. 3.18. Somente os valores de r_n que são múltiplos do quadrado de um número inteiro ($n^2=1, 4, 16, 25, \dots$) do raio da primeira orbita de Bohr são permitidos. Sempre que estiverem em uma destas órbitas permitidas, o elétron movimenta-se com uma das frequências de rotação ω_n dada pela Eq. 3.36 e não perde energia na forma de radiação eletromagnética ou de qualquer outra forma. Este é um estado estacionário para o movimento do elétron no átomo de hidrogênio.

As energias que o elétron pode ter em uma das órbitas permitidas de Bohr podem ser determinadas combinando os resultados das Eqs. 3.28 e 3.35. Estas energias podem ser calculadas pela expressão

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) \quad [3.37]$$

O produto de constantes presentes na Eq. 3.37 (incluído o fator $\frac{1}{2}$) tem o valor numérico de $2,1798741 \times 10^{-18} \text{ J}$, e é chamada de constante de Rydberg, R_∞ :

$$R_\infty = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 2,1798741 \times 10^{-18} \text{ J} \quad [3.38]$$

Esta constante é também utilizada comumente em outras unidades. Dividindo a definição da constante de Rydberg da Eq. 3.38 pela constante de Planck h (Eq. 3.33), obtemos:

$$R_\infty = 3,289841960364 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

Também, dividindo R_∞ pelo produto hc , constante de Planck multiplicada pela velocidade da luz, conseguimos:

$$\tilde{R}_\infty = \frac{R_\infty}{hc} = 10973731,568539 \text{ m}^{-1}$$

(O til utilizado sobre o R, nesta simbologia, indica que uma unidade tem termos do recíproco (inverso) de um comprimento (m^{-1} , no presente caso) está sendo empregado).

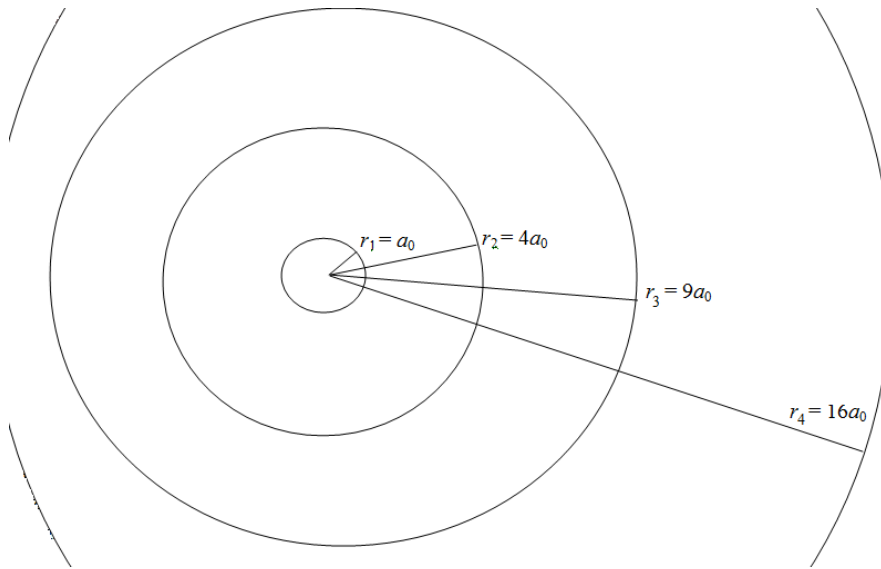


Figura 3.8: Primeiras 4 (quatro) orbitas de Bohr permitidas para o movimento angular de um elétron no átomo de hidrogênio.

Outra unidade comum utilizada para se expressar a constante de Rydberg é a unidade de energia denominada como o *elétron-volt*. O elétron-volt, cujo símbolo é “eV” é uma unidade de energia definida como a energia ganha por um elétron quando acelerado, partindo de uma posição de repouso, por uma diferença de potencial elétrico de 1 V (1 volt). Esta energia é calculada multiplicando a carga do elétron pelo valor do potencial elétrico acelerador. Com uma carga elementar $e = -1.602\ 176\ 565 \times 10^{-19}$ C, temos a relação de conversão entre a unidade de energia J (joule) e o eV (elétron-volt):

$$1\ \text{eV} = (1.602\ 176\ 565 \times 10^{-19}\ \text{C}) \times (1\ \text{V}) = 1.602\ 176\ 565 \times 10^{-19}\ \text{J}.$$

Aproximadamente, $1\ \text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}\ \text{J}$. Com esta relação de energia, a constante de Rydberg tem o valor mais fácil de ser manipulado (e guardado) de

$$R_{\infty} = 13,605\ 692\ 53\ \text{eV}$$

A constante de Rydberg é uma das quantidades físicas cujo valor é medido com uma grande precisão experimental. Um dos primeiros sucessos da teoria de Bohr foi ter fornecido uma expressão, Eq. 3.38, que permite o cálculo acurado da constante de Rydberg.

Reescrevendo a Eq. 3.37, podemos anotar:

$$E_n = -\frac{R_{\infty}}{n^2} = -\frac{13,6\ \text{eV}}{n^2} \quad [3.37]$$

Podemos ver que a energia do elétron no átomo de hidrogênio só assume certos valores bem definidos e iguais aos previstos pela fórmula 3.37. Nesta expressão $n=1, 2, 3, 5, \dots$, são número inteiros e pequenos. Por esta propriedade, a energia do elétron no

átomo de hidrogênio é dita ser quantizada. Somente os valores discretos e dados pela fórmula 3.37 são possíveis. Um diagrama de energia para este sistema está apresentado na Figura 3.9. Para cada valor de uma das energias permitidas, há um raio da órbita de Bohr r_n , Eq. 3.35, para o movimento angular do movimento do elétron no átomo de hidrogênio.

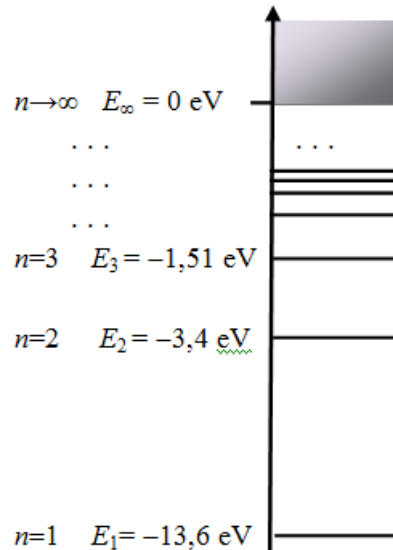


Figura 3.9: Diagrama de energia para o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio. As energias são calculadas pela fórmula da energia de Bohr, expressão 3.37.

A menor energia permitida para o elétron neste sistema é $E_1 = -13,6$ eV. Este estado de energia é denominado *estado eletrônico fundamental*, ou simplesmente, *estado fundamental*, para o átomo de hidrogênio. No seu estado fundamental, o átomo de hidrogênio tem um tamanho igual a $r_1 = a_0 = 0,53$ Å. Estas são as dimensões medidas experimentalmente para este sistema e é um segundo ponto favorável à teoria de Bohr. Por esta teoria pode-se prever o tamanho deste átomo. Os demais estados de energia permitidos são denominados de estados excitados; $E_2 = -3,4$ eV é o primeiro estado excitado; $E_3 = -1,51$ eV o segundo estado excitado, *etc.* do átomo de hidrogênio. Nos seus estados fundamentais o átomo de hidrogênio torna-se “inchado”, expandido ou difuso, e suas dimensões são, respectivamente, $r_2 = 4 a_0 = 2,12$ Å, $r_3 = 4,77$ Å, *etc.*. Nas condições usuais de temperatura e pressão, uma amostra contendo um número da ordem da constante de Avogadro N_A ($N_A = 6,022\ 141\ 79 \times 10^{23}$) de átomos de hidrogênio, possui a maioria dos átomos (> 99,9%) no estado fundamental.

As energias de Bohr para o elétron no átomo de hidrogênio são todas negativas. O sinal negativo tem a interpretação física que o elétron está preso ao núcleo atômico. O elétron, nestas condições, não pode afastar-se indefinidamente do núcleo atômico. E qual deve ser, então, a energia necessária para se arrancar o elétron neste átomo? Esta energia é denominada *energia de ionização* ou *potencial de ionização*, *PI*. O potencial de ionização de um elétron em um dado átomo, corresponde à levar este elétron, de um estado de energia inicial E_n , até o estado final de energia zero, $E_\infty = 0$ eV, ver Fig. 3.10a:

$$PI_n = (E_\infty - E_n)$$

O potencial de ionização do átomo de hidrogênio depende do estado eletrônico o elétron se encontra inicialmente. No seu estado fundamental, o potencial de ionização previsto pela teoria de Bohr para o átomo de Bohr é, de acordo com a Eq. 3.37,

$$PI = -\frac{R_\infty}{\infty^2} - \left(-\frac{R_\infty}{1^2}\right) = R_\infty \quad [3.38]$$

$$PI = +13,6 \text{ eV}$$

Experimentalmente, o potencial de ionização do átomo de hidrogênio é 13,6 eV. Mais um ponto totalmente favorável para a teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio. Para ser preciso, previsão para o potencial de ionização do átomo de hidrogênio não está exata. É necessário que uma correção da teoria seja feita para obtermos o valor acurado para esta propriedade atômica. Esta correção está ligada à aproximação que foi feita na parte II desta série, quando assumimos que o núcleo atômico no modelo planetário desenhado para o átomo de hidrogênio se encontra em repouso e foi posicionado na origem do sistema de coordenadas escolhido para se escrever as equações da mecânica para o movimento do sistema de partículas (núcleo atômico e um elétron) investigado.

O grande sucesso da teoria de Bohr veio, entretanto, da descrição teórica correta, simples e objetiva do seu espectro de absorção e emissão de luz na região do visível da radiação eletromagnética. E também do seu poder de previsão para o espectro deste átomo nas regiões do ultravioleta e infravermelho da radiação eletromagnética.

De acordo com o segundo postulado da teoria de Bohr, um elétron em uma das orbitas permitidas r_n , não perde energia por emissão de radiação eletromagnética. Porém, pelo quarto dos seus postulados, Bohr concede que um elétron pode movimentar-se entre as órbitas permitidas desde que energia seja liberada ou absorvida pelo átomo. Em ambos os casos, a diferença de energia

$$\Delta E_{mn} = (E_m - E_n)$$

entre dos estados eletrônicos do sistema atômico deve corresponder à energia recebida ou entregue para as vizinhanças. Para um processo de absorção de energia, o elétron sai de um estado menos energético E_n para outro mais energético E_m ; neste caso a diferença ΔE_{mn} é uma quantidade positiva. Por outro lado, para um processo de emissão (ou liberação) de energia, o elétron sai de um estado mais energético E_n para outro menos energético E_m ; neste caso a diferença ΔE_{mn} é uma quantidade negativa. Estes dois casos estão ilustrados na Figura 3.10b e 3.10c.

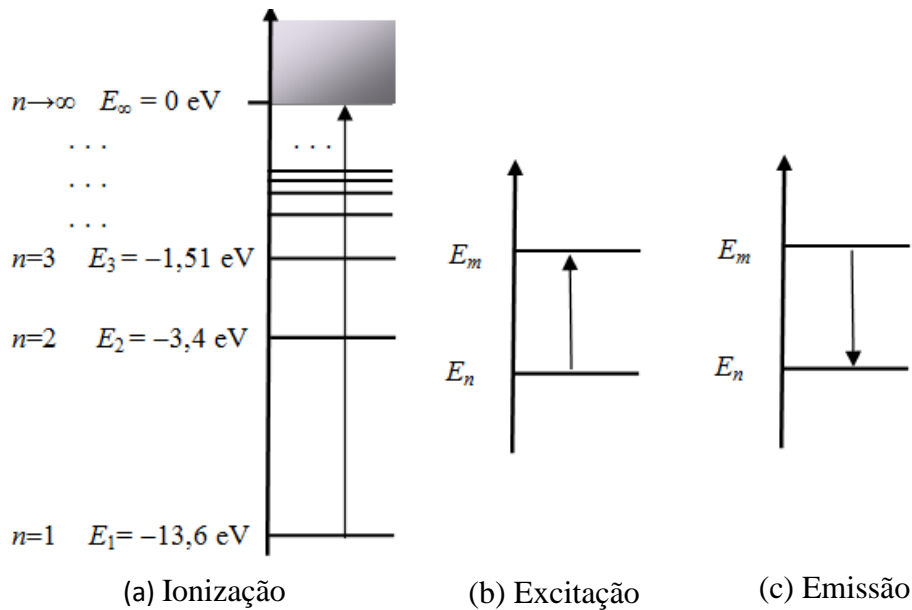


Figura 3.10: Processos de ionização (a), excitação (b) e emissão (c) no átomo de hidrogênio.

Vamos analisar o processo de absorção ou emissão de radiação eletromagnética pelo átomo de hidrogênio. Ainda de acordo com o quarto postulando de Bohr, se uma transição ocorrer entre os estados de energia atômicos E_n e E_m causado pela absorção ou emissão de algum tipo de radiação eletromagnética, então a diferença de energia ΔE_{mn} deve ser igual ao fator $h\nu$, onde ν é a frequência da radiação eletromagnética emitida ou absorvida pelo sistema atômico e h é constante de Planck. Utilizando a fórmula da Eq. 3.37, que permite o cálculo das energias permitidas de Bohr, obtemos, para o átomo de hidrogênio, a relação:

$$h\nu = (E_m - E_n) = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad [3.39]$$

Sabendo que para uma radiação eletromagnética a sua frequência ν está relacionada ao seu comprimento de onda λ através de $\nu = c/\lambda$, a equação 3.39, pode ser reescrita como

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad [3.40]$$

Esta expressão nos permite calcular os comprimentos de onda das radiações absorvidas (transição do nível de energia E_n para o nível de energia E_m ou, mais simplificadamente, $E_n \rightarrow E_m$) ou emitidas (transição $E_n \leftarrow E_m$) por um elétron no átomo de hidrogênio. Utilizando esta equação, os comprimentos de onda λ para alguns conjuntos de valores do par de números inteiros n e m podem ser calculados. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.3, para $n=1$ e $m=2,3,4,5,6$; $n=2$ e $m=3,4,5,6,7$; $n=3$ e $m=3,4,5,6,7,8$; $n=4$ e $m=5,6,7,8,9$ e $n=5$ e $m=6,7,8,9,10$, usando $\tilde{R}_\infty = 10\,973\,731,568\,539 \text{ m}^{-1}$.

Tabela 3.3: Comprimentos de onda λ (em nm; 1 nm = 10^{-9} m) previstos para os processos de absorção ou emissão de radiação eletromagnética pelo átomo de hidrogênio, de acordo com o modelo atômico de Bohr. Os comprimentos de onda foram calculados utilizando a Eq. 3.40 e o valor $\tilde{R}_\infty = 10973731,568539 \text{ m}^{-1}$ para a constante de Rydberg. Os valores do comprimento de onda λ para $m \rightarrow \infty$ correspondem aos limites de séries de transições espectroscópicas

m	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$
1	121,502				
2	102,517	656,112			
3	97,201	486,009	1874,607		
4	94,923	433,937	1281,469	4050,076	
5	93,730	410,070	1093,520	2624,449	7455,821
6	93,025	396,907	1004,672	2164,950	4651,259
7	92,573	388,807	954,345	1944,036	3738,531
8	92,265	383,442	922,658	1816,926	3295,207
9	...	379,695	901,253	1735,747	3037,557
10	886,045	1680,203	2871,44
11	1640,281	2756,774
12	2673,683
...
∞	91,126	364,507	820,140	1458,027	2278,168
	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund

As transições eletrônicas geradas com $n=2$ fixo e $m=3, 4, 5, \dots, \infty$ formam uma série de transições eletrônicas correspondentes aos processos de absorção ou emissão de radiação eletromagnética pelo átomo de hidrogênio e, de acordo com a Tab. 3.1, esta série de transições devem todas serem observadas na região do visível, entrando na região do ultravioleta, do espectro eletromagnético.

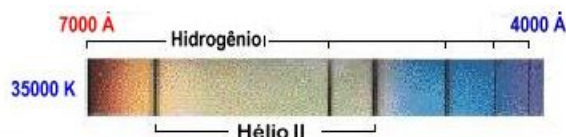
Espectros de linhas de absorção e emissão de átomos, foram descobertos e analisados estudos pelos trabalhos pioneiros de Fraunhofer, Ångström, Bunsen, Kirchhoff, Rydberg e muitos outros durante o século XIX. Os espectros de emissão e absorção de luz de vários átomos já eram muito bem conhecidos à época de Bohr. Em particular uma série de linhas de absorção/emissão era conhecida para o átomo de hidrogênio na região do visível da radiação eletromagnética. Medidas de quatro destas linhas espectrais, ver Figura 3.1A e Tabela 3.4, feitas em 1853 por Ångström (Anders Ångström, físico Sueco) possibilitaram a Balmer (Johann J Balmer, matemático Suíço) em 1885 produzir uma fórmula empírica do tipo

$$\lambda = \frac{Cm^2}{m^2 - n^2}$$

com $m=3, 4, 5$ e 6 ; $n=2$ e $C=3,6456 \times 10^{-7}$ m. Utilizando esta fórmula empírica, e fazendo $m=7, 8, 9, \dots$, Balmer pode prever outras linhas espectrais na região do

ultravioleta. Algumas dessas linhas foram ainda observadas ao tempo de Balmer pela análise dos espectros de linhas observados pela luz emitida por estrelas.

Tabela 3.4: Espectro do átomo de hidrogênio conhecido na região do visível e ultravioleta próximo do espectro de radiação eletromagnética (observe que duas linhas no espectro mostrado pertencem ao íon He^+ , denominado como hélio II). Estas linhas foram medidas experimentalmente por Ångström em 1853.



Comprimento de onda (nm)	Cor
656	Vermelho
486	Ciano
434	Azul
410	Violeta/ultravioleta próximo
397	Ultravioleta
389	Ultravioleta
383	Ultravioleta

Invertendo a fórmula de Balmer, nos permite escrever

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

Com o valor conhecido da constante C da fórmula de Balmer, e fazendo $n=2$, obtemos

$\frac{n^2}{C} = 109\,721\,30,787\,799 \text{ m}^{-1}$, que é um número muito próximo da constante de Rydberg \tilde{R}_∞ (ver acima).

A teoria de Bohr fornece uma explicação física e teórica para a fórmula de Balmer, ela é capaz de explicar a origem das linhas espectrais que forma a série de Balmer. Este é um resultado muito importante para o modelo do átomo planetário aplicado ao átomo de hidrogênio. Não o modelo planetário simples, mas o modelo planetário modificado com a introdução dos quatro postulados de Bohr. E este aspecto é importantíssimo ser notado e anotado. Em especial, para o quarto postulado, que nos permite gerar a fórmula de Bohr, Eq. 3.40, para as transições de energia no átomo de hidrogênio e, conseqüentemente, prever um espectro de linha para os processos de emissão e/ou absorção de luz produzido por este átomo.

A fórmula de Bohr contém mais informações que simplesmente reproduzir a fórmula de Balmer. Pela expressão 3.40, pode-se prever novas linhas espectrais de absorção/emissão de radiação eletromagnética para o átomo de hidrogênio fazendo $n=1$ e $m=2,3,4,5 \dots \infty$; para $n=3$ e $m=4,5,6,7 \dots \infty$; para $n=4$ e $m=5,6,7,8 \dots \infty$; para $n=5$ e

$m=6,7,8,9, \dots \infty$, etc., ver Tab. 3.3. Estas séries de linhas foram todas descobertas para este átomo na região do ultravioleta ($n=1$), infravermelho ($n=3$, $n=4$ e $n=5$) do espectro eletromagnético e recebem o nome de série de Lyman, série de Paschen, série de Brackett e série de Pfund, respectivamente, em homenagem aos seus descobridores. Note que para $n=2$ temos a série de Balmer.

Para cada uma destas séries de linhas espectrais, um comprimento de onda limite é obtido para $m \rightarrow \infty$. Este limite de cada uma destas séries marca o potencial de ionização para o elétron inicialmente ocupando o estado de energia n . Explicitamente, observando a Tab. 3.3, temos a energia necessária para se ionizar (o potencial de ionização) o átomo de hidrogênio com o elétron inicialmente no estado de energia E_1 ($n=1$) é 91,126 nm (ou 13,6 eV). Para $n=2, 3, 4$ e 5 , o elétron se encontra inicialmente nos estados de energia E_2, E_3, E_4 e E_5 , respectivamente, e os respectivos potenciais de ionização são os mostrados na Tabela 3.5.

O poder de previsão do modelo do átomo de Bohr, associado à sua capacidade de nos oferecer uma visão e interpretação simples e clara dos eventos microscópicos que dão origem às diferentes propriedades espectroscópicas e características físicas do átomo, trouxeram-lhe todo um reconhecimento de sua adequação e aceitação. As regras simples introduzidas por Bohr podiam agora ser utilizadas qualitativamente para a descrição de um grande número de observações experimentais envolvendo átomos em geral e pavimentou o caminho para novas descobertas, interpretações e teorias mais elaboradas e consistentes aplicáveis aos eventos físicos (e químicos) do reino atômico e subatômico.

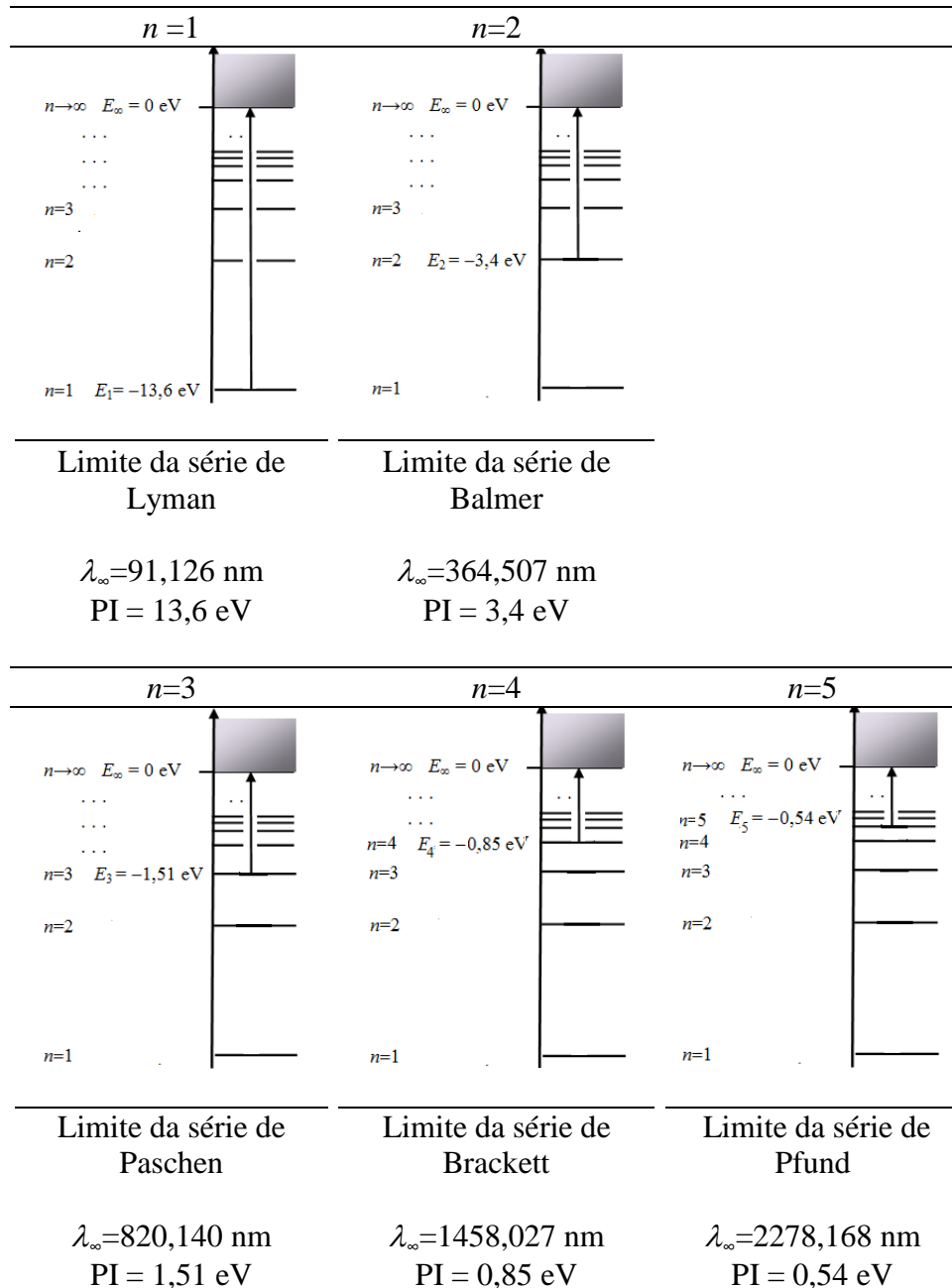
Um novo exemplo de aplicação e poder de previsão da teoria de Bohr é seu uso para prever ou interpretar linhas espectrais de emissão ou absorção de outros átomos. Em especial, podemos considerar o conjunto de íons com um só elétron, He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{6+} , etc., os chamados *íons hidrogenóides*, e escrever as suas energias eletrônicas de uma forma imediata. Para isto, basta observar que todos estes íons possuem um núcleo atômico com uma carga $+Ze$ e um único elétron. Desta forma, a energia potencial Coulombiana elétron-núcleo para estes sistema é

$$V(x, y, z) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Para a carga nuclear $Z=1$, esta expressão reduz ao potencial Coulombiano que foi utilizado no estudo da estabilidade mecânica do átomo de hidrogênio. Com esta modificação, a introdução de uma carga nuclear Z na expressão da energia potencial, seguindo exatamente os mesmos passos utilizados nas deduções das expressões de quantidades físicas de interesse feitas para o átomo de hidrogênio, obtermos, respectivamente, para a série de íons hidrogenóides, seus raios das órbitas permitidas de Bohr, frequências do movimento de rotação e energias eletrônicas:

Tabela 3.5: Diferentes potenciais de ionização para o átomo de hidrogênio, correspondentes aos diferentes estados de energias E_1, E_2, E_3, E_4 e E_5 iniciais para o elétron. Estes potenciais de ionização interpretados

e medidos como o limite das séries espectrais de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett e Pfund.



$$r_n = n^2 Z^2 a_0 \quad [3.41]$$

$$\omega_n = \frac{m_e e^4 \hbar^3}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2}{n^3} \quad [3.42]$$

$$E_n = -\frac{R_{\infty} Z^2}{n^2} \quad [3.43]$$

Estas são as expressões equivalentes às equações 3.35, 3.36 e 3.37, respectivamente, deduzidas para o átomo de hidrogênio. Usando os postulados de Bohr, podemos também deduzir a fórmula que permite gerar todas as transições eletrônicas $E_m \leftarrow E_n$

entre dois estados de energia com os números n e m inteiros e pequenos quaisquer, para estes átomos hidrogenóides. Esta fórmula é

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_{\infty} Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad [3.44]$$

Todas estas correções são imediatas, bastando multiplicarmos as expressões deduzidas para o átomo de hidrogênio pelo fator Z^2 , o quadrado da carga nuclear do átomo hidrogenóide que se deseja estudar.

Como exemplo do poder interpretativo e preditivo da equação 3.44, considere o íon He^+ . Este íon é referido na área de espectroscopia como He II. As transições eletrônicas para os processos de absorção entre os estados de energia $E_5 \leftarrow E_3$ e $E_6 \leftarrow E_3$, utilizando a Eq. 3.44 com $Z=2$ (carga nuclear do átomo de hélio), devem ocorrer nos comprimentos de onda da radiação eletromagnética 513 nm e 437 nm. Estas transições podem ser vistas como interferência no espectro do átomo de hidrogênio mostrado na Fig. 3.1A (ver também Tab. 3.4).

Algumas outras aplicações bem sucedidas do modelo atômico de Bohr aplicado ao átomo de hidrogênio e íons hidrogenóides são conhecidas. Mas este número de exemplos foi relativamente limitado.

Embora o grande sucesso obtido por Bohr, esta teoria tem alguns problemas de ordem lógica e incapacidade de explicar e/ou descrever vários outros resultados observados experimentalmente para átomos em geral e para o próprio átomo de hidrogênio, em particular. Uma lista com alguns itens críticos desta teoria inclui:

- a) Não há uma razão ou explicação na teoria de Bohr para a escolha do valor $L_z = n\hbar$ para a componente “z” do momento angular do elétron, ver o terceiro postulado de Bohr, exceto que esta escolha produz resultados numéricos acertados para os comprimentos de onda das transições eletrônicas e potenciais de ionização para o átomo de hidrogênio e íons hidrogenóides.
- b) Não há uma razão ou explicação plausível para o terceiro e quarto postulado de Bohr, exceto que estas regras funcionam no tratamento, interpretação e explicação microscópica para os processos de emissão e absorção de luz por átomos;
- c) Não há lugar na teoria de Bohr onde as intensidades (ou eficiências) das transições entre os estados de energia eletrônica E_n e E_m possam ser deduzidas ou interpretadas;
- d) Embora muitos esforços tenham sido dedicados em diversas tentativas feitas para se adaptar e ampliar o modelo atômico de Bohr para descrever a dinâmica e estabilidade de sistemas atômicos com mais que 2 (dois), todas estas tentativas foram frustradas e mal-sucedidas. Uma formulação teórica quantitativa análoga à desenvolvida por Bohr para outros átomos, que não os da série dos hidrogenóides, jamais produziu um resultado adequado, consistente ou útil. O modelo do átomo de Bohr não funciona para geração de resultados quantitativos e mesmo qualitativo para átomos multieletrônicos;

- e) Embora muito esforço tenha sido despendido pelo próprio Bohr e outros pesquisadores para a adaptação do modelo atômico de Bohr para a descrição teórica de moléculas (iniciando com a molécula mais simples, a molécula de hidrogênio com seus dois núcleos atômicos e dois elétrons) nenhum resultado prático adequado foi obtido para explicar a estabilidade destes sistemas microscópicos. Muito menos, a teoria de Bohr não oferece qualquer indício para uma descrição, explicação ou mesmo as principais características do que é uma *ligação química*.

No nosso próximo encontro será discutida rapidamente a questão apontada na dificuldade (b) acima listada. Esta discussão será importante, pois ela oferecerá um guia seguro para nos apoiarmos no desenvolvimento de uma nova ciência aplicada aos átomos e moléculas: a Mecânica Quântica. A seguir iremos concentrar na questão apontada no item (a) e, clareado este aspecto, encontraremos soluções para todos os outros problemas listados e outros, que ainda não percebemos a sua existência. Poderemos, então, resolver as questões que nos conduzem ao conceito de ligação química e a maneira e as regras corretas que nos ensinam como átomos combinam para formar moléculas.

Auto-avaliação

- 1) Considere as radiações eletromagnéticas com os comprimentos de onda $\lambda_1=1240 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1,34 \text{ \AA}$, $\lambda_3=560 \text{ nm}$ e $\lambda_4=7,4 \text{ m}\mu$.
 - a. Determine a frequência (um Hertz, Hz) destas quatro radiações eletromagnéticas.
 - b. Determina suas energias em unidades do elétron-volt, eV.
 - c. Qual a região do espectro eletromagnético estas radiações pertencem?

- 2) Considere as radiações eletromagnéticas com as frequências $\nu_1=1,240 \text{ MHz}$, $\nu_2=1,34 \text{ GHz}$, $\lambda_3=5,62 \times 10^3 \text{ Hz}$ e $\nu_4=7,4 \text{ THz}$.
 - d. Determine as comprimentos de onda (em metros e nanômetros) destas quatro radiações eletromagnéticas.
 - e. Determina suas energias (em eV).
 - f. Qual a região do espectro eletromagnético estas radiações pertencem?

- 3) Considere as radiações eletromagnéticas com as energias $E_1=0,028 \text{ eV}$, $E_2=0,52 \text{ eV}$, $E_3=9,62 \text{ eV}$, $E_4=88 \text{ eV}$ e $E_5=2200 \text{ eV}$.
 - g. Determine os comprimentos de onda (em cm) destas cinco radiações eletromagnéticas.
 - h. Determina suas energias em unidades de J (joule).
 - i. Determina suas energias em unidades de J mol^{-1} (joule por mol).
 - j. Determine os recíprocos do comprimento de onda (λ^{-1}) destas radiações em unidades do cm^{-1} .
 - k. Qual a região do espectro eletromagnético estas radiações pertencem?

- 4) O que é um potencial de ionização atômico?

- 5) Qual é o potencial de ionização do estado eletrônico fundamental do átomo de hidrogênio?

- 6) Utilizando o modelo atômico de Bohr, como podemos interpretar o potencial de ionização do átomo de hélio? E o potencial de ionização do átomo de sódio?

- 7) Utilizando o modelo atômico de Bohr, conseguiríamos estimar o valor numérico para o potencial de ionização do átomo de sódio? Se sim, faça esta estimativa e compare o valor encontrado com o valor exato dado na literatura.

- 8) O que é um processo de excitação eletrônica em um átomo? O que é um processo de de-excitação eletrônica em um átomo?

- 9) Calcule a energia de excitação no íon Li^{2+} (um íon hidrogenóide) quando o elétron sofre a transição do $m=4 \leftarrow n=2$. Calcule a energia desta mesma excitação eletrônica, mas ocorrendo no átomo de hidrogênio. Compare os valores dos números encontrados. Qual a região do espectro eletromagnético podemos prever para observar estas duas transições eletrônicas?
- 10) Calcule a energia de de-excitação no íon C^{5+} (um íon hidrogenóide) quando o elétron sofre a transição do $m=2 \leftarrow n=4$. Calcule a energia desta mesma excitação eletrônica, mas ocorrendo no átomo de hidrogênio. Compare os valores dos números encontrados. Qual a região do espectro eletromagnético podemos prever para observar estas duas transições eletrônicas?
- 11) “Nenhuma energia é liberada pelo elétron do átomo de Hidrogênio se ele permanecer na mesma órbita. Entretanto, toda vez que ele saltar de uma órbita externa para outra órbita mais interna, a diferença de energia entre as duas será liberada sob a forma de emissão de um *quantum* de luz.” Este enunciado corresponde às regras de estabilidade e transições eletrônicas do átomo formulado por:
- John Dalton, entre 1803 e 1808, na Inglaterra.
 - Ernst Rutherford, em 1905, na Inglaterra.
 - Werner Heisenberg, entre 1926 e 1928, na Alemanha.
 - Niels Bohr, em 1913, na Inglaterra.
- 12) As chamadas lâmpadas de neon utilizadas em anúncios luminosos são fabricadas utilizando uma mistura contanto o gás neônio e outros gases em menor quantidade. Estas lâmpadas produzem luzes de cores diferentes, verde, vermelho, amarelo, azul, etc..
- Descreva os processos microscópicos plausíveis que podem explicar a origem das luzes produzidas nas lâmpadas de neon.
 - Como se explica a possibilidade de produção de cores diferentes para estas lâmpadas?
- 13) Lâmpadas de mercúrio e de sódio são utilizadas atualmente na iluminação pública de centros urbanos de grande e médio porte.
- Faça uma pesquisa básica e simples sobre o modo como estas lâmpadas produzem as luzes que lhes características.
 - Em que região do espectro eletromagnética as luzes das lâmpadas de mercúrio e de sódio são produzidas?
 - Explique detalhadamente a origem e o mecanismo microscópico da produção das luzes características das lâmpadas de mercúrio e sódio.
- 14) Explique a origem da propriedade *fluorescente* de um material (fluorescente).

Aula 5

⊕ átomo de Bohr:

g) Correção para massa nuclear finita

O modelo Bohr foi fundamental para que as propriedades espectroscópicas de átomos pudessem ser entendidas e interpretadas em bases teóricas muito firmes.

Outra aplicação importante deste modelo, e que merece ser discutida neste momento, se refere a uma correção simples de uma aproximação que foi feita anteriormente. Veremos que, com os resultados numéricos obtidos para as transições eletrônicas previstas pelo átomo de Bohr, é possível identificar a presença de variedades isotópicas de um elemento químico. Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico que possuem diferentes massas atômicas. Originalmente isótopos foram identificados e nos experimentos com os raios anódicos por Thomsom, e posteriormente caracterizados com experimentos utilizando os primeiros *espectrômetros de massas* construídos.

A variedade isotópica de uma amostra natural de um mesmo elemento químico é fixa e bem conhecida para os núcleos estáveis. Por exemplo, o átomo de carbono é encontrado na natureza nas formas isotópicas ^{12}C (número de massa 12 e massa atômica 12,00000 *uma*) e ^{13}C (número de massa 13 e massa atômica 13,003356 *uma*) na proporção de 98,93% para 1,07%. As formas isotópicas e abundâncias naturais de alguns outros átomos podem ser vistas na Tabela 3.6.

O átomo de hidrogênio ocorre na natureza em duas formas isotópicas ^1H e ^2H . Ambos os isótopos são formados por um núcleo atômico e um elétron; o que difere estes átomos é a sua massa nuclear: o deutério é o átomo de hidrogênio mais pesado. A questão que gostaríamos de responder é: é possível identificar espectroscopicamente estas duas espécies do elemento químico hidrogênio? Se sim ela deverá ser feita pela exclusiva diferença de massa destas espécies.

Espectroscopicamente, os comprimentos de onda das linhas que formam as várias séries observadas para o átomo de hidrogeno podem ser obtidas pela fórmula de Bohr, equação 3.40. Nesta expressão está presente, além dos números inteiros n e m , a constante de Rydberg, R_∞ . Esta constante é definida na Eq. 3.38, e repetida abaixo.

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Em destaque observamos que a única informação a respeito de massas que está presente na expressão da constante de Rydberg é a massa do elétron m_e . Desta forma, como está formulado, não é possível distinguir e, portanto, identificar espectroscopicamente os diferentes isótopos de um elementos químico, em particular

Tabela 3.6: Variedade isotópica, massa atômica e abundâncias naturais de alguns elementos químicos. A massa atômica é dada em unidade de massa atômica (*uma*). 1 *uma* é igual a um grama por mol do elemento químico (1 *uma* = 1 g mol⁻¹).

Número atômico	Nome	Símbolo	Massa atômica (<i>uma</i>)	Abundância natural (%)
1	Hidrogênio	¹ H	1,007825	99,9885
	Deutério	² H	2,014102	0,115
2	Hélio	³ He	3,016029	0,000137
		⁴ He	4,002603	99,999863
6	Carbono	¹² C	12,000000	98,93
		¹³ C	13,003355	1,07
7	Nitrogênio	¹⁴ N	14,003074	99,632
		¹⁵ N	15,000109	0,368
8	Oxigênio	¹⁶ O	15,994915	99,632
		¹⁷ O	16,999132	0,038
		¹⁸ O	17,999160	0,205
9	Flúor	¹⁹ F	18,998403	100
13	Alumínio	²⁷ Al	267,981538	100
14	Silício	²⁸ Si	27,976927	92,2297
		²⁹ Si	28,976495	4,6832
		³⁰ Si	29,973770	3,0872
17	Cloro	³⁵ Cl	34,968853	75,78
		³⁷ Cl	36,965903	24,22
20	Cálcio	⁴⁰ Ca	39,962591	96,941
		⁴² Ca	41,958618	0,647
		⁴³ Ca	42,958767	0,135
		⁴⁴ Ca	43,955481	2,086
		⁴⁶ Ca	45,953693	0,004
		⁴⁸ Ca	47,952534	0,187

entre o hidrogênio ¹H e deutério ²D. Não há, na expressão para a constante de Rydberg qualquer informação sobre a massa do núcleo atômico. Porém, observe, esta constante foi deduzida pelos argumentos utilizados para determinar a estabilidade mecânica do átomo de hidrogênio com uma aproximação feita: o núcleo atômico foi deixado em repouso na origem do sistema de coordenadas cartesianas escolhido e, desta forma sem qualquer movimento cinético. Esta aproximação foi feita na parte II desta série de

textos, onde, pode-se ler: “[...] Devido à diferença entre a massa do núcleo deste átomo e a massa do elétron, podemos, como uma aproximação, considerar, neste sistema, o núcleo atômico em repouso e o elétron movimentando-se ao ser redor. [...]”. Justamente por causa desta aproximação é que não aparece a massa do núcleo na expressão para a constante de Rydberg. Vamos corrigir esta aproximação agora.

Vamos reconsiderar o átomo de hidrogênio como um sistema formado por um núcleo atômico e um elétron. Estas duas partículas têm movimento cinético e elas se movem em torno de um ponto comum que passa pela linha que as une, ver Fig. 3.11. Este ponto comum é denominado centro de massa. O centro de massa corresponde a um ponto que representa o baricentro, centro de gravidade, de um sistema de partículas.

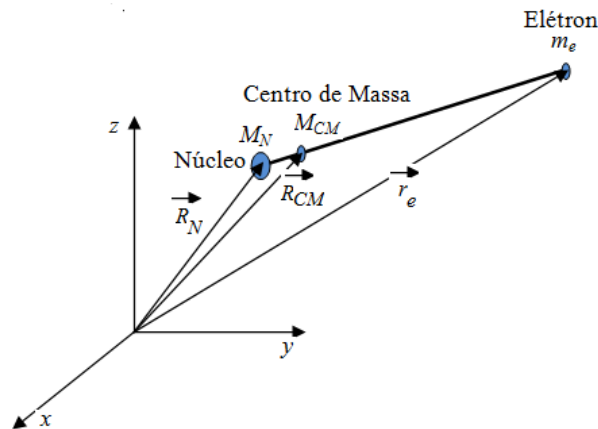


Figura 3.11: Sistema de coordenadas cartesianas mostrando a posição espacial do elétron, núcleo atômico e o centro de massa do sistema elétron-núcleo.

Nestas condições, o elétron e o núcleo atômico possuem uma energia cinética representada pelos vetores $\vec{v}_e = v_{xe}\hat{i} + v_{ye}\hat{j} + v_{ze}\hat{k}$ e $\vec{v}_N = v_{xN}\hat{i} + v_{yN}\hat{j} + v_{zN}\hat{k}$, respectivamente, e uma energia potencial (de Coulomb) que depende do inverso da raiz quadrada da soma dos quadrados das diferenças entre as coordenadas cartesianas

$\vec{r}_e = x_e\hat{i} + y_e\hat{j} + z_e\hat{k}$ e $\vec{R}_N = x_N\hat{i} + y_N\hat{j} + z_N\hat{k}$, do elétron e do núcleo:

$$V(x_e, y_e, z_e, x_N, y_N, z_N) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x_e - x_N)^2 + (y_e - y_N)^2 + (z_e - z_N)^2}}$$

A energia total torna-se:

$$E_{Tot} = \frac{1}{2} m_N (v_{xN}^2 + v_{yN}^2 + v_{zN}^2) + \frac{1}{2} m_e (v_{xe}^2 + v_{ye}^2 + v_{ze}^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x_e - x_N)^2 + (y_e - y_N)^2 + (z_e - z_N)^2}} \quad [3.45]$$

Esta expressão inclui as três contribuições mais importantes para a energia total do sistema elétron-núcleo: o primeiro termo corresponde à energia cinética do núcleo (o núcleo não está mais em repouso), o segundo termo é a contribuição da energia cinética do elétron e o terceiro a energia de atração elétron-núcleo entre estas duas partículas de cargas opostas.

Comparado com a expressão da energia total da Eq. 3.4 que utilizamos anteriormente, a expressão acima, Eq. 3.45, é aparentemente mais complicada. Observe que na Eq. 3.4 há um conjunto de três coordenadas (x,y,z) e três velocidades (v_x,v_y,v_z) para serem determinadas como funções do tempo. Este conjunto de seis variáveis descreve totalmente a trajetória (o movimento) do elétron em torno do núcleo, então, mantido fixo no centro de coordenadas escolhido. Ao escrever a Eq. 3.45, temos agora o dobro de variáveis: um conjunto de três coordenadas (x_e,y_e,z_e) e três velocidades (v_{xe},v_{ye},v_{ze}) que descrevem a dinâmica do elétron e um conjunto de três coordenadas (x_N,y_N,z_N) e três velocidades (v_{xN},v_{yN},v_{zN}) que descrevem a dinâmica do núcleo atômico. Temos, agora, um total de doze (6 mais 6) variáveis para determinarmos suas dependências com o tempo, via a equação de Newton para o problema. A parte deste aumento do número de variáveis que devemos tratar há uma expressão mais complexa para a energia potencial elétron-núcleo que envolve o inverso de uma raiz quadrada da soma das diferenças das coordenadas espaciais do elétron e do núcleo. Definitivamente, a expressão da energia da Eq. 3.4 é mais simples. O simples fato de deixarmos o núcleo atômico movimentar-se, tornou aparentemente mais complexo e árduo a tarefa de resolvermos um problema mecânico que apresentou-se anteriormente muito mais simples. Esta situação pode, entretanto ser revertida.

Mais realisticamente, o presente modelo para um átomo de hidrogênio, ambos, o elétron e o núcleo atômico movem-se em torno de um ponto comum. Este ponto é denominado “centro de massa” do sistema (de partículas). O centro de massa é um ponto geométrico situado no seguimento de linha reta que passa pelo elétron e pelo núcleo atômico, ver Fig. 3.11, é representa o ponto de equilíbrio das massas, m_e e m_N , presentes.

Pela figura 3.11, e usando resultados elementares da geometria analítica, podemos escrever o vetor $\vec{r} = (x, y, z)$, a vetor que descreve a distância entre a posição do elétron e do núcleo como,

$$\vec{r} = (\vec{R}_N - \vec{r}_e)$$

Também, pela definição do centro de massa do sistema (de partículas), podemos escrever:

$$\begin{cases} \vec{r}_N = \vec{R}_{CM} + \frac{m_e}{(m_N + m_e)} \vec{r} \\ \vec{r}_e = \vec{R}_{CM} - \frac{m_N}{(m_N + m_e)} \vec{r} \end{cases} \quad [3.46]$$

Se multiplicarmos a primeira das equações acima pela massa do núcleo m_N e a segunda pela massa do elétron m_e , então obtemos a expressão que define o vetor que coordena o centro de massa:

$$\vec{R}_{CM} = \frac{m_N \vec{r}_N + m_e \vec{r}_e}{(m_N + m_e)} \quad [3.47]$$

Prosseguindo, tomando a derivada com relação ao tempo do par de equações 3.46, obtemos os vetores velocidades \vec{v}_N e \vec{v}_e do núcleo atômico e elétron, respectivamente, como:

$$\begin{cases} \vec{v}_N = \vec{V}_{CM} + \frac{m_e}{(m_N + m_e)} \vec{v} \\ \vec{v}_e = \vec{V}_{CM} - \frac{m_N}{(m_N + m_e)} \vec{v} \end{cases} \quad [3.48]$$

As equações 3.48 nos fornecem uma relação entre \vec{v}_N e \vec{v}_e e as velocidades do centro de massa \vec{V}_{CM} e a velocidade \vec{v} do movimento relativo do elétron com relação ao núcleo atômico. Formando os produtos escalares $v_N^2 = \vec{v}_N \cdot \vec{v}_N$ e $v_e^2 = \vec{v}_e \cdot \vec{v}_e$ com as velocidades \vec{v}_N e \vec{v}_e da Eq. 3.48, conseguimos,

$$\begin{cases} v_N^2 = V_{CM}^2 + \frac{2m_e}{(m_N + m_e)} \vec{V}_{CM} \cdot \vec{v} + \left[\frac{m_e}{(m_N + m_e)} \right]^2 v^2 \\ v_e^2 = V_{CM}^2 - \frac{2m_N}{(m_N + m_e)} \vec{V}_{CM} \cdot \vec{v} + \left[\frac{m_N}{(m_N + m_e)} \right]^2 v^2 \end{cases} \quad [3.49]$$

Agora, multiplicando a primeira das equações 3.49 pelo fator $\frac{1}{2} m_N$ e a segunda das equações por $\frac{1}{2} m_e$ e somando-as, obtemos:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} (m_N + m_e) V_{CM}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_e m_N}{(m_N + m_e)} v^2 \quad [3.50]$$

Esta última relação, Eq. 3.50, nos dá a energia cinética total deste sistema de duas partículas. Os dois termos desta relação são interpretados imediatamente: o primeiro corresponde ao movimento do centro de massa: no resultado obtido o centro de massa comporta-se *como se fosse* uma partícula com a massa total $M_{tot}=(m_N + m_e)$ movendo com uma velocidade \vec{V}_{CM} . O segundo termo corresponde ao movimento *relativo* do elétron em relação ao núcleo atômico (ou vice-versa): aqui temos uma

partícula de *massa reduzida* μ que se move com uma velocidade \vec{v} . A massa reduzida μ é definida pela relação:

$$\mu = \frac{m_N m_e}{(m_N + m_e)} \quad [3.51]$$

Desejamos estudar o movimento relativo do elétron com relação ao núcleo atômico (ou vice-versa) apenas. Devido a isto, podemos prosseguir nossos estudos fixando a posição do centro de massa na origem do sistema de coordenadas utilizado, isto é, fazemos $\vec{R}_{CM} = \vec{0}$, e não deixando que ele se mova, isto é, fazendo $\vec{V}_{CM} = \vec{0}$. Note que, com esta escolha, não estamos limitamos de forma alguma que o núcleo atômico esteja em repouso (velocidade nula) enquanto que o elétron realiza sua dinâmica. Nas considerações que levam à expressão da energia cinética total, Eq. 3.50. Ambas as partículas, elétron e núcleo movimentam-se em torno da posição geométrica que define o centro de massa do sistema. O que estamos fazendo é fixar a posição do centro de massa.

Com o centro de massa fixo, utilizando as coordenadas interna $\vec{r} = (\vec{R}_N - \vec{r}_e)$, a expressão para a energia total de um átomo hidrogenóide de carga nuclear Z , torna-se

$$E_{Tot} = \frac{\mu}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} \quad [3.52]$$

Podemos comparar esta nova expressão com a que foi trabalhada anteriormente, Eq. 3.4, ver parte II desta série de textos. Desta comparação vemos que, exceto pela introdução da carga nuclear Z indicada para os átomos hidrogenóides, há apenas a troca trivial da massa do elétron m_e pela massa reduzida μ no termo da contribuição da energia cinética do sistema. Esta é a única modificação. Como podemos interpretar fisicamente esta modificação? Inicialmente, percebemos que o resultado correto é o da Eq. 3.52: ambas as partículas do sistema atômico, o núcleo e o elétron estão em movimento relativo. Desta forma a Eq. 3.4, que extensivamente trabalhada, é apenas um expressão aproximada para a energia cinética do átomo hidrogenóide. Como esta aproximação pode ser entendida? Que tipo de aproximação foi feita para que a Eq. 3.52 possa ser substituída pela Eq. 3.4? Vamos ver a resposta a esta questão, observando a massa reduzida μ do sistema.

Sabemos que a massa de qualquer núcleo atômico é muito maior que a massa do elétron. Por exemplo, a massa do núcleo atômico mais leve, o núcleo do átomo de hidrogênio ($m_p = 1,672\ 621\ 777 \times 10^{-27}$ Kg), é da ordem de 1836 vezes maior que a massa do elétron ($m_e = 9,109\ 382\ 91 \times 10^{-31}$ Kg). Por um momento, se considerarmos a massa no núcleo do átomo de hidrogênio hipoteticamente infinitamente maior que a massa do elétron, então a soma de massas que aparece no denominador da massa reduzida, Eq. 3.51, torna-se igual à massa nuclear,

$$(m_N + m_e) \rightarrow m_N \quad \text{se} \quad m_N \rightarrow \infty$$

e, assim, neste limite, a massa reduzida μ torna-se igual à massa do elétron:

$$\lim_{m_N \rightarrow \infty} \left[\frac{m_N m_e}{(m_N + m_e)} \right] \rightarrow \frac{m_N m_e}{m_N} = m_e$$

Também, neste limite, a coordenada \vec{R}_{CM} do centro de massa do sistema elétron núcleo atômico da Eq. 3.47, torna-se

$$\vec{R}_{CM} = \vec{r}_N$$

Aqui estamos: para o modelo do átomo que estamos adotando, na aproximação de uma massa nuclear infinita $m_N \rightarrow \infty$, o núcleo atômico está no centro de massa do sistema de partículas e pode, assim, ser considerado em repouso, tendo o elétron como movimentando-se ao seu redor. Desta forma a única contribuição para a energia cinética do sistema vem do elétron e, conseqüentemente, a energia total deste sistema coincide com a expressão da Eq. 3.4, com a massa do elétron aparecendo no termo da energia cinética. Para o caso de um valor finito para a massa do núcleo atômico, a forma correta de se tratar o sistema atômico é ter a massa reduzida m no termo da energia cinética do movimento relativo elétron-núcleo.

E qual o erro que cometemos em utilizar a massa do elétron em lugar da massa reduzida μ no termo da energia cinética da Eq. 3.52? Esta estimativa é simples e, usando a definição 3.51, obtemos, para o átomo de hidrogênio (lembre-se que $m_N \approx 1836 m_e$):

$$\mu = 0,999\,456 m_e$$

Quase nada de diferença. Porém, observe, a constante de Rydberg é medida com uma precisão extraordinária (ver Eq. 3.38) e, desta forma, medidas de frequências e comprimentos de onda de transições atômicas (ver Eq. 3.39 e Eq. 3.40) podem ser medidas com igual precisão. Esta pequena correção de massas pode ser muito importante para trabalhos precisos na área atômica. Logo abaixo vamos ilustrar esta oportunidade com um exemplo real. Antes disto, porém, vamos verificar como esta correção para uma massa nuclear finita (em contraste com a aproximação da massa nuclear infinita anteriormente adotada) pode mudar os resultados mais importantes obtidos pela teoria de Bohr para os átomos hidrogenóides.

Uma vez mais, da comparação da Eq. 3.52 com a Eq. 3.4, vemos que tudo que temos que fazer para obter os valores corretos para a teoria de Bohr com a massa finita nuclear é substituir, onde aparecer, a massa do elétron pela massa reduzida μ . Procedendo assim, resumidamente, da teoria de Bohr obtemos

$$\begin{aligned} r_n &= n^2 Z^2 a_0 \\ \omega_n &= \frac{\mu e^4 \hbar^3}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2}{n^3} \\ E_n &= -\frac{R_H Z^2}{n^2} \\ \nu &= R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \end{aligned} \quad [3.53]$$

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

respectivamente, para as expressões corretas para os raios r_n das órbitas permitidas de Bohr, as frequências de revolução ω_n do elétron nestas espécies atômicas, as energias dos seus estados (estacionários) permitidos E_n e as frequências ν e os comprimentos de onda λ previstos para as radiações eletromagnéticas absorvidas ou emitidas quando o elétron sofre uma transição entre os níveis permitidos de energia $m \leftarrow n$ (compare estas expressões com as que foram obtidas anteriormente) O raio da primeira orbita de Bohr a_0 (ver Eq. 3.26) é agora definido como

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad [3.54]$$

A nova constante de Rydberg R_H que substitui a então utilizada constante de Rydberg (ver Eq. 3.38) R_∞ da aproximação da massa infinita do núcleo atômico (daí o símbolo ∞ utilizado) é definida por:

$$R_H = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{\mu}{m_e} R_\infty \quad [3.55]$$

$$\tilde{R}_H = \frac{R_H}{hc}$$

Com a correção da massa nuclear finita, podemos recalculer os comprimentos de onda das linhas de emissão/absorção das várias séries do átomo de hidrogênio e comparar com o valor aproximado (aproximação da massa nuclear infinita) calculados anteriormente. Esta correção está ilustrada para as primeiras cinco linhas da série de Balmer na Tabela 3.6. Podemos ver que as correções são importantes e afetam os valores dos comprimentos de onda das linhas da série de Balmer já na primeira casa decimal. Esta diferença pode ser facilmente verificada experimentalmente. Também, esta correção para a massa finita afeta o valor do potencial de ionização.

Considerando a correção da massa finita, podemos ir além. Para o átomo de hidrogênio, é conhecido um isótopo natural, o deutério, cujo núcleo atômico é formado com um próton e um nêutron. Outro isótopo não natural é também conhecido e tem seu núcleo atômico formado com um próton e dois nêutrons; este é o trítio. As massas nucleares destes isótopos do átomo de hidrogênio são, respectivamente, $m(\text{deutério}) = 3670,483 m_e$ e $5496,921 m_e$ maiores que a massa do elétron. As massas reduzidas para estes sistemas são mostradas na Tabela 3.7. Devido às massas nucleares serem diferentes, podemos prever, para estes isótopos, séries de transições eletrônicas equivalentes à do átomo de hidrogênio, porém deslocadas devido a correção das massas finitas. Por exemplo, utilizando as constantes de Rydberg R_H para o átomo de hidrogênio, deutério e trítio, as primeiras linhas da série de Balmer destas espécies podem ser calculadas e elas são mostradas na Tabela 3.7. O deutério tem a primeira linha da série de Balmer deslocada por 0,179 nm para a esquerda (menor comprimento

de onda) enquanto que o trítio apresenta um deslocamento ligeiramente maior de 0,238 nm, também para a esquerda. Embora esta diferença seja de apenas $\approx 0,2$ nm, é possível obter espectros resolvidos com esta resolução, como mostrado na Figura 3.12. Na verdade, uma diferença tão pequena como esta, guiada pelos resultados da teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio, é que levou à descoberta experimental do deutério em 1932.

Tabela 3.6: Comprimentos de onda λ (em nm; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) previstos para os processos de absorção ou emissão de radiação eletromagnética que formam a série de Balmer para o átomo de hidrogênio. O primeiro conjunto de valores corresponde ao uso da aproximação da massa nuclear infinita

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

enquanto que o segundo conjunto de comprimentos de onda são calculados utilizando a teoria correta com a massa finita para o núcleo atômico, $\mu = 0,999\,456 m_e$,

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

Foi utilizado nestes cálculo o valor de $\tilde{R}_{\infty} = 10\,973\,731,568\,539 \text{ m}^{-1}$ para a constante de Rydberg e $\tilde{R}_H = \frac{\mu}{m_e} \tilde{R}_{\infty}$. O potencial de ionização (PI) é obtido fazendo o valor de m infinito.

m	Aproximação da massa nuclear infinita	Resultado correto
3	656,112	656,469
4	486,009	486,274
5	433,937	434,173
6	410,070	410,293
7	396,907	397,124
...
∞	364,507 (PI)	364,705 (PI)

Tabela 3.7: Razão μ/m_e entre as massas reduzidas μ do átomo de hidrogênio e seus isótopos, o deutério e trítio e a massa do elétron.

Espécie	m_N/m_e	μ/m_e	1ª linha da série de Balmer ($n=2 \leftarrow m=3$)
Átomo de hidrogênio	1836,153	0,999 456	656,469 nm
Deutério	3670,483	0,999 728	656,291 nm

Trítio 5496,921 0.999 818 656,232 nm

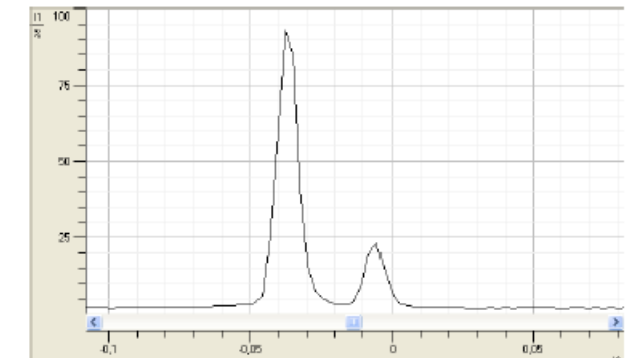


Figura 3.12: Parte do espectro de uma mistura de átomos de hidrogênio e deutério. A linha mais intensa corresponde à primeira linha da série de Balmer para o átomo de hidrogênio (maior abundância na mistura) enquanto que a linha menos intensa corresponde à mesma linha para o seu isótopo pesado, o deutério.

h) Extensão do modelo de Bohr

Com o sucesso alcançado pelo átomo de Bohr, mas com as limitações que logo foram reconhecidas e se impuseram como obstáculos insuperáveis (ver final da parte VI desta série), tentativas foram feitas para se estender a aplicação deste modelo para outros sistemas mais elementar da matéria, os átomos multieletrônicos e as moléculas. Também desejou entender, justificar ou enquadrar em bases teóricas mais fundamentais os quatro postulados de Bohr. A atenção dada a um desses postulados abriu no período de 1915-1920 novas perspectivas e possibilidades nesta direção, embora, no final, a sua eficácia tenha se limitado a poucos casos de interesse.

O postulado em questão é o terceiro postulado de Bohr: As orbitas estacionárias permitidas para o elétron se movimentar no átomo de hidrogênio sem emitir radiação eletromagnética são determinadas para todos os valores da componente L_z do seu momento angular iguais a um múltiplo inteiro da uma constante fundamental da natureza, uma constante h , a constante de Planck, dividido por 2π . Anteriormente escrevemos (ver Eq. 3.32):

$$L_z = n \frac{h}{2\pi}$$

Há alguma maneira de se obter esta condição utilizando métodos mais elementares da física? A resposta é sim. Utilizando os preceitos da mecânica clássica

pode ser mostrado (a demonstração é elaborada e foge o escopo deste nosso estudo) que integrais do tipo

$$I = \oint p_q dq$$

são constantes para um movimento de uma partícula (ou um conjunto de partículas) submetida a uma energia potencial que condiciona um movimento cíclico periódico à esta partícula. A integral acima é sobre um ciclo deste movimento. O círculo incluído no sinal da integral na notação acima indica justamente este processo de integração “sobre um ciclo”. Por “momento conjugado” p_q á uma coordenada generalizada carece de definição.

Considere um sistema mecânico formado por um conjunto de n partículas de massa m_1, m_2, \dots, m_n movimentando-se sob a ação de uma energia potencial

$$V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

Para este sistema podemos escrever sua energia cinética,

$$E_{cin} = \frac{m_1}{2} (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{m_2}{2} (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) + \dots + \frac{m_n}{2} (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2 + \dot{z}_n^2)$$

Embora escritas em termos de coordenadas cartesianas e suas derivadas com relação ao tempo (as velocidades cartesianas), já sabemos que podemos utilizar qualquer outro sistema de coordenadas para escrever estas energias potencial e cinética. Fizemos isto utilizando as coordenadas esféricas polares (r, θ, φ) na busca da solução das equações de Newton para o problema do átomo de hidrogênio, ver parte II e III desta série. Neste exemplo, as energias potencial e cinética do elétron movendo-se com relação ao núcleo atômico são escritas em termos do sistema de coordenadas cartesianas como

$$V(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} \quad \text{e} \quad E_{cin} = \frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

respectivamente, enquanto que em termos das coordenadas esféricas polares temos:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{e} \quad E_{cin} = \frac{\mu}{2} [\dot{r}^2 + r^2 (\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta + r^2 (\dot{\theta})^2]$$

Nestes exemplos as coordenadas (x, y, z) ou (r, θ, φ) são chamadas de *coordenadas generalizadas* nos respectivos (cartesiano e esférico polares) sistemas de coordenadas.

Vamos formar agora a diferença

$$L = (E_{cin} - V)$$

da energia cinética e energia potencial de uma sistema de partículas. Esta diferença L é chamada de *função de Lagrange* ou a “*Lagrangeana*” do sistema mecânico. O momento conjugado p_q à cada uma das coordenadas generalizadas q (no sistema de coordenada escolhido) deste problema mecânico é definido como a derivada parcial da função de

Lagrange L com relação à “velocidade” \dot{q} (derivada com relação ao tempo) associada à variável generalizada escolhida.

Por exemplo, considere a Lagrangeana L de um sistema mecânico genérico, função de duas coordenadas generalizadas q_1 e q_2 , das “velocidades” generalizadas \dot{q}_1 e \dot{q}_2 e do tempo t

$$L(q_1, q_2, \dot{q}_1, \dot{q}_2, t)$$

Com esta função pode obter os momentos conjugados p_1 e p_2 realizando as operações:

$$p_1 = \frac{\partial L(q_1, q_2, \dot{q}_1, \dot{q}_2, t)}{\partial \dot{q}_1}$$

$$p_2 = \frac{\partial L(q_1, q_2, \dot{q}_1, \dot{q}_2, t)}{\partial \dot{q}_2}$$

Movendo para um caso real, podemos formar a função de Lagrange para o problema do átomo de hidrogênio que estamos estudando. Esta função é formada, como estabelecido acima, pela diferença da energia cinética e energia potencial do sistema. Usando um sistema de coordenadas cartesianas, escrevemos:

$$L(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, x, y, z, t) = E_{cin} - V(x, y, z)$$

$$L(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, x, y, z, t) = \frac{\mu}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}}$$

(compare com a Eq. 3.52). Utilizando a definição de momento conjugado, podemos formar os momentos p_x , p_y e p_z cartesianos conjugados às coordenadas cartesianas x , y e z , para o sistema elétron-núcleo do átomo de hidrogênio como

$$\begin{cases} p_x = \frac{\partial L(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, x, y, z, t)}{\partial \dot{x}} = \mu \dot{x} \\ p_y = \frac{\partial L(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, x, y, z, t)}{\partial \dot{y}} = \mu \dot{y} \\ p_z = \frac{\partial L(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, x, y, z, t)}{\partial \dot{z}} = \mu \dot{z} \end{cases}$$

Estas são as expressões conhecidas para o momento linear (ou quantidade de movimento) tratadas nas disciplinas básicas de Física que tratam dos problemas mecânicos de uma ou um sistema de partículas.

Também podemos formar a função de Lagrange para o modelo do átomo de hidrogênio escrita em termos de outras coordenadas que não seja o sistema de coordenadas cartesianas. Por exemplo, em termos do sistema de coordenadas esférico polares, as energias cinética e potencial deste sistema são, respectivamente,

$$E_{cin} = \frac{\mu}{2} [\dot{r}^2 + r^2 (\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta + r^2 (\dot{\theta})^2]$$

e

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Com estas energias podemos forma a função de Lagrange,

$$L(\dot{r}, \dot{\varphi}, \dot{\theta}, r, \varphi, \theta, t) = \frac{\mu}{2} [\dot{r}^2 + r^2 (\dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta + r^2 (\dot{\theta})^2] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

e determinamos os momentos p_r , p_θ e p_φ conjugados às coordenadas esférico polares r , θ e φ :

$$\begin{cases} p_r = \frac{\partial L(\dot{r}, \dot{\varphi}, \dot{\theta}, r, \varphi, \theta, t)}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r} \\ p_\varphi = \frac{\partial L(\dot{r}, \dot{\varphi}, \dot{\theta}, r, \varphi, \theta, t)}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r^2 \dot{\varphi} \sin^2 \theta \\ p_\theta = \frac{\partial L(\dot{r}, \dot{\varphi}, \dot{\theta}, r, \varphi, \theta, t)}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2 \dot{\theta} \end{cases} \quad [3.56]$$

Com estas regras simples, podemos sempre escolher um conjunto de coordenadas mais adequado para tratar problemas da dinâmica ou do equilíbrio mecânico de um sistema de partículas e determinar os momentos generalizados conjugados às estas coordenadas generalizadas.

Vamos retornar às integrais I do tipo $I = \oint p_q dq$. Como afirmado acima, da estrutura das equações da mecânica clássica, pode-se mostrar que estas integrais são constantes para um movimento cíclico de uma partícula (ou um conjunto de partículas). Um movimento cíclico impõe que uma partícula (ou um sistema de partículas) observada em um tempo inicial t_0 arbitrário na posição

$$(x_0, y_0, z_0)$$

e momento

$$(p_{x0}, p_{y0}, p_{z0})$$

iniciais, visitem, durante um intervalo de tempo Δt , uma seqüência de novas posições $(x_1, y_1, z_1) \rightarrow (x_2, y_2, z_2) \rightarrow (x_3, y_3, z_3) \rightarrow \dots \rightarrow (x_n, y_n, z_n)$ com a respectiva seqüência de momentos $(p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}) \rightarrow (p_{x2}, p_{y2}, p_{z2}) \rightarrow (p_{x3}, p_{y3}, p_{z3}) \rightarrow \dots \rightarrow (p_{xn}, p_{yn}, p_{zn})$ tal que, transcorrido o intervalo de tempo Δt , a partícula (ou um sistema de partículas) retorno à posição (x_0, y_0, z_0) e momento (p_{x0}, p_{y0}, p_{z0}) iniciais. A Figura 3.13 ilustra um movimento cíclico irregular (Fig. 3.13a) e regular (Fig. 3.13b) de uma partícula.

A integral $\oint p_q dq$ é uma constante, cujo valor numérico é um número real positivo, negativo ou mesmo zero. O valor exato desta constante depende do tipo de problema mecânico abordado e as condições iniciais impostas. Entretanto, com o fervilhar das novas descobertas feitas para o comportamento da radiação e dos átomos na primeira e início da segunda década do século XX, logo foi percebido que uma nova mecânica (hoje chamada de mecânica quântica antiga) podia ser fundada postulando

que as integrais do tipo $I = \oint p_q dq$ descrevendo movimentos cíclicos tenham somente valores iguais à múltiplos inteiros da constante de Planck. Isto é, foi postulado que

$$I = \oint p_q dq = nh \quad ; \quad n = 0,1,2,3,\dots \quad [3.56]$$

Estas condições (uma para cada para de coordenada generalizada q e momento conjugado generalizado p_q), válidas para as coordenadas que descrevem os movimentos cíclicos de uma partícula (ou um sistema de partículas), criam uma nova mecânica que se sugeria ser adequada para descrever o comportamento de elétrons nos átomos. Uma nova mecânica diferente da mecânica de Newton que conhecemos justamente pela introdução da constante de Planck h (e seus múltiplos inteiros) como resultado da integral I . Na mecânica de Newton não há nenhum lugar especial para a constante de Planck. E muito menos um resultado tão específico como estabelecido pela condição 3.56. Estas condições, Eq. 3.56, são denominadas regras de quantização de Bohr-Wilson-Sommerfeld (BWS).

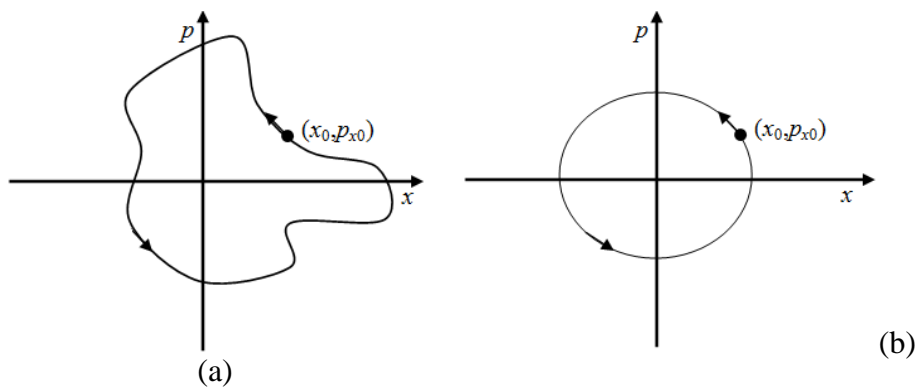


Figura 3.13: Exemplo de movimentos cíclicos unidimensional de uma partícula. Caso (a) movimento periódico irregular, caso (b) movimento periódico regular.

Na sua formulação para o modelo de um átomo, especificamente o átomo de hidrogênio, Bohr renuncia a um resultado verdadeiro da Mecânica de Newton, válido e suficientemente verificado experimentalmente. Esta renuncia é feita pelo seu terceiro postulado que estabelece que “as orbitas estacionárias permitidas para o elétron se movimentar no átomo de hidrogênio sem emitir radiação eletromagnética são determinadas para todos os valores da componente L_z do seu momento angular iguais a um múltiplo inteiro da uma constante de Planck dividido por 2π .”

$$L_z = n \frac{h}{2\pi}$$

Este postulado pode ser explicado admitindo como válidas as regras de quantização de BWS. Para isto, observe a expressão do momento p_φ , momento conjugado à variável angular φ , da Eq. 3.56:

$$p_\varphi = \mu r^2 \dot{\varphi} \sin^2 \theta$$

Esta expressão não nos é desconhecida. Já a encontramos anteriormente, com a única diferença em ter lá sido escrito a massa do elétron m_e em lugar da massa reduzida μ , ver Eq. 3.17 e texto que se segue, na parte IV desta série de texto. Também, obtemos anteriormente que, no estudo da estabilidade mecânica do átomo de hidrogênio, este momento conjugado p_φ é uma constante. Deste modo, a integral de BWS para o movimento cíclico do elétron no átomo de hidrogênio ao longo da coordenada angular φ , $0 \leq \varphi < 2\pi$,

$$nh = \oint p_\varphi d\varphi = p_\varphi \oint d\varphi = p_\varphi (2\pi)$$

ou

$$p_\varphi = n \frac{h}{2\pi}$$

Mas também mostramos na parte IV que o momento p_φ conjugado à variável angular φ é, nada mais nada menos, que a componente L_z do momento angular do elétron no átomo de hidrogênio. Desta forma, podemos escrever, para $p_\varphi = L_z$,

$$L_z = n \frac{h}{2\pi}$$

que coincide com a relação fundamental do terceiro postulado de Bohr.

As regras de quantização de BWS incluem o terceiro postulado de Bohr e podem, assim, serem consideradas como postulados mais fortes (que o terceiro postulado de Bohr) na criação de uma nova mecânica, a mecânica quântica antiga. Na próxima série de textos vamos explorar um pouco mais estas regras de quantização para determinar as energias características dos movimentos de rotação e vibração de moléculas diatômicas e, também, fazer uma descrição e previsão simplificada dos espectros produzidos pela ação da luz em moléculas diatômicas devido à esses movimentos de rotação e vibração moleculares.

Historicamente, Sommerfeld reconsiderou em 1916 os cálculos feitos por Bohr para o modelo formulado do átomo de hidrogênio, incluindo as três regras quantização

$$\begin{cases} \oint p_r dr = n_r h \\ \oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi h \\ \oint p_\theta d\theta = n_\theta h \end{cases}$$

uma para cada movimento periódico do elétron nas coordenadas radial r e angulares φ e θ , e números quânticos $n_r=1,2,3, \dots$, $n_\varphi=1,2,3,\dots$ e $n_\theta=1,2,3,\dots$. Destes estudos, Sommerfeld obteve uma expressão análoga à obtida por Bohr, ver Eq. 3.52 (com $Z=1$), para a energia do elétron no átomo de hidrogênio. Porém, seus estudos mostraram que além das trajetórias circulares deduzidas por Bohr, também trajetórias elípticas são possíveis para o movimento elétron neste átomo; na Figura 3.14 algumas destas órbitas circulares e elípticas são apresentadas.

O grande avanço conseguido por Sommerfeld foi, entretanto, quando as regras de quantização de BWS são aplicadas ao átomo de hidrogênio, mas permitindo que a massa do elétron seja uma função de sua velocidade. Este tipo de situação é observado sempre que a velocidade v do elétron em um átomo se aproxima do valor da velocidade da luz (a velocidade da luz tem o valor $c=299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$). Neste caso um tratamento baseado na mecânica relativística de Einstein é mandatário. Nesta teoria a massa de uma partícula varia com sua velocidade de acordo com a fórmula

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Nesta expressão, m_0 é a massa de uma partícula em repouso, isto é, a sua massa quando sua velocidade é igual a zero, $v=0$. Note que, de acordo com a fórmula de massa de Einstein, à medida que a velocidade da partícula se aproxima da velocidade da luz, o termo (v/c) torna-se próximo de 1 (um), o denominador da fração torna-se próximo de 0 (zero) e a massa da partícula torna-se muito grande, tendendo à um valor infinito.

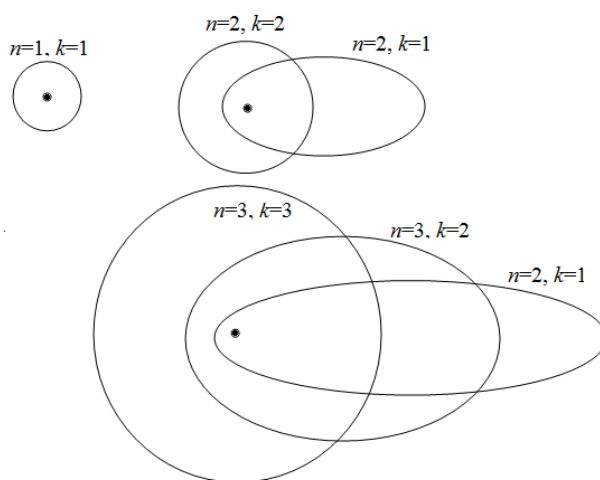


Figura 3.14: Algumas órbitas elípticas permitidas pela teoria de Sommerfeld para o elétron no átomo de Hidrogênio. k corresponde ao número quântico momento angular total, $k=n_\theta+n_\varphi$ e n é o número quântico total, definido como $n=n_r+k$.

Do tratamento relativístico de Sommerfeld feito para o átomo de hidrogênio, foi mostrado que todas as linhas das séries espectrais então interpretadas (série de Lyman, série de Balmer, série de Paschen, série de Brackett, série de Pfund, *etc.*) são desdobradas em um duplete, isto é, na verdade cada uma das linhas destas séries espectrais são, na verdade, formadas por um par de linhas. Este desdobramento de linhas interpretado por Sommerfeld é chamado de desdobramento fino (das linhas espectrais do átomo de hidrogênio). A Figura 3.15 ilustra a primeira linha da série de Balmer para o átomo de hidrogênio (o par de linhas mais intenso) e de seu isótopo

pesado, o deutério (o par de linhas menos intenso), registrada em um espectrômetro cuja resolução permite resolver o duplete da estrutura fina.

Os dupletos observados experimentalmente para todas as linhas das séries espectrais do átomo de hidrogênio e explicado pela primeira vez por Sommerfeld no seu tratamento relativístico do átomo de hidrogênio têm, surpreendentemente, outra origem. Estes dupletos são causados por uma outra propriedade intrínseca que o elétron tem, e que ainda não descobrimos nesta série de textos: além de uma massa e carga características, o elétron comporta-se como um ímã microscópico, possuindo também um momento de dipolo magnético (dois pólos magnéticos, norte e sul) próprio. Deste dipolo magnético elementar de um elétron surge, além das interações elétricas que exploramos amplamente, interações magnéticas no átomo de hidrogênio que, entre outros efeitos, dão origem ao desdobramento fino das linhas espectrais do átomo de hidrogênio. Este dipolo magnético elementar do elétron é denominado *spin*. Aqui temos a novidade: elétrons têm *spin*. Voltaremos a tratar desta nova propriedade eletrônica mais tarde nesta nossa disciplina. Finalmente, apenas como informação suplementar, neste momento, prótons e nêutrons, as partículas que formam um núcleo atômico, assim como o próprio núcleo atômico, possuem todos esta propriedade magnética intrínseca elementar de *spin*. Utilizando o *spin* do núcleo dos átomos de hidrogênios, ^1H , e do isótopo ^{12}C do carbono (entre outros núcleos atômicos) é que está fundamentada a técnica experimental moderna da ressonância magnética nuclear (RMN) propriedades, muito utilizada atualmente em diagnósticos médicos, controle de qualidade de materiais e na elucidação de estrutura de substâncias como método analítico.

Embora atraentes e promissoras, as regras de quantização de BWS não tiveram o sucesso desejado nas tentativas de aplicações para a descrição e interpretação das estabilidades mecânicas de átomos multieletrônicos e moléculas. Muito menos esclarecimentos trouxeram estas regras para o próprio conceito de ligação química. Desta forma, entrando na segunda metade da segunda década e no início da terceira década do século XX, não obstante os grandes esforços ainda empreendidos por Bohr, Sommerfeld e outros pesquisadores, o que se viu foi o declínio da mecânica quântica antiga até que uma nova mecânica Quântica foi formulada e desenvolvida por Heisenberg, Schrödinger, Born entre vários outros pesquisadores importantes que empreenderam esta jornada já a partir do ano de 1923.

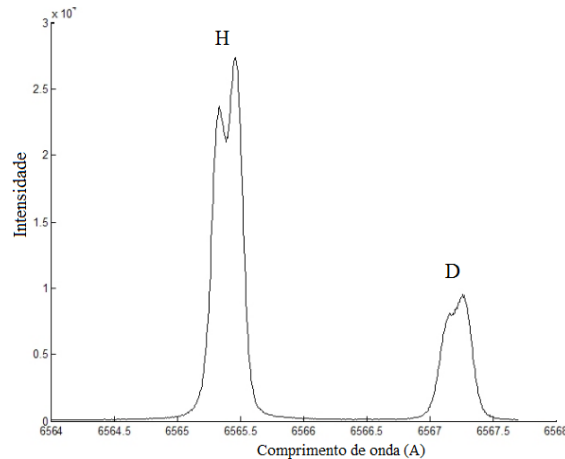


Figura 3.15: Primeira linha da série de Balmer para o átomo de hidrogênio (H) e de seu isótopo pesado, o deutério (D), registrada em um espectrômetro cuja resolução permite resolver o duplete da estrutura hiperfina da transição eletrônica $n=2 \leftarrow m=3$.

Continuamos no nosso próximo encontro tratando alguns aspectos importantes do segundo e quarto dos postulados de Bohr e tentando superar as dificuldades relatados nos itens b) e c) da lista esboçada no final da parte VI desta série de textos.

i) Uma palavra final

Durante todo o desenvolvimento do modelo robusto para o átomo de hidrogênio formulado por Bohr e estendido por Sommerfeld, ambos o elétron e o núcleo atômico são tratados como partículas.

Relembrando, partículas são objetos da física que possuem massa, ocupam uma posição muito bem definida no espaço para cada tempo t especificado e para uma força \vec{F} aplicada à este corpo, percorre uma e uma única trajetória ao mover-se de uma posição espacial inicial (x_i, y_i, z_i) no tempo inicial t_i até alcançar a posição final (x_f, y_f, z_f) no tempo t_f . Esta trajetória é totalmente determinada pela equação de Newton do problema e as condições iniciais especificando a posição (x_0, y_0, z_0) e velocidade (v_{x0}, v_{y0}, v_{z0}) para algum tempo t_0 da dinâmica desta partícula. Eventualmente, em lugar destas condições iniciais, condições estabelecendo a conservação da energia total do sistema, conservação de seu momento linear (quantidade de movimento) total e conservação do momento angular podem ser proveitosamente utilizadas.

Exatamente este programa traçado no parágrafo acima foi utilizado para se determinar as condições envolvidas na determinação da estabilidade do sistema elétron-núcleo atômico que forma o modelo do átomo de hidrogênio. Em particular todo o processo desenvolvido foi a determinação das trajetórias do elétron no átomo, para as diferentes escolhas das componentes L_z do seu momento angular.

Desta forma, até onde desenvolvemos o estudo sobre a estrutura do átomo (de hidrogênio), elétron é uma partícula. Na mais completa acepção deste conceito da física.

Finalmente, queremos elucidar, interpretar e conhecer a estrutura da matéria e suas propriedades físicas e químicas. Aceitando a teoria atomística (matéria é formada por átomos), o estudo da estrutura e dinâmica de um átomo é um ponto de partida para atingirmos nosso objetivo. E dentre todos os átomos, o átomo de hidrogênio é o mais simples de todos. Por isto estamos dedicando toda nossa atenção à esta entidade elementar da matéria.

Auto-avaliação

- 1) O estudo das partículas sub-atômicas revelou a existência de uma partícula de massa m_e idêntica à massa do elétron porém com uma carga positiva $+e$, em lugar da carga negativa $-e$ característica do elétron. Esta nova partícula recebeu o nome de pósitron.

Por formarem um par de partículas com cargas opostas, logo surgiu a concepção de se formar um átomo com o par elétron-pósitron, pela simples substituição do próton no átomo de hidrogênio pelo pósitron neste átomo exótico. De fato, este átomo exótico foi descoberto e recebeu o nome de positronium.

- Calcule a massa reduzida do positrônio
 - Calcule o tamanho do positrônio. Isto é, calcule o raio da primeira órbita de Bohr para este sistema exótico. Compare este valor com o tamanho do átomo de hidrogênio. Que conclusão pode ser formulada desta comparação?
 - Calcule a posição das 3 primeiras linhas de transições eletrônicas das séries equivalentes à de Lyman e de Balmer para o positrônio. Forneça seus resultados em comprimento de onda (em nanômetros) e em energia (use unidades de elétron-volts).
 - Qual a região do espectro eletromagnético devemos procurar por evidências espectroscópicas para a formação do positrônio?
 - Qual o potencial de ionização (PI) previsto para o positrônio? Dê sua resposta em unidades do elétron-volt.
- 2) O íon C^{5+} é formado em plasmas (estado da matéria contendo uma sopa de íons e elétrons) formados à temperaturas elevadas. Evidências da presença de carbono em um ambiente estelar podem ser procuradas dispersando a luz que nos chega à terra vinda de uma estrela e procurando por transições eletrônicas desta espécie hidrogenóide. Nestas pesquisas, podemos nos guiar a partir de previsões teóricas que possam ser feitas. Vamos fazer alguns exercícios para algumas destas previsões que podem ser úteis a um astroquímico, procurando por evidências para a presença de átomos ou íons de carbono em um ambiente estelar?

Considere o isótopo ^{12}C de número de massa 12 (doze) para o carbono.

- Calcule a massa reduzida do sistema hidrogenoide C^{5+} .
- Calcule as 3 primeiras linhas de transições eletrônicas das séries equivalentes à de Lyman, Balmer, Paschen e Brackett para este íon C^{5+} . Forneça seus resultados em comprimento de onda (em nanômetros).
- Qual a região do espectro eletromagnético devemos procurar por evidências espectroscópicas para a presença de C^{5+} em uma estrela?
- Nesta pesquisa, há a possibilidade de se confundir sinais espectroscópicos dos íons $^{11}B^{4+}$ ou $^{14}N^{6+}$ como sendo sinais devido ao C^{5+} ? Justifique amplamente sua resposta.

- e) Como poderíamos determinar a presença de variedades isotópicas do carbono (^{12}C e ^{13}C ou outros) neste ambiente estelar?
- f) Calcule a primeira linha para a transição eletrônica das séries equivalentes à de Brackett para os íons $^{12}\text{C}^{5+}$ e $^{13}\text{C}^{5+}$. Forneça seus resultados em comprimento de onda (em nanômetros). Compare estes números e informe se será possível resolver estas duas linhas em um espectro cuja resolução é de 1 nm. A resolução de um espectrômetro é a medida da menor separação (a melhor precisão) com que duas linhas espectroscópicas podem ser medidas e resolvidas individualmente.
- 3) O íon He^+ é abundante na matéria que forma a coroa do nosso sol. Esta conclusão foi obtida através de diversas observações e medidas da luz que recebemos deste astro na terra. Faça a previsão teórica para a região do espectro eletromagnético onde as transições $m=3 \leftarrow n=2$, $m=4 \leftarrow n=2$ e $m=4 \leftarrow n=3$ para cada um dos isótopos $^3\text{He}^+$ e $^4\text{He}^+$ devem ser procuradas na luz recebida do sol.
- 4) O que são isótopos? Dê e descreva duas maneiras experimentais diferentes que isótopos de um determinado átomo podem ser observados e estudados experimentalmente.
- 5) Faça uma pesquisa simples na literatura científica e responda: quantos isótopos possuem os átomos de ferro, zinco, nióbio e urânio? Qual a abundância natural que estes isótopos são distribuídos na natureza?
- 6) a) Calcule o centro de massa para o conjunto de um núcleo atômico e seus 10 (dez) elétrons do isótopo ^{20}Ne do átomo de neônio. A massa do núcleo deste átomo vale 19,992440 *uma*. b) Calcule o centro de massa para o conjunto de um núcleo atômico e seus 2 (dois) elétrons do isótopo ^4He do átomo de hélio. A massa do núcleo deste átomo vale 4,002603 *uma*.
c) Em qual destes dois átomos, ^{20}Ne ou ^4He , o centro de massa fica mais próximo da posição do núcleo atômico? Justifique sua resposta.
- 7) A energia cinética de um oscilador harmônico simples unidimensional (OHS-1D) formado por duas partículas de massa m_A e m_B presas por uma mola de constante elástica k (ver primeiro exercício da segunda lista de problemas) é conhecida pela expressão

$$E_{cin} = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2$$

onde μ é a massa reduzida deste sistema e \dot{x} a velocidade relativa entre as partículas A e B. A energia potencial deste sistema é dada por

$$V(x) = \frac{1}{2} k (x - x_{eq})^2$$

onde x_{eq} é a posição de equilíbrio destas duas massas.

- Escreva a expressão da função de Lagrange para este sistema.
- Encontre a expressão do momento linear cartesiano p_x conjugado à variável x .
- Escreva a expressão da energia total E para este sistema.
- Utilizando a expressão da energia total escrita no item c) acima, encontre uma fórmula que permita o cálculo do momento linear p_x em função da coordenada x e na dependência de uma energia total constante \mathcal{E} , da massa reduzida μ e da constante de força k deste sistema.
- Utilize a regra de quantização de BWS e determine todas as energias permitidas \mathcal{E}_n ($n=1,2,3,\dots$) para um OHS-1D. Expresse seu resultado em termos da frequência natural de oscilação ν_0 deste oscilador harmônico, definida por:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

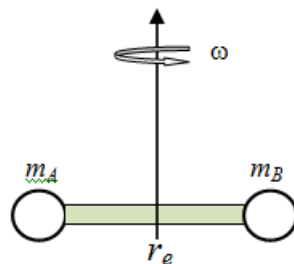
- Com as energias obtidas acima, determine as diferenças de energia ($\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n$) para as transições quânticas ocorrendo entre os estados quânticos $m \leftarrow n$.
- 8) A energia cinética de rotação uma molécula diatômica formada por duas partículas de massa m_A e m_B presas por uma “haste” rígida de comprimento r_e , é dada pela expressão (ver figura abaixo)

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \dot{\varphi}^2$$

Nesta fórmula, I é o chamado momento de inércia do sistema, é dado por

$$I = \mu r_e^2$$

Acima, μ é a massa reduzida e $\dot{\varphi} = \omega$ é a velocidade angular de rotação deste sistema de partículas.



Rotação de uma molécula diatômica em torno de um eixo perpendicular ao eixo molecular.

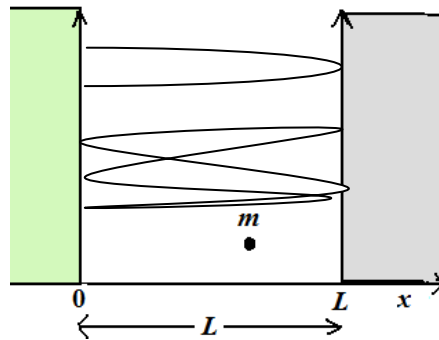
- Escreva a expressão da função de Lagrange para este sistema.
- Encontre a expressão do **momento angular** p_φ (ou L_z) conjugado à variável φ .

- c) Considerando um momento angular p_ϕ (ou L_z) constante para este movimento de rotação de uma molécula diatômica, utilize a regra de quantização de BWS para este movimento angular e determine todas as energias E_l , no número quântico $l=1,2,3,\dots$, pra este sistema em termos do seu momento de inércia I .
- d) Com as energias obtidas acima, determine as diferenças $(E_l - E_k)$ para as transições quânticas ocorrendo entre os estados quânticos $l \leftarrow k$.
- 9) As regras de quantização de Bohr-Wilson-Sommerfeld (BWS) estabelecem que as integrais cíclicas $\oint p_q dq$ é uma constante, com um valor numérico igual a um múltiplo inteiro da constante de Planck:

$$\oint p_q dq = nh \quad ; \quad n = 1,2,3,\dots$$

Nesta integral, p_q é o momento conjugado da coordenada generalizada q .

Considere um problema de uma partícula livre (força nula) confinada em uma caixa de potencial unidimensional de comprimento L , ver Figura abaixo,



Uma partícula de massa m confinada em uma barreira de potencial.

Para este problema, escolhendo a coordenada x para descrever a posição da partícula em algum tempo t , o seu momento generalizado é p_x . A energia total desta partícula é igual à sua energia cinética,

$$E_{tot} \equiv E_{cin} = \frac{p_x^2}{2m}$$

sempre que estiver movimentando-se dentro da caixa de potencial, $0 \leq x \leq L$. Esta partícula é proibida de movimentar-se fora da caixa.

- a) Considerando o momento generalizado p_x como uma constante, utilize a regra de BWS e determine todos os valores que p_x pode assumir.
- b) Com os valores possíveis encontrados para p_x no item (a) acima, escreva a expressão da energia total desta partícula confinada na caixa de potencial.
- c) Qual é a energia do *estado fundamental* de uma partícula confinada em uma caixa de potencial?

- d) Considere um elétron (massa $m_e=9,1\times 10^{-31}$ Kg) confinado em uma caixa de potencial de comprimento de 3 \AA .
- Determine a energia (em unidades de eV) da transição quântica $n=3\leftarrow n=2$ deste elétron nesta caixa de potencial.
 - Qual o comprimento de onda (em unidades de nm) da luz necessária para promover esta transição quântica?
- 10) O que é o *spin* de um elétron?
- 11) Faça uma pesquisa simples na literatura científica e responda: qual é o spin de
- próton
 - nêutron
 - um núcleo do átomo de hélio (a partícula α)
 - um núcleo de átomo de ^{12}C
 - um núcleo de átomo de ^{13}C
- 12) Baseado nas suas propriedades físicas, como podemos distinguir um próton de um elétron? E como podemos distinguir um elétron de outro em um sistema de dois elétrons?
- 13) O que é um desdobramento fino de uma transição espectroscópica observada para o átomo de hidrogênio?

Aula 6

⊕ elétron comporta-se como uma partícula

O modelo mais bem sucedido para o átomo de Hidrogênio, até o ponto onde estudamos, foi conseguido por Bohr. Recapitulando, o átomo de hidrogênio é formado pela composição de um núcleo atômico de massa m_p ($1,67262158 \times 10^{-27}$ Kg), carga +1 unidades eletrostáticas de carga (1 unidade eletrostática de carga = $1,60217646 \times 10^{-19}$ C) e um elétron de massa $m_e = 9,10938188 \times 10^{-31}$ Kg) e carga -1 unidades eletrostáticas de carga ($e = 1,602 \times 10^{-19}$ C). Nesse modelo, o elétron e um núcleo atômico movimentam-se em torno do centro de massa deste sistema e as distâncias elétron-núcleo r_n são conhecidas pela fórmula de Bohr,

$$r_n = n^2 a_0 \quad [4.1]$$

onde a_0 , o raio da primeira órbita de Bohr é definido por:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

e tem o valor de $a_0 = 0.52917721092(17) \times 10^{-10}$ m.

As energias totais envolvidas neste sistema eletrônico, a soma das energias cinéticas do elétron e do núcleo atômica mais a energia potencial V_{en} de atração Coulombiana elétron-núcleo, são conhecidas pela relação:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{2,18 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} \quad [4.2]$$

(ϵ_0 é a chamada constante de permissividade do vácuo, $\epsilon_0 = 8,85418782 \times 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻²). Para se obter esta relação a condição de quantização de Bohr

$$L_z = \frac{nh}{2\pi}$$

foi utilizada. Nas expressões para a quantização do momento angular e do cálculo da energia E_n , temos “ n ” um número inteiro positivo e diferente de zero ($n=1,2,3,4 \dots$) e “ h ” a chamada constante de Planck, $h = 6,626068 \times 10^{-34}$ J s.

Um ponto muito importante incluído do modelo de Bohr é que o elétron é considerado como uma **partícula**.

Por partícula entendemos um objeto físico que possui uma massa m , tendo uma forma definida e ocupando um volume no espaço. Por exemplo, podemos incluir na categoria de partículas uma bola de tênis, uma pedra utilizada em um calçamento de ruas, um grão de poeira, uma gota de chuva que cai, um avião (estacionado ou voando), um satélite artificial, a lua, os planetas em geral, o sol, *etc.* Uma partícula pode estar em um estado de repouso (sem movimento, com uma velocidade zero com referência a um observador) ou em movimento. No segundo caso a essa partícula é associada uma velocidade “ v ” (com relação a um observador), que pode permanecer constante ou variar a medida que o tempo transcorre.

Uma partícula movimenta-se no espaço e no tempo ao longo de uma **trajetória** muito bem definida. O conceito de trajetórias para o movimento de elétrons foi utilizado na interpretação dos raios catódicos (elétrons movendo-se nos tubos de descarga de gases e no modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio).

A trajetória seguida por uma partícula é dada pela seqüência de pontos $(r(t), v(t))$ de sua posição e velocidade no espaço para cada tempo t dado, ver Figura 4.1. Uma trajetória fechada é denominada de órbita.

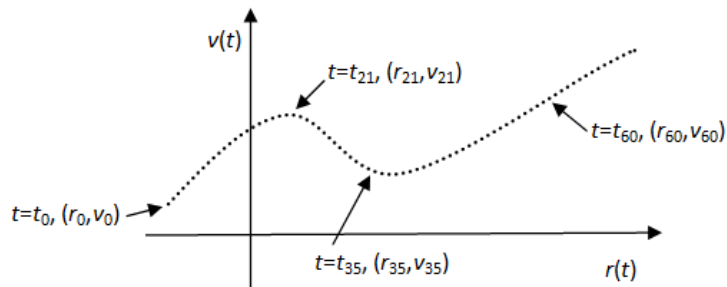


Figura 4.1: Exemplo de uma trajetória seguida por uma partícula de massa m . Na ordenada temos $v(t)$, a velocidade da partícula no tempo t e na abscissa esta representada a posição $r(t)$ da partícula no mesmo tempo t .

O cálculo da trajetória seguida por uma partícula de massa m , como vimos em depende anteriormente, depende de sua posição \vec{r}_0 e velocidade \vec{v}_0 iniciais, quantidades observadas em um tempo inicial t_0 , e da força \vec{F} que atua nesta partícula durante todo o intervalo de tempo em que ela realiza seu movimento. A equação que permite o cálculo de qualquer trajetória de uma partícula de massa m é a equação de Newton,

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

Nesta equação, $\vec{a} = \ddot{\vec{r}}(t)$ é a aceleração adquirida pela partícula.

Para cada conjunto de condições iniciais (\vec{r}_0, \vec{v}_0) e uma dada força \vec{F} que atua sobre uma partícula de massa m , sua trajetória é **única**. Única no sentido de que são nulos os erros $\Delta\vec{r}(t)$ e/ou $\Delta\vec{v}(t)$ nos valores da posição e a velocidade, para qualquer tempo t (passado ou futuro) de movimento da partícula considerada.

Dito de uma forma alternativa, para uma dada condição inicial (\vec{r}_0, \vec{v}_0) e força \vec{F} atuando em uma partícula de massa m , todo o passado e futuro de seu movimento (isto é, sua posição $\vec{r}(t)$ e velocidade $\vec{v}(t)$) é completamente conhecida em qualquer tempo t . Temos um programa totalmente **determinístico** para o movimento de uma partícula.

Vimos que o elétron mostra toda uma dinâmica compatível com o conceito de partícula. O elétron é uma **partícula**.

☉ elétron comporta-se como uma onda

Através de considerações teóricas apresentadas por Luis de Broglie em 1924 foi proposto que o elétron tem um caráter **ondulatório**. Um comportamento ondulatório cuja onda tem um comprimento de onda λ dado pela relação *de Broglie* (ver Atkins, Cap. 8, seção 8.2)

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad [4.3]$$

Na relação de *de Broglie*, p é o momento linear do elétron,

$$p = m_e v \quad [4.4]$$

m_e sua massa e v sua velocidade linear.

O elétron tornou-se assim, um objeto natural que tem a estranha propriedade de se comportar como uma **partícula** e como uma **onda**. Um comportamento dual **onda-partícula**. Já tivemos a oportunidade de analisar algumas situações onde o elétron é tratado como uma partícula por excelência. Por que não notamos nestes casos o seu comportamento ondulatório? Mas precisamente, por que não notamos ainda através da análise de algum resultado de observação experimental que o elétron tem um comportamento ondulatório? Para se ter uma resposta à esta pergunta, vamos calcular alguns comprimentos de onda para situações típicas do elétron.

Nos experimentos com os raios catódicos, a velocidade adquirida pelos elétrons depende do potencial acelerador V_a (ver segundo texto auxiliar). Para um potencial acelerador de 2000 V a velocidade ganha pelo elétron é $v=2,65 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$. Para esta velocidade, o momento linear p do elétron vale,

$$p = (9,109 \times 10^{-31} \text{ Kg}) \times (2,65 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}) = 2,41 \times 10^{-24} \text{ Kg m s}^{-1}$$

Usando a relação de *de Broglie*, Eq. 4.3, podemos calcular o comprimento de onda deste elétron,

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2,41 \times 10^{-24} \text{ Kg m s}^{-1}} = 2,8 \times 10^{-11} \text{ m}$$

Isto equivale a $\lambda=0,028 \text{ nm}$. Note que quanto maior for a velocidade do elétron, menor é o seu comprimento de onda de *de Broglie*.

E no átomo de hidrogênio? Quanto vale o comprimento de onda de *de Broglie* do elétron? Isto depende da órbita que ele se encontra. Utilizando a Eq. 3.23 do terceiro texto auxiliar (ver parte IV)

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e r \omega^2$$

e, usando a relação $v=\omega r$ entre a velocidade linear v e velocidade angular ω de uma partícula, a Eq. 4.1 junto com a definição de a_0 , o raio da primeira órbita de Bohr, obtemos:

$$v_n = \frac{\hbar}{m_e a_0} \frac{1}{n} \quad [4.5]$$

Para $n=1$, o estado fundamental do elétron no átomo de Bohr, sua velocidade, utilizando a Eq. 4.5, é $v_0=2,19 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$. Com esta velocidade, o comprimento de onda de *de Broglie* para o elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio é, utilizando as Eqs. 4.3 e 4.4,

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(9,109 \times 10^{-31} \text{ Kg}) \times (2,19 \times 10^6 \text{ m s}^{-1})} = 3,3 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Isto equivale a $\lambda=0,33 \text{ nm}$.

Em ambos os casos o comprimento de onda de *de Broglie* associados ao elétron é muito pequeno, algo como centésimos (primeiro exemplo) ou décimos (segundo exemplo) do nanômetro.

Como sabemos dos nossos estudos prévios de Física (ver, entre outros, um experimento realizado em Física Experimental II onde o efeito da difração de uma luz de um laser foi utilizada para medir a espessura de um fio de cabelo) de, o comportamento ondulatório de fenômenos físicos pode sempre ser reconhecido, identificado e caracterizado pelos efeitos de difração que podem ser produzidos.

Difração é um fenômeno que ocorre quando uma onda atravessa um orifício ou contorna um obstáculo cuja dimensão é da ordem de grandeza do seu comprimento de onda λ . Ao contornar um obstáculo ou atravessar um orifício, uma onda segue diferentes caminhos de comprimentos variados e destas trajetórias alternativas seguidas há um desvio na direção de propagação da onda, ver Figura 4.2.

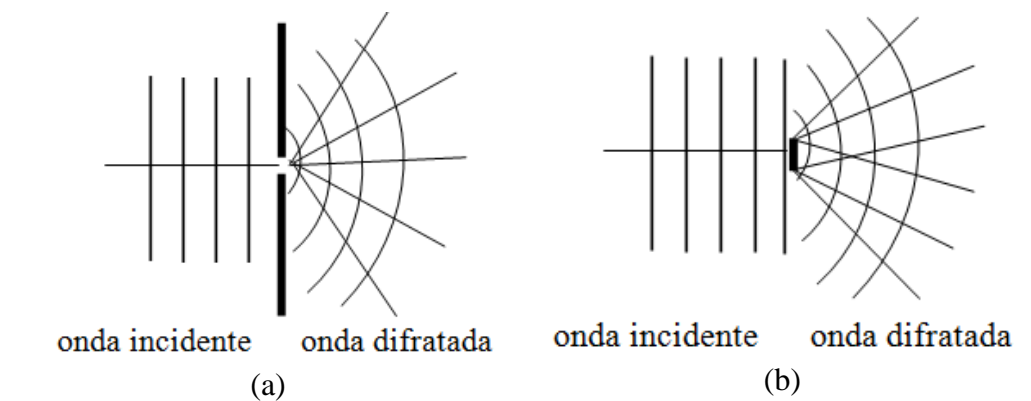


Figura 4.2: Difração de uma onda por uma fenda (a) e por um obstáculo (b).

O fenômeno da difração pode ser utilizado para se detectar o comportamento de onda de um elétron e medir suas características ondulatórias. Porém, para se explorar este efeito é necessário criar experimentos em que elétrons passem por fendas (ou sejam lançados em direção à um obstáculo) cujas dimensões sejam da ordem do seu comprimento de onda. Vimos acima exemplos de comprimentos de ondas de *de Broglie*

que elétrons terão nos casos retratados. Estes comprimentos de onda $\lambda=0,028$ nm e $\lambda=0,33$ nm, são muito pequenos para as dimensões do dia-a-dia e instrumentos ordinariamente utilizados no laboratório. Rotineiramente estamos acostumados com dimensões da ordem do milímetro (10^{-3} m) ou décimos de milímetros (10^{-4} m). Para objetos menores, podemos utilizar os microscópicos e ver, por exemplo, células cujas dimensões são da ordem de $10\ \mu\text{m}$ ($1\ \mu\text{m} = 1\ \text{micrômetro} = 10^{-6}$ m). Estas dimensões minúsculas ainda são coisa de ordem de 10^4 a 10^5 maiores que as dimensões que necessitaríamos para serem utilizadas como fendas ou obstáculos para se ver efeitos de difração de elétrons e, assim, verificar seu comportamento ondulatório. Desta forma, entendemos a razão do comportamento ondulatório não ter sido até então reconhecido ou identificado experimentalmente. As evidências experimentais deste comportamento ondulatório irão requerer procedimentos e o desenvolvimento de equipamentos experimentais em que dimensões muito reduzidas, dimensões da ordem do décimo ou centésimo do nanômetro, possam ser manipuladas.

Interessante notar que as dimensões de fendas necessárias para se poder observar efeitos de difração com elétrons são da ordem do tamanho do átomo. Vimos anteriormente que o átomo de hidrogênio no seu estado fundamental pode ser imaginado como uma esfera de raio a_0 , o raio da primeira órbita de Bohr. Mas, sabemos, $a_0=0,529\ \text{Å} = 5,29\ \text{nm}$. Ainda é um número relativamente grande (coisa de 100 a 1000 vezes maior) que os comprimentos de onda de *de Broglie* estimados para o elétron. Porém, uma ideia interessante possa ser utilizar um arranjo de átomos cuja separação entre eles seja da ordem do angstrom e utilizar este arranjo como um conjunto de fendas por onde um elétron possa atravessar e mostrar um efeito de difração. Se ajustarmos a velocidade do elétron para um valor adequado, pela relação de *de Broglie*, Eq. 4.3 e Eq. 4.4, um comprimento de onda de *de Broglie* da ordem de alguns angstroms pode ser obtida para o elétron. Vamos fazer uma estimativa.

Um feixe de elétrons produzidos pelo aquecimento de um fio ou uma placa fina metálica (ver o segundo texto auxiliar e observe a parte do cátodo na montagem de um tubo de descarga de gases) pode ser acelerado por uma diferença de potencial V_a e, desta aceleração, obter uma energia cinética E_c quando estiver a 1 m de distância do ponto em que começou a ser acelerado. Para 1 Volt da diferença de potencial acelerador V_a a energia cinética ganha pelo elétron é igual a 1 eV (ver segundo texto auxiliar). Esta energia cinética equivale a $1,602 \times 10^{-19}$ J. Podemos, assim, escrever que a energia cinética ganha pelo elétron depois de viajar 1 m de comprimento por um potencial acelerador V_a vale:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = eV_a$$

ou

$$p = m_e v = \sqrt{2m_e eV_a} \quad [4.6]$$

Na Eq. 4.6, p é o momento linear do elétron acelerado e e a carga eletrônica elementar ($e=1,602 \times 10^{-19}$ C). Levando o valor do momento linear do elétron da Eq. 4.6, na relação de *de Broglie*, Eq. 4.2, obtemos,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e e V_a}}$$

Inserindo os valores da constante de Planck, a massa e a carga do elétron na equação acima, podemos escrevê-la, de forma mais simplificada,

$$\lambda = \frac{1,22}{[V_a(\text{Volts})]^{1/2}} \text{ nm} \quad [4.7]$$

Para potenciais aceleradores $V_a=1 \text{ V}$, 10 V , 100 V e 1000 V , os comprimentos de onda de *de Broglie* obtidos para o elétron são $1,22 \text{ nm}$, $0,38 \text{ nm}$, $0,12 \text{ nm}$, $0,04 \text{ nm}$, respectivamente. Estes comprimentos de onda são todos da ordem do comprimento de onda de radiações eletromagnéticas da região dos raios-X e são adequados para mostrar efeitos de difração dos elétrons se utilizarmos arranjos de átomos com separação entre eles da ordem de algumas poucas dezenas de nanômetro como um conjunto de fendas por onde um elétron possa atravessar. Um dispositivo como este pode ser obtido com um sólido cristalino. Um sólido cristalino é um estado físico da matéria onde, microscopicamente, as partículas que formam este sistema estão arranjadas de forma regular e periódica ao longo da extensão (largura, comprimento e altura) do sólido, ver Figura 4.3.

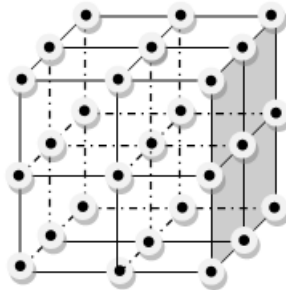


Figura 4.3: Modelo de um sólido cristalino de arranjo cúbico.

Em 1927, dois pesquisadores Americanos, C.J. Davisson e L.H. Germer realizaram um experimento onde os efeitos ondulatórios de elétrons foram evidenciados. Estes autores estavam realizando experimentos de espalhando de elétrons incidindo sobre superfícies de níquel quando, por um acidente, este alvo tornou-se um material composto por um grupo de cristais maiores. Com este novo arranjo o espaçamento entre planos adjacentes de átomos de níquel tornaram-se adequados para que um padrão de interferência de elétrons pudesse ser observado. Somente um comportamento ondulatório para o elétron pode explicar o padrão de interferência obtido; partículas não mostram este tipo de comportamento.

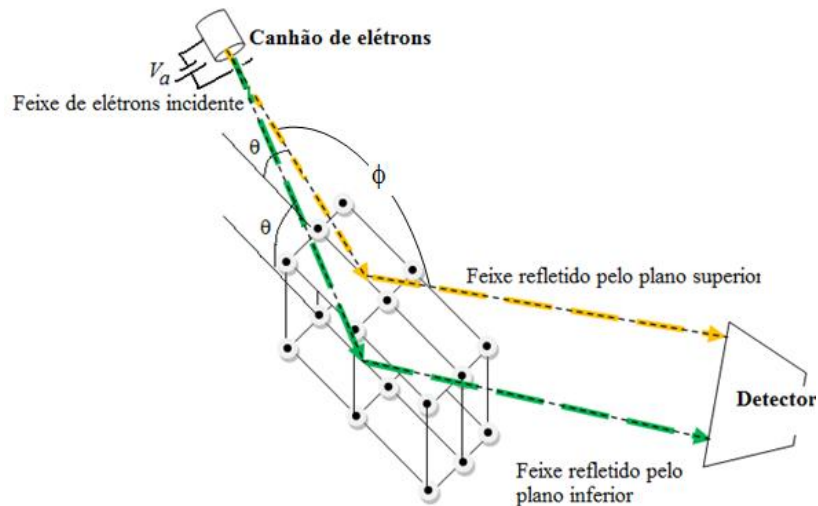


Figura 4.4: Esquema do experimento de Davisson e Germer mostrando o fenômeno de difração de elétrons. Um feixe de elétrons produzidos em um canhão eletrônico incide sobre um cristal e os elétrons refletidos pelos planos de átomos deste cristal são coletados e analisados em um detector (de elétrons) colocados a um ângulo de variável θ de incidência do feixe de elétrons. O número de elétrons espalhados pode ser medido em função do ângulo θ de incidência do feixe primário ou pelo ângulo de espalhamento $\phi = (\pi - 2\theta)$.

A Figura 4.4 ilustra, esquematicamente, o arranjo utilizado experimentalmente por Davisson e Germer. Elétrons são produzidos por um canhão eletrônico e sua energia é controlada por um potencial acelerador V_a . Estes elétrons são então lançados em direção ao sólido alvo. O ângulo de orientação (ângulo de incidência θ) dos planos de átomos que formam o sólido com relação à direção do feixe de elétrons incidentes é conhecido e pode ser controlado. Após colidir com o sólido os elétrons são parcialmente absorvidos e parcialmente refletidos pelos planos de átomos adjacentes que formam o material. A proporção de com que estes efeitos são observados depende das energias iniciais dos elétrons incidentes e, se os elétrons se comportassem como partículas, a contagem de elétrons refletidos dependeria de uma forma pouco acentuada com relação ao ângulo de incidência θ com que eles são lançados contra o sólido. Este comportamento é ilustrado pela curva tracejada em azul na Figura 4.5.

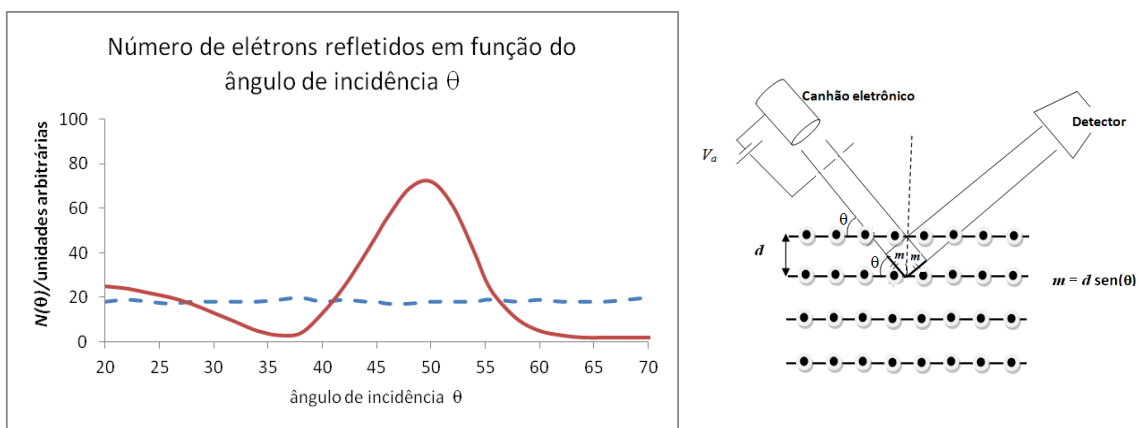


Figura 4.5: Painel à esquerda, curva tracejada azul: resultado esperado para a contagem $N(\theta)$ de elétrons espalhados por um cristal se os elétrons se comportassem como partículas; para diferentes ângulos de incidência θ é esperado um número aproximadamente constante de elétrons espalhados. Painel à esquerda, curva contínua vermelha: resultado obtido pelo experimento de Davisson e Germer quando um feixe de elétrons é espalhado por um cristal de níquel. Observe que número maior de na contagem de elétrons espalhados quando um ângulo de incidência de aproximadamente $\theta=50^\circ$ é selecionado nas condições do experimento realizado. Um potencial acelerador de 54 V foi utilizado na obtenção destes resultados.

O resultado obtido pelo experimento de Davisson e Germer é um pouco diferente desta expectativa, entretanto. Para um potencial acelerador de 54 V, é nitidamente observado um número maior de elétrons contados para um ângulo de incidência de aproximadamente $\theta=50^\circ$; ver curva vermelha em linha cheia na Figura 4.5. Este máximo é deslocado se o potencial acelerador é modificado. Por exemplo, para repetindo os experimentos para os potenciais aceleradores $V_a=44V$ e $65V$ os máximos na curva de contagem são deslocados para os ângulos 59° e 45° , respectivamente. Para potenciais aceleradores maiores ou menores, este máximo desaparece por completo. Também, importante notar, esta estrutura de máximo na curva de contagem desaparece por completo se o alvo (uma estrutura cristalina de níquel foi utilizada neste experimento) utilizado for um material não cristalino. Para a escolha de outros alvos com uma estrutura interna cristalina, o máximo é observado novamente, mas o ângulo de espalhamento medido depende do potencial acelerador do elétron utilizado.

Qual a origem deste máximo observado neste experimento? Por que ele é uma função do potencial acelerador dos elétrons produzidos no canhão eletrônico? A resposta é: o elétron tem um comportamento ondulatório; o elétron é uma onda. Pelo menos neste experimento, o elétron não se comporta como uma partícula; ele tem um comportamento de ondas. Uma onda que é difratada pelos planos diferentes de átomos que formam o alvo cristalino. Uma difração causada pelos efeitos de interferência construtiva de dois (ou mais) caminhos percorridos simultaneamente ao sair do canhão acelerador, passar pelo cristal que o reflete e ser coletado no detector.

Vamos investigar este aspecto e verificar a correção desta interpretação. A interpretação que elétrons comportam-se como ondas?

Interferência de ondas

Ondas são caracterizadas por uma variação periódica no espaço e no tempo de alguma propriedade física identificada (como uma altura de uma coluna de água em uma onda do mar, amplitude do campo elétrica e magnético em uma radiação eletromagnética, na variação da densidade ao longo do espaço e no tempo de uma coluna de ar, *etc.*). Quando atravessam uma mesma região do espaço, ondas podem interagir entre si produzindo o fenômeno de interferência.

Seja $A(x,t)$ uma função que descreve o movimento no espaço e no tempo de alguma propriedade física ondulatória. Vamos chamar esta função de uma amplitude de onda. Nesta amplitude, a variável x descreve a dependência espacial deste movimento e t é a variável que descreve o seu comportamento no tempo.

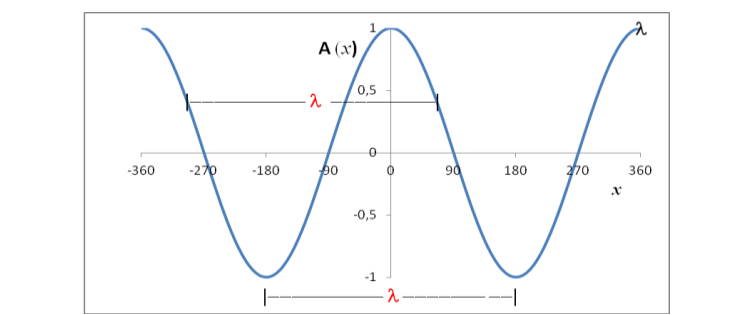


Figura 4.6: Uma função $A(x)$ descrevendo uma onda periódica com um comprimento de onda λ .

Vamos considerar alguma propriedade física ondulatória periódica no espaço e no tempo. Isto significa que o valor da amplitude $A(x,t)$ que descreve o movimento desta propriedade se repete sempre que a coordenada espacial é incrementada ou reduzida de um valor λ , $A(x \pm \lambda, t) = A(x, t)$, ver Figura 4.6; também o valor desta amplitude repete com uma frequência ν no tempo. Com estas características, uma representação explícita para esta amplitude pode ser escrita como:

$$A(x, t) = \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \nu t\right) \quad [4.8]$$

A quantidade $\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \nu t\right)$ é denominada argumento da função cosseno.

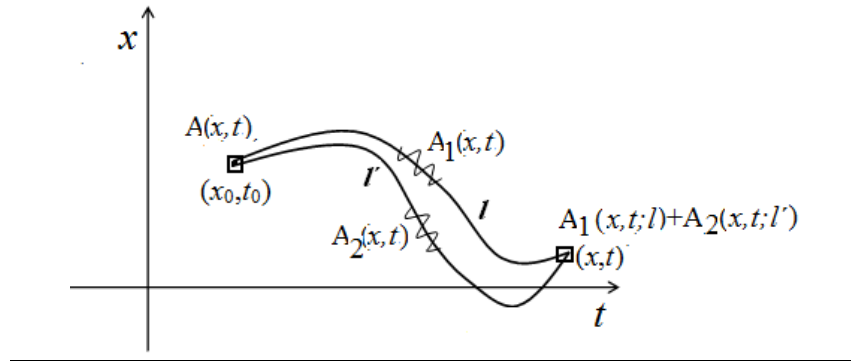


Figura 4.7: Uma onda produzida no ponto inicial (x_0, t_0) , dividida, propagada ao longo de dois caminhos de comprimentos l e l' diferentes e recomposta no ponto final (x, t) .

Considere, agora, que uma onda com uma amplitude $A(x, t)$ seja produzida em um tempo inicial t_0 na posição x_0 com um comprimento de onda λ e frequência ν . Esta onda é então dividida em duas outras ondas $A_1(x, t)$ e $A_2(x, t)$ e propagam durante um tempo t no espaço percorrendo, respectivamente, uma distância l e l' , ver Figura 4.7. Finalmente estas duas ondas se encontram no ponto (x, t) para compor uma amplitude de uma nova onda com uma amplitude total $A_{Tot}(x, t)$ dada pela soma das amplitudes das duas ondas individuais:

$$A_{Tot}(x, t) = A_1(x, t) + A_2(x, t) \quad [4.9]$$

Usando a representação de uma onda da Eq. 4.8, e os comprimentos l e l' percorridos pela primeira e segunda onda, respectivamente, podemos escrever, a composição de ondas da Eq. 4.9 no ponto (x, t) :

$$A_{Tot}(x, t) = \cos\left(\frac{2\pi l}{\lambda} + \nu t\right) + \cos\left(\frac{2\pi l'}{\lambda} + \nu t\right) \quad [4.10]$$

Finalmente, vamos tomar m como a diferença de caminhos l e l' percorridos pelas duas ondas: $m = (l - l')$.

Com estas escolhas, inserindo o valor de $l' = (l - m)$ na Eq. 4.10, e utilizando uma propriedade elementar de funções trigonométricas,

$$\cos(a - b) = \cos(a)\cos(b) + \sin(a)\sin(b)$$

obtemos, para e Eq. 4.10,

$$\begin{aligned} A_{Tot}(x, t) &= \cos\left(\frac{2\pi l}{\lambda} + \nu t\right) + \cos\left(\frac{2\pi (l - m)}{\lambda} + \nu t\right) \\ &= \cos\left(\frac{2\pi l}{\lambda} + \nu t\right) + \cos\left[\left(\frac{2\pi l}{\lambda} + \nu t\right) - \frac{2\pi m}{\lambda}\right] \\ &= \cos\left(\frac{2\pi l}{\lambda} + \nu t\right) \times \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi m}{\lambda}\right)\right] + \sin\left(\frac{2\pi l}{\lambda} + \nu t\right) \sin\left(\frac{2\pi m}{\lambda}\right) \end{aligned} \quad [4.11]$$

Expressões análogas podem ser obtidas para a composição da amplitude de um conjunto maior de ondas.

Desta Eq. 4.11, podemos ver que os valores que $A_{Tot}(x,t)$ terá no ponto (x,t) varia de acordo com o caminho l percorrido pela primeira onda e também da diferença m dos caminhos percorridos pelas duas ondas. Dois casos particulares são especialmente interessantes.

O primeiro ocorre quando a diferença de caminho m é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ :

$$m = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Neste caso, teremos

$$\begin{cases} \sin\left(\frac{2\pi m}{\lambda}\right) = \sin\left(\frac{2\pi(n\lambda)}{\lambda}\right) = \sin(2\pi n) = 0, & n = 1, 2, 3, 4, \dots \\ \cos\left(\frac{2\pi m}{\lambda}\right) = \cos\left(\frac{2\pi(n\lambda)}{\lambda}\right) = \cos(2\pi n) = 1, & n = 1, 2, 3, 4, \dots \end{cases}$$

e,

$$A_{Tot}(x,t) = 2 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \nu t\right)$$

A composição das duas ondas $A_1(x,t)$ e $A_2(x,t)$, nestas condições, produz uma onda no ponto (x,t) cuja amplitude é o dobro da onda produzida inicialmente em (x_0, t_0) . Neste caso é dito que as ondas $A_1(x,t)$ e $A_2(x,t)$ sofrem uma interferência construtiva. No evento de uma interferência construtiva de duas ou mais ondas, a amplitude da onda final formada (esta amplitude é a soma das amplitudes das ondas individuais – vamos chamá-las ondas parciais) é maior que a amplitude de qualquer uma das ondas parciais.

O segundo caso ocorre quando a diferença de caminho m é um múltiplo inteiro, porém impar, da metade do comprimento de onda λ :

$$m = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Neste caso, teremos

$$\begin{cases} \sin\left(\frac{2\pi m}{\lambda}\right) = \sin\left(\frac{2\pi (2n + 1)\lambda}{\lambda \cdot 2}\right) = \sin((2n + 1)\pi) = 0, & n = 1, 2, 3, 4, \dots \\ \cos\left(\frac{2\pi m}{\lambda}\right) = \cos\left(\frac{2\pi (2n + 1)\lambda}{\lambda \cdot 2}\right) = \cos((2n + 1)\pi) = -1, & n = 1, 2, 3, 4, \dots \end{cases}$$

e,

$$A_{Tot}(x,t) = 0$$

A composição das duas ondas $A_1(x,t)$ e $A_2(x,t)$, nestas condições, produz uma onda de amplitude nula no ponto (x,t) . Neste caso é dito que as ondas $A_1(x,t)$ e $A_2(x,t)$ sofrem uma interferência destrutiva. No evento de uma interferência destrutiva de duas ou mais ondas, a amplitude da onda final formada é menor que a amplitude de qualquer uma das ondas parciais. No caso extremo esta amplitude assume o valor nulo.

Estas considerações mostram algumas propriedades das amplitudes de ondas que as trajetórias associadas às partículas não possuem. São elas: (1) (amplitudes das) ondas podem se dividir; (2) a amplitude de uma onda formada pela composição de duas ou mais ondas parciais é obtida pela soma simples das amplitudes das ondas parciais; (3) ao se combinarem ondas podem produzir uma amplitude maior que as amplitudes das ondas parciais, um efeito de interferência construtiva é observado ou uma amplitude menor que as amplitudes das ondas parciais, um efeito de interferência destrutiva é, então, observado.

Exatamente esta é a chave para se interpretar os resultados de espalhamento de elétrons por cristais de níquel no experimento de Davisson e Germer: interferência construtiva da onda de um elétron. Elétrons se comportam como ondas.

Interpretação dos resultados do experimento de Davisson e Germer

Para se interpretar os resultados obtidos por Davisson e Germer no seu experimento clássico com espalhamento de elétrons por um sólido cristalino, observe, primeiramente, a Fig. 4.4. Considere que um elétron seja produzido no canhão eletrônico e lançado em direção ao cristal de níquel. Este elétron possui um comportamento ondulatório. A onda associada ao elétron se divide e uma das ondas parciais (a amarela, na figura) viaja na direção do cristal, é refletida pelo plano superior de átomos deste sólido e é lançada em direção ao detector. A outra onda parcial (a verde, na figura) viaja na direção do cristal, é refletida pelo plano inferior de átomos deste sólido e é lançada em direção ao detector. Ao atingir o detector estas duas ondas parciais se juntam (são somadas) para formar uma onda total A_{Tot} do elétron (agora uma partícula) que fará um “click” ou produzirá um pequeno flash ao ser registrado no detector. Note, nesta construção, Fig. 4.4, que os caminhos diferentes são percorridos pelas duas ondas parciais. Isto significa que, dependendo da posição angular do detector com relação à direção do feixe incidente no cristal, efeitos de interferência construtiva ou destrutiva podem ser vistos. Para quais ângulos do detector padrões de interferência construtiva (mais elétrons do que os esperados são contados no detector) devem ser observados?

Para responder à esta última pergunta, na Figura 4.8 são mostrados esquematicamente os elementos geométricos do processo de reflexão de um elétron refletido simultaneamente por dois planos de um sólido cristalino. Nesta construção simples, os caminhos percorridos pelo elétron ao ser refletido pelos planos superior e inferior do sólido diferem por um valor igual a $2m$, ver Fig. 4.8. Utilizando uma análise geométrica simples mostra que $m=d \sin(\theta)$, onde d é o espaçamento entre dois planos adjacentes do cristal e θ é o ângulo de incidência do feixe de elétrons

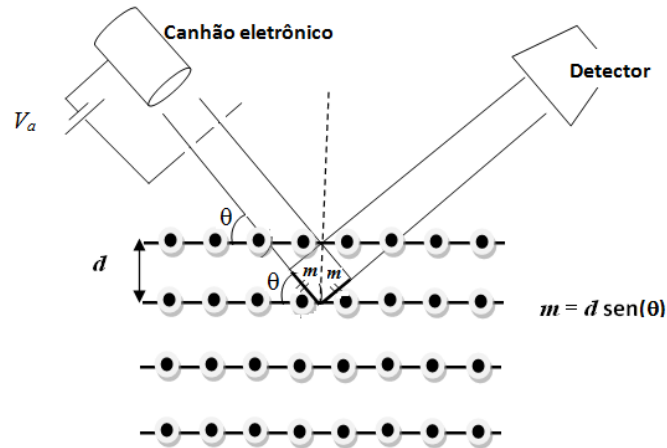


Figura 4.8: Reflexão de um elétron por dois planos de um sólido cristalino. O elétron é produzido no canhão eletrônico, acelerado por uma diferença de potencial V_a , e lançado com um ângulo de incidência θ em direção à superfície de um alvo sólido. Após ser refletido, o elétron é coletado e analisado no detector. Os caminhos percorridos pelo elétron ao ser refletido pelos plano superior e inferior do sólido diferem por um valor igual a $2m$. O espaçamento entre dois planos adjacentes do sólido tem o valor d .

Para que haja interferência construtiva, vimos acima, é necessário que a diferença de caminho percorrido pela onda do elétron ao ser refletido por dois planos adjacentes de átomos do cristal duas camadas acima da superfície superior e seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Tendo em vista que a diferença de caminho percorrido pelo elétron tem o valor de $2d \text{ sen}(\theta)$, escrevemos:

$$n \lambda = 2d \text{ sen}(\theta) \quad n=1,2,3,4, \dots$$

Esta é a chamada lei de Bragg para a produção de interferência construtiva de ondas difratadas por um sólido cristalino. Nesta expressão, λ é o comprimento da onda utilizada no processo de difração, d é a distância entre dois planos adjacentes que produzem a reflexão e θ o ângulo de incidência da onda utilizada.

No caso de elétrons, a onda associada são as ondas de *de Broglie*, calculadas pela relação de *de Broglie*, Eq. 4.3. No experimento de Davisson e Germer, o momento linear do elétron produzido no canhão eletrônico é conhecido pelo potencial acelerador V_a e determinado pela Eq. 4.7.

Inserindo este valor do comprimento de onda de *de Broglie* da Eq. 4.7 na lei de Bragg, obtemos, uma relação entre o potencial acelerador V_a e os ângulos onde devem ser esperados interferência construtiva para os elétrons espalhados:

$$n\lambda = \frac{1,22}{[V_a \text{ (Volts)}]^{1/2}} \text{ nm} = 2 d \text{ sen}(\theta) \quad [4.12]$$

Nos cristais de níquel utilizados por Davisson e Germer, o espaçamento entre os planos de átomos adjacentes tem o valor $d=0,1075 \text{ nm}$ (ou $1,075 \text{ \AA}$). Inserindo este

valor na Eq. 4.12, e utilizando $n=1$ (espalhamento de primeira ordem) na expressão da lei de Bragg, obtemos os resultados mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Potenciais aceleradores V_a , comprimento de onda de *de Broglie* e ângulos de incidência de elétrons previstos pela lei de Bragg que mostram de efeitos de interferência construtiva no experimento de Davisson e Germer.

Potencial acelerador V_a (V)	λ (nm) <i>de Broglie</i> para o elétron	θ lei de Bragg (interferência construtiva)	Potencial acelerador V_a (V)	λ (nm) de Broglie para o elétron	θ lei de Bragg (interferência construtiva)
40	0,193	64°	50	0,173	53°
44	0,184	59°	52	0,169	52°
46	0,180	57°	54	0,166	50°
48	0,176	55°	58	0,160	48°
			60	0,158	47°

Pela Tabela 4.1, podemos observar que, para um potencial acelerador de 54 V, um padrão de onda construtiva para elétrons (uma maior contagem no número de elétrons) deve ser observado para um ângulo de incidência igual a 50°. Este é exatamente o ângulo onde maiores contagens de elétrons são observadas por Davisson e Germer, ver Fig. 4.5. Isto indica a correção da interpretação dos resultados deste experimento pela proposição que elétrons se comportam como ondas. Neste mesmo experimento outras estruturas de máximo foram observadas nas posições esperadas pela lei de Bragg, assim como contagens mostrando padrão de interferência destrutiva (mínimos na curva de contagem). Juntos, estes dados de interferência mostram inequivocamente que elétrons se comportam como ondas.

Vários outros experimentos de difração com elétrons se seguiram a este primeiro experimento; todos eles corroboram a noção que elétrons são ondas. Mas não somente elétrons. Da hipótese de *de Broglie*, todas partículas materiais mostram um comportamento ondulatório. Partículas como o próton, nêutron, núcleos atômicos, os próprios átomos e moléculas, até objetos macroscópicos como uma bola de tênis ou um tijolo. A observação (teste) deste comportamento ondulatório para todas e quaisquer partículas depende da nossa habilidade de encontrar fendas (ou anteparos) com dimensões da ordem do comprimento de onda de *de Broglie* para estas partículas. Para os elétrons (e prótons e neutros) temos as redes de planos de sólidos cristalinos para serem utilizados eficientemente. Para outras partículas podemos ter dificuldades em encontrar tais fendas (ou anteparos) com dimensões exigidas tal que não podemos testar seus comportamentos ondulatórios. Um exemplo disto é identificar o comportamento ondulatório de uma bola de tênis. Para um desses objetos (massa aproximadamente 60 g) viajando com uma velocidade de 150 Km/h (velocidade típica em jogo profissional de tênis de mesa), por exemplo, seu comprimento de onda de *de Broglie* é igual a $2,7 \times 10^{-25}$ nm. Este é um comprimento de onda extremamente pequeno que não temos a menor condição de medir por efeitos de difração.

Apreensões e novas perspectivas

Como a introdução do comportamento ondulatório do elétron pode mudar a nossa visão do movimento de um elétron? Como a introdução do comportamento ondulatório pode mudar a nossa visão do modelo do átomo de hidrogênio desenvolvido por Bohr? Este modelo sobreviverá? Se não, o que poderemos dizer sobre o sucesso dos resultados obtidos por Bohr para o seu modelo atômico? Mas antes de responder a todas essas perguntas, temos que nos preocupar em entender “o que é um comportamento ondulatório de uma partícula”, “o que é uma onda associada à uma partícula”?

Este assunto será discutido nas próximas aulas.

Auto-Avaliação

- 1) Utilize a lei de Bragg para o espalhamento de ondas por um cristal para o número inteiro $n=2$ (um máximo de difração de segunda ordem). Determine o ângulo de incidência θ onde devemos observar a formação de interferência construtiva de elétrons observados no detector no experimento de Davisson e Germer para um potencial acelerador de 54 V.
- 2) Deduza o valor ângulo de incidência θ onde devemos observar a formação do primeiro sinal de interferência **destrutiva** de elétrons coletados no detector no experimento de Davisson e Germer para um potencial acelerador de 54 V.

Aula 7

Uma nova teoria para o elétron

Nas nossas discussões anteriores, foi apresentado o conceito de uma trajetória seguida por uma partícula de massa m e as condições a serem satisfeitas para o cálculo desta trajetória. Também, foi dito, e isto é importante, que, para uma dada condição inicial (x_0, v_0) e força F atuando em uma partícula de massa m , uma única trajetória pode ser determinada para o seu movimento para qualquer tempo t dado, passado e futuro com relação ao tempo inicial t_0 . Há uma relação totalmente **determinística** neste programa. Os respectivos erros Δx e Δv que se deve associar à previsão (via equação de Newton) da posição e da velocidade de uma partícula de massa m são nulos (isto é, $\Delta x=0$ e $\Delta v=0$) para qualquer tempo t (passado ou futuro) do seu movimento. A partícula que estivemos interessados em tratar seu movimento em diferentes situações é o elétron. Argumentamos e apresentamos evidências de resultados experimentais demonstrando que o elétron é uma partícula. Uma partícula de massa e carga bem definidos e que movimenta-se de acordo com as leis de Newton para alguma força F especificada.

Surpreendentemente o elétron também mostra um comportamento ondulatório. Discutimos na parte I deste quarto texto auxiliar a hipótese de *de Broglie* de que partículas podem se comportar como ondas e foi estabelecida uma relação (Eq. 4.3) mostrando como uma quantidade pertencente à ondas apenas, o seu comprimento de onda λ , pode ser obtido partir de informações do momento linear $p = mv$ da “partícula” tratada.

O elétron tem a estranha propriedade de mostrar um comportamento de **partícula** e de **onda**. Como tratar o movimento de um elétron (ou de qualquer objeto físico) que tem este comportamento dual? Um comportamento simultâneo de de uma partícula e de onda!

Um comportamento ondulatório de um sistema físico é normalmente introduzido através do estudo de fenômenos que apresentam um movimento periódico no espaço e no tempo. Sistemas que mostram este tipo de comportamento são, por exemplo, o movimento das ondas do mar, o movimento de um pêndulo (de um relógio, por exemplo), o movimento de uma massa presa a uma mola (fixa em um ponto de apoio rígido), o movimento das ondas sonoras, *etc.*. Não vamos seguir esta linha de ação para descrever o chamado movimento ondulatório de um elétron. Para o movimento de um elétron vamos fazer algo diferente. Vamos visualizar e entender as propriedades do **chamado comportamento ondulatório** de um **elétron** sob um ângulo diferente. De uma forma não convencional. De uma forma não canônica. Algo surpreendente. A vantagem de seguir um modo não tradicional para se estabelecer o que é chamado de comportamento ondulatório de um elétron é que da visão que será apresentada muitas características e propriedades de um elétron em um átomo ficarão claras e simples de serem abstraídas.

A essência do modo diferente como iremos conceber o que é o movimento ondulatório de um elétron está em compreender os efeitos de **interferência** que esta partícula pode apresentar. Os efeitos de interferência interpretados, por exemplo, no experimento de Davisson e Germer. Para isto, vamos seguir as mesmas ideias que são utilizadas e discutidas para se explicar a lei de reflexão da luz por um espelho plano e perfeitamente polido, assim como a dispersão da luz branca por um CD (ou uma rede de difração), por exemplo. O que são efeitos de interferência (que um elétron pode apresentar) será desenvolvido ao longo do texto e sistematizado ao seu final.

Vamos formular uma teoria diferente para o movimento de um elétron. Até então pensamos (e acreditamos) que um elétron ao sair de uma posição inicial x_0 , no tempo inicial t_0 , e chegar à posição final x_f , no tempo final t_f , ele o faz seguindo uma única trajetória. Este é o determinismo clássico do programa da mecânica de Newton. Nós vamos abandonar este princípio. Vamos estabelecer que um elétron ao sair de uma posição inicial x_0 , no tempo inicial t_0 , e chegar à posição final x_f , no tempo final t_f , ele o faz seguindo **não** uma única mas **infinitas** trajetórias alternativas. Neste movimento, infinitas trajetórias são seguidas **simultaneamente** pelo elétron. Por ter este comportamento estranho o elétron **não deve** ser considerado como uma partícula.

Dependendo do experimento feito, porém, o elétron se desloca no espaço e tempo seguindo uma única trajetória. Como isto é possível? Nesses casos o elétron mostra um comportamento típico de uma partícula. Ele **é** uma partícula. Confuso? Sim. O elétron é estranho. O elétron é uma onda e uma partícula simultaneamente. Entretanto, dependendo da situação em que ele se encontra, dependendo do experimento realizado, o elétron mostra um comportamento ora de partícula ora um comportamento que não é de uma partícula, o movimento que é chamado de ondulatório.

Vamos tentar entender e descrever este comportamento dual do elétron através de um conjunto de 4 (quatro) regras simples. Com essas regras uma nova teoria para o elétron será formulada.

A nova teoria para o elétron que estamos prontos para formular é simples. Porém ela trará muitas surpresas se continuarmos a pensar no elétron como se ele fosse uma partícula. Nosso conceito da natureza desta entidade precisa ser modificado; precisa ser re-adaptado.

Vamos às quatro regras que utilizaremos para criar uma nova ciência. A ciência que rege a física dos elétrons e (vamos descobrir posteriormente) que rege também o movimento de outras partículas subatômicas, assim como a física dos átomos e das moléculas.

Regra número 1: Um elétron, ao deslocar-se no espaço entre uma posição inicial x_0 (medida no tempo t_0) e outra posição final x_f (medida no tempo t_f), o faz *simultaneamente* ao longo de vários, vários e vários (na verdade infinitos) caminhos ou trajetórias, ver Figura 4.9.

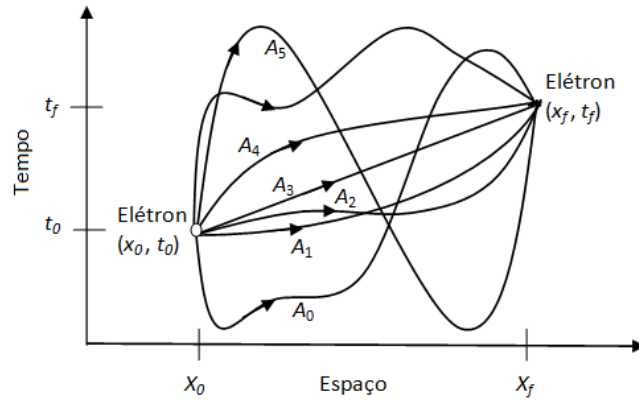


Figura 4.9: Caminhos alternativos **simultâneos** (entre infinitos outros caminhos possíveis) para um elétron deslocar-se de sua posição inicial (x_0, t_0) [posição espacial x_0 e tempo t_0] até a posição final (x_f, t_f) [posição espacial x_f e tempo t_f].

Regra número 2: Cada caminho ou trajetória que um elétron segue *simultaneamente* ao deslocar-se entre as posições inicial (x_0, t_0) e final (x_f, t_f) é descrito por uma função A , denominada de amplitude. A função amplitude depende de parâmetros como a posição x que o elétron se encontra em um tempo t , o próprio o tempo t e a sua energia total do elétron. As amplitudes associadas a cada caminho alternativo seguido pelo elétron são, em geral, diferentes entre si. Na Figura 4.9, entre muitos outros, 5 (cinco) caminhos alternativos são mostrados com suas amplitudes A_1, A_2, A_3, A_4 e A_5 , respectivamente.

Regra número 3: As amplitudes A_k para cada caminho alternativo que um elétron pode *simultaneamente* seguir, não são grandezas fisicamente observáveis. Isto significa que é impossível projetar, montar ou construir qualquer experimento real (um experimento possível de ser realizado em um laboratório) que possa ser utilizado determinar os valores numéricos associados a qualquer amplitude A_k .

Indiferente da sua existência apenas conceitual, podemos somar, subtrair ou mesmo multiplicar ou dividir (desde que o denominador desta divisão não seja zero) duas ou mais dessas amplitudes. Em particular, a soma de todas as amplitudes possíveis que um elétron (e elas são infinitas) pode ter, nos fornece a amplitude total A_{Tot} :

$$A_{Tot} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots \quad [4.13]$$

Observem que ainda não conhecemos a forma matemática exata (ou aproximada) para as amplitudes parciais A_k ou total A_{Tot} . Mais tarde, se tudo funcionar como desejamos, iremos querer determinar a forma matemática dessas amplitudes para problemas específicos de nosso interesse. Por exemplo, iremos querer determinar as amplitudes que regem o movimento de um elétron no átomo de hidrogênio. Esta nova informação virá como uma regra adicional às quatro aqui estabelecidas.

Regra número 4: O quadrado da soma (ou subtração) de uma ou várias amplitudes A_k recebe um significado físico muito bem definido. Vamos interpretar essa quantidade como uma **probabilidade** (uma chance) de se encontrar um elétron em alguma posição espacial desejada x em um tempo t especificado. Escreveremos esta probabilidade como $P(x, t)$ [leiam: uma probabilidade de encontrar um elétron em um ponto x do espaço e no tempo t].

Notem, embora as amplitudes parciais A_k ou total A_{Tot} são desprovidas de qualquer significado físico (ver regra número 3), o quadrado destas quantidades ou suas somas (ou subtração) **tem** um significado físico bem definido; o significado de uma probabilidade.

As quatro regras estão agora estabelecidas. Vamos agora a algumas considerações importantes, antes de seguirmos para a análise de como um novo conceito para o átomo de hidrogênio pode ser formado.

Primeiro, com a introdução do conceito de probabilidade (regra número 4), para se estabelecer a presença ou não de um elétron em uma região do espaço (em um dado tempo t), nós teremos forçosamente que aceitar que **nunca saberemos com certeza** se vamos (ou não) observar um elétron em alguma região do espaço (e no tempo) em que desejamos observá-lo. Isto é radicalmente contrário ao conceito de partícula, que tínhamos para um elétron: ou o elétron está na região que queremos observá-lo ou ele não está! Fiquem atentos a essa consequência da regra número 4.

Com a introdução de probabilidade pela regra de número 4, o ato de realizarmos **um único** experimento para “ver” um elétron em uma dada região do espaço pode ser positiva (sim, o elétron foi “visto” lá) ou negativa (não, o elétron não foi visto lá). **Um único experimento** pode dar um resultado positivo ou negativo. E nós nunca saberemos, antecipadamente, se este resultado será positivo ou negativo. Apenas sabemos que temos 50% de chance para observar cada evento.

E se repetirmos este experimentos várias vezes? Neste caso, podemos fazer uma análise estatística simples e calcular a **probabilidade** “ P ” de resultados positivos para o experimento (sim, o elétron foi “visto” na região do espaço e tempo especificados). Para este cálculo simples, basta contar o número de resultados positivos do experimento e dividir pelo número total de experimentos realizados:

$$P(\text{presença do elétron em } x \text{ e } t) = \frac{\text{número de resultados positivos}}{\text{número de experimentos realizados}} \quad [4.14]$$

Esta probabilidade “ $P(x,t)$ ” que indica a presença de um elétron em um ponto x do espaço e em um dado tempo t especificados. Esta probabilidade $P(x,t)$ será, de acordo com a nossa teoria, igual ao quadrado das somas de todas as amplitudes dos caminhos *simultâneos* que o elétron pode seguir até alcançar a região do espaço de interesse (ver Figura 4.9 e Figura 4.10, onde seis de todos possíveis caminhos estão indicados):

$$P(\text{presença do elétron em } x \text{ e } t) = (A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n + \dots)^2 \quad [4.15]$$

As amplitudes parciais A_k e a amplitude total A_{Tot} (ainda desconhecidas) podem ser números positivos ou negativos; isto não importa. Elas podem, também, ser zero para alguma região do espaço. Em particular, não iremos recusar, nem surpreendermos, se a **amplitude total** for zero para toda a região do espaço de nosso interesse. Isto será possível, sem problemas, e muito interessante quando ocorrer; veremos isto mais abaixo. Por outro lado, a probabilidade $P(x, t)$ será sempre positiva (observem que esta quantidade é definida como o quadrado da soma de vários números; portanto será sempre positiva) ou nula (quando a amplitude total for nula, zero). Também, por definição, ver Eq. 4.14 ou 4.15, a probabilidade $P(x, t)$ será sempre maior que zero. Assim, $P(x, t) \geq 0$.

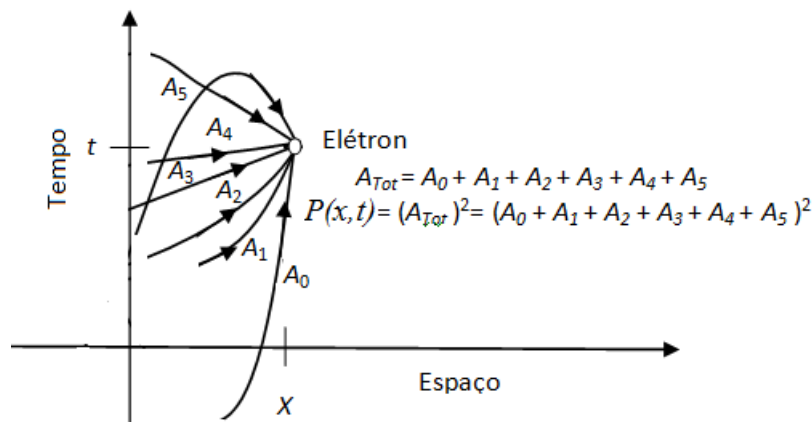


Figura 4.10: Alguns caminhos **simultâneos** (entre infinitos outros caminhos possíveis) que um elétron segue até o ponto (x, t) [posição espacial x e tempo t]. Cada caminho é descrito por uma amplitude A_k ($k=0,1,2,3,4$ e 5). A amplitude total do elétron ser encontrado no ponto (x, t) é $A_{Tot} = A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5$, enquanto a probabilidade dele ser encontrado neste ponto é $P(x, t) = (A_{Tot})^2$.

Reflitam sobre as 4 regras que compõe a nova teoria para elétrons. Reflitam sobre o conceito de uma probabilidade estar associada ao movimento de um elétron e, reflitam sobre o modo como esta probabilidade está sendo definida: o quadrado de uma soma de amplitudes (de caminhos alternativos que elétrons pode seguir para sair da posição inicial x_0 (no tempo t_0) e chegar à posição x_f , no tempo t_f).

Retornaremos com mais novidades na continuidade. E que novidades!

Regras de combinação de amplitudes de probabilidade de elétrons

Estamos formulando uma nova teoria para o elétron. Por que precisamos de uma nova teoria para elétrons? Porque elétrons têm o estranho comportamento de, dependendo do experimento feito, apresentar propriedades que não são as propriedades de uma partícula e, também, apresentar propriedades de partículas. Observem que elétrons **ou** apresentam as propriedades de uma partícula **ou** não, em um dado experimento. Para um mesmo experimento ele não mostra as duas características antagônicas simultaneamente. Quando o elétron não apresenta as propriedades de uma partícula, então ele é dito apresentar uma propriedade ondulatória.

Quatro regras foram formuladas para a nova teoria do elétron. A última delas (regra número 4) estabelece que “o quadrado da soma (ou subtração) de uma ou várias amplitudes A_k recebe um significado físico muito bem definido: o significado de uma **probabilidade** $P(x,t)$ de se encontrar um elétron em alguma posição espacial desejada x em um tempo t especificado. As amplitudes que esta quarta regra se refere é introduzida na regra de número 2.

A operação “elevar ao quadrado a soma de amplitudes parciais” presente na definição da probabilidade da equação 4.15 trás a **informação chave** desta nova teoria para um elétron que estamos desenvolvendo: uma **interferência** (isto é, uma habilidade de se modificar) na probabilidade de se encontrar um elétron em um ponto (x, t) do espaço e tempo **SE** ele alcançou este ponto vindo por um caminho, por outro caminho ou por ambos os caminhos *simultaneamente*. Vamos ver isto com mais detalhes?

Por simplicidade de argumentação, em vez de trabalhar com os vários (dos infinitos possíveis) caminhos que um elétron pode seguir até atingir um dado ponto no espaço (e tempo), vamos trabalhar somente com dois deles. Isto está ilustrado na Figura 4.11, onde apenas os caminhos “2” e “5”, dos seis caminhos mostrados na Figura 4.10 foram mantidos. Entendendo este caso simplificado, os casos mais gerais contendo vários ou infinitos caminhos podem ser interpretados analogamente.

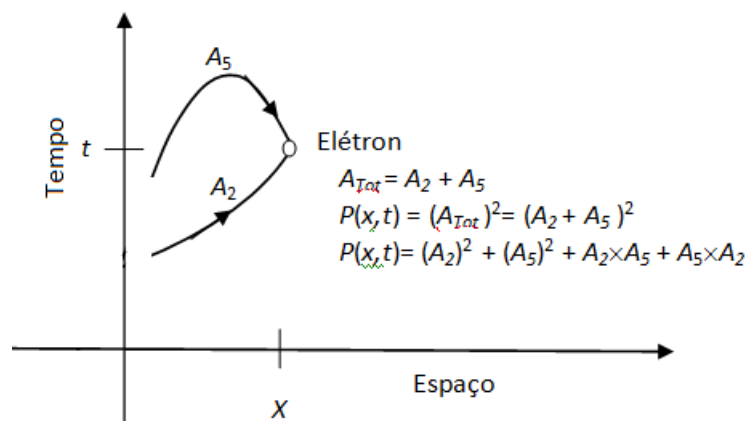


Figura 4.11: Dois caminhos **simultâneos** (entre infinitos outros caminhos possíveis) que um elétron pode seguir até atingir o ponto (x, t) [posição espacial x e tempo t]. A_2 e A_5 são,

respectivamente, as amplitudes que descrevem os caminhos “2” e “5” seguidos *simultaneamente* pelo elétron até o ponto (x, t) . A probabilidade de se encontrar o elétron neste ponto é $P(x, t) = (A_2 + A_5)^2 = (A_2)^2 + (A_5)^2 + A_2 \times A_5 + A_5 \times A_2$.

Neste caso simplificado, em que um elétron atinge um ponto (x, t) no espaço e no tempo, percorrendo *simultaneamente* dois caminhos conceituais (caminhos “2” e “5”, na Figura 4.11), a probabilidade $P(x, t)$ dele (o elétron) ser encontrado neste ponto (x, t) é dado por (ver equação 4.15):

$$P(x, t) = (A_2 + A_5)^2 \quad [4.16]$$
$$P(x, t) = A_2^2 + A_5^2 + A_2 \times A_5 + A_5 \times A_2$$

A interpretação dos dois primeiros termos do lado direito do sinal da igualdade 4,16 é imediata. Na teoria que ora estamos desenvolvendo, o quadrado de uma amplitude recebe a interpretação de uma probabilidade. Sabemos que A_2 e A_5 correspondem às amplitudes de um elétron ter chegado ao ponto (x, t) seguindo ao longo dos caminhos exclusivos “2” **OU** “5”. Desta maneira, $(A_2)^2$ e $(A_5)^2$ devem ser corretamente interpretados como as probabilidades $P_2(x, t)$ e $P_5(x, t)$ se encontrar um elétron no ponto (x, t) tendo ele vindo, respectivamente, pelo caminho “2” **OU** pelo caminho “5”. Isto é: $P_2(x, t) = (A_2)^2$ e $P_5(x, t) = (A_5)^2$. Note bem o uso da preposição “ou”; isto é, até este momento estamos pensando que o elétron chega ao ponto (x, t) vindo alternativamente pelos caminhos exclusivos entre si, caminho “2” ou caminho “5”. Com a introdução das probabilidades $P_2(x, t)$ e $P_5(x, t)$ [fiquem atentos e seguros com relação à interpretação dessas duas probabilidades], a probabilidade total $P(x, t)$ da Eq. 4.16 torna-se:

$$P(x, t) = P_2(x, t) + P_5(x, t) + A_2 \times A_5 + A_5 \times A_2 \quad [4.17]$$

Dois termos permanecem sem interpretação na Eq. 4.17. Os dois últimos produtos: $A_2 \times A_5$ e $A_5 \times A_2$. Estes dois termos devem ser interpretados como uma probabilidade; afinal eles são somados às duas outras probabilidades, $P_2(x, t)$ e $P_5(x, t)$ – e probabilidades devem ser somadas com probabilidade. Mas, $A_2 \times A_5$ e $A_5 \times A_2$, não têm a forma de quadrado de uma única amplitude, mas é o produto de duas amplitudes diferentes! Logo esses produtos devem ter uma interpretação física diferente da enunciada para as probabilidades $P_2(x, t)$ e $P_5(x, t)$. Vamos chamar qualquer produto de duas amplitudes A_k e A_l diferente entre si de uma **probabilidade de interferência**, ou simplesmente **interferência**. Desta maneira, $A_2 \times A_5$ é uma probabilidade de interferência (ou um termo de interferência), assim como $A_5 \times A_2$ é uma outra probabilidade de interferência (ou termo de interferência). Mas que interferência é essa?

Vamos interpretar o produto $A_2 \times A_5$ como uma interferência dada pela existência do caminho “5” sobre a probabilidade de se encontrar um elétron no ponto (x, t) , se este elétron tivesse chegado à esse ponto seguindo unicamente a trajetória representada pelo caminho “2”. Analogamente, o produto $A_5 \times A_2$ é interpretado como uma interferência dada pela existência do caminho “2” sobre a probabilidade de se encontrar um elétron

no ponto (x, t) , se este elétron tivesse chegado à esse ponto seguindo unicamente a trajetória representada pelo caminho “5”.

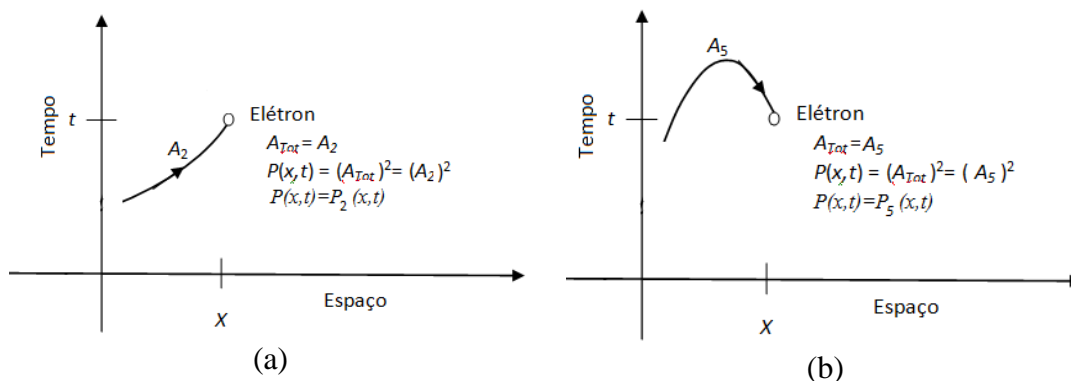


Figura 4.12: Um único caminho (entre os infinitos caminhos possíveis) que um elétron pode seguir até atingir o ponto (x, t) [posição espacial x e tempo t]. (a) A_2 é a amplitude que descreve o caminho “2” seguido pelo elétron até o ponto (x, t) . Neste caso, a probabilidade de se encontrar o elétron neste ponto é $P(x, t) = (A_2)^2 = P_2(x, t)$. (b) A_5 é a amplitude que descreve o caminho “5” seguido pelo elétron até o ponto (x, t) . Neste caso, a probabilidade de se encontrar o elétron neste ponto é $P(x, t) = (A_5)^2 = P_5(x, t)$.

Explicando: suponha que não exista o caminho “5”. Nesta condição, o elétron chega ao ponto (x, t) vindo exclusivamente pelo caminho “2”, ver Figura 4.12(a). A probabilidade de se encontrar o elétron no ponto (x, t) , neste caso, é determinada apenas pelo conhecimento do quadrado da amplitude A_2 : $P(x, t) = P_2(x, t) = (A_2)^2$. Agora, suponha que não exista o caminho “2”. Nesta condição, o elétron chega ao ponto (x, t) vindo exclusivamente pelo caminho “5”, ver Figura 4.12(b). A probabilidade de se encontrar o elétron no ponto (x, t) , neste caso, é determinada apenas pelo conhecimento do quadrado da amplitude A_5 : $P(x, t) = P_5(x, t) = (A_5)^2$.

Agora, vamos dar liberdade para o elétron também chegar ao ponto (x, t) passando pelos caminhos “2” e “5”, ver Figura 4.11. Seguindo o raciocínio desenvolvido no parágrafo anterior (veja Figura 4.11), a probabilidade de se encontrar um elétron no ponto (x, t) deveria ser a soma das probabilidades do elétron ter seguido o caminho “2” **OU** o caminho “5”:

$$P(x, t) = P_2(x, t) + P_5(x, t) \quad [4.18]$$

Mas este resultado é diferente do que obtivemos anteriormente, o resultado expresso pela equação [4.17]! O que aconteceu de errado? Fácil. O uso da conjunção **OU** na análise que levou à equação [4.18]! Observem que, para se chegar à equação [4.17], estávamos pensando que o elétron chega ao ponto (x, t) vindo pelo caminho “2” **OU** pelo caminho “5”. Mas isto não é o que a regra de número 1 estabelece. Lá, podemos ler “um elétron, ao deslocar-se no espaço entre uma posição inicial x_0 (medida no tempo t_0) e outra posição final x_f (medida no tempo t_f), o faz *simultaneamente* ao

longo de vários, vários e vários (na verdade infinitos) caminhos ou trajetórias”. Notem, é estabelecido “[...] o faz *simultaneamente* [...]”. O “*simultaneamente*” requer o uso da conjunção **E** e não **OU**. Desta forma a probabilidade total $P(x,t)$ da equação [4.18] **não** pode ser uma soma simples das probabilidades individuais $P_2(x,t)$ e $P_5(x,t)$. Algo mais precisa ser incluído.

O que não está incluído na equação [4.18] é que, como os caminhos “2” e “5” são utilizados *simultaneamente* pelo elétron até atingir o ponto (x, t) , a presença do caminho “5” altera o movimento do elétron ao longo do caminho “2” e vice-versa. Ou, a presença do caminho “5” interfere no movimento do elétron ao longo do caminho “2” e a presença do caminho “2” interfere no movimento do elétron ao longo do caminho “5”. Algo muito semelhante ao descrito por Carlos Drummond de Andrade na sua poesia *Explicação*: “No elevador penso na roça, / na roça penso no elevador.”

Em termos das amplitudes A_2 e A_5 , essas interferências podem ser escritas como $A_2 \times A_5$ (neste caso, a presença do caminho “5” interfere no movimento do elétron ao longo do caminho “2”) e o recíproco, $A_5 \times A_2$ (o caminho “2” interfere no movimento do elétron ao longo do caminho “5”).

Interpretado todos os termos, a probabilidade total de se encontrar um elétron em um ponto (x,t) , vindo este elétron de algum outro ponto e utilizando *simultaneamente* (ver regra número 1) os caminhos “2” e “5”, é (ver equação 4.17):

$$\begin{aligned}
 P(x,t) = & \overbrace{P_2(x,t)}^{\text{probabilidade do elétron seguir unicamente o caminho "2"}} + \overbrace{P_5(x,t)}^{\text{probabilidade do elétron seguir unicamente o caminho "5"}} + \\
 & + \overbrace{A_2 \times A_5}^{\text{Interferência no movimento do elétron seguindo o caminho "2", causado pela presença do caminho "5".}} + \overbrace{A_5 \times A_2}^{\text{Interferência no movimento do elétron seguindo o caminho "3", causado pela presença do caminho "2".}}
 \end{aligned}$$

O resultado obtido acima pode, agora, ser generalizado para muitos e muitos caminhos. Por exemplo, para os 6 caminhos seguidos por um elétron, a sua probabilidade de ser encontrado no ponto (x, t) é:

$$\begin{aligned}
 P(x,t) = & \overbrace{P_0(x,t) + P_1(x,t) + P_2(x,t) + P_3(x,t) + P_4(x,t) + P_5(x,t)}^{\text{probabilidade do elétron seguir caminhos independentes}} + \\
 & \overbrace{A_0 \times A_1 + A_0 \times A_2 + A_0 \times A_3 + A_0 \times A_4 + A_0 \times A_5}^{\text{Termos de interferência do caminho "0" com os outros caminhos}} + \\
 & \overbrace{A_1 \times A_0 + A_1 \times A_2 + A_1 \times A_3 + A_1 \times A_4 + A_1 \times A_5}^{\text{Termos de interferência do caminho "1" com os outros caminhos}} + \\
 & \overbrace{A_2 \times A_0 + A_2 \times A_1 + A_2 \times A_3 + A_2 \times A_4 + A_2 \times A_5}^{\text{Termos de interferência do caminho "2" com os outros caminhos}} + \\
 & \overbrace{A_3 \times A_0 + A_3 \times A_1 + A_3 \times A_2 + A_3 \times A_4 + A_3 \times A_5}^{\text{Termos de interferência do caminho "3" com os outros caminhos}} + \\
 & \overbrace{A_4 \times A_0 + A_4 \times A_1 + A_4 \times A_2 + A_4 \times A_3 + A_4 \times A_5}^{\text{Termos de interferência do caminho "4" com os outros caminhos}} + \\
 & \overbrace{A_5 \times A_0 + A_5 \times A_1 + A_5 \times A_2 + A_5 \times A_3 + A_5 \times A_4}^{\text{Termos de interferência do caminho "5" com os outros caminhos}}
 \end{aligned}$$

Complicada esta última equação? Não, não é. Ela descreve explicitamente e de forma ilustrativa como podemos ler, como podemos interpretar de forma conceitualmente simples o resultado geral descritos pela equação 4.15.

A parte mais elaborada está estabelecida. Na continuidade vamos elaborar melhor o conceito de probabilidade introduzido na regra número 4 desta nova teoria para o elétron e iniciar nossa definição do conceito de orbital (e não mais órbita) de um elétron ligado em um átomo.

Auto-Avaliação

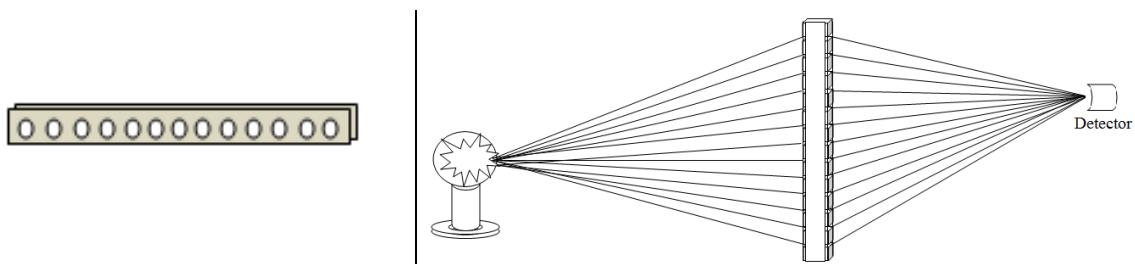
- 3) Algumas propriedades das ondas de matéria introduzidas nesta aula podem ser descritas através de uma onda cujo comprimento de onda é dado pelo chamado comprimento de onda λ de *de Broglie*. Este comprimento de onda associado à uma partícula de massa m de matéria, movimentando-se com uma velocidade v , pode ser calculado pela relação

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

onde $p = mv$ é a quantidade de movimento (momento linear) de uma partícula.

Utilizando a expressão de *de Broglie*, calcule os comprimentos de onda associados às seguintes partículas nas condições especificadas (dê sua resposta em metros e em nanômetros):

- Um grão de areia pesando 0,015 g e movendo-se a uma velocidade constante de $10,0 \text{ m s}^{-1}$.
 - Um vírus pesando $1,345 \times 10^{-12}$ g e movendo-se à uma velocidade constante de $0,25 \text{ m s}^{-1}$.
 - Um núcleo de átomo de carbono pesando $1,993 \times 10^{-23}$ g e movendo-se a uma velocidade constante de $5,47 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$.
 - Um núcleo de átomo de hidrogênio pesando $1,6654 \times 10^{-24}$ g e movendo-se a uma velocidade constante de $5,47 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$.
 - Um elétron pesando $9,109 \times 10^{-28}$ g e movendo-se a uma velocidade de $5,47 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$.
- 4) Um experimento útil para demonstrar efeitos de interferência de ondas, é fazê-la passar por um conjunto de orifícios ou fendas [uma rede de difração] cujas dimensões (dos orifícios ou fendas) e suas separações relativas sejam da ordem do comprimento de onda, da onda investigada. O desenho abaixo ilustra uma rede de difração esquemática. Pelas fendas a luz pode passar, mas é barrada pela parte fechada (em cinza).



Exemplos de rede de difração com fendas circulares e retangulares.

Uma rede de difração que mostra as menores dimensões de fendas encontrada na natureza é um cristal de um material sólido. Nestes sistemas, as dimensões das fendas medidas é da ordem de 1 Å a 2 Å.

- a) Com os comprimentos de ondas encontrados para as partículas tratadas no exercício 1 acima, identifique os casos em que poderemos observar experimentalmente o comportamento de onda para as partículas consideradas. Justifique amplamente sua resposta.
- b) Utilizando ainda uma rede de difração criada por um cristal, quais as condições experimentais devemos escolher para verificar os efeitos de onda para um núcleo do átomo de hidrogênio?
- c) Utilizando ainda uma rede de difração criada por um cristal, que condições experimentais devemos escolher para verificar os efeitos de onda para um núcleo do átomo de carbono?
- d) Reflita sobre todos os resultados encontrados para os problemas propostos nesta questão.

Aula 8

Amplitudes de probabilidades, probabilidade e orbitais

Estamos formulando uma nova teoria para o elétron. Por que precisamos de uma nova teoria para elétrons? Porque elétrons têm o estranho comportamento de, dependendo do experimento realizado, ora apresentar propriedades que não são as propriedades de uma partícula e, ora apresentar propriedades de partículas. Observem que, em um dado experimento, elétrons **ou** apresentam as propriedades de uma partícula **ou** não. Para um mesmo experimento o elétron não mostra as duas características antagônicas simultaneamente. Quando o elétron não apresenta as propriedades de uma partícula, então ele é dito apresentar uma propriedade ondulatória.

Quatro regras foram formuladas para a nova teoria do elétron. A última delas (regra número 4) estabelece que “o quadrado da soma (ou subtração) de uma ou várias amplitudes A_k recebe um significado físico muito bem definido: o significado de uma **probabilidade** $P(x,t)$ de se encontrar um elétron em alguma posição espacial desejada x em um tempo t especificado. As amplitudes que esta quarta regra se refere é introduzida na regra de número 2.

Com esta teoria o conceito (e resultado) de **interferências** de caminhos alternativos seguido *simultaneamente* pelo elétron é introduzido. O cálculo da probabilidade total $P(x,t)$ depende se um caminho está “aberto” (o elétron pode seguir por este caminho) ou “fechado” (o elétron não pode seguir por este caminho). Resultados diferentes são encontrados se caminhos estão “abertos” ou “fechados”.

Notem que esta propriedade (interferência causada pela presença de caminhos alternativos) é completamente irrelevante para as entidades físicas denominadas de partículas. O porquê disto é que partículas seguem uma **única** trajetória e, o seu movimento ao longo desta única trajetória, independe da existência ou não de qualquer outro caminho alternativo que a partícula poderia seguir. Partículas **não mostram esta propriedade de interferência** que foi introduzida via as quatro regras básicas da nova teoria do elétron.

Queremos nesta seção considerar as probabilidades $P(x,t)$. Podemos calcular estas probabilidades? Sim. Podemos. Porém, para isto é necessário que conheçamos as amplitudes parciais A_0, A_1, A_2, \dots ou a amplitude total A_{tot} associadas ao elétron quando seguir *simultaneamente* os infinitos caminhos acessíveis entre os pontos inicial (x_0, t_0) e (x_f, t_f) que ele visita, ver Eq 4.13, regra número 3, da parte II. Essas amplitudes podem ser calculadas através de uma equação, a chamada **equação de onda de um elétron**. Não vamos ainda falar desta equação. No momento vamos, apenas, admitir que as amplitudes parciais A_k ou a amplitude total A_{Tot} sejam conhecidas.

Com as amplitudes A_k ou A_{Tot} conhecidas, a probabilidade $P(x,t)$ pode ser imediatamente calculada. Esta probabilidade, já sabemos, tem valores entre 0 (zero) e 1 (um); $0 \leq P(x,t) \leq 1$.

Como podemos representar a probabilidade $P(x,t)$ para um determinado sistema? Fazendo um mapa de seu valor para diferentes posições no espaço e no tempo. Por simplicidade, vamos considerar, até que algo seja dito contrário, que a probabilidade $P(x,t)$ seja calculada para um determinado tempo t fixo. Desta forma, a probabilidade só depende da posição espacial do sistema que estamos considerando.

Vamos considerar um elétron movendo-se no plano xy (para um tempo t fixo). Vamos criar o sistema de coordenadas (cartesiano) xy onde representaremos os valores da probabilidade $P(x,y)$ no ponto (x,y) deste espaço, ver Figura 4.13.

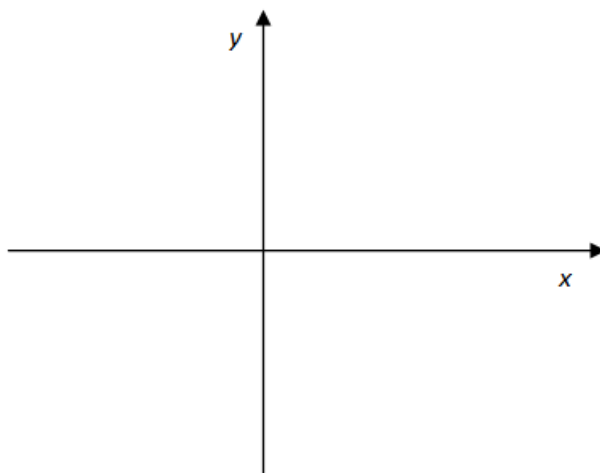


Figura 4.13: Sistema de coordenadas cartesiano bidimensional onde a probabilidade $P(x,y)$ de um elétron será representada.

A seguir, vamos representar os valores que a probabilidade $P(x,y)$ assume em um ponto (x,y) através cores distintas. Por exemplo, os intervalos $0 < P(x,y) \leq 0,25$ será representado pela cor branca, $0,25 < P(x,y) \leq 0,5$ será representada pela cor cinza claro, $0,5 < P(x,y) \leq 0,75$ por um cinza médio e $0,75 < P(x,y) = 1$ por uma cor negra. Mais cores poderão ser utilizadas para outros valores desta probabilidade; por simplicidade não faremos isto aqui.

Vamos supor que o movimento de um elétron, sujeito a um potencial $V(x,y)$, seja representado pelo mapa (gráfico) representado na Figura 4.14 abaixo. As convenções de cores seguem o que foi estabelecido acima.

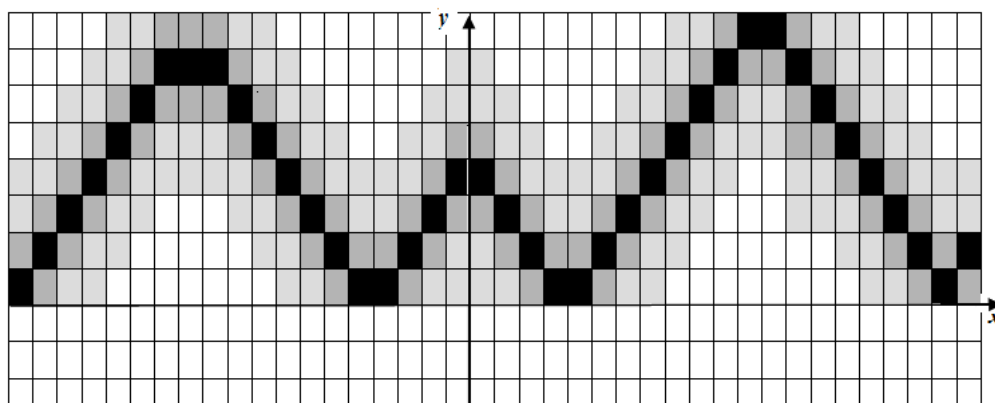


Figura 4.14: Probabilidade $P(x,y)$ de se encontrar um elétron no plano xy .
Legenda: preto, $0,75 < P(x,y) \leq 1$; cinza escuro $0,50 < P(x,y) \leq 0,75$; cinza claro, $0,25 < P(x,y) \leq 0,50$; branco, $0 < P(x,y) \leq 0,25$.

Por meio deste gráfico podemos responder à pergunta “qual a trajetória (caminho) seguida pelo elétron ao movimentar-se no plano xy no sentido da esquerda para a direita?” Resposta: não sabemos. O elétron utiliza várias e várias trajetórias (caminhos) para fazer este movimento. Porém, podemos responder à pergunta: “qual é a região do plano xy onde há a **maior probabilidade** do elétron ser encontrado?” A resposta à esta pergunta é: a região onde temos a probabilidade com valores entre 0,75 e 1; a região marcada em preto na Figura 4.14. Notem que o elétron pode ser também encontrado nas regiões em cinza; a probabilidade é maior de encontrá-lo nas regiões em cinza escuro do que em cinza claro. Nas regiões em branco, aí, definitivamente, a probabilidade de se encontrar um elétron é nula. Isto significa que o elétron jamais visita essas regiões (em branco)? Não. Ele visita continuamente esta região. Porém, devido aos efeitos de interferência totalmente destrutiva, a probabilidade de encontrá-lo nesta região é zero. Nula.

A região onde a probabilidade do elétron ser encontrada é maior é chamada de **orbital**.

Notem a diferença que há entre o conceito de **órbita** (uma trajetória única traçada por uma partícula) com o conceito de **orbital**, a região onde a probabilidade é máxima de se encontrar um elétron. Uma **órbita** é uma trajetória única cuja incerteza na sua determinação é nula, zero. Por outro lado, um **orbital** é uma região onde há a confluência de várias (infinitas, a rigor) trajetórias que um elétron está seguindo *simultaneamente* mostrando um efeito de **interferência totalmente construtiva** tal que a probabilidade do elétron ser encontrado naquela região é máxima.

De modo geral, a forma de um **orbital** de um elétron é representada de maneira mais simples do que representado na Figura 4.14. Uma linha simples indica a forma deste orbital. Por exemplo, o orbital do elétron da Figura 4.14, é normalmente representado graficamente como mostrado na Figura 4.15. Nas vizinhanças da curva apresentada a probabilidade de ser encontrado o elétron não é nula, mas um tem um valor gradativamente menor.

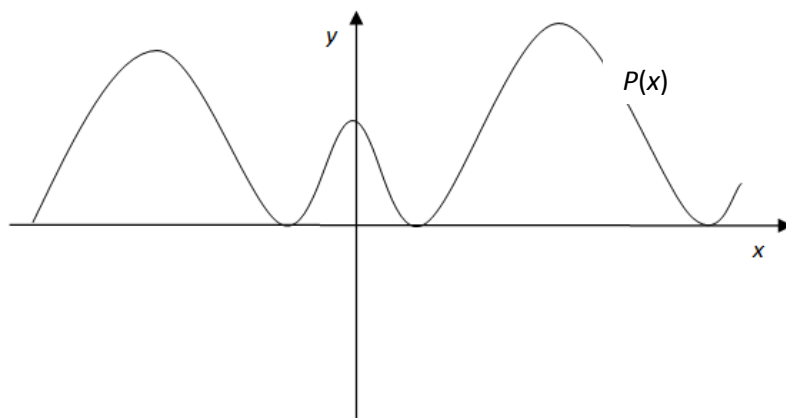


Figura 4.15: Orbital de um elétron no plano xy . A linha do gráfico mostra a probabilidade máxima de se encontrar o elétron no plano xy considerado. Compare este gráfico com o da Figura 4.16.

Esta é a forma que podemos estudar ou visualizar as regiões onde são mais prováveis de ser encontrado um elétron: os seus orbitais.

E para o átomo de hidrogênio? O que podemos dizer a respeito deste sistema de um elétron (e um núcleo atômico)?

De acordo com a nova teoria para um elétron, o elétron no átomo de hidrogênio pode ser encontrado em qualquer região em torno do núcleo. Devemos recusar aquele conceito velho de **orbitas de Bohr**; trajetórias circulares ou elípticas em que o elétron poderia se movimentar. O elétron no átomo de hidrogênio **não** se encontra seguindo qualquer orbita de Bohr. Isto não existe na nossa nova teoria do elétron! Nesta nova teoria o elétron está simultaneamente em todas as regiões do espaço. Há infinitos caminhos para ele se movimentar com relação à posição em que se encontra o núcleo atômico! Isto é o que diz a nova teoria de um elétron.

Mas como podemos visualizar o elétron no átomo de hidrogênio? Resposta: por sua probabilidade. Pelo valor da probabilidade deste elétron ser encontrado em alguma posição (x,y,z) do espaço tridimensional formado em torno do núcleo atômico. Vamos ver um desses orbitais?

No átomo de hidrogênio o elétron pode ter várias energias permitidas. Para a energia do estado fundamental ($n=1$, na fórmula de energia de Bohr), no plano yz , o **orbital** que o elétron se encontra está representado na Figura 4.16(a) (com as cores como convencionado na apresentação da Figura 4.14) e, mais simplificada, na Figura 4.16(b).

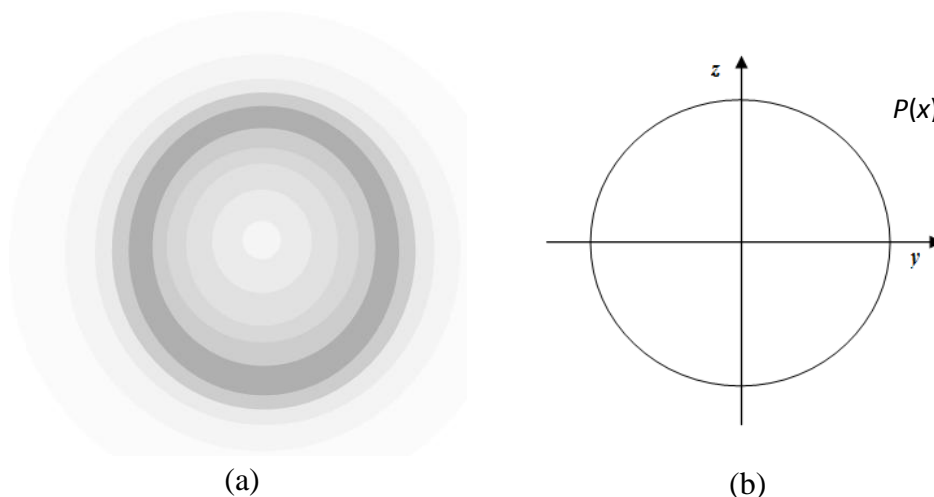


Figura 4.16: Projeções do orbital do estado fundamental do átomo de hidrogênio no plano yz .

Se girarmos de 360° essas figuras com relação ao eixo “ z ” obtemos um orbital que tem uma forma de uma esfera, ver Figura 4.17. Esta é a forma do orbital do estado fundamental ($n=1$) do átomo de hidrogênio. Um orbital denominado orbital $1s$.

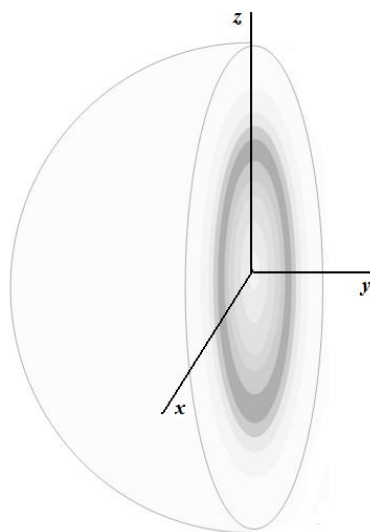


Figura 4.17: Distribuição espacial do orbital do estado fundamental do átomo de hidrogênio.

Aqui está apresentada uma nova teoria para um elétron. Nesta teoria, o elétron irá seguir *simultaneamente* uma infinidade de caminhos (trajetórias) para movimentar-se de uma posição inicial x_0 , no tempo t_0 , até a posição x_f , no tempo t_f . Cada uma dessas (infinitas) trajetórias é descrita por uma amplitude A_k (chamada amplitude de probabilidade). A amplitude total A_{Tot} que descreve um elétron em um ponto genérico

(x,t) do espaço e tempo é dado pela soma de todas as amplitudes de probabilidades parciais que lá se condensam: $A_{\text{Tot}} = A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_k + \dots$. Não é possível medir, por meio de qualquer experimento que se possa realizar em um laboratório, as amplitudes de probabilidades parciais ou uma amplitude de probabilidade total. O que é dado um significado físico é o quadrado da amplitude de probabilidade total verificada para um elétron no ponto (x,t) , $(A_{\text{Tot}})^2$, que recebe a interpretação da probabilidade $P(x,t)$ de se encontrar o elétron no ponto indicado. Tudo que precisamos saber para descrever o estado de um elétron nesta nova teoria são as amplitudes parciais ou, o que é melhor, sua amplitude total para todos os pontos espaciais x e tempo t desejados.

Esta nova teoria é **probabilística**, em contraste com uma teoria **determinística** de uma partícula movendo sob ação da lei de Newton. Tudo que podemos falar é a probabilidade de se encontrar um elétron nas regiões próximas à um ponto (x,t) do espaço e tempo indicados. Através de mapas da distribuição de probabilidade como ilustrado nas Figuras 4.14–4.17, podemos visualizar as regiões onde são maiores as probabilidades de se encontrar um elétron para um determinado sistema.

Ainda não fornecemos a maneira como as amplitudes de probabilidades podem ser encontradas. Porém, conhecendo a equação que rege estas amplitudes, podemos desenhar seu formato e analisar as suas propriedades. Isto é feito na mais tarde para os vários orbitais do átomo de hidrogênio no seu estado fundamental e estados excitados.

Auto-avaliação

- 1) Considere **dois** núcleos do átomo de hidrogênio separados no espaço por uma distância R . A Figura 1 ilustra esta situação para os dois núcleos atômicos deste sistema posicionados ao longo de um eixo cartesiano.

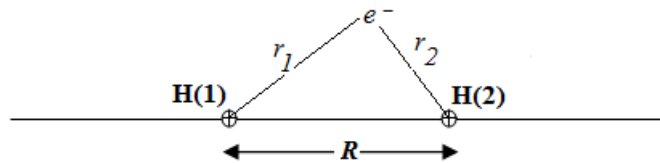


Figura 1: Dois núcleos do átomo de hidrogênio H(1) e H(2), afastados entre si por uma separação interatômica R . Um elétron está ligado a estes dois núcleos atômicos: a distância do elétron aos núcleos **1** e **2** tem os valores r_1 e r_2 , respectivamente.

À este sistema de dois prótons é incluído um elétron. Este elétron permanece ligado a estes dois núcleos atômicos a uma distância r_1 e r_2 , respectivamente, aos núcleos do átomo de hidrogênio H(1) e H(2).

Considere a amplitude A_1 ser encontrado estar ligado ao núcleo atômico **1** e A_2 a amplitude do elétron estar ligado ao núcleo atômico **2**. Vamos chamar estas amplitudes de orbitais $1s(r_1)$ e $1s(r_2)$, respectivamente; isto é: $A_1 \equiv 1s_1(r_1)$ e $A_2 \equiv 1s_2(r_2)$.

Neste sistema o elétron pode estar ligado a ambos os núcleos simultaneamente. Desta forma sua amplitude total pode ser escrita como (ver regras número 1, 2 e 3 da nova teoria para o elétron):

$$A_{Tot}^{(+)} = 1s_1(r_1) + 1s_2(r_2) \quad \text{ou} \quad A_{Tot}^{(-)} = 1s_1(r_1) - 1s_2(r_2)$$

- a) Escreva a expressão completa para a probabilidade $P^{(+)}(r_1, r_2)$ associada à amplitude $A_{Tot}^{(+)}$ em termos dos orbitais $1s_1(r_1)$ e $1s_2(r_2)$. Sugestão: ver regra número 4 da nova teoria para o elétron e releia a parte III do quarto texto auxiliar.
- b) Escreva a expressão completa para a probabilidade $P^{(-)}(r_1, r_2)$ associada à amplitude $A_{Tot}^{(-)}$ em termos dos orbitais $1s_1(r_1)$ e $1s_2(r_2)$. Sugestão: ver regra número 4 da nova teoria para o elétron e releia a parte III do quarto texto auxiliar.
- c) Qual das probabilidades, $P^{(+)}(r_1, r_2)$ ou $P^{(-)}(r_1, r_2)$ mostra interferência construtiva?

- d) Qual das probabilidades, $P^{(+)}(r_1, r_2)$ ou $P^{(-)}(r_1, r_2)$ mostra interferência destrutiva?
- e) Mostre probabilidade de se encontrar um elétron **entre** os núcleos atômicos **1** e **2** é diferente de zero se $P^{(+)}(r_1, r_2)$ for utilizado e zero de $P^{(-)}(r_1, r_2)$ for utilizado. Sugestão: verifique os valores de $P^{(+)}(r_1, r_2)$ e $P^{(-)}(r_1, r_2)$ para $r_1=r_2$. Esta condição equivale a fazer o elétron posicionar-se de forma equidistante dos núcleos **1** e **2**, respectivamente.
- f) Entre os dois núcleos atômicos, sabemos, há uma interação Coulombiana repulsiva (os dois núcleos atômicos têm cargas positivas). Em que situação, o elétron ser descrito por $A_{Tot}^{(+)}$ ou $A_{Tot}^{(-)}$, pode favorecer este sistema forma por dois núcleos atômicos e um elétron ter sua energia potencial total estabilizada? Sugestão: Observe que entre os núcleos atômicos e o elétron há uma energia de atração Coulombiana.
- g) A amplitude $A_{Tot}^{(+)}$ é usualmente chamada de orbital molecular ligante, enquanto que $A_{Tot}^{(-)}$ é usualmente denominado de orbital molecular anti-ligante? Justifique amplamente sua resposta.
- 2) Considere **dois** núcleos do átomo de hidrogênio separados no espaço por uma distância R como na **Questão 1** acima. Porém, agora, há dois elétrons próximos destes dois núcleos atômicos, ver Figura 2. O primeiro elétron está à uma distância r_1 do núcleo **1** e r_2 do núcleo **2**, enquanto que o segundo elétron está à uma distância r'_1 do núcleo **1** e r'_2 do núcleo **2**.

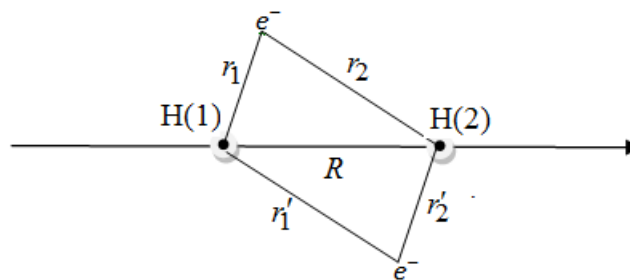


Figura 1: Dois núcleos do átomo de hidrogênio H(1) e H(2), afastados entre si por uma separação interatômica R interagindo com dois elétrons.

Considere as quantidades $A_1 \equiv 1s_1(r_1)$ e $A_2 \equiv 1s_2(r_2)$ como as amplitudes de parciais do primeiro elétron estar ligado ao núcleo **1** e **2**, respectivamente, enquanto que $A_3 \equiv 1s_1(r'_1)$ e $A_4 \equiv 1s_2(r'_2)$ são as amplitudes de probabilidade parciais do segundo elétron estar ligado ao núcleo **1** e **2**, respectivamente,

Este sistema físico formado por dois núcleos do átomo de hidrogênio e dois elétrons é a molécula de hidrogênio, H_2 .

Para esta molécula uma amplitude eletrônica total A_{Tot} pode ser escrita como a soma dos produtos de amplitudes parciais:

$$A_{Tot} = C_1[1s_1(r_1)1s_2(r'_2) + 1s_2(r_2)1s_1(r'_1)] + C_2[1s_1(r_1)1s_1(r'_1) + 1s_2(r_2)1s_2(r'_2)]$$

Nesta expressão, C_1 e C_2 são duas constantes numéricas (positivas ou negativas) adequadamente escolhidas.

- Dê uma interpretação física para os dois primeiros produtos de amplitudes parciais (os temos multiplicados por C_1) que formam a amplitude total A_{Tot} acima.
Sugestão: procure associar estes termos com o conceito de uma ligação química covalente.
- Dê uma interpretação física para os dois últimos produtos de amplitudes parciais (os temos multiplicados por C_2) que formam a amplitude total A_{Tot} acima.
Sugestão: procure associar estes termos com o conceito de uma ligação química iônica.
- Para a molécula de H_2 devemos escolher C_1 maior que C_2 , C_1 menor que C_2 ou C_1 igual à C_2 ? Justifique amplamente sua resposta.

Aula 9

℄ Cálculo de médias e valores esperados para grandes físicas

Quatro regras foram formuladas para esta nova teoria do elétron. A última delas (regra número 4) confere uma **probabilidade** $P(x,t)$ como a única informação que temos sobre a posição de um elétron no espaço e no tempo. Não podemos mais falar com **certeza absoluta** da região no espaço em que um elétron pode ser encontrado em um dado tempo t . Tudo que podemos falar é a chance, é a probabilidade dele ser encontrado nesta região do espaço no tempo especificado.

Mas, e se, para um sistema muito bem definido, necessitarmos da informação segura (e não de uma probabilidade) de onde um elétron se encontra no espaço? Por exemplo, vimos, o tamanho do átomo de hidrogênio é identificado com a distância que o elétron se encontra com relação ao núcleo atômico. Esta distância, e, portanto, o raio do átomo de hidrogênio, pode ser calculado pelo modelo atômico de Bohr. Ele vale, de acordo com este modelo, $r_{n=1} = 5,29 \times 10^{-11}$ metros (ver segundo texto auxiliar). E esse número é confirmado por resultados experimentais. Desta forma, para que a nova teoria do elétron vingue, temos que mostrar que ela é tão boa como a teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio para prever o tamanho do átomo de hidrogênio, suas energias e várias outras propriedades atômicas que desejarmos. Isto é o mínimo que temos que exigir desta nova teoria do elétron. Caso contrário, será frustrante termos uma teoria sólida, mas de nenhum resultado prático de interesse. Logo, logo, esta teoria seria condenada ao ocaso de sua inutilidade prática.

Felizmente o pessimismo aventado para a nova teoria não tem fundamento. Muito pelo contrário, essa teoria é poderosa e muito robusta. Tudo que pode ser previsto e descrito para o átomo de hidrogênio pela teoria de Bohr pode ser reproduzido pela nova teoria. Reproduzido e ampliado. Muito mais do que o modelo de Bohr nos proporciona como um comportamento para um átomo a nova teoria será capaz de tratar; e mais ainda, ela será fundamental para a nossa descrição e entendimentos de átomos com muitos elétrons, moléculas, aglomerados de átomos, moléculas, o estado gasoso, sólido e líquido da matéria, a matéria nuclear, o reino das partículas elementares sub-atômicas e da radiação eletromagnética. Uma teoria fantástica. Para se ter uma dimensão dos resultados desta nova teoria, sem nenhum risco de errarmos, toda a tecnologia eletrônica e da óptica moderna não seria possível sem que esta nova teoria do elétron fosse descoberta partir do início do século passado e desbravada ao longo do século passado e ao longo dos anos desse século que vivemos. Nosso mundo seria outro.

Retornando ao nosso problema: Para um determinado sistema bem definido, como podemos fornecer a posição espacial **exata** de um elétron (em um dado tempo) t de acordo com a nova teoria? Resposta: não podemos. Mas podemos fazer outra coisa interessante.

Vamos fixar o tempo, como um tempo t_0 pré-estabelecido, e não falarmos mais sobre esta variável. Observe a Figura 4.18 abaixo. Considere um segmento de linha reta, vamos chamá-lo de eixo “ x ”; a origem (início) deste segmento é marcado com o valor 0,0. A seguir, vamos dividir este segmento em partes iguais e dar valores incrementais de 0,5 unidades da divisão. Para cada um dos pontos indicados, (0,0), (0,5), (1,0), (1,5), *etc.* sobre o segmento de linha reta escolhido (o eixo “ x ”) vamos associar uma probabilidade $P(x)$ de um elétron ser encontrado ao longo deste eixo. Isto pode ser feito para vários problemas onde a posição de um elétron é analisada ao longo de uma linha.

De acordo com o nosso esquema, temos uma probabilidade $P(0,0)$ de se encontrar o elétron na origem, o ponto $x=0,0$; no ponto $x=4,5$ a probabilidade é $P(4,5)$; no ponto $x=6,0$ a probabilidade é $P(6,5)$; *etc.*

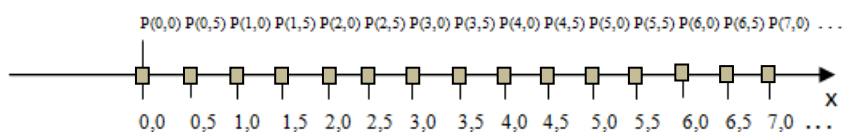


Figura 4.18: Distribuição de probabilidade $P(x)$ ao longo do segmento de reta x .

Para ficar mais claro o nosso exemplo, vamos supor que as probabilidades $P(x)$ de se encontrar um elétron ao longo do eixo x tenham os valores hipotéticos apresentados na Tabela 4.2; na Figura 4.19, um gráfico $P(x)$ em função de x é apresentado.

Tabela 4.2: Distribuição da probabilidade $P(x)$ de encontrar um elétron ao longo do eixo x em um sistema físico modelo.

0,0	0,000000	5,0	0,104931	10,0	0,039638	15,0	0,011230
0,5	0,047027	5,5	0,097704	10,5	0,035230	15,5	0,009823
1,0	0,079615	6,0	0,090224	11,0	0,031242	16,0	0,008583
1,5	0,101088	6,5	0,082737	11,5	0,027648	16,5	0,007492
2,0	0,114093	7,0	0,075423	12,0	0,024421	17,0	0,006534
2,5	0,120722	7,5	0,068404	12,5	0,021533	17,5	0,005694
3,0	0,122626	8,0	0,061763	13,0	0,018956	18,0	0,004958
3,5	0,121101	8,5	0,055549	13,5	0,016663	18,5	0,004313
4,0	0,117154	9,0	0,049787	14,0	0,014628	19,0	0,003750
4,5	0,111565	9,5	0,044485	14,5	0,012824	19,5	0,003257

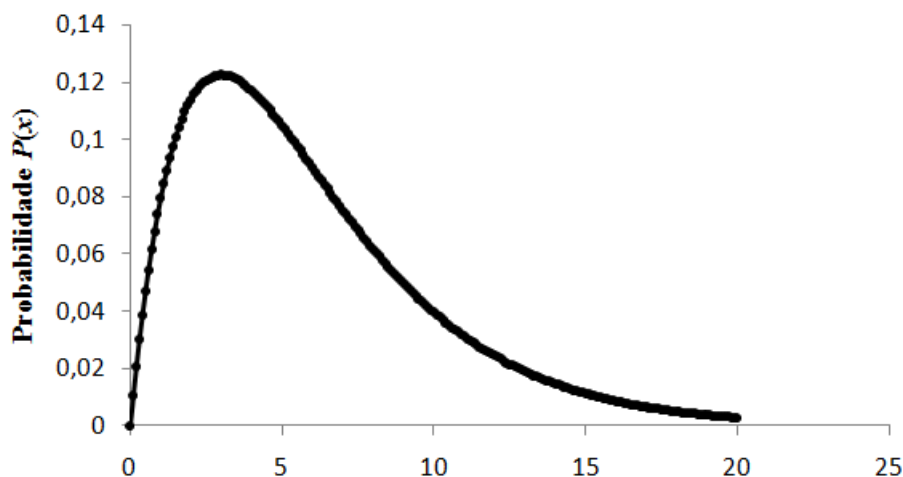


Figura 4.19: Probabilidade de se encontrar um elétron ao longo do eixo x .

Vamos agora, retornar à nossa pergunta anterior: se um elétron pode ser encontrado sobre o eixo “ x ” da Figura 4.18, então onde ele está? De acordo com a nossa descrição ele (o elétron) **está em qualquer lugar sobre o eixo x** ; da origem, $x=0,0$ até um valor muito grande, um valor tendendo para o infinito: $x \rightarrow \infty$. Mas isto não responde à nossa pergunta!

Já que não podemos responder à pergunta da forma óbvia que pensávamos ela pudesse ser respondida, vamos então respondê-la da forma que podermos. Há duas (entre outras) maneiras úteis de darmos uma resposta razoável à irritante pergunta “onde está o elétron?” do nosso problema.

A primeira resposta é responder que o elétron se encontra ao longo do eixo x , MAS ele é maior a probabilidade dele ser encontrado em x_{max} onde a probabilidade $P(x_{max})$ é máxima. Eis aí uma forma interessante de responder à pergunta que nos persegue. No nosso exemplo, baseado na Tabela 4.2 e Figura 4.19, é em $x_{max}=3$ (unidades de comprimento), quando a probabilidade $P(x_{max})$ é máxima e igual a 0,122626.

Esta é uma boa saída para resolver o nosso problema: associar a probabilidade máxima à presença do elétron. Este tipo de argumento é usado com uma frequência relativamente grande. Porém, há outra maneira mais interessante e muito mais adequada para responder à pergunta que nos persegue: use a média.

Sim. A média. O elétron, de acordo com a nova teoria é encontrado ao longo de todo o segmento semi-positivo do eixo x (para todos os valores positivos e o zero de x), mas com probabilidades diferentes de ser encontrado a cada ponto deste segmento de reta. Desta forma, podemos dizer é **mais provável** de se encontrar um elétron na posição do espaço que coincide com o valor médio de sua presença ao longo de todo o espaço.

Vamos chamar a média espacial onde esperamos encontrar um elétron por \bar{x} ou $x_{média}$ ou mesmo como $\langle x \rangle$, para usar uma notação mais exótica. Como podemos calcular a média da posição de um elétron? Simples: multiplique cada posição x_n que o elétron pode ser encontrado pela probabilidade $P(x_n)$ que ele tem para ser encontrado

nesta posição e divide esta soma pela soma de todas as probabilidades que o elétron tem para ser encontrado em alguma posição x_n , ver Figura 4.19. Em termos matemáticos, escrevemos:

$$\langle x \rangle = \frac{x_0P(x_0) + x_1P(x_1) + x_2P(x_2) + x_3P(x_3) + \dots + x_nP(x_n) + \dots + x_\infty P(x_\infty)}{P(x_0) + P(x_1) + P(x_2) + P(x_3) + \dots + P(x_n) + \dots + P(x_\infty)}$$

Em uma notação mais simples e compacta, podemos representar as somas que aparecem no numerador e denominador da fração que define a média $\langle x \rangle$ para a posição do elétron, utilizando o símbolo do somatório, \sum_n^m . Neste símbolo, subscrito n e sobrescrito m indicam os limites inferiores (início) e superiores (final) da soma que se deseja fazer. Utilizando esta notação, podemos escrever:

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} x_n P(x_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(x_n)} \quad [4.19]$$

Vamos calcular o valor esperado (a média) da posição do elétron no exemplo ditado pela probabilidade da Tabela 4.2 e Figura 4.19? Utilizando os dados da tabela 4.2 e a fórmula 4.19, encontramos:

$$\langle x \rangle = \frac{0,0 \times 0,0000 + 0,5 \times 0,047027 + 1,0 \times 0,079615 + \dots + 3,0 \times 0,122625 + \dots + 19,5 \times 0,003257}{0,0000 + 0,047027 + 0,079615 + \dots + 0,122625 + \dots + 0,003257}$$

$$\langle x \rangle = 0,780018 \text{ unidades de comprimento}$$

Com auxílio do cálculo integral somas como essas, incluindo muitos e muitos mais fatores, serão realizadas de forma mais rápida e precisa. De fato, a equação 4.19 pode ser reescrita corretamente como:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^{\infty} xP(x)dx}{\int_0^{\infty} P(x)dx} \quad [4.20]$$

Por exemplo, uma função analítica adequada para representar a distribuição de probabilidade $P(x)$ da Fig. 4.19 para um elétron movimentando-se ao longo do semieixo positivo $x \geq 0$, pode ser escrita como,

$$P(x) = 4\alpha^3 x^2 e^{-2\alpha x}$$

Com $\alpha=(1/0,52)(\text{unidades de comprimento})^{-1}$ Como esta função distribuição de probabilidade, o cálculo do valor mais provável da posição do $\langle x \rangle$, usando a eq. 4.20, é:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{\int_0^{\infty} x(4\alpha^3 x^2 e^{-2\alpha x}) dx}{\int_0^{\infty} 4\alpha^3 x^2 e^{-2\alpha x} dx} \\ &= \frac{4\alpha^3 \int_0^{\infty} x^3 e^{-2\alpha x} dx}{4\alpha^3 \int_0^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x} dx} \\ &= \frac{\left(\frac{3!}{(2\alpha)^4} \right)}{\left(\frac{2!}{(2\alpha)^3} \right)} \\ \langle x \rangle &= \frac{3}{2\alpha} \end{aligned}$$

Nestes cálculos foi utilizado o resultado para a integral definida

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad [4.21]$$

Inserindo o valor da constante a dado acima, encontramos $\langle x \rangle = 0,78$ unidades de comprimento, um valor que coincide com o que encontramos fazendo a média utilizando uma soma infinita.

Continuando, observe que o valor mais provável $\langle x \rangle$ e o valor da posição x_{max} onde é máxima a probabilidade de se encontrar o elétron não são iguais. No nosso exemplo, $\langle x \rangle$ é maior que x_{max} . A razão desse resultado recai no fato da forma da função de probabilidade $P(x)$ não ser simétrica, veja a curva da Figura 4.19. No nosso exemplo, embora cada vez menor, com valores tendendo para 0 (zero) a função $P(x)$ tem uma longa cauda que se estende suave e continuamente até os valores muito grandes (tendendo para infinito) da variável x . Isto causa a média ser arrastada para valores maiores que o valor onde a probabilidade é máxima.

Na nova teoria do elétron, a média da Equação 4. 4.20 será utilizada sempre que desejarmos conhecer a posição *média* (o chamado valor esperado) de um elétron ao longo de uma linha.

Quando resolvermos o problema do átomo de hidrogênio, e encontrarmos os seus orbitais atômicos (que são justamente as amplitudes totais desta nova formulação de teoria para um elétron), encontraremos exatamente o valor de $\langle r \rangle$ para a distância média (o valor esperado) $\langle r \rangle$ de se encontrar o elétron afastado do núcleo no seu estado eletrônico fundamental; um elétron no orbital 1s, o orbital de menor energia. Este resultado coincide exatamente com o resultado obtido pelo modelo de Bohr. E com os

valores experimentais obtidos para o tamanho do átomo de hidrogênio (no seu estado eletrônico fundamental).

Estamos fazendo grandes progressos. Tudo que conhecíamos como resultado do modelo de átomo como proposto por Bohr, podemos recuperar com esta nova teoria do elétron.

Para situações em que temos o elétron movimentando-se em duas dimensões, ver Figura 4.20, com uma probabilidade $P(x,y)$ de ser encontrado no plano xy , a fórmula da equação 4.19 é redefinida como

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} \sum_{m_{\min}}^{m_{\max}} x_n P(x_n, y_m)}{\sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} \sum_{m_{\min}}^{m_{\max}} P(x_n, y_m)} \quad [4.22a]$$

$$\langle y \rangle = \frac{\sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} \sum_{m_{\min}}^{m_{\max}} y_m P(x_n, y_m)}{\sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} \sum_{m_{\min}}^{m_{\max}} P(x_n, y_m)} \quad [4.22b]$$

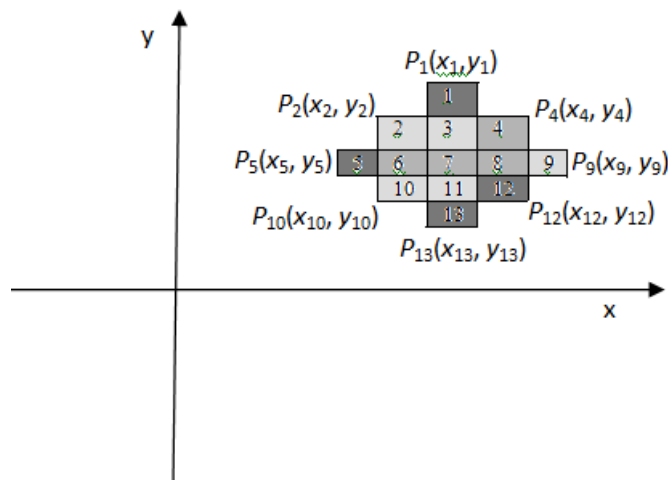


Figura 4.20: Distribuição de probabilidade $P(x,y)$ no plano xy .

Mas rigorosamente, utilizando integrais, escrevemos:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x P(x, y) dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, y) dx dy} \quad [4.23a]$$

$$\langle y \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} yP(x, y)dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, y)dx dy} \quad [4.23b]$$

Para situações tridimensionais, teremos integrais triplas para serem avaliadas. Veremos estes casos mais tarde.

Perfeito. Já sabemos como extrair resultados para a posição onde é esperado ser encontrado um elétron no espaço com nova teoria do elétron, uma teoria probabilística: Calculamos a média (o valor mais provável), e o número conseguido deve ser comparado a algum valor obtido por métodos experimentais.

Porém, por termos um valor médio, precisamos nos assegurar do **erro** que estamos cometendo em utilizar uma média para representar um resultado teórico a ser comparado com o seu equivalente experimental.

A questão é análoga a um lago que apresenta diferentes profundidades. Podemos falar em uma profundidade média do lago. Porém, se formos lançar uma sonda neste lago, é importante saber o erro (para mais e para menos) no valor especificado da profundidade média. Isto porque poderemos necessitar de mais ou menos corda para fixar a sonda. Mais útil do que fornecer a profundidade média do lago é fornecer esta profundidade com um erro (para mais e para menos) do que podemos esperar como a profundidade real em um ponto determinado. O ideal é termos uma informação da profundidade do lago como (por exemplo) 16,4 m \pm 2,5 m. Isto significa que podemos esperar de ter a profundidade do lado em um local particular que desejamos averiguar sendo entre 18,9 m e 13,9 m. Um outro exemplo é ter a altura média de pessoas de uma cidade. Digamos que na cidade de Ghostberg a altura média das pessoas seja de 1,81 m. Conhecido este dado, não temos uma boa noção de como a altura das pessoas, individualmente, oscilam em torno desta média. Esta oscilação, ou melhor, esta dispersão, pode ser conhecida se um erro (a dispersão) associado à média for informado. Digamos que a altura média das pessoas seja 1,81 m \pm 0,34 m. Com este novo resultado não nos surpreenderemos com um pacato cidadão de Ghostberg medindo 1,50 m ou alto como 2,10 m!

Do exposto acima, é conveniente que seja fornecido uma posição média, o valor esperado $\langle x \rangle$, para a provável localização de um elétron em um sistema especificado e o erro associado à essa media; a incerteza Δx do valor esperado $\langle x \rangle$.

Como podemos calcular a incerteza Δx ? De diversas maneiras, é a resposta. A questão é encontrar uma definição que satisfaça os requerimentos básicos para o uso adequado desta nova grandeza.

℄ Cálculo da incerteza nas posições espaciais

Em razão de estarmos tratando medidas da posição de um elétron (ou um quantidade física qualquer que tenha o comportamento dual onda-partícula) como

valores médios, precisamos nos assegurar do **erro** que está sendo introduzido em utilizar uma média para representar um resultado que irá ser comparado com um valor experimental único. Qual a segurança que temos ao expressar uma previsão teórica média com um valor bem determinado e preciso que podemos obter por uma medida experimental em um laboratório?

Vamos esclarecer este ponto, considerando o elétron no átomo de hidrogênio. Vamos considerar, para a discussão abaixo, que este átomo esteja no seu estado eletrônico fundamental; o nível $n=1$. Pelo modelo de Bohr, a distância do elétron até o núcleo no átomo de hidrogênio vale $r=0,52 \text{ \AA}$. Também, sabemos, o tamanho do átomo de hidrogênio corresponde à distância que seu elétron se encontra com relação ao núcleo atômico. Desta forma, o átomo de hidrogênio é previsto ter um tamanho cujo raio é $r=0,52 \text{ \AA}$. O que a nova teoria do elétron nos diz a respeito deste problema? Qual é a previsão da nova teoria de um elétron para o tamanho do átomo de hidrogênio?

Pela nova teoria do elétron, aplicada ao átomo de hidrogênio, o que temos é uma probabilidade $P(r)$ do elétron ser encontrado com relação ao núcleo atômico. Esta probabilidade, isto pode ser calculado, tem a forma,

$$P(r) = 4 \left(\frac{1}{a_0} \right) r^2 e^{-2r/a_0} \quad [4.24]$$

cujo gráfico está apresentado na Figura 4.20. O valor numérico para a constante a_0 (o chamado raio de Bohr) é $a_0=0,52 \text{ \AA}$.

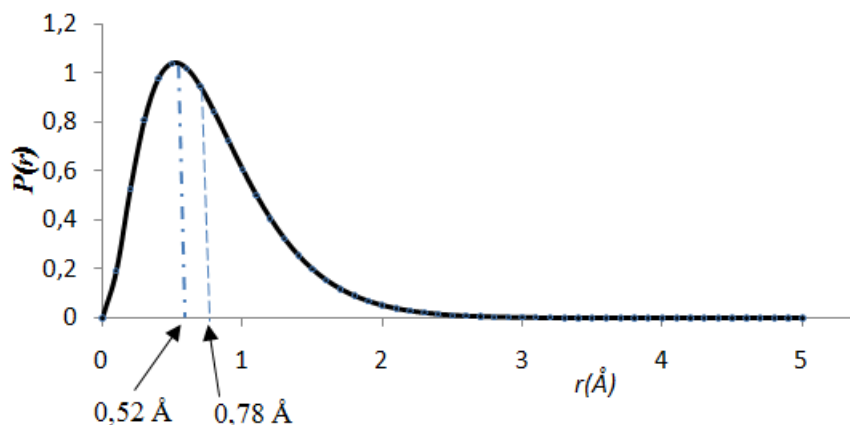


Figura 4.20: Função probabilidade radial $P(r)$ de um elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio. A distância $r=0,52 \text{ \AA}$ marca a região onde é máxima a probabilidade $P(r)$ de se encontrar o elétron e $r=0,78 \text{ \AA}$ corresponde ao valor médio (valor esperado $\langle r \rangle$) de se encontrar o elétron com relação ao núcleo atômico. O núcleo atômico se encontra na distância $r=0 \text{ \AA}$.

Pois bem. Utilizando a probabilidade radial (radial porque depende da variável r que mede a distância (o raio) do elétron até o núcleo atômico) $P(r)$ da Eq. 4.24 e a

definição de um valor médio (um valor esperado) da expressão 4.20, obtemos, $\langle r \rangle = 0,78 \text{ \AA}$. Esta é a distância média com que o elétron se encontra com relação ao núcleo atômico no átomo de hidrogênio. Embora pequeno, note que o resultado previsto pela nova teoria do elétron difere daquele previsto pelo modelo de Bohr. No modelo de Bohr, a distância (o raio) elétron-núcleo atômico no átomo de hidrogênio é prevista ser $0,52 \text{ \AA}$. Os resultados experimentais favorecem a previsão feita pela nova teoria do átomo de hidrogênio.

Observem que, na nova teoria do elétron, o elétron no átomo de hidrogênio não se encontra o tempo todo na distância $r=0,78 \text{ \AA}$. Ele se encontra em qualquer posição radial no espaço a partir do núcleo atômico, desde $r=0 \text{ \AA}$ até r assumindo um valor muito grande, $r \rightarrow \infty$. A distância $r=0,78 \text{ \AA}$ corresponde a uma média da posição do elétron, um valor que considera que o elétron pode visitar toda a região possível do espaço mas, na média, ele *deveria* ser encontrado neste valor de distância espacial.

Mas qual, do exposto acima, qual é o erro que cometemos ao considerarmos uma posição média como o resultado de uma medida? Qual o erro que cometeríamos se fizéssemos uma medida para a posição do elétron e o valor encontrado não fosse $\langle r \rangle$, o seu valor médio? Podemos fazer a previsão para esse erro, para essa incerteza Δr ?

Sim. Podemos. Há várias maneiras para associarmos um erro de uma medida ou a uma propriedade medida para um conjunto de medidas feitas.

Considere um conjunto de n medidas de uma quantidade desejável Q . Este conjunto contém os valores das medidas $\{s_0, s_1, s_2, \dots, s_n\}$ para a quantidade Q desejável. Por exemplo, suponha que queiramos ter a altura média de um conjunto de pessoas que desembarcam em uma estação ferroviária. Neste caso, s_0 é a altura de um dos passageiros, s_1 a altura de outro, s_2 , de outros, *etc.*. Como um segundo exemplo, suponha que queiramos determinar a posição média de um elétron no átomo de hidrogênio com relação ao seu núcleo atômico. Neste caso s_0 pode ser $0,1 \text{ \AA}$, uma das possibilidades que o elétron tem para se encontrar distante do núcleo atômico do átomo em questão, s_1 pode ser $2,43 \text{ \AA}$, outra distância possível, $s_2=8,63 \text{ \AA}$, também está dentro das possibilidades, $s_3=0,73 \text{ \AA}$, *idem, etc. e etc.*

Uma maneira simples para se calcular o erro médio associado a um conjunto $\{s_0, s_1, s_2, \dots, s_n\}$ de medidas é formar a diferença entre cada ponto individual com o valor da média $\langle s \rangle$ do conjunto, somar todos esses erros e dividir a quantidade obtida pelo número total de pontos n do conjunto:

$$\text{Erro médio} = \frac{1}{n} \left[\sum_{m=0}^n (s_m - \langle s \rangle) \right] \quad [4.25]$$

A média $\langle s \rangle$, nós já sabemos calcular e é desnecessário qualquer comentário neste momento. A fórmula acima tem um inconveniente, entretanto. As diferenças $(s_n - \langle s \rangle)$ podem ser positivas (o valor do ponto particular s_n é maior que o valor da média) ou negativas (o valor do ponto particular s_n é menor que o valor da média). Isto pode nos trazer alguma dificuldade de interpretação no futuro.

Para evitar a variedades de sinais algébricos (positivos e negativos) que a definição de erro da equação 10 introduz, uma nova definição de erro talvez possa ser melhor introduzida. Vamos tentar introduzir o chamado **erro quadrático médio**, uma definição de erro médio que evita sinais negativos serem incluídos em uma soma.

O **erro quadrático médio** é calculado como uma soma dos **quadrados** da diferença entre um valor individual do conjunto pela sua média $\langle s \rangle$, dividido pelo número total de pontos n do conjunto:

$$\text{Erro quadrático médio} = \frac{1}{n} \left[\sum_{m=0}^n (s_m - \langle s \rangle)^2 \right] \quad [4.26]$$

O erro quadrático médio é também denominado variância de uma distribuição de valores. Compare as duas fórmulas propostas para o cálculo de erros médios. O *Erro quadrático médio* é um número sempre positivo. Este erro tem uma interpretação geométrica de ser a medida da “distância” total entre os pontos individuais s_n do conjunto com sua média $\langle s \rangle$.

Com a introdução do erro quadrático médio, podemos definir a dispersão ou incerteza Δs associada a um conjunto $\{s_0, s_1, s_2, \dots, s_n\}$ de medidas como a **raiz quadrada** do erro quadrático médio:

$$\Delta s = \sqrt{\frac{1}{n} \left[\sum_{m=0}^n (s_m - \langle s \rangle)^2 \right]} \quad [4.27]$$

Feito. Já sabemos como, estatisticamente, conversarmos sobre uma distribuição de medidas individuais de um conjunto $\{s_0, s_1, s_2, \dots, s_n\}$ de medidas. Em lugar de tratarmos individualmente de todos os valores s_n deste conjunto, podemos representativamente referirmos à sua média $\langle s \rangle$ e sua incerteza Δs . Com essas informações, podemos dizer que o conjunto $\{s_0, s_1, s_2, \dots, s_n\}$ de medidas é representado por um valor $\langle s \rangle \pm \Delta s$, que representa a média e a incerteza da medida.

Mas, espere!

Nas expressões 4.26 e 4.27 não aparece uma função probabilidade como temos na expressão 4.20, que nos permite o calculo da média da posição de um elétron. E queremos introduzir uma função probabilidade nestas fórmulas, pois esta função probabilidade é uma quantidade central na nova teoria dos elétrons. Como podemos transcrever as expressões 4.26 e 4.27 para o caso regido por uma probabilidade $P(x)$ de encontrar um elétron uma posição x ao longo de uma linha?

Fácil. Substitua a operação “dividido pelo número total de pontos n do conjunto” por “multiplique pela probabilidade $P(x_n)$ de encontrar o elétron em uma posição x_m ao

longo de uma linha e divida o resultado pela probabilidade total $\sum_{n=0}^{\infty} P(x_n)$ ”.

Para o caso unidimensional, teremos, então,

$$\text{Média: } \langle x \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} x_n P(x_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(x_n)}$$

$$\text{Variância ou erro quadrático médio: } (\Delta x)^2 = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (x_n - \langle x \rangle)^2 P(x_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(x_n)}$$

e,

$$\text{Incerteza ou dispersão: } \Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{n=0}^{\infty} (x_n - \langle x \rangle)^2 P(x_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(x_n)}}$$

De uma forma mais correta, usando uma função de distribuição de probabilidade $P(x)$ contínua em uma variável contínua x , escrevemos:

$$\text{Média: } \langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} \quad [4.20]$$

$$\text{Variância ou erro quadrático médio: } (\Delta x)^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} \quad [4.28]$$

e,

$$\text{Incerteza ou dispersão: } \Delta x = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx}} \quad [4.29]$$

Normalmente a probabilidade total $\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx$ que aparece no denominador de todas essas expressões tem o valor unitário, um valor igual a 1. Se este for o caso, é redundante o uso do denominador nas expressões 4.20, 4.28 e 4.29.

A generalização das expressões 4.20, 4.28 e 4.29 para os casos de duas ou três dimensões é imediato: temos que fazer integrações duplas e triplas.

Como um exemplo do cálculo da incerteza, considere a função probabilidade radial $P(r)$ para um elétron no átomo de hidrogênio, a função probabilidade da equação 9. Já calculamos o valor médio $\langle r \rangle$ para a posição do elétron, com essa função probabilidade. Queremos agora saber qual a incerteza, qual o erro, que cometemos ao usar o valor médio $\langle r \rangle = 0,78 \text{ \AA}$ (ver cálculo acima). Usando a expressão 4.29 e a função $P(r)$ da Eq. 4.24, obtemos $\Delta r = 0,45 \text{ \AA}$. Mais abaixo iremos verificar este resultado.

Desta forma, pela nova teoria para o elétron que estamos desvendando, a resposta à pergunta “qual a distância do elétron até o núcleo em um átomo de hidrogênio?” terá como resposta $(0,78 \pm 0,45) \text{ \AA}$. Isto é, o elétron é mais provável de encontrado na região compreendida por uma “casca” de uma esfera de espessura $0,90 \text{ \AA}$ e compreendida entre $0,33 \text{ \AA} < r < 1,23 \text{ \AA}$, em torno de um valor médio de $0,78 \text{ \AA}$. Mas não significa que o elétron não possa estar à uma distância maior que $1,23 \text{ \AA}$ ou menor que $0,33 \text{ \AA}$ do núcleo atômico. Ele pode, sim, visitar estas regiões espaciais. Apenas será menos provável encontrá-lo nessas regiões.

Finalmente, observe que, dada a distribuição $P(r)$ da Eq. 4.24, é nula a probabilidade de se encontrar um elétron dentro do núcleo atômico do átomo de hidrogênio; $P(r=0) = 0$. Portanto o elétron jamais deve ser encontrado dentro do núcleo atômico; este é um dos novos resultados que podemos extrair desta nova teoria do elétron.

℄ Cálculo da incerteza Δr para a função probabilidade da Eq. 4.24

Para obtermos o resultado da incerteza Δr da posição do elétron no átomo de hidrogênio utilizando a função probabilidade da Eq. 4.24, primeiro, vamos simplificar a integral que ocorre no lado direito da igualdade da expressão 4.28:

$$\begin{aligned} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x^2 - 2 \langle x \rangle x + \langle x \rangle^2) P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} - 2 \langle x \rangle \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} + \langle x \rangle^2 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} \\ &= \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

ou

$$(\Delta x)^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Deste resultado, obtemos, portanto,

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad [4.30]$$

O cálculo da incerteza da posição do elétron precisamos avaliar o valor esperado do quadrado de sua posição, $\langle x^2 \rangle$, e o quadrado do valor esperado de sua posição, $\langle x \rangle^2$. Estas quantidades são definidas por:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xP(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} \quad [4.20]$$

e

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} \quad [4.31]$$

Para o problema em questão, usando a função de distribuição de probabilidade $P(r)$ da Eq. 4.24, calculamos:

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^{\infty} rP(r) dr}{\int_0^{\infty} P(r) dr} = \frac{\int_0^{\infty} r \left[4 \left(\frac{1}{a_0^3} \right) r^2 e^{-2r/a_0} dr \right]}{\int_0^{\infty} 4 \left(\frac{1}{a_0^3} \right) r^2 e^{-2r/a_0} dr}$$

$$\langle r \rangle = \frac{4 \left(\frac{1}{a_0^3} \right) \int_0^{\infty} r^3 e^{-2r/a_0} dr}{4 \left(\frac{1}{a_0^3} \right) \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r/a_0} dr} = \frac{\left(\frac{3!}{(2/a_0)^4} \right)}{\left(\frac{2!}{(2/a_0)^3} \right)}$$

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

Também,

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty r^2 P(r) dr}{\int_0^\infty P(r) dr} = \frac{\int_0^\infty r^2 \left[4 \left(\frac{1}{a_0^3} \right) r^2 e^{-2r/a_0} dr \right]}{\int_0^\infty 4 \left(\frac{1}{a_0^3} \right) r^2 e^{-2r/a_0} dr}$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{4 \left(\frac{1}{a_0^3} \right) \int_0^\infty r^4 e^{-2r/a_0} dr}{4 \left(\frac{1}{a_0^3} \right) \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr} = \frac{\left(\frac{4!}{(2/a_0)^5} \right)}{\left(\frac{2!}{(2/a_0)^3} \right)}$$

$$\langle r^2 \rangle = 3a_0^2$$

As integrais envolvidas nestes cálculos têm, todas, um resultado mostrado na fórmula geral 4.21. Com os resultados obtidos acima para $\langle r \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$ para o elétron no átomo de hidrogênio, podemos calcular a incerteza na sua posição pela relação simplificada 4.30:

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}$$

$$\Delta r = \sqrt{3a_0^2 - \left(\frac{3}{2} a_0 \right)^2} = \sqrt{\frac{12a_0^2 - 9a_0^2}{4}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0$$

Com o valor $a_0 = 0,52 \text{ \AA}$, encontramos, portanto, $\Delta r = 0,45 \text{ \AA}$, como adiantado acima.

Como um exercício, calcule o valor esperado $\langle r \rangle$ e a incerteza Δr para medidas da posição do elétron no átomo de hidrogênio se ele for descrito pela função de probabilidade,

$$P_{2s}(r) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{a_0^3} \right)^3 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 r^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Sugestão: siga os passos do cálculo exemplificado acima e utilize a fórmula geral 4.21 para os resultados das integrais que surgirão nesta execução tarefa.

Conclusão

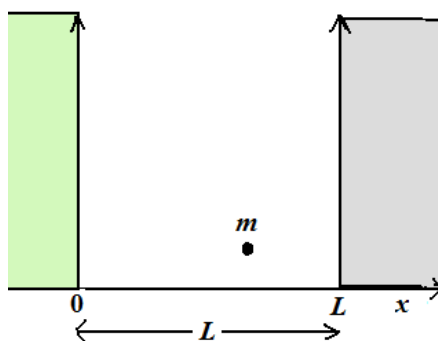
Vimos como tratar problemas envolvendo as posições espaciais de um elétron no átomo de hidrogênio através de novas regras que estamos formulando para o comportamento desta, digamos, partícula. Mas o que dizer a respeito de sua velocidade? E de sua energia? E de outras propriedades que não envolvam apenas sua posição

espacial? E o que fazer com problemas envolvendo um elétron, mas em outros sistemas físicos?

Vamos avançar nestas direções na sequência deste texto. E aguardem por outras novidades!

Auto-Avaliação

Considere um sistema definido como uma partícula livre (força nula) de massa m confinada em uma caixa de potencial unidimensional de comprimento L , ver Figura abaixo.



Uma partícula de massa m confinada em uma barreira de potencial.

Para este sistema, a distribuição de probabilidade $P(x)$ é dada pela fórmula,

$$P(x) = N \sin^2\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$$

A variável x é definida no intervalo $0 \leq x \leq L$.

- Mostre que $P(x)$ é nula para os extremos $x=0$ e $x=L$. Dê uma interpretação física para estes resultados.
- Determina o valor máximo de distribuição de probabilidade $P(x)$.
Sugestão: use as ferramentas do cálculo diferencial (Cálculo II) próprias para se determinar o máximo de uma função.

- c) Determine a constante N da função $P(x)$ tal que a integral $\int_0^L P(x)dx$ tenha o valor unitário; isto é: $\int_0^L P(x)dx=1$

Este processo é chamado de **normalização** de uma função de probabilidade.

Sugestão: Use a identidade trigonométrica

$$\sin^2(ax) = \frac{[1 - \cos(2ax)]}{2}$$

para se fazer a integral desejada.

- d) Calcule o valor esperado $\langle x \rangle$ para a posição da partícula neste sistema. Interprete o resultado obtido.
- e) Calcule o valor esperado $\langle x^2 \rangle$ para o quadrado da posição da partícula neste sistema. Encontre o valor da incerteza Δx da posição da partícula.

Aula 10

Valores esperados para o momento linear e sua incerteza

Vimos anteriormente, a maneira como podemos reconciliar o aspecto probabilístico próprio da nova teoria para um elétron que estamos elucidando, e a maneira como vamos expressar os valores bem definidos de quantidades físicas que podemos medir em um laboratório para o sistema físico de interesse investigado.

Relembrando, para a posição de um elétron no espaço, aprendemos, é uma média $\langle x \rangle$ – o chamado valor esperado da posição (do elétron no espaço) – a quantidade da nova teoria que realmente podemos comparar com os resultados de uma medida real feita em um laboratório. O valor esperado da posição, aprendemos, é calculado através da probabilidade $P(x)$ da nova teoria do elétron, que, por sua vez, é obtida pelo quadrado da soma de todos os caminhos que o elétron pode percorrer simultaneamente ao sair de uma posição inicial x_0 e chegar até outra posição final x_f . Adicionalmente, introduzimos uma incerteza Δx para especificar corretamente a posição média de um elétron na leitura da forma probabilística que a nova teoria está sendo desenvolvida.

Queremos agora saber como determinar o valor médio da velocidade de um elétron em um sistema físico bem definido, e a incerteza que acompanha esta média da velocidade. Como isto pode ser feito? Vamos ver isto um pouco mais em detalhes?

Antes de propriamente iniciarmos nossa discussão, em vez de conversarmos sobre a velocidade de um elétron, por razões técnicas, é mais conveniente conversarmos sobre a sua velocidade “ v ” multiplicada pela sua massa “ m ”. É mais conveniente conversarmos sobre o momento linear p do elétron. Este aspecto já foi inicialmente discutido quando tratamos das regras de quantização de Bohr-Sommerfeld-Wilson, ver texto auxiliar 3, parte VII. O momento linear, ou quantidade de movimento do elétron, é definido como o produto da velocidade pela massa do elétron. Assim,

$$p = m_e v.$$

Note que, conhecido o momento linear p do elétron, basta dividir este valor por sua massa, que teremos sua velocidade: $v = p/m_e$.

Para o momento linear do elétron, podemos calcular seu valor médio $\langle p \rangle$ e incerteza Δp utilizando fórmulas análogas às das equações 4.20 e 4.30 (e 4.31) desenvolvidas para os cálculos dos valores médios $\langle x \rangle$ e as incertezas Δx da posição espacial do elétron:

$$\text{Média: } \langle p \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} pP(p) dp}{\int_{-\infty}^{\infty} P(p) dp} \quad [4.32]$$

e,

$$\text{Incerteza ou dispersão: } \Delta p = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} (p - \langle p \rangle)^2 P(p) dp}{\int_{-\infty}^{\infty} P(p) dp}} \quad [4.33]$$

Para o cálculo da incerteza no momento linear Δp podemos utilizar a expressão alternativa

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} \quad [4.34]$$

com,

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} p^2 P(p) dp}{\int_{-\infty}^{\infty} P(p) dp} \quad [4.35]$$

Compare com as equações 4.30 e 4.31.

Muito simples. Simples demais. Porém, há uma grande dificuldade aqui. Reparem que na expressão para o valor médio da equação 4.32 e incerteza da equação 4.33 (e Eq. 4.35): nestas equações aparece uma probabilidade de distribuição $P(p)$ nos **momentos** p , e não a probabilidade de distribuição **espacial** $P(x)$ que conhecemos, tratamos e já começamos a nos familiarizar. Nós não temos qualquer conhecimento da distribuição nos momentos $P(p)$; nós não sabemos a forma e os valores desta distribuição de probabilidade! Tudo que aprendemos até aqui foi como obter (através das amplitudes de caminhos) a probabilidade $P(x)$. E sem a probabilidade $P(p)$, não podemos prosseguir nos cálculos indicados nas Eq. 4.32–4.35.

Como podemos superar esta dificuldade?

Em tese, podemos seguir duas estratégias. A primeira: **inventar** uma maneira de se obter $P(p)$ a partir de $P(x)$; esta última função probabilidade nós a conhecemos. Este é um caminho interessante. Porém é um pouco elaborado para tratarmos dele neste momento. Então vamos para uma segunda possibilidade: calcular Δp diretamente do conhecimento de Δx . E adiar o problema do cálculo da média $\langle p \rangle$ para quando tivermos melhor conhecimento da teoria que está sendo desenvolvida.

Vamos tentar seguir o segundo caminho? É possível obter a incerteza Δp a partir do conhecimento da incerteza Δx ? Sim. E de uma maneira belíssima. Vamos a ela?

Pela fórmula que nos permite o cálculo da variância (erro quadrático médio) da posição x de um elétron, Eq. 4.30, e pela definição da probabilidade $P(x)$ como o quadrado de uma amplitude de probabilidade total A_{Tot} (ver regra 4, Texto auxiliar 4, parte II, Eq. 4.15) podemos escrever:

$$\begin{aligned} \text{variância na posição espacial} &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 A_{Tot}^*(x) A_{Tot}(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |A_{Tot}(x)|^2 dx} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x - \langle x \rangle)^2 A_{Tot}(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |A_{Tot}(x)|^2 dx} \end{aligned}$$

As amplitudes de probabilidade $A_{Tot}(x)$ que se trata as quatro regras introduzidas para a nova teoria do elétron são quantidades matemáticas denominadas funções complexas de argumento real. A quantidade $A_{Tot}^*(x)$ é denominada complexo conjugado da função $A_{Tot}(x)$. Para prosseguirmos necessitaremos conhecer algumas propriedades mais simples de funções complexas.

Vamos fazer uma pausa para analisarmos algumas propriedades de funções complexas. Iremos necessitar destas propriedades no que se segue.

Algumas propriedades de funções complexas

As amplitudes de probabilidade que se trata as quatro regras introduzidas para a nova teoria do elétron são quantidades matemáticas denominadas funções complexas de argumento real. Uma função complexa $z(x)$ de um argumento real é uma função matemática que formada por duas funções reais $R(x)$ e $I(x)$ de argumento real, tal que

$$z(x) = R(x) + i I(x)$$

onde $i = \sqrt{-1}$ é o chamado número imaginário puro. As funções reais $R(x)$ e $I(x)$, componentes da função complexa $z(x)$, são denominadas, respectivamente, a “parte real” e a parte imaginária da função $z(x)$. Nesta definição, a variável real x é denominada do argumento da função complexa $z(x)$ e das funções reais $R(x)$ e $I(x)$.

As funções reais $R(x)$ e $I(x)$ não contêm o número imaginário puro i em nenhuma de suas partes ou fatores. Isto é, o número imaginário puro i não esta presente em qualquer função real.

As regras de adição e subtração de duas funções complexas são extremamente simples. Se $z_1(x) = R_1(x) + i I_1(x)$ e $z_2(x) = R_2(x) + i I_2(x)$ são duas funções complexas (de argumento real) a soma $Z_+(x) = z_1(x) + z_2(x)$ é uma nova função complexa (de argumento real)

$$Z_+(x) = R_+(x) + i I_+(x)$$

tal que a sua parte real $R_+(x)$ seja a soma das partes reais das funções $z_1(x)$ e $z_2(x)$ e sua parte imaginária $I_+(x)$ seja a soma das partes imaginárias das funções $z_1(x)$ e $z_2(x)$. Isto é:

$$\begin{cases} R_+(x) = R_1(x) + R_2(x) \\ I_+(x) = I_1(x) + I_2(x) \end{cases}$$

De uma forma resumida:

$$\begin{aligned} z_1(x) + z_2(x) &= (R_1(x) + iI_1(x)) + (R_2(x) + iI_2(x)) \\ &= (R_1(x) + R_2(x)) + i(I_1(x) + I_2(x)) \\ &= R_+(x) + iI_+(x) \\ &= Z_+(x) \end{aligned}$$

Analogamente, a diferença entre duas funções complexas $z_1(x) = R_1(x) + iI_1(x)$ e $z_2(x) = R_2(x) + iI_2(x)$ são duas funções complexas (de argumento real) é uma nova função complexa (de argumento real)

$$Z_-(x) = R_-(x) + iI_-(x)$$

tal que a sua parte real $R_-(x)$ seja a diferença das partes reais das funções $z_1(x)$ e $z_2(x)$ e sua parte imaginária $I_-(x)$ seja a diferença das partes imaginárias das funções $z_1(x)$ e $z_2(x)$. Isto é:

$$\begin{cases} R_-(x) = R_1(x) - R_2(x) \\ I_-(x) = I_1(x) - I_2(x) \end{cases}$$

De uma forma resumida:

$$\begin{aligned} z_1(x) - z_2(x) &= (R_1(x) + iI_1(x)) - (R_2(x) + iI_2(x)) \\ &= (R_1(x) - R_2(x)) + i(I_1(x) - I_2(x)) \\ &= R_-(x) + iI_-(x) \\ &= Z_-(x) \end{aligned}$$

Para uma função complexa $z(x)$ é definido, também, a operação denominada de “fazer o complexo conjugado” ou, mais simplesmente, o “complexo conjugado de uma função $z(x)$ ”. O complexo conjugado de uma função complexa $z(x)$ é formado trocando, onde ocorrer na função complexa, o número imaginário i por $-i$. O complexo conjugado de uma função complexa $z(x)$ é representado por $z^*(x)$. Por exemplo, se $z(x) = R(x) + iI(x)$ é uma função complexa e $R(x)$ e $I(x)$ são funções reais, então seu complexo conjugado é $z^*(x) = R(x) - iI(x)$. Observe que funções reais não contêm o número imaginário puro i . Um segundo exemplo, considere a função complexa

$$z(x) = 8i\sqrt{(0,5i + 0,1)}e^{-0,3i} + 14,3.$$

O complexo conjugado desta função é, pela regra indicada:

$$z^*(x) = -8i\sqrt{(-0,5i + 0,1)}e^{+0,3i} + 14,3.$$

É fácil observar que a soma de uma função complexa pelo seu complexo conjugado nos dá o dobro de sua parte real,

$$z(x) + z^*(x) = 2R(x)$$

e que a diferença de uma função complexa pelo seu complexo conjugado nos dá o dobro de sua parte imaginária multiplicado pelo número imaginário puro i ,

$$z(x) - z^*(x) = 2i I(x)$$

Para provar estas propriedades basta observar que se $z(x)=R(x)+i I(x)$ é uma função complexa e com $R(x)$ e $I(x)$ são funções reais, então:

$$\begin{aligned} z(x) + z^*(x) &= (R(x) + iI(x)) + (R(x) - iI(x)) \\ &= (R(x) + R(x)) + i(I(x) - I(x)) \\ &= 2R(x) \end{aligned}$$

e, também,

$$\begin{aligned} z(x) - z^*(x) &= (R(x) + iI(x)) - (R(x) - iI(x)) \\ &= (R(x) - R(x)) + i(I(x) + I(x)) \\ &= 2i I(x) \end{aligned}$$

Duas operações de multiplicação podem ser definidas para duas funções complexas $z_1(x)$ e $z_2(x)$. A primeira é uma multiplicação simples, $z_1(x)z_2(x)$, e a segunda a multiplicação de uma função complexa pelo seu complexo conjugado da outra, $z_1(x)z_2^*(x)$ ou $z_1^*(x)z_2(x)$. Note que estes dois últimos produtos não devem, necessariamente, gerar um mesmo resultado. Para qualquer um destes casos, o produto de duas funções complexas será, em geral, uma nova função complexa. Vamos ver como estas multiplicações podem ser efetuadas?

Como feito anteriormente, sejam $z_1(x) = R_1(x) + i I_1(x)$ e $z_2(x) = R_2(x) + i I_2(x)$ duas funções complexas de argumento real x . O produto de $z_1(x)z_2(x)$ é uma nova função complexa $Z(x)$ tal que,

$$\begin{aligned} Z(x) &= z_1(x)z_2(x) \\ &= (R_1(x) + iI_1(x))(R_2(x) + iI_2(x)) \\ &= R_1(x)R_2(x) + iR_1(x)I_2(x) + iI_1(x)R_2(x) + i^2 I_1(x)I_2(x) \\ &= [R_1(x)R_2(x) - I_1(x)I_2(x)] + i[R_1(x)I_2(x) + I_1(x)R_2(x)] \\ &= R_p(x) + i I_p(x) \end{aligned}$$

Da álgebra acima, podemos ler que a parte real $R_p(x)$ do produto de duas funções complexas $z_1(x)$ e $z_2(x)$ é formada pela diferença do produto de suas partes reais e suas partes imaginárias, enquanto que a parte imaginária $I_p(x)$ do produto de funções complexas é formada pela soma do produto cruzado de suas partes reais e imaginárias:

$$\begin{cases} R_p(x) = [R_1(x)R_2(x) - I_1(x)I_2(x)] \\ I_p(x) = [R_1(x)I_2(x) + I_1(x)R_2(x)] \end{cases}$$

Por esta definição do produto de duas funções complexas, podemos imediatamente provar que $z_1(x)z_2(x) = z_2(x)z_1(x)$. A ordem com que o produto simples de duas funções complexas é realizado é irrelevante; ordens diferentes de ser realizar o produto produzem o mesmo resultado.

Seguindo a definição do produto de duas funções complexas, podemos também formar suas potências $z^2(x)$, $z^3(x)$, $z^4(x)$,... . Para isto basta fazer repetidamente as multiplicações indicadas da função complexa $z(x)$ por ela mesma. Por exemplo, o quadrado de uma função complexa $z(x)$ é uma nova função complexa com a parte real igual a $(R^2(x) - I^2(x))$ e imaginária $2R(x)I(x)$:

$$z^2(x) = (R^2(x) - I^2(x)) + 2i R(x)I(x)$$

Prosseguindo, o produto de uma complexa $z_1(x)$ pelo complexo conjugado $z_2^*(x)$ de outra função complexa nos dá outra função complexa com sua parte real dada pela soma do produto das partes reais imaginárias das funções $z_1(x)$ e $z_2(x)$, enquanto que a parte imaginária deste produto de funções complexas é o inverso (sinal negativo) do produto cruzado das partes reais e imaginárias das funções $z_1(x)$ e $z_2(x)$:

$$\begin{cases} R'(x) = [R_1(x)R_2(x) + I_1(x)I_2(x)] \\ I'(x) = -[R_1(x)I_2(x) - I_1(x)R_2(x)] \end{cases}$$

Estas relações podem ser imediatamente demonstradas. De fato, se $z_1(x) = R_1(x) + i I_1(x)$ e $z_2(x) = R_2(x) + i I_2(x)$ são duas funções complexas de argumento real x , então o produto de $z_1(x)z_2^*(x)$ é uma nova função complexa $Z'(x)$ tal que,

$$\begin{aligned} Z'(x) &= z_1(x)z_2^*(x) \\ &= (R_1(x) + iI_1(x))(R_2(x) - iI_2(x)) \\ &= R_1(x)R_2(x) - iR_1(x)I_2(x) + iI_1(x)R_2(x) - i^2I_1(x)I_2(x) \\ &= [R_1(x)R_2(x) + I_1(x)I_2(x)] - i[R_1(x)I_2(x) - I_1(x)R_2(x)] \\ &= R'(x) - iI'(x) \end{aligned}$$

Como exercício fica a demonstração que o produto trocado $z_1^*(x)z_2(x)$ dará o resultado:

$$z_1^*(x)z_2(x) = [R_1(x)R_2(x) + I_1(x)I_2(x)] + i[R_1(x)I_2(x) - I_1(x)R_2(x)]$$

Portanto, em geral, $z_1^*(x)z_2(x) \neq z_1(x)z_2^*(x)$.

Se $z(x) = z_2(x) \equiv z(x)$, então, $z(x)z^*(x)$ é denominado “módulo quadrado da função complexa $z(x)$, e este produto é representado como $|z(x)|^2$. Seguindo os resultados estabelecidos acima para se formar o produto de uma função complexa pelo complexo conjugado de outra função, fazendo com que estas duas funções sejam iguais, encontramos, para o módulo quadrado de um número complexo o resultado simples:

$$|z(x)|^2 = z^*(x)z(x) = R^2(x) + I^2(x)$$

Encontramos um resultado geral que mostra que o módulo quadrado de qualquer função complexa é uma função real.

Finalmente, a razão (divisão) de uma função complexa $z_1(x)$ por outra função complexa $z_2(x)$ é, em geral, uma nova função complexa $\tilde{Z}(x)$:

$$\tilde{Z}(x) = \frac{z_1(x)}{z_2(x)}$$

Esta divisão pode ser realizada multiplicando e dividindo a fração pelo complexo conjugado da função que ocorre no denominador e, então, seguindo as regras de multiplicação de funções complexas já estabelecidas. Desta forma,

$$\begin{aligned}\tilde{Z}(x) &= \frac{z_1(x)}{z_2(x)} \\ &= \frac{z_1(x)z_2^*(x)}{z_2(x)z_2^*(x)} \\ &= \frac{z_1(x)z_2^*(x)}{|z_2(x)|^2} = \frac{[R_1(x)R_2(x) + I_1(x)I_2(x)]}{(R_2^2(x) + I_2^2(x))} - i \frac{[R_1(x)I_2(x) - I_1(x)R_2(x)]}{(R_2^2(x) + I_2^2(x))}\end{aligned}$$

Ⓐ Incerteza Δp para o momento linear de um elétron

Estamos procurando uma forma de obtermos a incerteza Δp no momento de um elétron a partir do conhecimento da incerteza Δx . Para isto escrevemos a fórmula que nos permite o cálculo da variância (erro quadrático médio) da posição x de um elétron e utilizamos a definição que a probabilidade $P(x)$ de se encontrar um elétron em uma região em torno da coordenada x é dada pelo módulo quadrado de uma amplitude de probabilidade total A_{Tot} , $P(x) = |A_{Tot}(x)|^2$, tal que:

$$\text{variância na posição espacial} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x - \langle x \rangle)^2 A_{Tot}(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |A_{Tot}(x)|^2 dx}$$

ou,

$$\text{variância na posição espacial} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 |A_{Tot}(x)|^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |A_{Tot}(x)|^2 dx} \quad [4.36]$$

A partir deste momento vamos considerar que o denominador que ocorre na Eq. 4.36 seja a unidade, $\int_{-\infty}^{\infty} |A_{Tot}(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1$, e, por isto, não mais o escreveremos. Mais tarde, retornaremos este denominador sempre que for necessário. A seguir, vamos chamar, por um momento, a quantidade dentro da soma na equação acima de $F(x)$:

$$F(x) = (x - \langle x \rangle) A_{Tot}(x) \quad [4.37]$$

Como definido, $F(x)$ é uma função complexa. Em termos desta função, podemos ver que,

$$\text{variância na posição espacial} \equiv \Delta x = \int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 dx \quad [4.38]$$

Da relação 4.37 e das propriedades do módulo quadrado de uma função complexa (ver seção anterior), podemos observar que a variância na posição espacial de um elétron é uma quantidade sempre positiva ou, no mínimo, igual à zero.

Vamos agora, análogo à quantidade $F(x)$, criar uma outra quantidade $G(x)$, definida como:

$$G(x) = (\hat{P} - \langle p \rangle) A_{Tot}(x) \quad [4.39]$$

A função $G(x)$ só depende das coordenadas x espacial do elétron. $G(x)$ não depende do momento ou valor médio do momento do elétron. Esta expressão contém o valor médio $\langle p \rangle$ do momento linear do elétron (quantidade que nós não sabemos calcular ainda) e um objeto \hat{P} que queremos associar ao momento p de um elétron, mas, por precaução ainda faremos isto ainda.

O objeto \hat{P} introduzido pela Eq. 4.39, **não é** o momento ($p=m_e v$) de um elétron movimentando-se com uma velocidade “v”. Ele é um objeto que, pela Eq. 4.39, está associado e à esquerda de uma amplitude de probabilidade $A(x)$; o resultado da operação $\hat{P} A_{Tot}(x)$ subtraído do produto de uma constante $\langle p \rangle$ por uma amplitude de probabilidade $A_{Tot}(x)$ produz uma função complexa $G(x)$. Isto é tudo que sabemos de \hat{P} (não se deve confundir também \hat{P} com a função de probabilidade $P(x)$ de encontrar um elétron nas proximidades da posição espacial x que estamos utilizando). Vamos chamar o objeto de um “**operador momento linear**”. No momento é suficiente saber que \hat{P} está **relacionado** (repetindo, mas não é igual) ao momento p do elétron. O que o operador \hat{P} exatamente significa fica para ser descoberto mais tarde.

Análogo ao uso de $F(x)$, vamos definir a variância para o momento p de um elétron por uma expressão equivalente à da relação 4.38:

$$\text{variância no momento linear} \equiv \Delta p = \int_{-\infty}^{\infty} |G(x)|^2 dx \quad [4.40]$$

Podemos, agora, considerar o quadrado da soma de $F(x)$ com $G(x)$, ambas as funções multiplicadas pelos números complexos a e b diferentes de zero. Os números a e b são arbitrários, no sentido de que, quando precisarmos, poderemos especificar valores especiais para eles.

O módulo quadrado da soma proposta será sempre um número positivo:

$$|aF(x) + bG(x)|^2 \geq 0$$

Desenvolvendo este quadrado, conseguimos:

$$\begin{aligned} |aF(x) + bG(x)|^2 &= \\ &= [a^* F^*(x) + b^* G^*(x)][aF(x) + bG(x)] = \\ &= |a|^2 |F(x)|^2 + |b|^2 |G(x)|^2 + a^* b F^*(x) G(x) + a b^* G^*(x) F(x) \geq 0 \end{aligned} \quad [4.41]$$

Se integrarmos os dois lados da igualdade da Eq. 4.41 para a coordenada x , obtemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |aF(x) + bG(x)|^2 dx = |a|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 dx + |b|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |G(x)|^2 dx + a^*b \int_{-\infty}^{\infty} F^*(x)G(x)dx + ab^* \int_{-\infty}^{\infty} G^*(x)F(x)dx \geq 0 \quad [4.42]$$

É oportuno agora fazer a escolha para os números complexos a e b . Uma escolha útil os nossos propósitos (e por isso assim o faremos) é formar,

$$a = \int_{-\infty}^{\infty} |G(x)|^2 dx \quad \text{e} \quad b = -\int_{-\infty}^{\infty} G^*(x)F(x)dx$$

Note que, pelas propriedades das funções (e números) complexos e por suas definições temos que a é um número real, isto é $a^* = a$, e que,

$$b^* = -\int_{-\infty}^{\infty} F^*(x)G(x)dx.$$

Com estas escolhas, podemos reescrever a Eq. 4.42 em uma expressão mais simples,

$$a^2 \int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 dx + a|b|^2 - 2abb^* \geq 0$$

ou

$$a^2 \int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 dx + a|b|^2 - 2a|b|^2 \geq 0$$

Rearranjando esta expressão, chegamos à desigualdade:

$$a \left(a \int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 dx - |b|^2 \right) \geq 0$$

Como o número a é um número diferente de zero, real e positivo (ver sua definição acima), então, podemos escrever que:

$$a \int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 dx - |b|^2 \geq 0$$

Usando as definições para os números a e b , chegamos à um resultado importantíssimo:

$$\left(\int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} |G(x)|^2 dx \right) \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} F^*(x)G(x)dx \right|^2 \quad [4.43]$$

Esta relação é maravilhosa. A razão de tanta admiração? Vamos relembrar a definição das quantidades $F(x)$ e $G(x)$.

Pelas equações 4.38 e 4.40, temos que as integrais $\int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 dx$ e $\int_{-\infty}^{\infty} |G(x)|^2 dx$ representam, respectivamente, a variância $(\Delta x)^2$ na posição espacial do elétron e a variância $(\Delta p)^2$ no seu momento linear. As respectivas incertezas Δx e Δp podem ser

obtidas como a raiz quadrada destas variâncias. Desta forma, a equação 4.43, pode ser reescrita como,

$$(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 \geq |b|^2$$

ou

$\Delta x \Delta p \geq b $	[4.44]
------------------------------	--------

Esta é a resposta ao problema que queríamos resolver. Esta é a relação que procurávamos para conhecer a incerteza Δp no momento do elétron a partir da incerteza Δx na sua posição.

A relação da Eq. 4.44 é denominada de **produto das incertezas da posição e momento** para um elétron (mais tarde este produto será denominado **Princípio da Incerteza de Heisenberg**). Esta relação constitui o marco fundamental para a criação da Mecânica Quântica moderna. Para isto precisamos apenas escolher corretamente o valor do número complexo b .

Escolha para o número $b = -\int_{-\infty}^{\infty} G^*(x)F(x)dx$.

O problema com a escolha ou o cálculo do número b é que ele depende de $G(x)$, uma quantidade desconhecida, mas, por definição, relacionada ao operador momento linear \hat{P} , ver Eq. 4.39. E nós ainda não desenvolvemos qualquer relação que explicita a forma deste operador. Portanto a determinação do número b nos possibilitará resolver o problema da definição precisa do operador \hat{P} . Vice-versa, se tivéssemos uma informação extra, qualquer que fosse para definir adequadamente \hat{P} , então teríamos um método para estabelecer o valor de b . Sem o conhecimento do que exatamente é \hat{P} e sem noção do valor de b , estamos em um ciclo. Um ciclo sem saída.

Esta dificuldade pode ser superada se tivermos mais informações da qualidade desta nova teoria para um elétron que está sendo desenvolvida. Informações que podem ser obtidas da comparação entre os resultados físico e/ou químicos que podem ser previstos por esta nova teoria e os resultados equivalentes obtidos experimentalmente. Mas ainda não temos condições de fazer grandes previsões de resultados experimentais. Afinal não sabemos ainda **calcular** as amplitudes de probabilidade $A(x)$ introduzidas nas regras que fundamentam esta nova teoria do elétron. E para fazermos qualquer previsão de resultados experimentais através de valores esperados de posição $\langle x \rangle$ e momento $\langle p \rangle$ e suas funções precisamos conhecer estas amplitudes de probabilidade. Na próxima parte deste texto aprenderemos a, em princípio, calcular estas amplitudes de probabilidade para cada tipo de problema físico e/ou químico de nosso interesse. Desta forma, até aprenderemos a “fazer a coisa certa”, não temos como prosseguir. Não temos meios seguros para escolher um valor correto para o número b ou especificar corretamente a forma do operador \hat{P} .

Mas não chegamos ainda ao fim da linha. Podemos tentativamente estabelecer um valor para o número b e, conseqüentemente encontrar uma forma para \hat{P} . Mais tarde, podemos validar (ou não) esta escolha através de comparações detalhadas de previsões que podemos fazer com nossos métodos teóricos para propriedades físicas e/ou químicas de interesse com os correspondentes resultados obtidos experimentalmente. Vamos dar um passo nesta direção, portanto. Um passo seguro, guiado por argumentos conceituais razoáveis.

a) Manipulações preliminares

O número que desejamos escolher um valor adequado para ser introduzido na nova teoria do elétron que estamos estudando tem a forma $b = -\int_{-\infty}^{\infty} G^*(x)F(x)dx$. Note que na integral aparece o produto da função $F(x)$ (definida pela Eq. 4.37) e o complexo conjugado da função $G(x)$ (definida pela Eq. 4.39). Esta é uma forma assimétrica de um produto de duas funções. Talvez fosse mais interessante se trabalhássemos com uma forma simétrica; uma forma contendo o produto $G^*(x)F(x)$ e $F^*(x)G(x)$. Isto pode ser feito de forma simples se, na integral que define o número b adicionarmos e subtrairmos um termo $F^*(x)G(x)dx$ e escrevermos o termo $G^*(x)F(x)dx$ que já temos como duas vezes a sua metade: $G^*(x)F(x)dx = (2 G^*(x)F(x)dx)/2$. Utilizando estes artifícios, escrevemos:

$$b = -\frac{1}{2}\left(\int_{-\infty}^{\infty} G^*(x)F(x)dx + \int_{-\infty}^{\infty} G^*(x)F(x)dx\right) + \frac{1}{2}\left(\int_{-\infty}^{\infty} F^*(x)G(x)dx - \int_{-\infty}^{\infty} F^*(x)G(x)dx\right)$$

Rearranjando esta igualdade, obtemos:

$$b = -\frac{1}{2}\left(\int_{-\infty}^{\infty} G^*(x)F(x)dx - \int_{-\infty}^{\infty} F^*(x)G(x)dx\right) + \frac{1}{2}\left(\int_{-\infty}^{\infty} F^*(x)G(x)dx + \int_{-\infty}^{\infty} G^*(x)F(x)dx\right)$$

$$b = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \left(F^*(x)G(x) - G^*(x)F(x)\right)dx + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \left(F^*(x)G(x) + G^*(x)F(x)\right)dx$$

Para prosseguir, reconhecemos que o produto $G^*(x)F(x)$ é uma função complexa; vamos chamá-la $Z(x)$. O complexo conjugado $Z^*(x)$ da função $Z(x)$ é obtido trivialmente,

$$Z^*(x) = (G^*(x)F(x))^* = (G^*(x))^* (F(x))^* = G(x)F^*(x) = F^*(x)G(x)$$

(confira este resultado). Em termos da função $Z(x)$ e seu complexo conjugado $Z^*(x)$, a última equação acima pode ser reescrita como:

$$b = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} (Z^*(x) - Z(x))dx + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} (Z^*(x) + Z(x))dx$$

Pelas propriedades de soma e subtração de números complexos que vimos acima (seção “algumas propriedades de funções complexas”), podemos escrever,

$$Z^*(x) - Z(x) = -2i I(x)$$

e

$$Z^*(x) + Z(x) = 2 R(x)$$

Acima, $R(x)$ e $I(x)$ são as partes real e imaginária da função complexa $Z(x) = R(x) + i I(x)$. Estas novas funções são, ambas, funções reais. Em termos das funções $R(x)$ e $I(x)$, o número b é escrito como:

$$b = -i \int_{-\infty}^{\infty} I(x) dx + \int_{-\infty}^{\infty} R(x) dx \quad [4.45]$$

que deixa em evidência que o número b é um número complexo (contém o número imaginário puro $i = \sqrt{-1}$).

b) Regras de multiplicação para o operador \hat{P}

Já avançamos muito. Vamos agora determinar a forma das funções $I(x)$ e $R(x)$ em termos da amplitude de probabilidade $A_{Tot}(x)$, seu complexo conjugado, $A_{Tot}^*(x)$, do operador \hat{P} e valor esperado $\langle p \rangle$ do momento linear (via a função $G(x)$), e da coordenada x e valor esperado $\langle x \rangle$ da coordenada espacial (via a função $F(x)$).

Usando as equações 4.37 e 4.39, formamos:

$$\begin{aligned} -2i I(x) &= Z^*(x) - Z(x) \\ &= A_{Tot}^*(x) \left((x - \langle x \rangle) (\hat{P} - \langle p \rangle) \right) A_{Tot}(x) - A_{Tot}^*(x) \left((\hat{P} - \langle p \rangle) (x - \langle x \rangle) \right) A_{Tot}(x) \\ &= A_{Tot}^*(x) \left(x \hat{P} - x \langle p \rangle - \langle x \rangle \hat{P} + \langle x \rangle \langle p \rangle - \hat{P} x + \hat{P} \langle x \rangle + \langle p \rangle x - \langle p \rangle \langle x \rangle \right) A_{Tot}(x) \end{aligned} \quad [4.46]$$

Os valores esperados $\langle x \rangle$ e $\langle p \rangle$ são números. Na nossa álgebra, vamos admitir que os produtos do tipo $\langle x \rangle \hat{P}$ e $\hat{P} \langle x \rangle$ são iguais (portanto, $\langle x \rangle \hat{P} - \hat{P} \langle x \rangle = 0$), assim como os produtos do tipo $\langle p \rangle x$ e $x \langle p \rangle$ são iguais (portanto, $\langle p \rangle x - x \langle p \rangle = 0$). Naturalmente a diferença $\langle x \rangle \langle p \rangle - \langle p \rangle \langle x \rangle = 0$, já que a ordem do produto entre dois números não influi no seu resultado ($5 \times 3 = 3 \times 5$, por exemplo). Este cuidado aparentemente excessivo que estamos tendo com relação aos produtos que ocorrem na igualdade acima decorre do fato que temos um objeto desconhecido, o operador \hat{P} , cuja álgebra é desconhecida. Afinal não temos um conhecimento maior sobre este objeto e, desta forma, nada podemos afirmar sobre a maneira como ele se comporta em operações matemáticas simples, como adição, subtração, multiplicação ou divisão.

No momento, observem, acabamos estabelecendo uma regra de multiplicação envolvendo o operador \hat{P} . Na segunda linha do parágrafo acima estabelecemos que o produto do operador \hat{P} com um número “ $\langle x \rangle$ ” (real ou complexo) é uma operação comutativa; isto é, não depende da ordem dos fatores. Assim, se “ a ” é um número real ou complexo, então,

$$\hat{P} a = a \hat{P} \quad (\text{se } a \text{ é um número}) \quad [4.47]$$

Adotando a regra de multiplicação da Eq. 4.47, a Eq. 4.46, simplifica-se enormemente, tornando-se:

$$-2i I(x) = A_{Tot}^*(x) (x \hat{P} - \hat{P} x) A_{Tot}(x) \quad [4.48]$$

A regra de multiplicação da Eq. 4.48 pode não ser válida em todos os casos que encontraremos, contudo. Ela é válida, repetindo, apenas se o operador \hat{P} multiplica ou é multiplicado por um número. Caso o operador \hat{P} multiplica ou é multiplicado por uma função (ou outro objeto matemático qualquer que não seja um número), então temos que ter muito cuidado com a ordem dos fatores que ocorrem na operação de multiplicação. Ainda não temos uma regra para efetuar tal produto. Por exemplo, na Eq. 4.46 acima, temos o produto de \hat{P} com a coordenada “ x ” (que não é um número, mas uma função) e também com a função amplitude de probabilidade $A_{Tot}(x)$. Temos que ter muito cuidado para efetuar corretamente estas operações. Contudo estamos livres para fazer esta escolha. Vamos fazê-la?

Para o caso em que o operador momento \hat{P} multiplicar ou ser multiplicado pela coordenada x que coordena a posição de um elétron, então escreveremos estas operações como $\hat{P} x$ e $x \hat{P}$, respectivamente. Estas duas operações (multiplicar ou ser multiplicado) com o operador \hat{P} não irão produzir o mesmo resultado. Esta será nossa regra de multiplicação de \hat{P} , em geral. No caso específico, formaremos a diferença $\hat{C} = (x \hat{P} - \hat{P} x)$, que chamaremos de *comutador* de x com \hat{P} . Este comutador \hat{C} não necessariamente é zero o que significa que a ordem da “multiplicação” de x com \hat{P} é importantíssimo. Teremos sempre que observar a ordem de multiplicação: $x \hat{P}$ dará um resultado algébrico diferente de $\hat{P} x$.

E qual o valor que vamos escolher para o comutador $\hat{C} = (x \hat{P} - \hat{P} x)$? Como discutido no início desta seção, não temos ainda indicações experimentais para fazermos uma escolha segura. Porém, podemos fazer algumas tentativas. Vamos fazer uma delas. Vamos escolher o valor para o operador \hat{C} do comutador entre a coordenada x do elétron e o operador \hat{P} como o número imaginário puro i multiplicado pela constante de Planck dividido por 2π ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$):

$$\hat{C} = i\hbar$$

A correção desta escolha só será esclarecida mais tarde quando montarmos um esquema para o cálculo das amplitudes de probabilidade $A(x)$ e certificarmos de sua adequação. Explicitamente,

$$(x\hat{P} - \hat{P}x) = i\hbar \quad [4.49]$$

Este e a relação mais importante que temos para o desenvolvimento quantitativo da nova teoria do elétron que está sendo desenvolvida. Com a relação 4.49 poderemos deduzir teoricamente os valores numéricos corretos de propriedades de um sistema físico, como posição, velocidade, momento angular, energia, etc., que desejamos comparar com os respectivos valores que podem ser obtidos através de experimentos conduzidos em laboratório. Sem a relação de comutação da Eq. 4.49, não poderíamos prosseguir nesta nova teoria e obter valores numéricos exatos e precisos para descrever **quantitativamente** os resultados de experimentos realizados com átomos e moléculas que são os objetos fundamentais da Química. Por exemplo, ao retornarmos os estudos do átomo de Hidrogênio com esta nova teoria, desejaremos prever com precisão as energias do elétron neste sistema atômico, combinar estas energias e ter estas diferenças concordando com os valores medidos para as linhas dos espectros experimentais (série de Balmer, Paschen, Lyman, Pfund, Brackett – ver terceiro texto auxiliar) observados para este átomo.

Com a escolha do comutador da Eq. 4.49, é estabelecido também o modo como a forma específica do operador \hat{P} pode ser obtida. Qualquer que seja uma forma particular que escolhermos para representar o operador \hat{P} ela tem que ser consistente com o comutador da Eq. 4.49. Retornaremos mais tarde neste ponto.

c) O princípio de Incerteza de Heisenberg

Utilizando a regra de comutação da Eq. 4.49, e retornando à Eq. 4.48, ela pode ser simplificada ainda mais e assume a forma:

$$\begin{aligned} 2i I(x) &= A_{Tot}^*(x) (x\hat{P} - \hat{P}x) A_{Tot}(x) \\ &= i\hbar A_{Tot}^*(x) A_{Tot}(x) \\ &= i\hbar |A_{Tot}(x)|^2 \\ 2i I(x) &= i\hbar P(x) \end{aligned} \quad [4.50]$$

ou

$$I(x) = \frac{\hbar}{2} P(x) \quad [4.51]$$

A parte real $R(x)$ da função $Z(x)$ não pode ser simplificada como foi conseguida para a sua parte imaginária $I(x)$. Portanto não prosseguir nesta direção.

Retornando à relação de incerteza da Eq. 4.44, inserindo a forma do número b como escrito na Eq. 4.45 e utilizando a Eq. 4.47, escrevemos,

$$\begin{aligned}
 \Delta x \Delta p &\geq |b| \\
 &\geq \left| -i \int_{-\infty}^{\infty} I(x) dx + \int_{-\infty}^{\infty} R(x) dx \right| \\
 &\geq \sqrt{\left(\int_{-\infty}^{\infty} I(x) dx \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{\infty} R(x) dx \right)^2} \quad [4.52] \\
 &\geq \sqrt{\frac{\hbar^2}{4} \left(\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{\infty} R(x) dx \right)^2} \\
 \Delta x \Delta p &\geq \sqrt{\frac{\hbar^2}{4} + \left(\int_{-\infty}^{\infty} R(x) dx \right)^2}
 \end{aligned}$$

A passagem da segunda para a terceira linha na equação acima foi realizada utilizando a propriedade de uma função complexa $z(x)$ que estabelece que para o seu módulo quadrado $|z(x)|^2 = (R(x))^2 + (I(x))^2$, ou, $|z(x)| = \sqrt{R(x)^2 + I(x)^2}$, ver seção acima. Também, de acordo com o estabelecido na seção “A Incerteza Δp para o momento linear de um elétron” (logo após a Eq. 4.36), utilizamos o fato que estamos considerando que a integral envolvendo a função distribuição de probabilidade $P(x)$ é igual a 1, $\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1$.

O termo desconhecido $\left| \int_{-\infty}^{\infty} R(x) dx \right|^2$ que ocorre na Eq. 4.52 não pode infelizmente ser simplificado da maneira como conseguimos fazer com a função imaginária $I(x)$. Por isto não vamos insistir nesta direção. Porém, $\left| \int_{-\infty}^{\infty} R(x) dx \right|^2$ é um número real, positivo ou zero (observe o módulo quadrado na integral indicada). Desta forma podemos excluí-lo da equação 4.52, sem modificar o significado da desigualdade indicada. (Observe que a desigualdade 4.52 estabelece que a quantidade à esquerda, $\Delta x \Delta p$, é maior ou igual à quantidade escrita no lado direito da equação. Retirando uma parcela positiva do lado direito desta desigualdade implica que o lado esquerdo torna-se “ainda maior” que o termo do lado direito. Assim, o significado da desigualdade não é modificado).

Com a decisão de se fazer $\left| \int_{-\infty}^{\infty} R(x) dx \right|^2 = 0$, a Eq. 4.52 adquire a forma bem conhecida do Princípio de Incerteza de Heisenberg:

$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad [4.53]$

Esta relação entre as incertezas para a posição Δx e o momento Δp de um elétron é chamada de princípio de Incerteza de Heisenberg. O princípio de Incerteza de Heisenberg estabelece uma relação entre os erros (incertezas) na determinação da posição de um elétron com a incerteza na determinação de seu momento linear.

Utilizando o produto das incertezas da posição e momento para um elétron, conhecida a incerteza Δx na posição espacial do elétron (isto nós já sabemos como calcular), podemos então determinar a sua incerteza Δp nos momentos. Basta fazermos a operação:

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

A incerteza na posição de um elétron é sempre maior ou igual ao valor da constante Planck (dividido por 4π) dividido pela incerteza na sua posição. Também, por esta expressão, podemos observar que há uma relação recíproca entre a incerteza na posição e a incerteza no momento de um elétron: quanto menor for a incerteza Δx na sua posição, maior é a incerteza Δp no seu momento. Isto é, se soubermos com uma boa precisão a posição de um elétron, não teremos sucesso em ter seu momento (velocidade multiplicada por sua massa) determinada com uma precisão arbitrária; uma precisão que desejamos: esta precisão já está fixada pela relação de incerteza da Eq. 53. Da mesma fora, se soubermos com uma boa precisão o momento (velocidade multiplicado pela massa) de um elétron, não poderemos conseguir medir sua posição com uma precisão que desejamos: esta precisão já está fixada pela relação de incerteza da Eq. 4.53.

O produto da incerteza da Eq.4.53, estabelece uma condição que nos impossibilita definitivamente seguir uma única trajetória para um elétron.

Relembrando: o que é trajetória? Trajetória é um caminho seguido por uma partícula, onde, para cada tempo especificado, temos sua posição e momento (lembre-se momento é a velocidade multiplicado pela a massa da partícula) **bem definidos**. Por “bem definidos”, devemos entender que os erros cometidos na determinação das posições e momentos são pequenos e controlados.

É aqui que entra o produto de incerteza para destruir inapelavelmente esta situação determinística de uma trajetória. Não podemos mais dizer qual é a posição e momento de um elétron em um dado tempo com as incertezas tão pequenas quanto desejamos. Se a incerteza na posição for muito pequena, $\Delta x \sim 0$, então, via Eq. 4.53, Δp será muito grande. E, vice-versa, se a incerteza no momento do elétron for muito pequena, $\Delta p \sim 0$, então, via Eq. 4.53, Δx será muito grande. Desta forma, não podemos seguir simultaneamente a posição e momento (velocidade) de um elétron com o erro e precisão que desejamos. Há uma relação que nos impede de fazer isto. E esta é uma relação fundamental da natureza. Não depende de qualquer ato ou instrumento de medida. Está lá. Faz parte do mundo quântico que rege o elétron.

Por que não descobrimos o produto de incerteza mais cedo nos nossos estudos da natureza, nos nossos estudos com a matéria? Por que não falamos ou utilizamos o produto de incerteza no nosso mundo cotidiano? A resposta a estas perguntas está ligada

ao valor da constante da Planck, um número muito pequeno. Trataremos desta questão na parte VI desta coletânea do quarto texto auxiliar.

Auto-avaliação

- 1) a) Calcule a incerteza no momento linear de um próton confinado em uma região de dimensão da ordem de 10^{-14} m e com uma incerteza de $0,5 \times 10^{-14}$ m.

b) Qual a incerteza associada à velocidade deste próton? Verifique se esta incerteza é maior que a velocidade da luz. Se sim, interprete o resultado encontrado.

c) Repita os exercícios propostos nos itens (a) e (b) acima, mas agora utilizando um elétron. Quais conclusões podem ser obtidas pela comparação direta destes resultados?

- 2) Utilize a regra de comutação da Eq. 4.49, parte V, quarto texto auxiliar, entre a coordenada espacial x de um elétron e seu operador momento linear \hat{P}

$$(x\hat{P} - \hat{P}x) = i\hbar$$

e prove duas novas regras de comutação:

- a. $(x^2\hat{P} - \hat{P}x^2) = 2i\hbar x$
- b. $(x^3\hat{P} - \hat{P}x^3) = 3i\hbar x^2$

Sugestão: Observe a igualdade

$$(x^2\hat{P} - \hat{P}x^2) = x(x\hat{P} - \hat{P}x) + (x\hat{P} - \hat{P}x)x$$

e use-a adequadamente. Advertência: cuidado com a ordem nas multiplicações da coordenada espacial x com o operador \hat{P} .

- 3) O que é o princípio da Incerteza de Heisenberg? O que este princípio nos diz a respeito da nossa habilidade de medir simultaneamente a posição e momento linear do elétron com uma precisão desejável.

Aula 11

Algumas aplicações e implicações do Princípio da Incerteza de Heisenberg

Estamos desenvolvendo uma nova teoria para um elétron. Formulamos uma teoria probabilística que se baseia no conhecimento de um conjunto de amplitudes de probabilidade $A_k(x,t)$. Com essas amplitudes de probabilidade podemos formar probabilidades totais $A_{Tot}(x,t)$ pela soma (ou diferenças) das amplitudes parciais,

$$A_{Tot}(x,t) = A_0(x,t) + A_1(x,t) + A_2(x,t) + \dots + A_n(x,t) + \dots$$

O quadrado dessas amplitudes de probabilidade nos fornece uma probabilidade de encontrar o elétron numa determinada posição do espaço nas proximidades de x e no tempo t :

$$P(x,t) = |A_{Tot}(x,t)|^2.$$

Por ser uma teoria probabilística, não podemos mais especificar a posição e o momento linear exatos que um elétron possui em um tempo prescrito t . Tudo que podemos especificar é um valor médio $\langle x \rangle$ para a posição e $\langle p \rangle$ para o momento linear. Também, somos capazes de especificar uma incerteza Δx e Δp para essas quantidades.

Uma grande novidade que encontramos é que as incertezas Δx e Δp não são independentes e arbitrariamente fixadas por um instrumento de medida. Há uma relação estreita entre essas quantidades fixada pela natureza intrínseca da nova do elétron que está sendo desenvolvida. Esta relação é dada pelo princípio de Incerteza de Heisenberg.

Por este princípio, o produto das incertezas nas posições e momentos, Δx e Δp , respectivamente, nunca é menor que uma constante, o valor da constante de Planck h dividido por 4π :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad [4.53]$$

Esta é uma relação fundamental para a descrição física do comportamento de elétrons. E ela impõe várias propriedades inesperadas e importantes para esta partícula.

Porém, indagamos ao final do texto anterior, por que não descobrimos o princípio de incerteza da Heisenberg mais cedo? Por que não sentimos a necessidade ou os efeitos do princípio de incerteza de Heisenberg para o nosso mundo cotidiano? Vamos ver isto mais de perto através de quatro exemplos.

Exemplo 1: Incerteza na velocidade e posição de um veículo em movimento.

Suponha um veículo esteja trafegando em uma estrada, bom asfalto, uma longa reta, a uma velocidade de 140 Km/h. Na região, a velocidade máxima permitida é de 120 Km/h. Um radar posicionado em um ponto fixo desta estrada marcará a velocidade do veículo com um erro (incerteza) de, digamos, 1 Km/h. O erro (incerteza) medido para a posição de veículo no ato desta leitura de velocidade é, digamos 2 m,

aproximadamente o comprimento do veículo. Finalmente, vamos admitir que o veículo tem uma massa de 850 Kg.

A questão interessante que podemos formular é a seguinte: se o veículo comportasse quanticamente, qual deve ser a incerteza intrínseca na sua velocidade determinada pelo princípio da Incerteza de Heisenberg? Esta incerteza é maior ou menor que o erro (a incerteza) da medida de velocidade feita pelo radar?

Solução:

A incerteza para o momento linear do carro medida pelo radar é

$$\Delta p = m\Delta v \quad \therefore \quad \Delta p = (850 \text{ Kg}) \times (3 \text{ Km/h}) = 2550 \text{ Kg} \times \text{Km/h}.$$

Vamos transformar as unidades desta incerteza em quantidades do sistema SI, massa em quilograma, comprimento em metros e tempo em segundos. Usando as relações conhecidas de sistemas métricos, convertemos:

$$\Delta p = 2550 \text{ Kg} \times (1000 \text{ m}) / (60 \times 60 \text{ s}) = 7,08 \times 10^2 \text{ Kg} \times \text{m s}^{-1}.$$

Usando o princípio da incerteza, Eq. 4.53, a incerteza na posição do veículo será, no mínimo, igual à constante de Planck ($h=6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}$) dividido por 4π multiplicado pela incerteza no momento. Note, esta é a estimativa da incerteza **mínima** para a posição do carro. O princípio da incerteza de Heisenberg estabelece que o produto entre as incertezas na posição e momento é sempre **maior** ou, no **mínimo**, igual á $h/4\pi$. Desta forma,

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi\Delta p} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi \times 7,08 \times 10^2 \text{ Kg} \times \text{Km/h}} = 7,44 \times 10^{-38} \text{ m}$$

A estimativa é que a incerteza Δx na posição do veículo é somente $7,44 \times 10^{-38} \text{ m}$. Um número ridiculamente pequeno. Comparado com a incerteza (erro) de medida na posição do veículo pelo radar, estimado em 2 m, este número não faz qualquer sentido de natureza prática.

Vamos agora inverter o raciocínio. Se a incerteza na medida da posição do veículo for de 2 m, qual será a incerteza na medida de sua velocidade?

Repetindo os cálculos, agora para $\Delta x = 2 \text{ m}$, utilizando o princípio da Incerteza da Heisenberg, obtemos,

$$\Delta p \geq \frac{h}{4\pi\Delta x} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi \times 2 \text{ m}} = 5,27 \times 10^{-35} \text{ Kg} \times \text{m} \times \text{s}^{-1}$$

Dividindo esta incerteza no momento pela massa do veículo, teremos a incerteza na velocidade:

$$\Delta v = 5,27 \times 10^{-35} \text{ Kg} \times \text{m} \times \text{s}^{-1} / (850 \text{ Kg}) = 6,2 \times 10^{-38} \text{ m s}^{-1}.$$

Novamente um número inexpressível.

Vamos comparar agora as incertezas devido ao “comportamento quântico” do veículo com os erros (incertezas) de instrumentos de medidas usuais de posição e

velocidade. Para o primeiro caso, a incerteza (erro) da medida da posição do veículo com um instrumento de medida (o radar) é $\Delta x_{\text{instrumento de medida}} \approx 1$ m, aproximadamente; já o erro associado ao princípio de Incerteza de Heisenberg é $\Delta x_{\text{quântico}} \approx 7 \times 10^{-38}$ m. No segundo caso, a incerteza (erro) da medida da velocidade do veículo com um instrumento de medida (o radar) é $\Delta v_{\text{instrumento de medida}} \approx 2$ m, estimado; já o erro associado ao princípio de Incerteza de Heisenberg é $\Delta v_{\text{quântico}} \approx 7 \times 10^{-38}$ m.

Este exemplo mostra como é insignificante, como é irrelevante o princípio da incerteza de Heisenberg para o nosso mundo cotidiano. Para incertezas ordinárias nas velocidades de corpos em movimento do nosso dia-a-dia, a incerteza na posição causada pelo princípio da incerteza de Heisenberg é completamente desprezível.

No mundo macroscópico que vivemos as incertezas para as posições e velocidades de corpos são totalmente independentes. Elas não estão relacionadas uma com a outra. Essas incertezas são causadas apenas pelos instrumentos de medidas e a habilidade (falta de habilidade) do operador; da pessoa ou do equipamento que está fazendo as medidas de posição e velocidade de corpos em movimentos. Por isto, podemos usar com segurança o conceito de trajetórias para corpos macroscópicos em movimentos. Trajetórias, com as posições e velocidade dos corpos em movimento estudados, dadas para cada instante t desejado com uma precisão exigida. Sem qualquer limitação ditada por leis reguladoras da natureza quântica do corpo.

Exemplo 2:

Qual é a incerteza na posição de um mosquito em pleno vôo? Será que não conseguimos (a maioria das pessoas) pegá-lo é por causa do princípio da incerteza de Heisenberg?

A ideia é muito simples. Para pegarmos um mosquito na trajetória de seu vôo temos que saber sua posição com uma incerteza Δx de, digamos, no máximo a largura da mão. Isto porque, vamos errar o alvo (o mosquito), se tivermos uma incerteza para a sua posição maior que o vão da mão que usaremos para pegá-lo. Com a incerteza na posição conhecida (estimada, melhor dizendo), então, pelo princípio da incerteza de Heisenberg, haverá uma incerteza no seu Δp momento linear do mosquito. Esta incerteza no momento linear pode facilmente ser transformada em uma incerteza na sua velocidade, bastando, para isto, dividir Δp pela massa do mosquito.

Caso a incerteza na velocidade do mosquito seja muito grande, então, justificamos a nossa incapacidade de pegá-lo em pleno vôo argumentando que quando o vemos em uma posição (com uma incerteza Δx) não temos como acompanhá-lo em seu vôo, pois sua velocidade é indeterminada, tem uma incerteza muito grande. Será que vai dar certo esta explicação? Vejamos.

Solução:

A massa de um mosquito varia entre (aproximadamente) 20 mg a 3 g. Vamos considerar um mosquito com uma massa de 500 mg. Usando o princípio da incerteza da Heisenberg, Eq. 4.53, conhecida a incerteza na sua posição, podemos estimar a incerteza em sua velocidade. Assim, usando,

$$m\Delta v = \Delta p \geq \frac{h}{4\pi\Delta x}.$$

e considerando $m=500$ mg e $\Delta x=10$ cm (um valor médio para a largura de uma mão), encontramos:

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m\Delta x} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi \times (500 \times 10^{-6} \text{ Kg}) \times (10^{-2} \text{ m})} = 1,05 \times 10^{-29} \text{ m s}^{-1}.$$

De novo um número ridículo. Uma incerteza da ordem de $10^{-29} \text{ m s}^{-1}$. Isto não é justificativa para nossa falta de destreza em pegar um mosquito em seu vôo.

Mais uma vez, temos um exemplo de pouco uso demonstrando que o princípio da incerteza de Heisenberg é completamente irrelevante no trato do movimento de corpos macroscópicos. Ele pode ser completamente ignorado para problemas macroscópicos do dia-a-dia. Isto justifica o motivo de não termos descoberto o princípio da Incerteza de Heisenberg quando tratamos o movimento de corpos macroscópicos.

Exemplo 3:

Mas e para o mundo dos elétrons? Quão importante é o princípio da incerteza de Heisenberg na descrição do movimento dessas partículas?

Na parte IV deste 4º texto auxiliar (na penúltima seção) discutimos o modo como incertezas podem ser calculadas para a nova teoria do elétron. Em particular, para um elétron no estado fundamental ($n=1$) no átomo de hidrogênio, obtemos o valor de uma incerteza $\Delta r=0,45 \text{ \AA}$ para o seu movimento radial. Com essa incerteza na posição, podemos estimar a incerteza no seu momento. Utilizando o princípio da Incerteza de Heisenberg, calculamos:

$$\Delta p \geq \frac{h}{4\pi\Delta x} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi \times 0,45 \times 10^{-10} \text{ m}} = 1,17 \times 10^{-24} \text{ Kg m s}^{-1}$$

A velocidade do elétron neste estado eletrônico do átomo de hidrogênio é $v=2,188 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ e o seu momento linear, $p = m_e v$, neste estado eletrônico, vale:

$$p = (9,10938188 \times 10^{-31} \text{ Kg}) \times (2,188 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}) = 1,99 \times 10^{-24} \text{ Kg m s}^{-1}.$$

Agora temos uma a incerteza, $\Delta p = 1,17 \times 10^{-24} \text{ Kg m s}^{-1}$, que é da ordem do valor da propriedade, $p = 1,99 \times 10^{-24} \text{ Kg m s}^{-1}$. Esta incerteza não pode ser desprezada.

Ela nos impõe uma restrição importante na nossa habilidade de medir o momento do elétron: não podemos medir este momento, não importa o instrumento de medida utilizado, com uma precisão melhor que Δp . Portanto, no átomo de hidrogênio, a sua posição e o seu momento não é conhecido com a precisão que necessitamos para traçar sua trajetória. O máximo que podemos imaginar para o movimento do elétron no átomo de hidrogênio é um desenho difuso de todas as posições que ele pode ter para um valor médio (valor esperado) de $0,52 \text{ \AA}$ e uma incerteza de $0,45 \text{ \AA}$ e momento em torno de um valor médio de $2,188 \times 10^{-24} \text{ Kg m s}^{-1}$ e incerteza de $1,1710^{-24} \text{ Kg m s}^{-1}$. Este é o orbital que podemos visualizar como o movimento seguido pelo elétron no átomo de hidrogênio.

Exemplo 4:

O princípio da Incerteza da Heisenberg pode mostrar-se mais sutil ainda. Por exemplo, vimos pelo modelo do átomo de Bohr que a energia mínima de um elétron no átomo de hidrogênio tem o valor de $-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$. Este valor mínimo é uma consequência do princípio de incerteza de Heisenberg. Vejam o alcance que este princípio pode ter!

Vamos analisar este comportamento? No átomo de hidrogênio (veja segundo texto auxiliar), a energia total do sistema elétron mais núcleo atômico é computada como a soma da energia cinética (energia de movimento) do elétron,

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m_e v^2$$

e a energia de atração elétron núcleo,

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Desta forma, a energia total E_{Tot} para este sistema é:

$$E_{Tot} = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Se multiplicarmos e dividirmos o primeiro termo do lado direito da igualdade acima por m_e e, escrevendo o produto $m_e v$ como p , o momento linear do elétron ($p=m_e v$), reescrevemos:

$$E_{Tot} = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Agora, pelo princípio de incerteza de Heisenberg,

$$\Delta r \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

o produto das incertezas para a posição Δr e momento Δp do elétron é escrito, como usual.

Vamos considerar o valor mínimo para esta desigualdade; vamos usar o sinal de igualdade, portanto. Também, vamos supor que na pior das hipóteses a incerteza Δr na posição do elétron neste átomo seja igual ao valor da sua própria posição dividido pelo fator $\sqrt{2}$,

$$\Delta r \approx \frac{r}{\sqrt{2}}$$

e que a incerteza no momento seja, também na pior das hipóteses, da ordem do seu próprio valor dividido pelo fator, isto é,

$$\Delta p \approx \frac{p}{\sqrt{2}}$$

Utilizando estes valores na relação de incerteza de Heisenberg obtemos

$$\left(\frac{r}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{p}{\sqrt{2}}\right) \approx \frac{h}{4\pi} \quad \text{ou} \quad p \approx \frac{h}{2\pi r}$$

Levando este resultado (esta estimativa) na expressão da energia total do elétron, obtemos:

$$E_{Tot} \approx \frac{\left(\frac{h}{2\pi r}\right)^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ou,

$$E_{Tot} \approx \frac{h^2}{8m_e\pi^2 r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
$$E_{Tot} = \frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left[\frac{1}{r^2} \left(\frac{h^2 \epsilon_0}{e^2 \pi m_e} \right)^2 - \frac{2}{r} \left(\frac{h^2 \epsilon_0}{e^2 \pi m_e} \right) \right]$$

Para simplificar a equação acima, vamos chamar o termo que está fora do colchete de E_0 e o termo que está dentro dos parêntesis de a_0 :

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}$$
$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{e^2 \pi m_e}$$

Com essas definições, a energia total estimada do elétron no átomo de hidrogênio torna-se:

$$E_{Tot} \approx E_0 \left(\frac{a_0^2}{r^2} - \frac{2a_0}{r} \right)$$

Vamos testar dar alguns valores particulares para a posição r do elétron, e estudar o comportamento desta energia total. A Tabela 4.3 e Figura 4.21 mostram alguns resultados destes testes.

r	E_{Tot}	r	E_{Tot}
$0,2a_0$	$+15,0E_0$	$1,2a_0$	$-0,97E_0$
$0,3a_0$	$+4,44E_0$	$1,3a_0$	$-0,95E_0$
$0,4a_0$	$+1,25E_0$	$1,4a_0$	$-0,92E_0$
$0,5a_0$	$0,00E_0$	$1,5a_0$	$-0,89E_0$
$0,6a_0$	$-0,56E_0$	$1,6a_0$	$-0,86E_0$
$0,7a_0$	$-0,82E_0$	$1,7a_0$	$-0,83E_0$
$0,8a_0$	$-0,94E_0$	$1,8a_0$	$-0,80E_0$
$0,9a_0$	$-0,99E_0$	$1,9a_0$	$-0,78E_0$
$1,0a_0$	$-1,00E_0$	$2,0a_0$	$-0,75E_0$
$1,1a_0$	$-0,92E_0$	$2,1a_0$	$-0,73E_0$

Podemos claramente ver por esta tabela ou por esta figura que a energia total do elétron é positiva para valores pequenos valores da distância elétron-núcleo r e então ela torna-se negativa e assume o valor mínimo para $r = 1,0 a_0$. Para este valor a energia eletrônica é estimada valer $-1,0E_0$.

Retornando ao estudo do átomo de Hidrogênio pela teoria de Bohr observamos que o raio da primeira órbita (de Bohr) para o elétron é justamente $1,0 a_0$; também, a sua energia nesta primeira órbita é exatamente $-1,0E_0$.

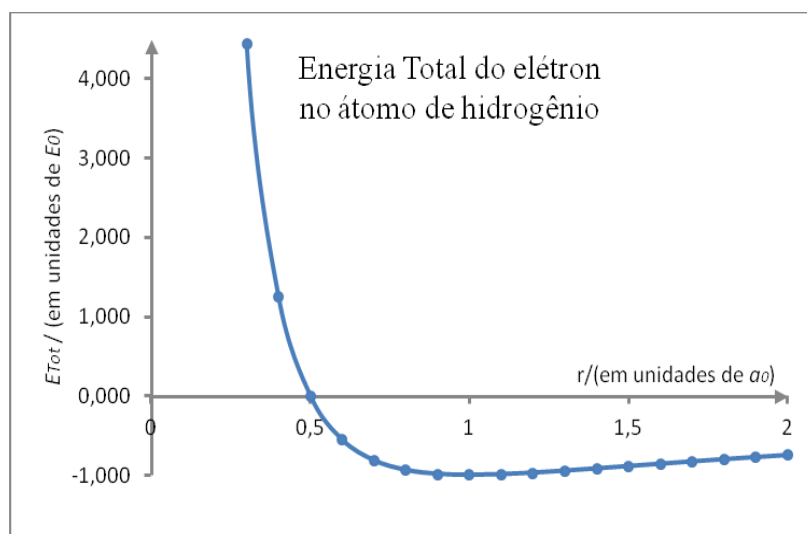


Figura 4.21: Variação da energia total do elétron no átomo de hidrogênio em função da distância r elétron-núcleo.

Conclusão: o princípio da incerteza de Heisenberg é muito importante na teoria de elétrons e é responsável por várias propriedades desta partícula. Uma delas, a energia mínima do átomo de hidrogênio.

Já caminhamos muito nesta nova teoria do elétron. Temos ainda duas tarefas a cumprir. A primeira é encontrar uma maneira de calcular as amplitudes de probabilidade $A(x,t)$ e explicitar sua dependência na coordenada espacial x e tempo t para mais diversos problemas físicos e químicos que desejarmos formular. A segunda tarefa é determinar uma forma explícita para o operador \hat{P} associado ao momento linear do elétron. Faremos isto na próxima parte desta sequência de textos.

Cumprida estas duas tarefas, temos várias aplicações para esta nova teoria. Aplicações sobre a estabilidade de átomos e moléculas, o entendimento da natureza das ligações químicas e interações intermoleculares, a razão de moléculas assumirem geometrias bem definidas, as propriedades e óticas, elétricas, magnéticas e químicas de átomos, moléculas e muito, muito mais. O mundo da física e química se abrirá para toda sorte de investigação microscópica sobre a constituição, estabilidade e transformação da matéria que desejarmos fazer.

Auto-avaliação

1) Leia atentamente o exemplo quatro (4) da VI parte do 4º texto auxiliar. O exemplo que mostra que, pelo princípio da incerteza de Heisenberg, a energia mínima possível para o elétron no átomo de hidrogênio é igual à energia obtida pela fórmula de Bohr para o número quântico $n=1$.

a) Repita, passo-a-passo, este exemplo utilizando um oscilador harmônico modelo formado por uma massa m e uma mola com constante de força k (ver figura abaixo). Mostre que, para este sistema físico, a energia quântica mínima total

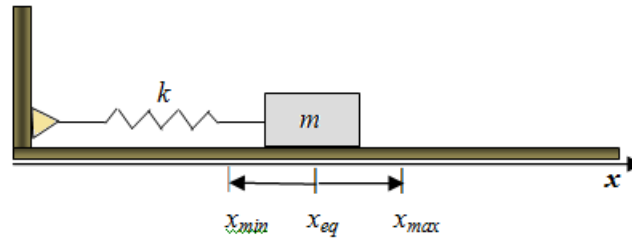
E_{\min} deve ser igual a $E_{\min} = \frac{1}{2} h \nu$. Nesta fórmula, h é a constante de Planck e

ν a frequência harmônica de oscilação do sistema, $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Sugestão: A energia total para este sistema mecânico é

$$E_{Tot} = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}k(x - x_e)^2$$

onde v e x são a velocidade e posição do corpo em algum instante prescrito t , m é a massa do corpo, k a constante de força da mola e x_e a posição de equilíbrio do corpo.

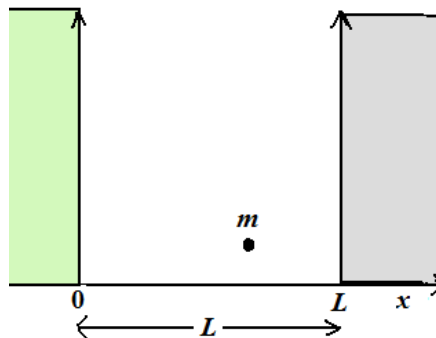


b) Estime a incerteza Δp no momento desta partícula para uma incerteza na posição da ordem de $\Delta x \sim \frac{1}{\sqrt{2}}(x - x_e)$. A seguir considere que esta incerteza no

momento é da ordem de $\Delta p \sim \frac{1}{\sqrt{2}}p$. Substitua o valor encontrado para o

momento p desta relação na expressão da energia total do sistema. Finalmente utilize as ferramentas do cálculo diferencial e determine o valor do deslocamento $(x - x_e)$ que torna a energia mínima. Com este valor, retorne à expressão da energia total e encontre o resultado desejado.

2) Considere um sistema definido como uma partícula livre (força nula) de massa m confinada em uma caixa de potencial unidimensional de comprimento $L=R/\pi$, ver Figura abaixo.



Uma partícula de massa m confinada em uma barreira de potencial de largura $L=R/\pi$.

Utilize o princípio da Incerteza de Heisenberg e mostre que a energia mínima

deste sistema físico deve ser da ordem de $E_{\min} \sim \frac{h^2}{8mR^2}$.

Aula 12

Resumo da nova teoria do elétron

Já aprendemos muito da maquinaria e da maneira como a *nova teoria de um elétron* funciona. Em particular, o resultado estabelecido pelo princípio da incerteza de Heisenberg é uma ruptura com o modo usual que estamos acostumados de para tratar e pensar sobre o movimento de partículas do nosso mundo macroscópico. Não podemos mais falar em posição e momento linear (velocidade) de uma partícula sem conceder que as incertezas Δx e Δp associadas a estas grandezas físicas tenham valores limitados pelo produto de Incerteza de Heisenberg: $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$; os erros associados à estas grandezas não são independentes e, portanto, não são livres e não podem ser determinados e experimentalmente com valores arbitrariamente pré-determinados.

Esta nova teoria, vimos, inicia-se e é fundamentalmente baseada no conceito de trajetórias múltiplas e *simultâneas* que um elétron pode seguir ao deslocar-se, no espaço e no tempo, entre os pontos inicial (t_0, x_0) e final (t_f, x_f), ver Fig. 4.22 (repetindo a Fig. 4.9). Cada um destas trajetórias virtuais, aprendemos, é descrita por uma função $A_k(x,t)$ que depende das coordenadas espaciais e do tempo, uma função que demos o nome de amplitude de probabilidade. Com várias amplitudes de probabilidades (amplitudes parciais) $A_0(x,t), A_1(x,t), A_2(x,t), \dots, A_n(x,t), \dots$, cada uma descrevendo um “caminho” *simultâneo e alternativo* que um elétron pode seguir para mover-se no espaço e no tempo, podemos formar uma amplitude total $A_{Tot}(x,t)$. $A_{Tot}(x,t)$ é obtida pela soma (ou subtração) das amplitudes parciais e descreve completamente o momento do elétron.

Vimos que as amplitudes parciais ou uma amplitude total não tem um significado físico real. Estas amplitudes de probabilidade não podem ser medidas por qualquer experimento que pudermos imaginar e realizar em um laboratório; amplitudes de probabilidade não são quantidades mensuráveis diretamente. O módulo quadrado de uma amplitude parcial ou o módulo quadrado da amplitude total, esta sim, é uma quantidade que tem associada uma interpretação física. O quadrado de uma amplitude de probabilidade recebe uma interpretação física de uma probabilidade $P(x,t)$. $P(x,t)$ informa a probabilidade de se encontrar um elétron, no tempo t , no entorno da posição espacial “ x ”.

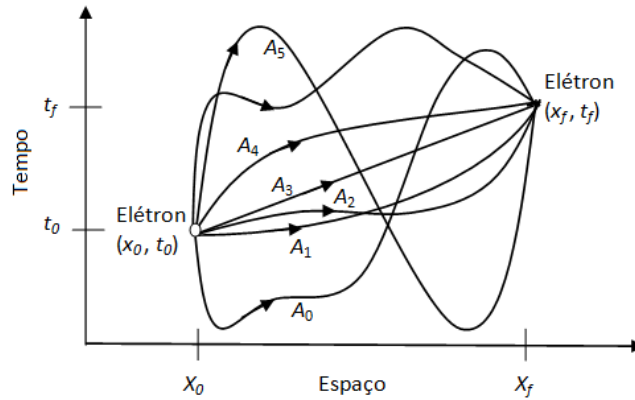


Figura 4.22: Caminhos alternativos **simultâneos** (entre os infinitos outros caminhos possíveis) para um elétron deslocar-se de sua posição inicial (x_0, t_0) [posição espacial x_0 e tempo t_0] até a posição final (x_f, t_f) [posição espacial x_f e tempo t_f].

Também, aprendemos, com o conceito probabilidade definido, a maneira como reconciliamos os valores das medidas para a posição espacial feitas em laboratório para um elétron e os resultados previstos pela *nova teoria de um elétron* é através de um valor esperado (uma média) $\langle x \rangle$. É este valor médio, um número, que devemos comparar com os resultados obtidos experimentalmente. De forma análoga, o valor do momento linear do elétron medido no laboratório deve ser comparado com o valor esperado $\langle p \rangle$ (um número). Relembrando, o momento linear de uma partícula é o produto de sua massa por uma velocidade, $p=mv$.

Como estamos formulando uma teoria probabilística, as quantidades chave desta teoria são as amplitudes de probabilidade $A(x,t)$ cujo módulo quadrado é interpretado como um probabilidade $P(x,t)$, à cada valor esperado calculado, incluímos também uma incerteza para a sua medida. Assim, para a previsão de uma medida de posição média $\langle x \rangle$ é associada uma incerteza Δx para esta previsão e para a previsão de uma medida do momento linear médio $\langle p \rangle$ é associada uma incerteza Δp para esta previsão. O cálculo destas quantidades são feitas através do conhecimento das amplitudes de probabilidade $A(x,t)$ e são obtidas através das expressões (ver partes IV e V desta série de textos auxiliares):

Medidas da posição:

$$\text{Média: } \langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xP(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t) dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x,t)(x A_{Tot}(x,t)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x,t)A_{Tot}(x,t) dx} \quad [4.54]$$

e,

Incerteza ou dispersão :

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx}} = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x, t) (x - \langle x \rangle)^2 A_{Tot}(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x, t) A_{Tot}(x, t) dx}} \quad [[4.55]$$

Medidas do momento linear:

$$\text{Média: } \langle p \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \hat{P} P(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x, t) (\hat{P} A_{Tot}(x, t)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x, t) A_{Tot}(x, t) dx} \quad [4.56]$$

e,

Incerteza ou dispersão :

$$\Delta p = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\hat{P} - \langle \hat{P} \rangle)^2 P(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx}} = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x, t) ((\hat{P} - \langle \hat{P} \rangle)^2 A_{Tot}(x, t)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A_{Tot}^*(x, t) A_{Tot}(x, t) dx}} \quad [4.57]$$

As incertezas Δx e Δp para a posição e momento linear do elétron, aprendemos (ver parte VI desta série de textos auxiliares), não são independentes, mas limitadas pelo princípio de Incerteza de Heisenberg:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad [4.58]$$

Para o cálculo do valor esperado (valor médio) do momento linear do elétron a quantidade \hat{P} , um “operador momento linear” foi introduzido. Não sabemos ainda a forma deste operador, mas sabemos que o seu produto com a posição x depende da ordem que estas duas quantidades são multiplicadas. A Eq. 4.49 nos dá o resultado do *comutador* (a diferença do produto $x\hat{P}$ com $\hat{P}x$):

$$(x\hat{P} - \hat{P}x) = i\hbar \quad [4.59]$$

Este comutador é um resultado fundamental para o desenvolvimento quantitativo da nova teoria do elétron. Ele introduz a constante de Planck \hbar nas previsões numéricas que fizemos para experimentos envolvendo um elétron nesta nova teoria.

Conceitualmente muito já está montado para esta nova teoria do elétron. Para a utilizarmos esta teoria para diversos problemas de interesse prático, como a estrutura do átomo de hidrogênio, átomos multieletrônicos, moléculas diatômicas e poliatômicas, estrutura de líquidos e de sólidos, *etc.*, precisamos calcular os valores médios da posição $\langle x \rangle$ e momento linear $\langle p \rangle$ do elétron e, muito certamente, de outras quantidades relacionadas com x e p . Para que estes cálculos possam ser efetuados é necessário conhecer as amplitudes de probabilidade parcial $A(x, t)$ ou total $A_{Tot}(x, t)$ para o elétron (ou elétrons) nestes vários problemas de interesse que desejamos analisar teoricamente. Como são exatamente estas amplitudes de probabilidade para cada um destes casos de

interesse? Como podemos calcular estas amplitudes de probabilidade para cada problema físico e/ou químico que desejarmos estudar? Este é a questão que iremos tratar nesta próxima seção.

Ⓟ cálculo das amplitudes de probabilidade $A(x,t)$

1) Considerações preliminares

A amplitude de probabilidade $A(x,t)$ é uma função das coordenadas especiais x e do elétron e do tempo t que o seu movimento ocorre.

Não temos qualquer indício, a princípio, de como podemos proceder para calcular estas amplitudes de probabilidade para cada casa, cada problema físico e/ou químico, de interesse. Desta forma, temos que nos guiar pela intuição. Como um naufrago, temos que, neste momento de indefinição, procurarmos por uma tábua e nos segurarmos firmemente à ela. Até encontrarmos terra firme. E que tábua firme é esta que podemos recorrer neste momento? A mecânica clássica; a mecânica de Newton.

Paradoxal que seja, uma nova teoria para o elétron está sendo criada porque descobrimos que elétron se comporta como onda. Assim, as leis da mecânica clássica de Newton não necessariamente mais se aplicam a este sistema físico. Elétron não é uma partícula. Ou melhor, em certos experimentos ele mostra ter características de partícula. Neste caso, elétrons seguem as leis de Newton da mecânica. Porém, elétrons também mostram características ondulatórias, por exemplo, vimos, nos experimentos de espalhamento de elétrons realizados por Davisson e Germer. Neste caso elétrons não seguem as leis da mecânica de Newton. Justamente devido a este dualismo é que estamos procurando uma nova teoria que descreva o elétron simultaneamente como onda e como partícula; como partícula e como onda. E é esta nova teoria para o elétron que está sendo elaborada.

Neste momento de desconhecimento, neste momento de indecisão, podemos tentar prosseguir no desenvolvimento da nova teoria do elétron aceitando que, se esta teoria descreve ambos os comportamentos do elétron, corpúsculo e onda, então ela deve ser compatível com as Leis de Newton, para descrever corretamente as situações em que o elétron tem o comportamento de partícula. É esta a razão que tomaremos a mecânica de Newton como a tábua de salvação para prosseguirmos na formulação quantitativa da nova teoria do elétron. Porém, temos que adaptar as Leis de Newton à nova situação. Em especial, estamos interessados em adaptar a segunda lei de Newton a esta nova situação.

2) A segunda Lei de Newton, $\vec{F} = m\vec{a}$

A segunda Lei de Newton estabelece que a aceleração \vec{a} adquirida por uma partícula de massa m é proporcional a uma força aplicada \vec{F} , de acordo com a equação $\vec{F} = m\vec{a}$.

A aceleração de uma partícula é a taxa de variação de sua velocidade com o tempo, $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt}$. Multiplicando e dividindo esta relação pela massa m da partícula e anotando $\vec{p} = m\vec{v}$ para o seu momento linear, a equação de Newton pode ser reescrita como $\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$. Já realizamos esta passagem anteriormente no segundo primeiro e terceiro texto auxiliar, reveja.

Continuando, como visto na parte II do terceiro texto auxiliar (entre as Eq. 3.1 e 3.2), para uma força \vec{F} dada atuando em uma ou um sistema de partículas, podemos encontrar uma energia potencial V , função das coordenadas de uma ou de um sistema de partículas, tal que a energia potencial V está relacionada com uma força pela relação diferencial:

$$\vec{F} = - \left(\hat{i} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z} \right) \quad [4.60]$$

Os vetores unitários \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} indicam as direções x , y e z do sistema de coordenadas cartesiano. (Em diversos problemas da física, nem sempre podemos encontrar uma função energia potencial V tal que uma força possa ser encontrada através da Eq. 4.60. Porém, estes não serão os casos que vamos encontrar. Para todas as situações que iremos trabalhar uma função energia potencial poderá ser encontrada tal que uma força como a da Eq. 4.60 poderá ser encontrada.)

Utilizando a Eq. 4.60, podemos reescrever, de forma compacta, a Equação de Newton como:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = - \left(\hat{i} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z} \right)$$

Também sabemos que a velocidade de uma partícula está relacionada com a taxa de variação de sua posição \vec{r} com o tempo:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m} = \vec{v}$$

onde,

$$\begin{cases} \vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k} \\ \vec{v} = v_x\hat{i} + v_y\hat{j} + v_z\hat{k} \\ \vec{p} = p_x\hat{i} + p_y\hat{j} + p_z\hat{k} \end{cases}$$

Para problemas em uma dimensão, estas equações adquirem uma forma mais simples:

$$\begin{cases} \frac{dp_x}{dt} = -\frac{dV(x)}{dx} \\ \frac{dx}{dt} = \frac{1}{m} p_x \end{cases} \quad [4.61]$$

Vamos continuar trabalhando com problemas em uma dimensão apenas. Mais tarde generalizaremos os resultados encontrados para o caso de duas, três ou mais dimensões.

O par de equações 4.61 forma a base para a solução de qualquer problema mecânico envolvendo uma ou um sistema de partículas na mecânica de Newton. Observe que a primeira das equações 4.61 é exatamente a equação da Lei de Newton (em uma dimensão) $F_x = ma_x$.

Queremos reescrever o par de equações 4.61 em termos de quantidades que formam a base da nova mecânica do elétron. Esta é a nossa meta.

3) As equações da dinâmica na nova teoria do elétron

Para adaptar e absorver a segunda Lei de Newton à nova teoria do elétron queremos transportar o par de equações da Eq. 4.61 em termos de quantidades que formam a base da nova mecânica do elétron.

Na nova teoria do elétron identificamos os valores esperados $\langle x \rangle$ e $\langle p_x \rangle$ como os valores de medidas experimentais feitas em laboratório para a posição e momento linear do elétron. Na mecânica de Newton estas quantidades são a própria posição x e momento linear p_x . Note bem a diferença: na nova teoria do elétron, o que medidos são médias; na mecânica clássica estas médias não ocorrem. São os valores das quantidades envolvidas que são diretamente medidas.

Também, observe, na nova teoria do elétron, para que a média do momento linear seja determinada é necessário trabalhar com a quantidade \hat{P}_x , um objeto que denominamos de “operador”. Note que o operador \hat{P}_x não é a mesma coisa que a função p_x do momento linear da mecânica clássica.

Para fazermos uma teoria com uma estrutura algébrica mais simétrica, em perfeita analogia com o operador \hat{P}_x para o momento linear de uma partícula, vamos criar o “operador” \hat{x} para a sua posição. A maneira como este novo operador é criado é o mais simples possível: o operador \hat{x} corresponde exatamente a posição x do elétron; isto é: $\hat{x} \leftrightarrow x$. Na prática, nada de novo foi feito, exceto criar um novo objeto para se trabalhar na nova teoria do elétron.

Os operadores \hat{x} e \hat{P}_x possuem uma regra de multiplicação não comutativa, cujo comutador (observe a Eq. 4.59):

$$(\hat{x}\hat{P} - \hat{P}\hat{x}) = i\hbar \quad [4.59]$$

Com estas observações feitas, estamos prontos para adaptar a segunda Lei de Newton à nova teoria do elétron. Vamos exigir que, na nova teoria do elétron, o par de equações,

$$\begin{cases} \frac{d \langle p_x \rangle}{dt} = - \left\langle \frac{dV(x)}{dx} \right\rangle \\ \frac{d \langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle \end{cases} \quad [4.62]$$

envolvendo médias (valores esperados) dos operadores \hat{P}_x , \hat{x} e da função energia potencial $V(x)$ sejam sempre satisfeitas. Estas equações devem ser resolvidas observando sempre a regra de comutação da Eq. 4.59 para os operadores \hat{x} e \hat{P}_x . Com esta condição adicional, estamos permanentemente satisfazendo implicitamente o princípio da Incerteza de Heisenberg (ver discussão na parte V desta série de textos).

O par de equações 4.62 é chamado das equações da dinâmica da nova teoria dos elétrons e é também conhecida como as equações do teorema de Ehrenfest (em homenagem ao físico Austríaco Paul Ehrenfest (1880-1933)).

4) A variação de valores esperados com o tempo

As questões estão se clareando. Mas o ponto central do problema esboçada para ser discutido não foi ainda devidamente atacado: como podemos calcular as amplitudes de probabilidade $A(x,t)$?

Pelas equações 4.62 do teorema de Ehrenfest ocorrem valores esperados. Os valores esperados, já vimos, contém uma amplitude de probabilidade e seu complexo conjugado. Assim, podemos procurar uma equação que nos permite o cálculo das amplitudes de probabilidade que seja compatível com o teorema de Ehrenfest. Para que isto possa ser realizado, observamos que nas Eqs. 4.62 há derivadas dos valores esperados com o variável tempo (lado esquerdo do sinal de igualdade em ambas as equações) e também uma derivada com relação à coordenada espacial para a função energia potencial $V(x)$.

Para se formar os valores esperados $\langle x \rangle$ e $\langle p_x \rangle$ usamos os operadores posição \hat{x} e momento linear, \hat{P}_x , e as expressões já conhecidas das Eqs. 4.54 e 4.56, respectivamente:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) \hat{x} A(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) A(x,t) dx}$$

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) \hat{P}_x A(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) A(x,t) dx}$$

Deve ser notado que ambos os valores esperados são função do tempo e que esta dependência no tempo vem exclusivamente das amplitudes de probabilidade (lado direito do sinal de igualdade nas duas equações acima); os operadores \hat{x} e \hat{P}_x são objetos que não dependem do tempo.

Queremos utilizar as equações acima e determinar as derivadas com relação ao tempo dos valores esperados $\langle x \rangle$ e $\langle p_x \rangle$. Por simplicidade, no que se segue, faremos o denominador das duas expressões acima ser igual a 1. Este denominador representa a probabilidade $P(x,t)$ total de se encontra um elétron neste sistema em qualquer tempo, o que é 1: estamos considerando um elétron sempre. Quando necessitarmos, retornaremos o denominador nestas equações.

Utilizando as definições dos valores esperados $\langle x \rangle$ e $\langle p_x \rangle$ e as regras de derivadas de produtos estudadas no Cálculo elementar, obtemos:

$$\frac{d \langle x \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{dA^*(x,t)}{dt} \hat{x} A(x,t) + A^*(x,t) \hat{x} \frac{dA(x,t)}{dt} \right\} dx \quad [4.63]$$

e

$$\frac{d \langle p_x \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{dA^*(x,t)}{dt} \hat{P}_x A(x,t) + A^*(x,t) \hat{P}_x \frac{dA(x,t)}{dt} \right\} dx \quad [4.64]$$

Pelas Eqs.4.63 e 4.64, podemos ver que as derivadas dos valores esperados $\langle x \rangle$ e $\langle p_x \rangle$ podem ser prontamente avaliadas se soubermos como as amplitudes de probabilidade $A(x,t)$ (e seus complexos conjugados $A^*(x,t)$) variam com o tempo. Vamos determinar esta variação no tempo.

5) A dependência da amplitude de probabilidade com o tempo

Como a amplitude de probabilidade $A(x,t)$ varia com o tempo? Queremos responder a esta questão.

Vamos considerar que a amplitude de probabilidade de probabilidade seja conhecida no em um tempo t_0 . Neste momento esta amplitude é, então, $A(x,t_0)$. Vamos introduzir um novo “operador” nesta teoria: o operador “evolução no tempo” $\hat{U}(t,t_0)$. Este operador cumpre a tarefa de modificar uma amplitude de sua forma $A(x,t_0)$ determinada no tempo t_0 até uma nova forma $A(x,t)$ adquirida no tempo t , ver Figura 4.23(a). Para isto, escrevemos:

$$A(x,t) = \hat{U}(t,t_0)A(x,t_0).$$

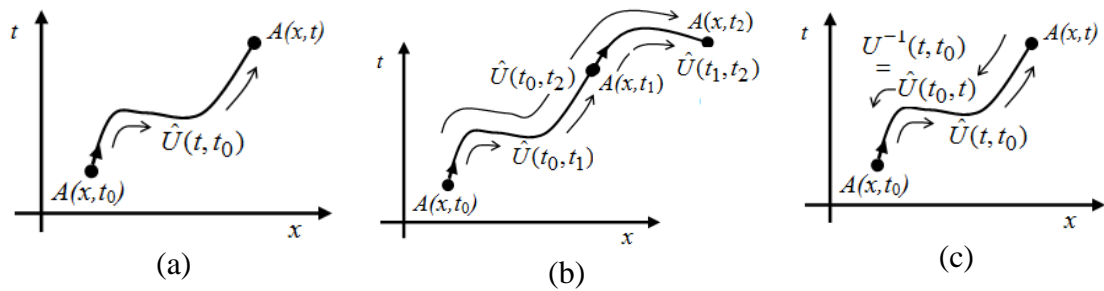


Figura 4.23: (a) Ação do operador evolução $\hat{U}(t, t_0)$ para propagar a amplitude de probabilidade $A(x, t_0)$ do tempo t_0 até $A(x, t)$ no tempo t . (b) Propagação da amplitude de probabilidade do tempo t_0 até t_2 de duas formas: direto, de t_0 até t_2 via ação do operador evolução $\hat{U}(t_2, t_0)$ e em duas etapas sob a ação dos operadores de evolução $\hat{U}(t_1, t_0)$ e $\hat{U}(t_2, t_1)$, nesta ordem. (c) Propagação da amplitude de probabilidade do tempo t_0 até t e então retornando à t_0 . Desta operação o operador evolução $\hat{U}(t_1, t_0)$ e $\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t)$ é definido.

Qual é a forma do operador evolução $\hat{U}(t, t_0)$? Como sempre a resposta é: não sabemos. Porém podemos deduzir algumas de suas propriedades e, assim, dar uma forma para este objeto. Vamos relatar duas propriedades que este operador deve atender.

(a) Se $\hat{U}(t_1, t_0)$ é um operador evolução no tempo que leva a amplitude de probabilidade $A(x, t_0)$ do tempo t_0 até $A(x, t_1)$ em um novo tempo t_1 e se $\hat{U}(t_2, t_1)$ é também um operador evolução no tempo que leva a amplitude de probabilidade $A(x, t_1)$ do tempo t_1 até $A(x, t_2)$ em um novo tempo t_2 , então o produto dos operadores $\hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0)$ (observe a ordem dos tempos, isto é muito importante) é um novo operador evolução no tempo $\hat{U}(t_2, t_0)$ que leva a amplitude de probabilidade $A(x, t_0)$ do tempo t_0 até $A(x, t_2)$ no novo tempo t_2 , ver Fig. 4.23(b). De fato,

$$\hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0)A(x, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1)A(x, t_1) = A(x, t_2)$$

e

$$\hat{U}(t_2, t_0)A(x, t_0) = A(x, t_2)$$

Portanto,

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0) \quad [4.65]$$

Note que podemos fazer n multiplicações de operadores evolução no tempo que o resultado final será um operador de evolução:

$$\hat{U}(t_n, t_0) = \hat{U}(t_n, t_{n-1})\hat{U}(t_{n-1}, t_{n-2}) \cdots \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0) \quad [4.66]$$

para um número n finito ou infinito de multiplicações.

(b) Se $\hat{U}(t_1, t_0)$ é um operador evolução no tempo que leva a amplitude de probabilidade $A(x, t_0)$ do tempo t_0 até $A(x, t_1)$ em um novo tempo t_1 então $\hat{U}(t_0, t_1)$ [observe bem a ordem dos argumentos t_1 e t_0] é um operador evolução no tempo que leva a amplitude de probabilidade $A(x, t_1)$ do tempo t_1 de volta à $A(x, t_0)$ no tempo inicial t_0 , ver Fig. 4.23(c). Escrevemos, então que $\hat{U}(t_0, t_1)$ é o operador de evolução **inverso** de $\hat{U}(t_1, t_0)$ [observe bem a ordem dos argumentos t_1 e t_0] e escrevemos:

$$\hat{U}(t_0, t_1) = \hat{U}^{-1}(t_1, t_0)$$

Com esta propriedade, podemos escrever o produto do operador evolução com a sua inversa e encontrar que o resultado é a unidade 1 (leia o operador 1).

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t)\hat{U}(t, t_0) = 1 \quad [4.67]$$

De fato, pela definição destes operadores, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \hat{U}^{-1}(t, t_0)\hat{U}(t, t_0)A(x, t_0) &= \hat{U}(t_0, t)\hat{U}(t, t_0)A(x, t_0) \\ &= \hat{U}(t_0, t)A(x, t) \\ &= A(x, t_0) \end{aligned}$$

Assim, a amplitude de probabilidade $A(x, t_0)$ não é modificada no tempo (iniciou como $A(x, t_0)$ e retornou à este valor) após a aplicação do produto de operadores $\hat{U}^{-1}(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t)\hat{U}(t, t_0)$. Portanto este o produto de operadores tem o valor unitário, o valor 1.

Podemos tentar uma forma para o operador evolução $\hat{U}(t, t_0)$ e certificar se esta forma satisfaz as propriedades 4.67 e 4.65.

Vamos escrever, tentativamente, $\hat{U}(t, t_0)$, na forma:

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t \quad [4.68]$$

onde $i = \sqrt{-1}$ é o número imaginário puro, $\Delta t = (t' - t)$ é um intervalo de tempo muito pequeno (tão pequeno quanto queiramos fazer) e \hat{H} é um novo operador que estamos introduzindo na nossa teoria (desnecessário dizer que sua forma nos é desconhecida, no momento). A constante \hbar é introduzida na definição da Eq. 4.68 para o caso de necessitarmos desta quantidade extra. Vamos definir a inversa de

$\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t)$ como o complexo conjugado do operador $\hat{U}(t, t_0)$ definido na Eq. 4.68:

$$\hat{U}(t_0, t) \equiv \hat{U}^{-1}(t, t_0) = 1 + \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t \quad [4.69]$$

Por esta definição estamos estabelecendo que o complexo conjugado do operador desconhecido \hat{H} é igual a ele mesmo, isto é: $\hat{H}^* = \hat{H}$.

Vamos verificar agora se com as formas do operador evolução, Eq. 4.68, e sua inversa, Eq. 4.69, temos atendida a propriedade da Eq. 4.67. Combinando estas equações, temos:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t_0, t) \hat{U}(t, t_0) &= [1 + \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t] [1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t] \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t + \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t - \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \hat{H} \hat{H} (\Delta t)^2 \\ &= 1 - \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \hat{H} \hat{H} (\Delta t)^2 \end{aligned}$$

Não, os operadores das Eqs. 4.68 e 4.69 não atendem à propriedade exigida pela Eq. 4.67. Porém, como estabelecido acima, a quantidade Δt pode ser feita tão pequena quando desejarmos. Assim, se Δt for muito pequeno (porém diferente de zero), o termo envolvendo $(\Delta t)^2$ será menor ainda, muito menor que 1, e, assim, pode ser descartado na última linha da igualdade acima. Desta forma, teremos,

$$\hat{U}(t_0, t) \hat{U}(t, t_0) = 1$$

(para $\Delta t \ll 1$). Desta maneira, o operador evolução $\hat{U}(t, t_0)$ pode ser escrito como na Eq. 4.68, com a introdução do operador \hat{H} .

Agora, utilizando a Eq. 4.68, e a amplitude de probabilidade $A(x, t)$, podemos obter a amplitude de probabilidade $A(x, t + \Delta t)$ em um outro tempo $t + \Delta t$. Esta amplitude de probabilidade será:

$$A(x, t + \Delta t) = \hat{U}(t + \Delta t, t) A(x, t) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t\right) A(x, t)$$

para qualquer tempo t . Rearranjando esta equação,

$$A(x, t + \Delta t) - A(x, t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} A(x, t) \Delta t$$

que, dividindo ambos os termos por Δt , torna-se:

$$\frac{[A(x, t + \Delta t) - A(x, t)]}{\Delta t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} A(x, t)$$

Ora, podemos fazer Δt tão pequeno quanto desejarmos. No limite $\Delta t \rightarrow 0$, o lado esquerdo da equação acima transforma-se na derivada da função $A(x,t)$ [reveja estas propriedades no seu livro de Cálculo II], e, assim, podemos escrever,

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[A(x, t + \Delta t) - A(x, t)]}{\Delta t} \rightarrow \frac{dA(x, t)}{dt}$$

e, finalmente,

$$\frac{dA(x, t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}A(x, t)$$

ou

$$i\hbar \frac{dA(x, t)}{dt} = \hat{H}A(x, t) \quad [4.70]$$

Esta é a tão procurada equação que nos dá a derivada da amplitude de probabilidade $A(x,t)$ com relação ao tempo t . Quando dermos uma interpretação precisa para o operador \hat{H} , esta equação receberá o nome de Equação de Schrödinger dependente do tempo. Com a Eq. 4.70, podemos determinar como a amplitude de probabilidade varia com o tempo em qualquer problema físico e/ou químico que tivermos interesse em estudar.

6) Condições a serem satisfeitas para a determinação da forma do operador \hat{H}

A nossa chance para fazermos uma escolha correta para o operador \hat{H} está em utilizar a recém-descoberta Eq. 4.70 no par de equações 4.63 e 4.64 e comparar os resultados obtidos com as equações de Ehrenfest, eq. 4.62. Neste momento poderemos fazer a conexão da equação de movimento da nova teoria do elétron com as equações de movimento da mecânica clássica, as equações de Newton. Desta comparação, devemos ter informações suficientes para escolher a forma correta do operador \hat{H} e, finalizar nossa tarefa.

Multiplicando os dois lados das Eq. 4.63 por ia e então utilizando na Eq. 4.70, obtemos:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d \langle x \rangle}{dt} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ i\hbar \frac{dA^*(x,t)}{dt} \hat{x}A(x,t) + A^*(x,t) \hat{x} \left(i\hbar \frac{dA(x,t)}{dt} \right) \right\} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left(-i\hbar \frac{dA(x,t)}{dt} \right)^* \hat{x}A(x,t) + A^*(x,t) \hat{x} \left(i\hbar \frac{dA(x,t)}{dt} \right) \right\} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left(-\hat{H}A(x,t) \right)^* \hat{x}A(x,t) + A^*(x,t) \hat{x} \left(\hat{H}A(x,t) \right) \right\} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) \left(-\hat{H}\hat{x} + \hat{x}\hat{H} \right) A(x,t) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) \left(\hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x} \right) A(x,t) dx \\
 i\hbar \frac{d \langle x \rangle}{dt} &= \langle \hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x} \rangle
 \end{aligned}$$

Analogamente, multiplicando os dois lados das Eq. 4.64 por ia e então utilizando na Eq. 4.70, obtemos:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d \langle p_x \rangle}{dt} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ i\hbar \frac{dA^*(x,t)}{dt} \hat{P}_x A(x,t) + A^*(x,t) \hat{P}_x \left(i\hbar \frac{dA(x,t)}{dt} \right) \right\} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left(-i\hbar \frac{dA(x,t)}{dt} \right)^* \hat{P}_x A(x,t) + A^*(x,t) \hat{P}_x \left(i\hbar \frac{dA(x,t)}{dt} \right) \right\} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left(-\hat{H}A(x,t) \right)^* \hat{P}_x A(x,t) + A^*(x,t) \hat{P}_x \left(\hat{H}A(x,t) \right) \right\} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) \left(-\hat{H}\hat{P}_x + \hat{P}_x\hat{H} \right) A(x,t) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) \left(\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x \right) A(x,t) dx \\
 i\hbar \frac{d \langle p_x \rangle}{dt} &= \langle \hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x \rangle
 \end{aligned}$$

Conseguimos duas relações com a mesma forma:

$$\begin{cases}
 i\hbar \frac{d \langle p_x \rangle}{dt} = \langle \hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x \rangle \\
 i\hbar \frac{d \langle x \rangle}{dt} = \langle \hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x} \rangle
 \end{cases} \quad [4.71]$$

Comparando o par de equações 4.71 com o par de equações 4.62, a nossa meta é fazê-las iguais, podemos imediatamente escrever:

$$\begin{cases}
 \frac{1}{i\hbar} (\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x) = -\frac{dV(x)}{dx} \\
 \frac{1}{i\hbar} (\hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x}) = \frac{1}{m} \hat{P}_x
 \end{cases} \quad [4.72]$$

Aqui estamos. Pela Eq. 4.72 temos que a multiplicação do operador desconhecido \hat{H} com os operadores \hat{P}_x e \hat{x} não é uma operação comutativa (o resultado da multiplicação depende da ordem $\hat{P}_x\hat{H}$ e $\hat{H}\hat{P}_x$ e $\hat{x}\hat{H}$ e $\hat{H}\hat{x}$, respectivamente) e as regras de comutação são dadas pelas duas equações 4.72.

Já sabemos que a operação com os operadores \hat{P}_x e \hat{x} também não é uma operação comutativa e o seu comutador é dado pela Eq. 4.59. Vamos utilizar esta equação e mostrar como podemos escolher a forma parcial do operador \hat{H} de tal maneira a satisfazer a segunda das Eqs. 4.72. Esta escolha é feita na próxima sub-seção.

7) A determinação da forma do operador \hat{H}

Na nossa busca para uma equação que nos permita o cálculo das amplitudes de probabilidade $A(x,t)$, um novo operador \hat{H} foi introduzido através do operador evolução no tempo $\hat{U}(t, t_0)$ da Eq. 4.68. Desejamos obter uma forma explícita para este operador \hat{H} . Para tal, observamos como os valores esperados para a posição $\langle x \rangle$ de uma partícula e seu momento $\langle p_x \rangle$ devem variar com o tempo e, para estas relações exigimos que elas tenham a **mesma forma** das equações da mecânica de Newton para a variação da posição $x_{\text{clássico}}$ e momento $p_{x,\text{clássico}}$ de uma partícula clássica. Destas exigências surgiu o par de equações 4.72. A forma do operador \hat{H} pode ser extraída da solução deste par de equações. Vamos caminhar nesta direção.

O par de equações 4.72 estabelece as regras de comutação entre o operador desconhecido \hat{H} e os operadores \hat{P}_x e \hat{x} . Como ferramenta de trabalho, temos a nossa disposição a regra de comutação entre os operadores \hat{x} e \hat{P}_x , Eq. 4.59,

$$(\hat{x}\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{x}) = i\hbar$$

O uso desta relação de comutação introduz o princípio da Incerteza na teoria. Utilizado esta relação de comutação, podemos escrever a identidade:

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar\hat{P}_x}{m} &= \frac{1}{2m} (i\hbar\hat{P}_x + \hat{P}_xi\hbar) \\ &= \frac{1}{2m} ((\hat{x}\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{x})\hat{P}_x + \hat{P}_x(\hat{x}\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{x})) \\ &= \frac{1}{2m} (\hat{x}\hat{P}_x^2 - \hat{P}_x^2\hat{x}) \\ &= \left(\hat{x} \frac{\hat{P}_x^2}{2m} - \frac{\hat{P}_x^2}{2m} \hat{x} \right) \end{aligned}$$

Se escolhermos temporariamente o operador \hat{H} na forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} \tag{4.73}$$

a equação acima pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{m} \hat{P}_x = \frac{1}{i\hbar} (\hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x})$$

Se comparada com a segunda das Eqs. 4.72, vemos uma perfeita equivalência. A forma do operador \hat{H} da eq. 4.73 contempla um termo equivalente à energia cinética de uma partícula da mecânica clássica. Observe que o termo

$$\frac{\hat{P}_x^2}{2m}$$

não é a energia cinética de uma partícula de massa m ; a quantidade acima é **um operador** enquanto que a energia cinética de um sistema de partículas é **um número**. para cada tempo t especificado. O operador \hat{H} é construído por um termo que “faz o papel” de energia cinética de uma partícula. Como a energia cinética (um número) desta partícula de massa m pode ser extraída deste operador \hat{H} ? Isto é feito através de médias; médias adequadas que podem ser feitas nesta teoria probabilística do elétron. Falaremos mais sobre isto nas próximas sub-seções.

A escolha do operador \hat{H} da Eq. 4.73 atende apenas a segunda do par de equações 4.72. Esta escolha, porém, não atende à primeira deste par de equações. Isto porque,

$$\begin{aligned} (\hat{P}_x \hat{H} - \hat{H} \hat{P}_x) &= \left(\hat{P}_x \frac{\hat{P}_x^2}{2m} - \frac{\hat{P}_x^2}{2m} \hat{P}_x \right) \\ &= \frac{\hat{P}_x^3}{2m} - \frac{\hat{P}_x^3}{2m} = 0 \end{aligned}$$

Um resultado contraditório com a primeira relação do par de equações 4.72. Para superar esta dificuldade, podemos tentar a escolha do operador \hat{H} incluindo uma função que dependa da coordenada espacial x da partícula de massa m . Vamos considerar que esta função seja $V(x)$, a energia potencial que governa o movimento do elétron e é relacionada com a força da Lei de Newton via a Eq. 4.60. A função energia potencial $V(x)$ é definida para cada tipo de problema que estivermos interessados em tratar. Esta função não é, desta forma, conhecida *a priori*; ela é sempre moldada para cada tipo de problema físico que desejamos investigar.

Com a decisão de incluir a energia potencial $V(x)$ na escolha de uma forma para o operador \hat{H} , vamos considerar uma expressão contendo este termo adicionado ao termo correspondente à energia cinética já introduzido:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} + V(x) \quad [4.74]$$

Primeiro, notamos, que esta nova escolha ainda atende à segunda das relações do par de equações 4.72, pois,

$$\begin{aligned} (\hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x}) &= \hat{x}\left(\frac{\hat{P}_x^2}{2m} + V(x)\right) - \left(\frac{\hat{P}_x^2}{2m} + V(x)\right)\hat{x} \\ &= \hat{x}\frac{\hat{P}_x^2}{2m} - \frac{\hat{P}_x^2}{2m}\hat{x} + \hat{x}V(x) - V(x)\hat{x} \\ &= \left(\hat{x}\frac{\hat{P}_x^2}{2m} - \frac{\hat{P}_x^2}{2m}\hat{x}\right) \end{aligned}$$

o que reproduz o resultado encontrado anteriormente. A multiplicação do operador \hat{x} com a função $V(x)$ é uma operação comutativa, isto é, o comutador $\hat{x}V(x) - V(x)\hat{x} = 0$ é nulo visto que o operador \hat{x} é simplesmente a posição x do elétron, ver sub-seção 3 acima.

Para o comutador $\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x$ presente na primeira relação do par de equações 4.74, obtemos:

$$\begin{aligned} (\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x) &= \hat{P}_x\left(\frac{\hat{P}_x^2}{2m} + V(x)\right) - \left(\frac{\hat{P}_x^2}{2m} + V(x)\right)\hat{P}_x \\ &= \frac{\hat{P}_x^3}{2m} + \hat{P}_xV(x) - \frac{\hat{P}_x^3}{2m} - V(x)\hat{P}_x \\ &= (\hat{P}_xV(x) - V(x)\hat{P}_x) \end{aligned}$$

Como dito acima, a função $V(x)$ não conhecida *a priori*. A forma particular desta função depende de problema para problema. Vamos fazer dois ou três testes para casos simples desta função e tentarmos sistematizar os resultados encontrados para o comutador $(\hat{P}_xV(x) - V(x)\hat{P}_x)$.

i) Inicialmente, vamos considerar que $V(x)$ é uma constante V_0 . Neste caso o comutador $(\hat{P}_xV_0 - V_0\hat{P}_x) = (\hat{P}_x - \hat{P}_x)V_0 = 0$. Também, por ser uma constante, a derivada $\frac{dV_0}{dx} = 0$. Logo estes dois resultados são iguais e podemos escrever:

$$0 = \frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_xV_0 - V_0\hat{P}_x) = -\frac{dV_0}{dx} = 0 \quad (*)$$

ii) Em um segundo teste, vamos considerar que $V(x)$ tenha a forma $V(x) = kx$, para alguma constante k diferente de zero. Com esta escolha, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x) &= \frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x(kx) - (kx)\hat{P}_x) \\ \frac{k}{i\hbar}(\hat{P}_xx - x\hat{P}_x) &= \frac{k(-i\hbar)}{i\hbar} = -k \end{aligned}$$

Acima, utilizamos a regra de comutação entre os operadores \hat{P}_x e \hat{x} da Eq. 4.59, $(\hat{x}\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{x}) = i\hbar$. Para esta escolha da função $V(x)$ podemos também escrever:

$$-\frac{dV(x)}{dx} = -k$$

Desta forma, obtemos:

$$-k = \frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x) = -\frac{dV(x)}{dx} = -k \quad (**)$$

iii) Em um terceiro teste, vamos considerar que $V(x)$ tenha a forma $V(x) = \eta x^2$, para alguma constante η diferente de zero. Com esta escolha, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x) &= \frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x(\eta x^2) - (\eta x^2)\hat{P}_x) \\ \frac{\eta}{i\hbar}(\hat{P}_x x^2 - x^2\hat{P}_x) &= \frac{2\eta x(-i\hbar)}{i\hbar} = -2\eta x \end{aligned}$$

Acima, utilizamos a regra de comutação entre os operadores \hat{P}_x e \hat{x} da Eq. 4.59, e a identidade

$$-2i\hbar\hat{x} = \hat{x}(\hat{P}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{P}_x) + (\hat{P}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{P}_x)\hat{x} = (\hat{P}_x\hat{x}^2 - \hat{x}^2\hat{P}_x)$$

Para esta escolha da função $V(x)$ podemos também escrever:

$$-\frac{dV(x)}{dx} = -2\eta x$$

Desta forma, obtemos:

$$-2\eta x = \frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x) = -\frac{dV(x)}{dx} = -2\eta x \quad (***)$$

Para estes três testes, compare os resultados (*), (**) e (***), constatamos que a igualdade

$$\frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

é verdadeira. Novos testes para as funções $V(x)=\alpha x^3$, $V(x)=\beta x^4$, $V(x)=\lambda x^4$, ..., $V(x)=\mu x^n$ (n um número inteiro positivo) podem ser feitos seguido os procedimentos adotados acima, e todos eles mostrarão que, em geral,

$$\frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

Com este resultado podemos concluir que a escolha para o operador \hat{H} na forma da Eq. 4.74 satisfaz ambas as condições expressas pelo par de equações 4.72.

Antes de encerrarmos esta seção, observe que a primeira das equações 4.72, assim como a relação de comutação 4.59 para os operadores \hat{P}_x e \hat{x} podem também ser atendidas se escolhermos o operador \hat{P}_x na forma de uma derivada com relação à coordenada espacial x :

$$\hat{P}_x = i\hbar \frac{d}{dx} \quad [4.75]$$

Com esta representação o operador \hat{H} ganha a forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad [4.76]$$

Este resultado é muito bem-vindo pois ele irá facilitar em muito a tarefa de se calcular as amplitudes de probabilidade $A(x,t)$ utilizando técnicas de solução de equações diferenciais de segunda ordem (ver disciplina homônima).

8) A interpretação física para o operador \hat{H}

Pela forma da Eq. 4.74,

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} + V(x,t) \quad [4.77]$$

temos o operador \hat{H} é formado pela soma de um termo (um operador) que corresponde à energia cinética $\hat{T}_{cin} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m}$ da partícula de massa m (já passamos por esta interpretação) e a energia potencial $V(x,t)$ que governa o seu movimento. Para tratarmos casos de interesse físico e químico mais gerais, a função energia potencial V é generalizada para depender da coordenada espacial x e também do tempo t : $V \equiv V(x,t)$, em geral. Desta forma, o operador \hat{H} é, de uma forma geral, uma quantidade dependente da coordenada espacial e do tempo: $\hat{H} \equiv \hat{H}(x,t)$.

A soma que define o operador \hat{H} corresponde à energia total da partícula considerada. Desta forma o operador \hat{H} representa a energia total deste sistema físico. Este operador recebe o nome de operador de *Hamilton* ou operador *hamiltoniano*.

Note que nesta nova teoria do elétron \hat{H} **representa** a energia total de um sistema físico, porém, observe, \hat{H} **não é** a energia total deste sistema; não é a energia total, um número, que pode ser medida experimentalmente.

Como podemos obter o valor da energia total de um sistema físico por esta nova teoria do elétron? A energia total $\varepsilon(t)$ a energia pode ser é medida experimentalmente, é obtida como um valor esperado do operador \hat{H} :

$$\varepsilon(t) = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) (\hat{H}A(x,t)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) A(x,t) dx} \quad [4.78]$$

Observe que, pela definição do valor esperado da Eq. 4.78, há uma integração nas coordenadas espaciais da partícula tratada pela amplitude de probabilidade $A(x,t)$.

Esta amplitude de probabilidade, assim como o operador \hat{H} são, em geral quantidades dependente do tempo t . Nenhuma ação é feita para se eliminar a variável tempo t na definição da Eq. 4.78. Desta forma, o valor esperado, a energia total $\varepsilon(t)$ é, em geral, uma função do tempo.

O operador \hat{H} da Eq. 4.77 é um operador que modifica uma função que é colocada à sua direita. Esta função é a amplitude de probabilidade $A(x,t)$. A ação do operador \hat{H} nesta função é representada como:

$$\hat{H} A(x,t) = f(x,t)$$

indicando que \hat{H} transforma a função $A(x,t)$ em uma outra função, digamos $f(x,t)$, que é função das coordenadas espacial x e do tempo t . Com este tipo de resultado, o cálculo do valor esperado para a energia do sistema torna-se

$$\varepsilon(t) = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) (\hat{H}A(x,t)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) A(x,t) dx}$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) f(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x,t) A(x,t) dx}$$

9) Considerações transitórias

O nosso objetivo foi atingido. Desejávamos determinar a maneira como as amplitudes de probabilidade parciais $A(x,t)$ ou total $A_{\text{Tot}}(x,t)$ podem ser determinada pela nova teoria do elétron.

A resposta, encontramos, as amplitudes de probabilidade podem ser calculadas pela equação da dinâmica 4.70,

$$i\hbar \frac{dA(x,t)}{dt} = \hat{H}A(x,t)$$

com o operador hamiltoneano dado pela equação 4.74:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x,t)$$

A equação 4.70 é também chamada de equação da dinâmica quântica para um (ou um sistema) de partícula(s). Ela é equivalente à equação de Newton da mecânica clássica para esta nova teoria do elétron. Este feito foi conseguido identificando as equações de movimento clássico, Eqs. 4.61, com o equivalente quântico, Eqs. 4.62 (as equações do teorema de Ehrenfest), onde médias adequadas são introduzidas.

O operador hamiltoneano \hat{H} representa (**mas não é**) a energia total de um sistema físico em estudo. Este operador é formado pela adição de dois outros operadores, o operador energia cinética

$$\hat{E}_{cin} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m}$$

e o operador energia potencial $\hat{V}(x, t)$.

Uma álgebra baseada na regra de comutação entre os operadores \hat{x} e \hat{P}_x ,

$$(\hat{x}\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{x}) = i\hbar$$

e entre os operadores \hat{H} e \hat{x} e \hat{H} e \hat{P}_x e suas potências pode ser utilizada para resolver a equação da dinâmica quântica, Eq. 4.70.

Também, o termo de energia cinética pode ser muitas vezes vantajoso reescrito com auxílio da expressão diferencial para o operador momento linear da Eq. 4.75,

$$\hat{P}_x = i\hbar \frac{d}{dx}$$

e o operador \hat{H} ganha uma representação diferencial

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, t)$$

Com este tipo de representação, a equação da dinâmica quântica, Eq. 4.70, assume a forma de uma equação diferencial parcial acoplada de segunda ordem. Este aspecto será explorado na próxima parte desta série de textos.

Finalmente, foi discutido, tendo as amplitudes de probabilidade calculadas, valores médios (valores esperados) podem ser calculados para quantidades físicas de interesse utilizando operadores convenientes. Por exemplo, podemos escrever o valor esperado para a quantidade dinâmica posição x do elétron, seu momento linear p_x ou sua energia ε , utilizando, respectivamente, os operadores $\hat{O} = \{\hat{x}, \hat{P}_x \text{ ou } \hat{H}\}$ e formando as integrais que permitem o cálculo de suas médias

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x, t) (\hat{O} A(x, t)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A^*(x, t) A(x, t) dx}$$

Os operadores \hat{O} , assim como as amplitudes de probabilidades $A(x, t)$, quantidades fundamentais no desenvolvimento desta nova teoria, a mecânica Quântica, não são objetos medidos experimentalmente. Eles são necessários para se obter os valores esperados (as médias) $\langle \hat{O} \rangle$ de uma propriedade física dinâmica “ O ”, representada nesta nova teoria por um operador \hat{O} , é a quantidade, um número real positivo, negativo ou nulo, que deve ser comparado com valores obtidos experimentalmente para esta propriedade física.

Nas próximas partes desta série de textos concentraremos nossa discussão na equação da dinâmica Eq. 4.70, na construção do operador hamiltoniano \hat{H} para diferentes problemas físicos e químicos de interesse e na solução da equação 4.70 para alguns destes problemas.

Aula 14

A equação de Schrödinger dependente do tempo (ESDT)

Na nova teoria para o elétron, a mecânica quântica, tem como base as amplitudes de probabilidade $A(x,t)$ para o movimento de elétrons. Estas amplitudes de probabilidade total não tem um significado físico real e, conseqüentemente, não podem ser medidas por nenhum método experimento concebível. Experimentalmente o que é medido são valores esperados (médias) de quantidades físicas de interesse utilizando operadores convenientemente criados. Por exemplo, podemos escrever o valor esperado para a posição x do elétron, seu momento linear p_x ou sua energia ε , utilizando, respectivamente, os operadores \hat{x} , \hat{P}_x ou \hat{H} e formando as integrais que permitem o cálculo de médias. As amplitudes de probabilidade $A(x,t)$ ocupam, portanto, uma posição central nesta nova teoria do elétron. Diante disto, necessitamos de ferramentas próprias que permitam seus cálculos para problemas específicos.

As amplitude de probabilidade $A(x,t)$ é uma função das coordenadas espaciais e do tempo. Vamos, a partir deste momento, utilizar um novo símbolo para as amplitudes de probabilidade. Em lugar de escrevermos $A(x,t)$ vamos usar $\Psi(x,t)$ para representar esta quantidade. Ψ é uma letra grega que tem o nome de “psi”. Esta notação é mais utilizada na literatura científica. Também, vamos denominar $\Psi(x,t)$ de uma *função de onda*, embora a denominação de *amplitude de probabilidade* continuará sendo utilizado em extensão. Tudo que falamos e interpretamos para as amplitudes de probabilidade (ou função de onda) $A(x,t)$, agora $\Psi(x,t)$, permanecem inalteradas. Apenas o símbolo e a denominação é que mudam.

Utilizando um operador \hat{H} na forma geral da Eq. 4.77 (ver parte VII), a Eq. 4.70 que governa a dinâmica do elétron torna-se:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x,t) \quad [4.79]$$

Esta é a chamada *Equação de Schrödinger dependente do tempo* (ESDT).

O uso do símbolo “ ∂ ” de derivadas parciais na ESDT decorre do fato que a função de onda depende de duas ou mais as coordenadas: a(s) coordenada(s) espacial(is) e a coordenada tempo t . Para problemas envolvendo o movimento unidimensional de uma única partícula, o operador hamiltoniano \hat{H} (utilizando a representação 4.75 para o operador momento linear \hat{P}_x) é escrito como:

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

Com este hamiltoniano, a ESDT assume a forma,

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

Para duas dimensões espaciais, o movimento de uma partícula ao longo das direções x e y , o operador \hat{H} tem a forma

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

e a respectiva ESDT é escrita como:

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

Analogamente, em três dimensões espaciais, o movimento de uma partícula é descrito pelo hamiltoneano:

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

e a respectiva ESDT lê:

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

Para outras situações físicas, generalizações podem ser imediatamente feitas. Por exemplo, o operador hamiltoniano para um problema envolvendo duas partículas de massa m_1 e m_2 movimentando-se em três dimensões tem a forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$$

e a correspondente ESDT, uma expressão longa:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) = & \\
 & - \frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) \right) \\
 & - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) \right) \\
 & + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)
 \end{aligned}$$

Acima, (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) são as coordenadas da primeira e segunda partículas, respectivamente.

Em todos estes exemplos, a energia potencial precisa ser especificada adequadamente. Esta especificação é específica para cada tipo de problema formulado e pode ser obtida pela análise das forças que atuam no sistema físico de interesse. Este aspecto será discutido na conclusão desta quarta série de textos. Nestes exemplos, a energia potencial é admitida ser uma função da(s) variável(is) espacial(is) e do tempo. Para muitos problemas físicos e químicos de interesse, entretanto, esta função não depende da variável tempo; ela trás consigo apenas uma dependência nas coordenada(s) espacial(is).

Resolvendo a ESDT a função de onda (amplitude de probabilidade) $\Psi(x,t)$ é determinada. Com esta função valores esperados para quantidades físicas de interesse podem então ser calculados. Estes valores esperados são números que devem ser comparados com os números obtidos de medidas experimentais das quantidades físicas tratadas.

A ESDT é uma equação, em geral, intrincada para ser resolvida para problemas de interesse real. Isto nos motiva a procurar uma equação mais simples e tratável para a determinação da função de onda $\Psi(x,t)$. Por exemplo, podemos procurar uma equação em que a variável tempo seja eliminada. Esta possibilidade será tratada na seção seguinte.

A equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT)

Vamos analisar a possibilidade de eliminar a dependência da variável tempo na ESDT, Eq. 4.79.

De início, observamos que a variável tempo é introduzida no operador hamiltoniano através da energia potencial $V(x,t)$; o operador correspondente à energia cinética é um termo independente do tempo. Para muitos problemas físicos e químicos de interesse, a energia potencial não depende da variável tempo. Neste caso, o

hamiltoniano é um operador independente do tempo e só depende da(s) variável(is) espacial(is).

Vamos tentar uma solução particular para a equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq. 4.80, na forma de um produto de funções:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad [4.80]$$

Neste produto, $\psi(x)$ é uma função de onda independente do tempo, ela depende somente da coordenada espacial x da partícula. No argumento da função exponencial, t é o tempo, $i = \sqrt{-1}$ o número imaginário puro e E uma constante numérica (positiva, negativa ou zero) ainda indeterminada. Este procedimento que iremos tentar foi utilizado na disciplina Equações Diferenciais deste nosso curso sob o nome de “técnica de separação de variáveis”.

Inserindo a função 4.89 na ESDT, Eq. 4.79, obtermos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \hat{H} \left(\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right)$$

A derivada o termo do lado esquerdo da igualdade pode ser imediatamente feito. Note que a derivada indicada só afeta o termo da exponencial, visto que a função de onda $\psi(x)$ não depende da variável tempo. Assim, teremos:

$$i\hbar \left(\frac{-iE}{\hbar} \right) \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \hat{H} \left(\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right)$$

ou

$$E\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \hat{H} \left(\psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right)$$

A manipulação do termo do lado direito do sinal da igualdade não é tão simples quanto aparenta ser. O problema é que temos um operador, o operador hamiltoniano \hat{H} , que modifica a função que está à sua direita (ver o final da sub-seção 8, parte VII). Como esquematizado, o operador \hat{H} que estamos usando é desconhecido e, assim, não sabemos o que ele poderá modificar as funções $\psi(x)$ e $f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ que lhe está à direita.

Vamos considerar um caso especial. Um caso especial, mas que ocorre com muita frequência em problemas de interesse da física e da química. Vamos considerar que a energia potencial V não depende da variável tempo. Neste caso, na expressão

$\hat{H} \left(\psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right)$, o operador hamiltoniano não “vê” (isto é, não atua) na função

$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ e, **neste caso apenas**, podemos escrever

$$\hat{H} \left(\psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \hat{H} \psi(x)$$

Oberve que nem sempre podemos inverter a posição com que uma função ocorre com relação a um operador. Esta ordem é importante e, em geral, não pode ser modificada: funções ocorrem sempre à direita de um operador.

Neste caso particular, repetindo, a energia potencial V não depende da variável tempo, podemos então escrever:

$$E \psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \hat{H} \left(\psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \hat{H} \psi(x)$$

e, dividindo, agora, os dois lados da igualdade por $f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$, obtemos:

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x) \quad [4.81]$$

Esta é a chamada *Equação de Schrödinger independente do tempo* (ESIT).

A Equação de Schrödinger independente do tempo contém as informações da natureza microscópica de qualquer sistema físico e químico através da amplitude de probabilidade $\psi(x)$. Esta equação pode sempre ser utilizada na solução de problemas físicos ou químicos em que a energia potencial seja independente do tempo. Com a função de onda $\psi(x)$ conhecida, valores esperados (médias) de propriedades físicas independentes do tempo podem sempre ser formados. Estes médias correspondem aos valores experimentais destas propriedades físicas ou químicas medidas em laboratório.

Para problemas envolvendo o movimento unidimensional de uma única partícula, utilizando o operador hamiltoniano \hat{H}

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

a equação de Schrödinger tem a forma geral

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

Em três dimensões, o movimento de uma partícula tem o operador \hat{H} na forma:

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

e a respectiva equação de Schrödinger independente do tempo é escrita como:

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

Para qualquer outra situação o operador Hamiltoniano deve ser escrito e a respectiva equação de Schrödinger independente do tempo poder ser prontamente montada.

Observe que, como o próprio nome esclarece, na equação de Schrödinger independente do tempo não há qualquer menção da variável tempo. Sempre que problemas independentes do tempo (a energia potencial para o problema não depende do tempo) forem tratados, a equação de Schrödinger independente do tempo, Eq. 4.81, deve ser resolvida e a função de onda $\psi(x)$ calculada. A função de onda total do problema, Eq. 4.80, é construída pela simples multiplicação da função $\psi(x)$ pelo fator exponencial que descreve a dependência no tempo para o problema:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Ambas as equações de Schrödinger, a dependente e a independente do tempo, são equações diferenciais. Para resolvê-las temos que recorrer às técnicas e algoritmos de soluções desta classe de equações matemáticas. A busca de soluções para as equações de Schrödinger será tratado para 3 (três) exemplo em um outro estudo. O objetivo, no momento, é apenas conhecer estas equações fundamentais da Mecânica Quântica e aprendermos a escrevê-la para os diferentes casos de problemas físicos e químicos que desejarmos tratar.

Qual é a interpretação física da constante E ? Para isto, vamos formar o valor esperado (média) do operador Hamiltoniano \hat{H} ,

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) (\hat{H}\psi(x)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx}$$

Usando a ESIP, Eq. 4.81, o termo do numerador desta expressão pode ser modificado como:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)(E\psi(x))dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx}$$

$$\langle \hat{H} \rangle = E \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx}$$

$$\langle \hat{H} \rangle = E$$

Anteriormente (parte VII, texto auxiliar 4) o operador hamiltoniano recebeu uma interpretação física muito bem definida: o operador \hat{H} representa a energia total deste sistema físico. Uma vez mais, observe que \hat{H} **representa** a energia total de um sistema físico, porém, \hat{H} **não é** a energia total deste sistema. O hamiltoniano \hat{H} não é a energia total, pois este é um objeto matemático que modifica uma função, a função de onda. Por outro lado, a energia total de um sistema físico é um número, um número real.

Com interpretação dada ao hamiltoniano, é inescapável interpretar a constante E da equação de Schrödinger como **a** energia total do sistema descrito por \hat{H} . Este é o valor de energia total do sistema físico ou químico em análise que deve ser comparado com o valor medido experimentalmente para esta quantidade.

Neste momento, interessante calcular a incerteza ΔE da energia do sistema cuja função de onda $\psi(x)$ satisfaz a ESIT da Eq. 4.81. Para isto, vamos utilizar a expressão padrão para o cálculo da incerteza para o operador \hat{H} :

$$\Delta E = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)(\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle)^2 \psi(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx}}$$

ou (ver parte IV, as passagens que levam à Eq. 4.30),

$$\Delta E = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}$$

O cálculo do valor esperado $\langle \hat{H} \rangle = E$ foi feito acima. O valor esperado $\langle \hat{H}^2 \rangle$ para o quadrado do operador hamiltoniano é,

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)(\hat{H}^2\psi(x))dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)(\hat{H}(\hat{H}\psi(x)))dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx}$$

Usando a ESIT duas vezes, o numerador da expressão acima pode ser reduzido como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) (\hat{H} (E\psi(x))) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx} = E \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) (\hat{H} \psi(x)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx} \\ &= E \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) (E\psi(x)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx} = E^2 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx} = E^2 \end{aligned}$$

Logo,

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = E^2$$

Com este resultado, calculamos uma incerteza nula,

$$\Delta E = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2} = 0$$

Qual o significado de tudo isto? O significado deste resultado é que, sempre que uma amplitude de probabilidade $\psi(x)$ for uma solução para a ESIT, então a energia do sistema descrito por esta amplitude de probabilidade tem uma energia E muito bem definida e com uma incerteza nesta energia nula; $\Delta E=0$. Dizemos que a função de onda $\psi(x)$ descreve um estado quântico com uma energia muito bem definida.

– o – o –

Toda a maquinaria necessária para que os cálculos das amplitudes de probabilidade (ou função de onda) possam ser feitos está montada. Com a função de onda, valores esperados (médias) de operadores que representam quantidades físicas de interesse podem ser calculados e os resultados encontrados podem ser comparados com os resultados experimentais obtidos para estas quantidades. Sabemos como interpretar os resultados encontrados e utilizá-los nas descrições dos processos físicos e químicos que ocorrem com a participação ou mediação de elétrons. E elétrons são fundamentais nas questões da estabilidade e transformação da matéria. Não teríamos matéria como a que conhecemos se não fossem os elétrons; os elétrons e suas propriedades e seu comportamento.

Elétrons estão presentes em toda a extensão da matéria. Junto com os núcleos atômicos os elétrons são responsáveis por toda variedade de propriedades físicas macroscópicas apresentadas pela matéria. Propriedades tão diversas como a cor de uma dada substância, seu estado físico (sólido, líquido ou gás), seu comportamento elétrico e magnético, suas características térmicas ou mecânicas, suas tendências em formar ou não soluções homogêneas, *etc.*. Também, as propriedades microscópicas da matéria são regidas por elétrons: a estabilidade de moléculas, suas geometrias, características elétricas (polar ou não polar) e magnéticas (diamagnéticas ou paramagnéticas), os diferentes tipos de interações intermoleculares, propriedades óticas de átomos e moléculas, *etc.*

Por tudo isso, podemos avançar um passo a mais e dizer que os aspectos fundamentais de toda a Química – estabilidade e reatividade - podem ser entendidos, explicados e previstos, se o comportamento e a dinâmica completa dos elétrons na matéria forem conhecidos. Portanto, a Química moderna pode ser vista como uma ciência que, fundamentalmente, se ocupa em elucidar os seus fatos com um quadro geral “pergunte aos elétrons”. E a linguagem correta, a maneira correta de “perguntar ao elétron” é através da mecânica quântica. Por meio desta teoria, por meio da função de onda $\Psi(x,t)$, por meio da equação de Schrödinger os elétrons nos revelam como a matéria é. E, conhecendo a matéria, aprendemos os segredos da Química.

Finalmente, uma teoria, a mecânica quântica, foi construída baseada no comportamento estranho do elétron. Pronta esta teoria, ela se mostrou muito mais geral: esta é a teoria capaz de descrever o comportamento de outras partículas sub-atômicas como os prótons e nêutrons e as questões envolvendo os núcleos atômicos e a matéria nuclear; uma teoria capaz de tratar corretamente sistemas atômicos e moleculares isolados ou seus agregados. Uma teoria moldada para descrever as propriedades da matéria condensada, sólidos e líquidos submetidos às condições ordinárias de laboratório ou as mais extremas como em baixas temperaturas e altas pressões. Esta é a mecânica quântica.

A equação de Schrödinger dependente do tempo e a equação de Schrödinger independente do tempo: quando se deve utilizar uma ou a outra?

A resposta é simples. A equação de Schrödinger dependente do tempo é a equação mais geral da mecânica quântica. Portanto ela pode ser utilizada para qualquer tipo de problema que se deseja tratar por meio desta teoria.

Para problemas que envolva uma energia potencial V que não depende do tempo, então a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser utilizada de forma efetiva. Somente nestes casos é que esta equação mais reduzida (a variável tempo pode ser tratada separadamente) deve ser utilizada.

Esquemas independentes do tempo podem normalmente ser formulados problemas envolvendo questões relativas à estabilidade de átomos, moléculas e muitos aspectos de seus processos reativos. Isto vale dizer que em química encontramos situações que podem ser prontas e perfeitamente tratados com a equação de Schrödinger independente do tempo. E é esta equação que ocorre com frequência em textos básicos tratando a Estrutura da Matéria, a descrição de átomos e moléculas e situações mais comuns investigadas na Química Inorgânica e Química Orgânica.

Escrevendo e resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo para alguns problemas simples

Uma vez estabelecida, o uso da mecânica quântica requer que uma equação de Schrödinger capaz de produzir os resultados desejados para as propriedades físicas e/ou químicas um sistema físico de interesse seja escrita e resolvida.

Da solução desta equação, um conjunto específico de funções de onda Ψ_n e suas energias E_n são obtidos. Com estas funções de onda valores esperados (médias) de propriedades físicas ou químicas de interesse do sistema investigado podem ser calculadas e comparados com os correspondentes resultados experimentais. E assim experimentos podem ser interpretados, descritos ou mesmo previstos. E destas interpretações, o conhecimento do comportamento da matéria se amplia. E deste conhecimento, propostas de modificações da sua estrutura microscópica podem ser feitas para lhes conferir comportamentos ótimos com relação a alguma propriedade física ou química requerida. Por exemplo, um melhor comportamento óptico (ter um cor específica, ou ser opaco, por exemplo), elétrico (conduzir eletricidade com uma menor resistência – o que significa economia de energia em uma rede de transmissão elétrica), magnético (ser magnetizado mais ou menos facilmente, o que pode gerar melhores dispositivos de armazenamento de dados como os discos rígidos dos computadores), térmico (resistir ambientes onde temperaturas extremas – muito altas ou muito baixas estão presentes), acústico (materiais com ótima blindagem acústica), etc. Isto sem contar com os prospectos de otimizar propriedades químicas de substâncias conferindo, por exemplo, um ótimo poder terapêutico para fármacos especialmente “desenhados” para a cura de doenças ou tumores específicos. Todo este nosso mundo moderno tecnológico advém do imenso conhecimento que temos da matéria.

Mas antes de sonharmos, uma equação de Schrödinger tem que ser escrita para cada problema que desejarmos tratar. E depois de escrita, ela deve ser resolvida e suas soluções interpretadas.

Na próxima aula iremos exercitar um pouco escrevendo as equações de Schrödinger para alguns problemas simples utilizados na descrição do comportamento de átomos e moléculas.

Aula 15

Escrevendo a equação de Schrödinger para diferentes problemas físicos

Diversas propriedades físicas e químicas elementares dos sistemas atômicos e moleculares que formam a base da estrutura da matéria podem ser corretamente avaliadas e interpretadas utilizando-se a mecânica quântica. Estas propriedades elementares dão origem às propriedades macroscópicas da matéria observadas e medidas experimentalmente como, entre outras, a cor de uma substância, suas características elétricas e magnéticas, seus pontos de fusão e ebulição, suas estabilidades e reatividades químicas, etc..

Na mecânica quântica uma amplitude de probabilidade total, uma função de onda $\Psi(x,t)$, é calculada para um sistema de uma ou mais partículas resolvendo uma equação de movimento, a equação de Schrödinger. Com esta função de onda, valores esperados $\langle \hat{O} \rangle$,

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int_D \Psi^*(x,t) \hat{O} \Psi(x,t) dx}{\int_D \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dx}$$

de operadores \hat{O} que representam uma grandeza física do sistema de partículas estudado são calculados. Os números reais que representam os valores esperados destas propriedades físicas podem, então, ser comparados com os correspondentes resultados obtidos experimentalmente para estas propriedades.

No cálculo dos valores esperados o intervalo de integração é especificado pelo domínio D de definição das coordenadas especiais de cada problema analisado. Anteriormente, foi admitido, este domínio correspondia ao intervalo aberto $(-\infty < x < \infty)$. Este não é o caso geral, entretanto; a formulação completa de um problema quântico for ser sempre seguida da definição explícita do domínio D de das coordenadas especiais envolvidas. Esta questão será esclarecida através dos exemplos apresentados na próxima seção.

As funções de onda $\Psi(x,t)$ são, em geral, soluções da equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x,t)$$

Nesta equação, \hat{H} é o operador hamiltoniano que representa (**mas não é**) a energia total do sistema de partículas em estudo. Este operador é formado pela adição de dois operadores, o operador energia cinética e o operador energia potencial. Para o caso de uma partícula movendo-se em uma dimensão espacial, o operador hamiltoniano tem a forma geral:

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

e o operador energia potencial $\hat{V}(x,t)$. Para situações envolvendo duas ou mais variáveis espaciais o hamiltoniano deve ser ajustado adequadamente (ver 4º texto auxiliar).

A equação de Schrödinger dependente do tempo é a equação mais geral da mecânica quântica. Portanto ela pode ser utilizada para qualquer tipo de problema que se deseja tratar por meio desta teoria. Para problemas que envolva uma energia potencial V que não depende do tempo, então a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

pode ser utilizada de forma efetiva.

Faz-se necessário, agora, aprendermos a determinar a energia potencial $V(x,t)$ específica para cada problema físico ou químico de interesse e, com esta função energia potencial, escrever a correspondente equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo. Para cada tipo de problema físico ou químico proposto, uma energia potencial $V(x,t)$ precisa ser corretamente estabelecida e, conseqüentemente, o correspondente operador hamiltoniano.

As expressões para as funções energia potencial de problemas específicos podem ser determinadas a partir de uma força conhecida. Como visto no terceiro texto auxiliar, parte II, item (a), para uma dada força (vetor) \vec{F} , uma função energia potencial $V(x,y,z)$ pode ser encontrada tal que a sua derivada direcional

$$\vec{F} = -\left(\hat{i} \frac{\partial V(x,y,z)}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial V(x,y,z)}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial V(x,y,z)}{\partial z} \right) \quad [5.1]$$

(o seu gradiente) seja a força.

Neste momento, vamos ilustrar o procedimento a ser seguido para se escrever o operador hamiltoniano para um problema físico específico e a sua correspondente equação de Schrödinger. Na próxima parte deste texto, é que mostraremos como que esta equação pode ser resolvida para os casos mais simples.

A equação de Schrödinger para alguns exemplos de sistemas físicos simples

a) Uma partícula livre de massa m movendo-se ao longo de uma linha

Por “uma partícula livre” deve-se entender uma partícula livre da ação de uma força. Por “movendo-se ao longo de uma linha” significa que uma partícula tem um movimento unidimensional ao longo de uma direção apenas e que esta direção se faz ao longo de um caminho retilíneo, uma reta. Seja esta linha reta o eixo cartesiano “ x ”. O sentido do movimento desta partícula pode ocorrer da esquerda para a direita ou da direita para a esquerda. A figura 5.1 ilustra sistema.

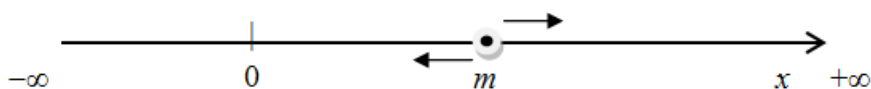


Figura 5.1: Movimento de uma partícula de massa m ao longo de uma linha.

Vamos considerar que a partícula possa deslocar-se até uma distância muito longa do zero do sistema de contagem da distância (a origem do sistema de coordenadas) para a esquerda ou para a direita. A representação desta distância “muito longa” é feita escolhendo como extremos do eixo coordenado os valores $-\infty$ (à esquerda) e $+\infty$ (à direita). Desta forma, a coordenada espacial que mede a posição da partícula com relação à origem (o zero) do sistema de coordenadas é o intervalo aberto $-\infty < x < +\infty$. Este o domínio para a posição desta partícula.

Como a partícula neste exemplo está sujeita a uma força nula, então podemos considerar que ela está sob a ação de uma energia potencial $V(x) = V_0$ constante. De fato, utilizando a Eq. 5.1 para o caso unidimensional, encontramos:

$$\begin{aligned} F &= -\frac{dV(x)}{dx} \\ &= -\frac{dV_0(x)}{dx} = 0 \end{aligned}$$

Para a energia potencia V_0 , uma constante, podemos escolher arbitrariamente o valor zero, $V_0=0$, tal que este valor define o valor de referência para a energia total da partícula. Com esta escolha, a energia total desta partícula livre será apenas uma energia cinética,

$$E_{Tot} = \frac{p_x^2}{2m} + V_0$$

Escolhendo $V_0=0$, então,

$$E_{Tot} = \frac{p_x^2}{2m}$$

Na expressão acima, p_x é o momento linear ($p_x=mv_x$) da partícula neste caso unidimensional (1D) ocorre ao longo da direção “ x ”.

Podemos agora escrever o operador hamiltoniano para este sistema físico. Para isto, substituímos o momento linear p_x no termo da energia cinética na expressão da energia total escrita acima pelo operador quântico \hat{P}_x , para conseguirmos,

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m}$$

Utilizando a representação diferencial para o operador \hat{P}_x (ver Eq. 4.75, quarto texto auxiliar, Parte VII, item 7), o hamiltoniano acima torna-se

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad [\text{H5.1}]$$

Este é o operador hamiltoniano para uma partícula livre movimentando-se ao longo de uma linha, o eixo x . Finalmente, podemos escrever a equação de Schrödinger para este problema. Observando que a energia potencial é uma função independente do tempo (ela é uma constante), é suficiente que a equação de Schrödinger independente do tempo seja escrita. Neste caso, esta equação ganha a forma:

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

ES5.1: Equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula livre de massa m movendo-se ao longo do eixo x . Observe o domínio D de variação da coordenada x da posição desta partícula neste exemplo.

O movimento de elétrons através de um fio metálico condutor de eletricidade ou a difusão de um feixe de partículas de um gás ao longo de um tubo de vidro estreito são alguns exemplos de problemas físicos reais que podem ser descritos aproximadamente por este modelo simples de movimento de partículas da matéria.

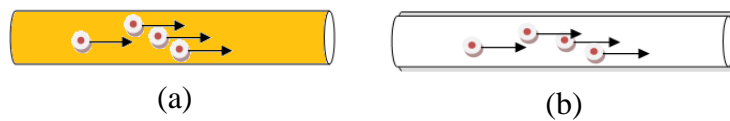


Figura 5.2: Visão aproximada do movimento de (a) elétrons ao longo de um condutor metálico e (b) partículas de um gás no processo de difusão por um tubo estreito.

b) Uma partícula livre de massa m movendo-se sobre um plano infinito

Este caso repete o exemplo anterior com a diferença que a partícula considerada pode movimentar-se sobre qualquer extensão de um plano infinito. Vamos considerar um plano xy , isto é, definido pelas coordenadas cartesianas ortogonais x e y , como na Figura 5.3.

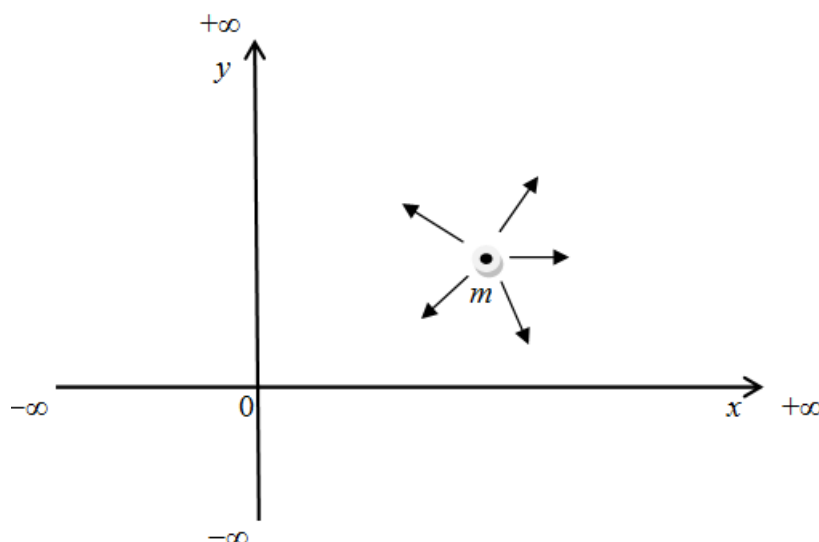


Figura 5.3: Movimento de uma partícula de massa m sobre um plano infinito.

Como anteriormente, o domínio D para as variações das coordenada espaciais da partícula é o intervalo aberto $-\infty < x < +\infty$ e $-\infty < y < +\infty$.

Por estar livre de qualquer força, a partícula tem uma energia potencial $V(x,y)$ constante, isto é, $V(x,y) = \mathcal{V}_0$. O valor numérico da constante \mathcal{V}_0 pode, igualmente ao que foi feito no caso anterior, ser escolhida arbitrariamente com valor nulo, $\mathcal{V}_0 = 0$. Desta forma, a energia total da partícula livre movimentando-se no plano xy escolhido corresponde a apenas à sua energia cinética,

$$E_{Tot} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2)$$

Na expressão acima, p_x ($p_x = mv_x$) e p_y ($p_y = mv_y$) são as componentes ortogonais “x” e “y” do vetor momento linear \vec{p} da partícula no plano xy .

Tendo a energia total do sistema, podemos escrever o seu operador hamiltoniano e a sua correspondente equação de Schrödinger. Para isto basta substituir as componentes p_x e p_y do momento linear pelos operadores quântico \hat{P}_x e \hat{P}_y , e utilizar as representações diferenciais destes operadores. Fazendo isto, obtemos, para o operador hamiltoniano bidimensional (2D):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) \quad [\text{H5.2}]$$

e a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi(x,y)}{dx^2} + \frac{d^2\psi(x,y)}{dy^2} \right) = E\psi(x,y)$$

$$\begin{cases} -\infty < x < \infty \\ -\infty < y < \infty \end{cases}$$

ES5.2: Equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula livre de massa m movendo-se ao longo de um plano xy . Observe o domínio D de variação das coordenadas x e y da posição desta partícula neste exemplo.

Observe que $\psi(x,y)$ neste exemplo é uma função (uma função de onda) em duas variáveis x e y . Repetindo o caso anterior, tendo em vista que a energia potencial é uma função independente do tempo (ela é uma constante), é suficiente que a equação de Schrödinger independente do tempo seja escrita para este problema simples.

O movimento de elétrons sobre a superfície de uma lâmina metálica condutora de eletricidade ou a o movimento de uma molécula sobre a superfície plana de um líquido são dois exemplos simples de problemas físicos reais que podem ser descritos aproximadamente por este modelo de movimento de uma partícula.

c) Uma partícula livre de massa m movendo-se no espaço tridimensional

Seguindo as considerações feitas nos casos anteriores (a) e (b), a energia potencial deste caso tridimensional (3D), mais uma vez é uma constante. Esta constante, novamente, pode ser escolhida como tendo o valor numérico 0 (zero). Assim, este problema tem a energia total como a energia cinética do elétron com componentes p_x , p_y e p_z do vetor momento linear \vec{p} da partícula. A expressão da energia cinética para a partícula livre neste caso tridimensional (3D) é:

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

O domínio D de definição para as variações das coordenada espaciais da partícula é o intervalo aberto $-\infty < x < +\infty$, $-\infty < y < +\infty$ e $-\infty < z < +\infty$.

O operador hamiltoniano deste caso 3D é:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \quad [H5.3]$$

e a correspondente equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi(x, y, z)}{dx^2} + \frac{d^2\psi(x, y, z)}{dy^2} + \frac{d^2\psi(x, y, z)}{dz^2} \right) = E\psi(x, y, z)$$

$$\begin{cases} -\infty < x < \infty \\ -\infty < y < \infty \\ -\infty < z < \infty \end{cases}$$

ES5.3: Equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula livre de massa m movendo-se ao longo de um plano xy . Observe o

domínio D de variação das coordenadas x , y e z da posição desta partícula caso.

A função de onda $\psi(x, y, z)$ é uma função em três variáveis x , y e z . Repetindo o caso anterior, tendo em vista que a energia potencial é uma função independente do tempo (ela é uma constante), é suficiente que a equação de Schrödinger independente do tempo seja escrita para este problema simples.

d) Movimento 1D de uma partícula de massa m sob ação de um potencial degrau

Nos primeiros exemplos apresentados, foram considerados alguns casos de uma partícula movendo-se sob a ação de uma energia potencial constante por todo o domínio D de variação de sua(s) coordenada(s) espacial(is). Vamos agora considerar um caso em que a energia potencial é uma função constante apenas para intervalos bem definidos de regiões no espaço que a partícula pode visitar. Por simplicidade vamos considerar apenas um caso unidimensional. Generalizações podem ser feitas imediatamente para as situações análogas multidimensionais.

Por exemplo, queremos descrever aproximadamente o movimento de elétrons através da junção formada por dois fios metálicos, digamos, cobre e alumínio. Ao longo de cada metal o elétron sente aproximadamente uma energia potencial constante, mas esta energia potencial tem valores diferentes para os metais diferentes. Uma ilustração deste modelo aproximado é apresentada na figura 5.4.

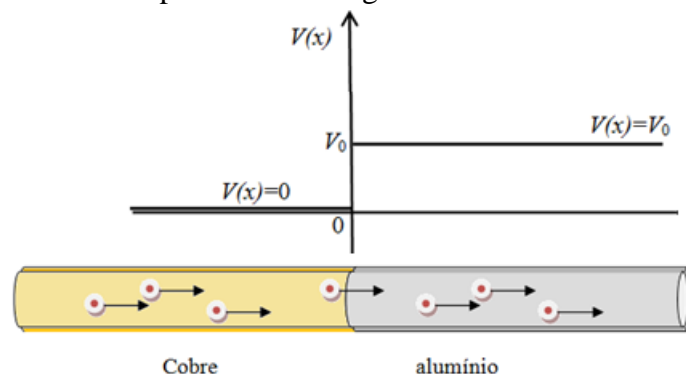


Figura 5.4: Visão aproximada do movimento de elétrons ao longo de uma junção entre dois condutores metálicos (cobre e alumínio, por exemplo).

Outro exemplo de aplicação para um potencial deste tipo é para problemas análogos à da refração para uma partícula quando sai de um meio com um “índice de refração” n_1 e entra em outro meio com índice de refração n_2 , Ver Fig. 5.5. Os índices de refração n_1 e n_2 podem ser relacionados através de expressões simples com a energia potencial $V(x)$ e energia total E da partícula como $n_1 \propto \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ e $n_2 \propto \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$.

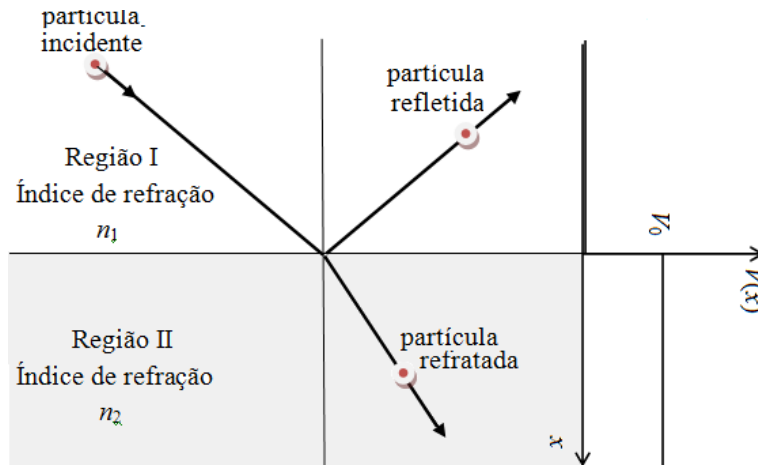
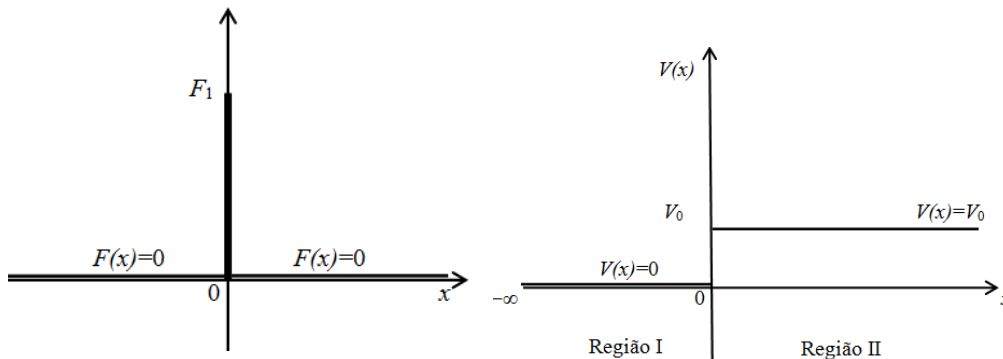


Figura 5.5: Refração de uma partícula ao passar de um meio de índice de refração n_1 para outro com um índice de refração n_2 .

Podemos formular este problema como o movimento de uma partícula livre de uma força (uma partícula livre) no intervalo de coordenada entre $(-\infty < x \leq 0)$ e $(x \leq 0 < \infty)$. As energias potenciais nestes dois intervalos são constantes e valem $V_a=0$ e $V_b=V_0$, respectivamente, como mostrado nas Figuras 5.4 e 5.6. Exatamente na posição $x = 0$ a partícula recebe um impulso que faz com que sua energia potencial mude de $V(x)=0$ para $V(x)=V_0$, ver Fig. 5.6.



$$F(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } -\infty < x < 0 \\ F_1, & \text{se } x = 0 \\ 0, & \text{se } 0 < x < \infty \end{cases}$$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } -\infty < x < 0 \\ V_0, & \text{se } 0 < x < \infty \end{cases}$$

Figura 5.6: Painel à esquerda: força impulsiva 1D atuando em uma partícula

de massa m e (painel à direita) a correspondente energia potencial degrau $V(x)$.

O operador hamiltoniano para este problema é escrito para as duas regiões definidas pelos valores diferentes da energia potencial. Note que o operador hamiltoniano é único, porém, escrito em duas partes, uma para a região I, $-\infty < x < 0$ e a outra para a região II, $0 < x < \infty$:

$$\begin{cases} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} & \text{para } -\infty < x < 0 \text{ (região I)} \\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 & \text{para } 0 < x < \infty \text{ (região II)} \end{cases} \quad [\text{H5.4}]$$

A energia potencial para este problema é uma função independente do tempo; assim é suficiente considerarmos a equação de Schrödinger independente do tempo para o tratamento quântico deste presente exemplo. Seguindo esta divisão, a equação de Schrödinger também é escrita em duas partes, uma para cada região apresentando diferentes valores de energia potencial:

$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} = E \psi_I(x) & \text{para } -\infty < x < 0 \text{ (região I)} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + V_0 \psi_{II}(x) = E \psi_{II}(x) & \text{para } 0 < x < \infty \text{ (região II)} \end{cases}$	ES5.4: Equação Schrödinger independente do tempo para uma partícula livre de massa
---	---

m movendo-se ao longo do eixo x sob a influência de um potencial degrau como o apresentado na Fig. 5.6.

A função de onda $\psi(x)$ é única; $\psi(x)$ é uma função contínua possuindo derivada primeira contínua para todo o domínio ($-\infty < x < \infty$) de variação da coordenada espacial da partícula. Porém, a função de onda é dividida em duas partes, $\psi_I(x)$ e $\psi_{II}(x)$, para representar o movimento da partícula nas regiões I e II, onde a energia potencial muda de valor, respectivamente.

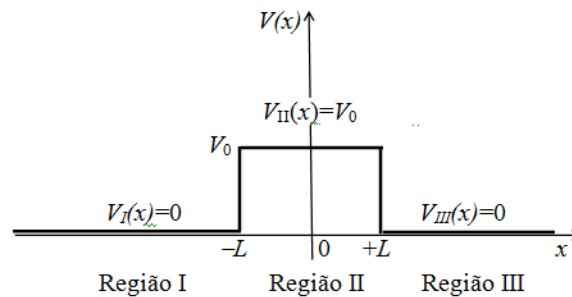
Neste exemplo, há dois casos importantes de soluções para a equação de Schrödinger: o primeiro caso ocorre quando a energia total E da partícula é maior que a energia potencial V_0 do degrau criado na região II e o segundo caso é para a situação em que a energia total E da partícula é menor que V_0 . Neste segundo caso, classicamente, a partícula não poderia visitar a região II, pois, se assim o fizesse, sua energia cinética deveria ser negativa. Mas isto é impossível, uma vez que a energia cinética de um corpo é sempre um número positivo ou, no mínimo, zero. Porém, devido ao comportamento ondulatório de uma partícula quântica, a sua amplitude de probabilidade nesta região classicamente proibida é diferente de zero e, assim, a equação de Schrödinger precisa ser resolvida também para a região II e sua solução devidamente interpretada.

e) Movimento 1D de uma partícula de massa m sob ação de uma barreira de potencial

Uma pequena modificação do problema exemplo (d) acima, nos fornece o modelo de uma energia potencial com uma barreira. Neste caso, três regiões são definidas, duas onde a energia potencial tem o mesmo valor, V_a , e uma outra região onde a energia potencial tem o valor V_b diferente de V_a . Para as três regiões definidas, neste modelo, a energia potencial ainda assume apenas valores constantes. A Figura 5.7 ilustra este caso.

O operador hamiltoniano para este problema é escrito, em analogia como feito no caso anterior (d), para as três regiões definidas pelos valores diferentes da energia potencial. Novamente, note que o operador hamiltoniano é único, porém, escrito em três partes, uma para a região I, $-\infty < x < -L$, a outra para a região II, $-L < x < L$ e a terceira para a região III, $0 < x < \infty$:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} & \text{para } -\infty < x < -L \text{ (região I)} \\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 & \text{para } -L < x < L \text{ (região II)} \\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} & \text{para } L < x < \infty \text{ (região III)} \end{array} \right. \quad [H5.5]$$



$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } -\infty < x < -L \\ V_0, & \text{se } -L < x < L \\ 0, & \text{se } L < x < \infty \end{cases}$$

Figura 5.7: Barreira de energia potencial $V(x)$ para o movimento 1D de uma partícula.

A energia potencial para este problema é uma função independente do tempo; assim é suficiente considerarmos a equação de Schrödinger independente do tempo para o tratamento quântico deste presente exemplo. Seguindo esta divisão, a equação de

Schrödinger também é escrita em três partes, uma para cada região apresentando diferentes valores de energia potencial:

$\left\{ \begin{array}{ll} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_I(x)}{dx^2} = E\psi_I(x) & \text{para } -\infty < x < -L \text{ (região I)} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} + V_0\psi_{II}(x) = E\psi_{II}(x) & \text{para } -L < x < L \text{ (região II)} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{III}(x)}{dx^2} = E\psi_{III}(x) & \text{para } L < x < \infty \text{ (região III)} \end{array} \right.$	<p>ES5.5: Equação Schrödinger independente do tempo para uma partícula livre de massa</p>
--	--

m movendo-se ao longo do eixo x sob a influência de uma barreira de potencial como o apresentado na Fig. 5.7.

A função de onda $\psi(x)$ é única; $\psi(x)$ é uma função contínua possuindo derivada primeira contínua para todo o domínio ($-\infty < x < \infty$) de variação da coordenada espacial da partícula. Porém, a função de onda é dividida em três partes, $\psi_I(x)$, $\psi_{II}(x)$ e $\psi_{III}(x)$, para representar o movimento da partícula nas regiões I, II e III, onde a energia potencial muda de valor, respectivamente.

Com este modelo de potencial podemos descrever aproximadamente, por exemplo, o movimento de elétrons através de duas junções formadas por dois condutores metálicos. Ao longo de cada metal o elétron sente aproximadamente uma energia potencial constante, mas esta energia potencial tem valores diferentes para os metais diferentes. Neste modelo, o metal que fica na região interna tem uma resistência maior à condução de elétrons que o outro metal que fica nas extremidades. Uma ilustração deste modelo aproximado é apresentada na figura 5.8.

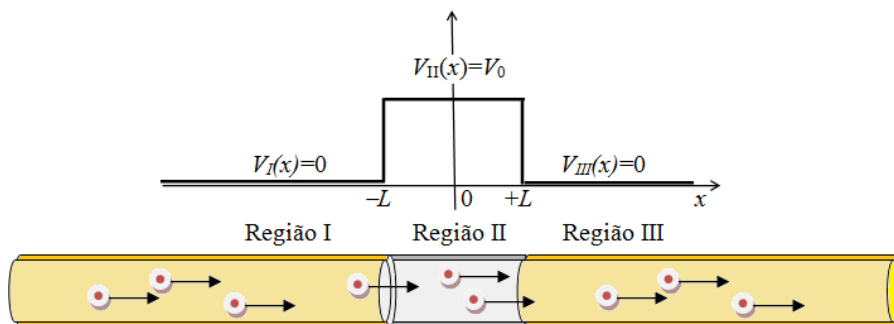


Figura 5.8: Visão aproximada do movimento de elétrons ao longo de duas junções entre dois condutores metálicos.

Generalizações para problemas mostrando duas ou várias barreiras de potencial podem ter seus operadores hamiltonianos e equações de Schrödinger escritos sem qualquer dificuldade.

Equivalente ao observado no exemplo anterior, para este problema, há dois casos importantes de soluções para a equação de Schrödinger: o primeiro caso ocorre quando a energia total E da partícula é maior que a energia potencial V_0 da barreira de potencial que define a região II e o segundo caso é para a situação em que a energia total E da partícula é menor que V_0 . Neste segundo caso, classicamente, a partícula deveria estar confinada na região I ou na região II. Nunca ele poderia atravessar a barreira de potencial para migrar entre as regiões I e III. Se isto ocorresse, a partícula deveria necessariamente visitar a região II onde sua energia cinética deveria ser negativa. Mas isto é impossível, já que a energia cinética de um corpo é sempre um número positivo ou, no mínimo, zero. Porém, uma vez mais, devido ao seu comportamento ondulatório, a sua amplitude de probabilidade da partícula na região II é diferente de zero e, assim, esta partícula quântica pode migrar entre as regiões I e III “tunelando” através da região II mesmo que sua energia total E seja menor que a energia V_0 da barreira de potencial. A solução da equação de Schrödinger para a função de onda desta partícula na região II irá determinar a taxa de tunelamento e, conseqüentemente, a taxa de troca da partícula entre as regiões I e III.

Uma aplicação interessante e importante do modelo de uma barreira de potencial é na descrição muito aproximada de uma reação química pela teoria do complexo ativado. A teoria do complexo ativado postula que há uma espécie intermediária no caminho que leva os reagentes R aos produtos P que é o chamado “complexo ativado”. Esta é uma espécie de transição que possui uma energia E^\ddagger (a energia de ativação) maior que as energias de ambos os reagentes e os produtos. A figura 5.9 ilustra a variação de energia para uma reação química ao longo do caminho de reação ξ . O caminho de reação é o caminho que liga continuamente os reagentes aos produtos de uma reação química.

Uma reação química de conversão de um álcool ROH em um haleto de alquila RX através de um mecanismo de reação do tipo substituição nucleofílica S_N1 ou S_N2 (ver livro de Química Orgânica I) é um exemplo de um processo químico que pode ser descrito por um potencial assimétrico como o mostrado na Fig. 5.9. O estado de transição corresponde ao carbocátion formado R^+ (mecanismo S_N1) ou o complexo ativado bimolecular $[X \cdots R \cdots OH]^\ddagger$ intermediário estabilizado.

Em geral a energia potencial $V(\xi)$ que governa uma reação química ao longo do caminho de reação é uma curva contínua e suave como mostrada pela linha cheia na Fig. 5.9. Nesta figura uma reação exotérmica é ilustrada. Uma aproximação da curva de energia potencial realística pode ser feita por um conjunto de linhas retas definindo um potencial com uma barreira assimétrica como mostrado pela curva em linhas tracejadas na Fig. 5.9.

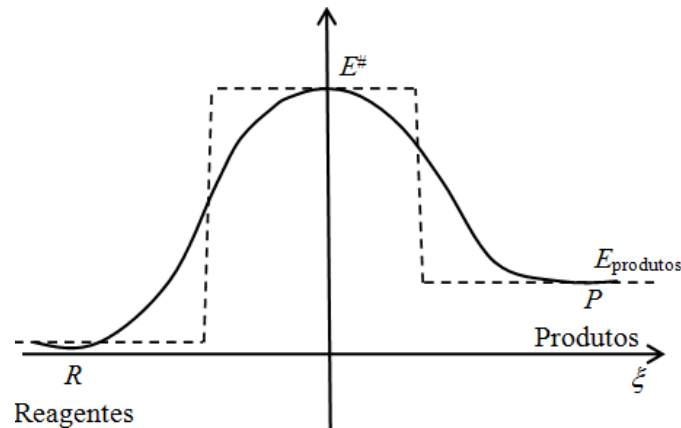


Figura 5.9: Curva de energia potencial $V(\xi)$ que ao longo do caminho de reação química (curva contínua sólida). Uma aproximação para o potencial realístico é moldado por um potencial com uma barreira assimétrica como mostrado como a curva em linhas tracejadas.

Admitindo esta aproximação para a energia potencial de uma reação química, o operador hamiltoniano para este problema é escrito como:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} & \text{para } \xi \text{ na região dos reagentes } R \\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + V^\ddagger & \text{para } \xi \text{ nas proximidades do complexo ativado} \\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_{\text{produtos}} & \text{para } \xi \text{ na região dos produtos } P \end{array} \right.$$

Acima, escrevemos V^\ddagger para a energia de ativação E^\ddagger ($V^\ddagger = E^\ddagger$) e V_{produtos} para a energia dos produtos E_{produtos} . A energia potencial dos reagentes é considerada, arbitrariamente, nula, $V_{\text{reagentes}} = 0$. A respectiva equação de Schrödinger (independente do tempo) é:

$$\left\{ \begin{array}{ll} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_R(\xi)}{d\xi^2} = E \psi_R(\xi) & ; \text{ para } \xi \text{ na região dos reagentes } R \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{CA}(\xi)}{d\xi^2} + V^\ddagger \psi_{CA}(\xi) = E \psi_{CA}(\xi) & ; \text{ para } \xi \text{ nas proximidades do complexo ativado (CA)} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_P(\xi)}{dx^2} + V_{\text{produtos}} \psi_P(\xi) = E \psi_P(\xi) & ; \text{ para } \xi \text{ na região dos produtos } P \end{array} \right.$$

Resolvida a equação de Schrödinger para este problema, a constante de velocidade k_{vel} da reação química pode ser calculada. Esta constante é uma quantidade proporcional à razão entre o módulo quadrado (interpretado como uma probabilidade, ver terceira série de textos auxiliares) da parte da função de onda nos produtos $\psi_P(\xi)$ pela função de onda nos reagentes $\psi_R(\xi)$:

$$k_{vel} \propto \frac{\|\psi_P(\xi)\|^2}{\|\psi_R(\xi)\|^2}$$

f) Movimento 1D de uma partícula de massa m sob ação de um poço de potencial

Este caso é uma variante do problema anterior e é definido para a situação em que a barreira de potencial torna-se negativa, $V_0 < 0$, ver figura 5.10. O operador hamiltoniano para este problema é escrito para as três regiões definidas pelos valores diferentes da energia potencial:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } -\infty < x < -L \\ -V_0, & \text{se } -L < x < L \\ 0, & \text{se } L < x < \infty \end{cases}$$

Assim,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} & \text{para } -\infty < x < -L \text{ (região I)} \\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - V_0 & \text{para } -L < x < L \text{ (região II)} \\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} & \text{para } L < x < \infty \text{ (região III)} \end{array} \right. \quad \text{[H5.6]}$$

A correspondente equação de Schrödinger (independente do tempo) para problema é:

$\left\{ \begin{array}{ll} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} = E \psi_I(x) & \text{para } -\infty < x < -L \text{ (região I)} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} - V_0 \psi_{II}(x) = E \psi_{II}(x) & \text{para } -L < x < L \text{ (região II)} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{III}(x)}{dx^2} = E \psi_{III}(x) & \text{para } L < x < \infty \text{ (região III)} \end{array} \right.$	<p>ES5.6: Equação Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa m movendo-se ou confinada sob a</p>
---	---

influência de um poço de potencial como o apresentado na Fig. 5.10.

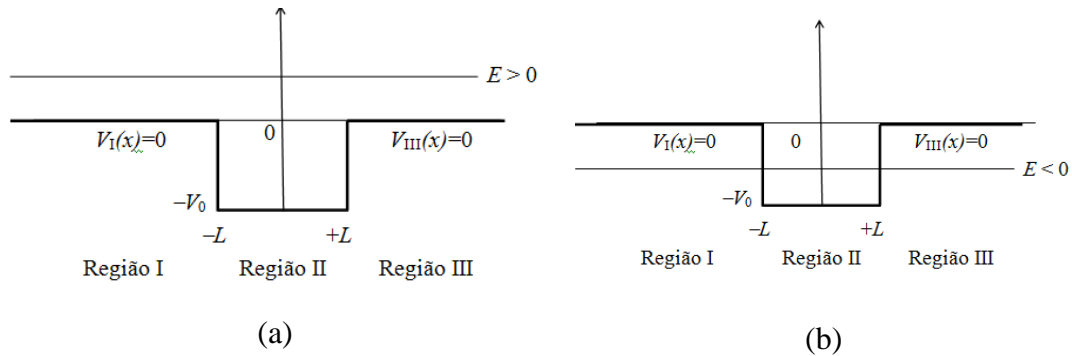


Figura 5.10: Poço de energia potencial $V(x)$ finito para o movimento 1D de uma partícula. Caso (a), energia total $E > 0$, caso (b), energia total $E < 0$.

Com este modelo de potencial podemos descrever aproximadamente problemas semelhantes ao movimento de elétrons através de duas junções formadas por dois condutores metálicos apresentados na subseção (d), naturalmente com as inversões requeridas para a posição relativa dos dois metais. Esta modificação é necessária para se criar um poço de energia potencial em lugar da barreira de energia potencial tratada nessa seção.

Novamente, dois casos importantes devem ser definidos na busca de soluções para a equação de Schrödinger: o caso em que a energia total E da partícula é maior que zero e, o segundo caso, para uma energia total E da partícula menor que zero, mas maior ou igual a $-V_0$. Neste segundo caso a partícula torna-se aprisionada no poço de potencial. Neste estado, a partícula não pode ter qualquer valor de energia total E , mas somente um conjunto de valores discretos $\{E_0, E_1, E_2, \dots, E_n\}$, ver Fig. 5.11, bem característicos e dependentes da largura $2L$ do poço de potencial e de sua profundidade V_0 . Este é um resultado muito bem vindo, pois serve, por exemplo, como protótipo quântico que explica e justifica as regras de quantização de Bohr e os estados de energias discretos encontrados para o átomo de hidrogênio.

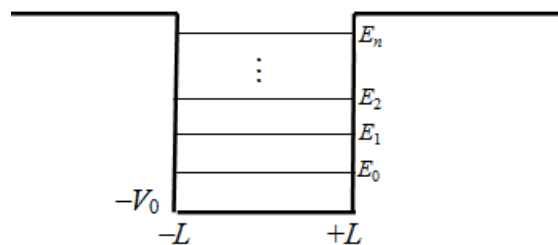
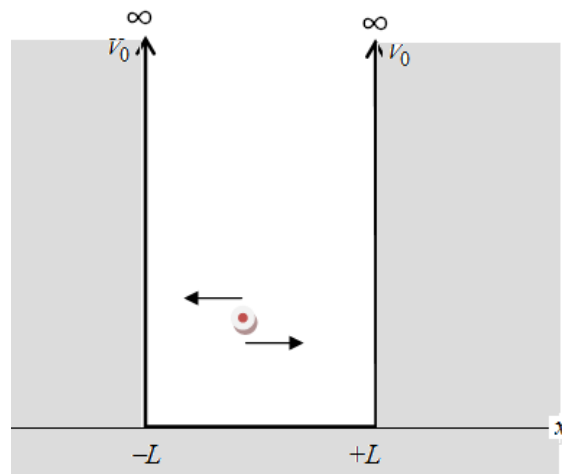


Figura 5.11: Conjunto de energias discretas ($E < 0$) possíveis para uma partícula aprisionada em um poço de potencial de largura $2L$ e profundidade $-V_0$.

g) Movimento 1D de uma partícula de massa m no interior de uma caixa de potencial infinito

Se a energia V_0 do poço de potencial de largura $2L$ do problema de uma partícula em um poço de potencial for muito grande, tão grande quanto desejarmos, isto é $|V_0| \rightarrow \infty$, então teremos o modelo de uma partícula em uma caixa de potencial infinito, ou simplesmente uma partícula em uma caixa. Este modelo está representado na Figura 5.12. Devido ao fato da energia potencial ser infinito nas laterais $\pm L$ da caixa, uma ou mais partículas mantidas sob ação deste potencial têm o seus movimentos confinados no intervalo de coordenadas entre $-L \leq x \leq L$. A descrição muito aproximada da matéria nuclear (o núcleo atômico com seus prótons e nêutrons), o movimento de elétrons π de um sistema orgânico conjugado, o movimento dos elétrons livres em uma amostra finita de um metal, o aprisionamento de fótons (partículas de luz) em uma caixa negra (a caixa é negra por não deixar que nenhum fóton seja emitido do seu interior; desta forma nenhuma luz pode ser detectada vindo deste sistema) são alguns exemplos de sistemas físicos que podem ser modelados (muitas vezes de forma muito rudimentar, de uma forma muito elementar, de uma forma crua) por este tipo de potencial infinito.



$$V(x) = \begin{cases} \infty, & \text{se } -\infty < x < -L \\ 0, & \text{se } -L < x < L \\ \infty, & \text{se } L < x < \infty \end{cases}$$

Figura 5.12: Caixa de potencial infinito. Uma ou mais partículas permanecem integralmente confinadas no interior $-L \leq x \leq L$ das paredes deste sistema físico.

O operador hamiltoniano para este problema é rapidamente definidas e pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad \text{para } -L < x < L \quad [\text{H5.7}]$$

e a correspondente equação de Schrödinger é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \text{para } -L < x < L$$

ES5.7: Equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa m confinada em uma caixa de potencial de largura $2L$.

Como no caso de uma partícula aprisionada em um poço de potencia finito da subseção anterior, as energias E solução da equação de Schrödinger para este modelo de uma partícula na caixa também somente admite um conjunto de valores discretos $\{E_0, E_1, E_2, \dots, E_\infty\}$ bem característicos e dependentes da largura $2L$ da caixa de potencial, ver Fig. 5.13. A diferença entre o *espectro de energia* (conjunto de valores de energia) deste presente caso com o caso anterior é que há um conjunto **finito** de valores discretos de energia total para o modelo de um poço de potencial finito, enquanto que este conjunto é **infinito** (há um infinito número de estados de energia discretos) no modelo de uma caixa de potencial infinito.

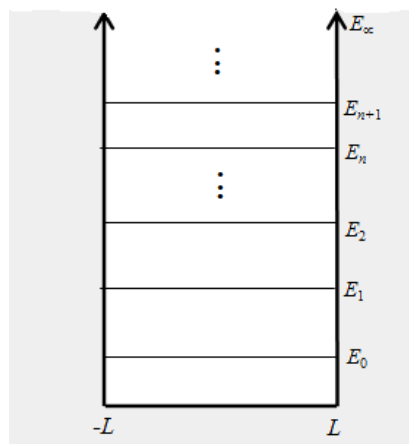


Figura 5.13: Conjunto de energias discretas possíveis para uma partícula aprisionada em uma caixa de potencial de largura $2L$.

g) Movimento de uma partícula de massa m ao longo de um anel de raio R

Este é um problema bidimensional análogo ao do caso (b), mas com a condição que a partícula tem que ter seu movimento restrito a se manter a uma posição fixa R da origem do sistema de coordenadas. Esta condição é estabelecida indicando que as

coordenadas (x, y) possíveis para descrever o movimento da partícula tem que ser tal que

$$R = \sqrt{(x^2 + y^2)}$$

para R constante. Este é o domínio para as variações das coordenadas x e y do problema. A Figura 5.14 ilustra este caso.

A partícula movimenta-se sobre o anel livre de qualquer força. Desta forma, a sua energia potencial é nula neste domínio e, como anteriormente, assumida nula, $V(R)=0$. Com estas condições, o operador hamiltoniano para o problema é:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) \quad \text{com } R = \sqrt{(x^2 + y^2)} \quad [\text{H5.8}]$$

Com este hamiltoniano, a equação de Schrödinger pode ser agora escrita por inspeção:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 \psi(x, y)}{dx^2} + \frac{d^2 \psi(x, y)}{dy^2} \right) = E \psi(x, y)$$

para (x, y) tal que $R = \sqrt{x^2 + y^2}$

ES5.8: Equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa m movendo-se no plano ao longo de um anel de raio R .

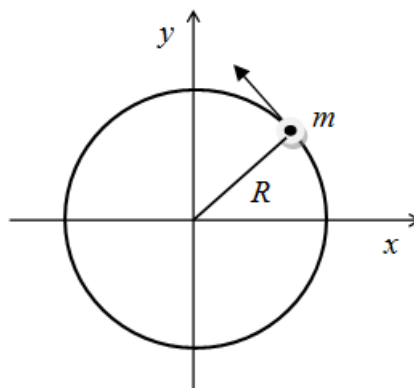


Figura 5.14: Movimento de uma partícula de massa m sobre um anel plano de raio R . Todas as posições (x, y) desta partícula devem ser tal que $R = \sqrt{(x^2 + y^2)}$, para um valor constante do raio R do anel.

h) Movimento de uma partícula de massa m sobre um disco de raio R

Este é um problema bidimensional análogo ao do caso (g). O que muda é o domínio de variação das coordenadas x e y . No presente caso este domínio é dado pela desigualdade:

$$0 \leq \sqrt{(x^2 + y^2)} \leq R$$

para um raio R constante.

Sobre o disco definido, a partícula movimenta-se livre de qualquer força. Desta forma, a sua energia potencial é nula neste domínio:

$$V_0(x, y) = 0, \quad \forall \quad 0 \leq \sqrt{(x^2 + y^2)} \leq R$$

Com estas condições, o operador hamiltoniano para o problema é:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) \quad \text{para } (x,y), \text{ tal que } 0 \leq \sqrt{(x^2 + y^2)} \leq R \quad [\text{H5.9}]$$

A equação de Schrödinger correspondente para este problema é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi(x, y)}{dx^2} + \frac{d^2\psi(x, y)}{dy^2} \right) = E\psi(x, y)$$

para (x, y) tal que $0 \leq \sqrt{x^2 + y^2} \leq R$

ES5.9: Equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa m movendo-se sobre um disco plano de raio R .

Este caso (h) e o anterior (g) podem ser formulados mais convenientemente utilizando coordenadas polares. Utilizando este sistema de coordenadas, torna-se mais simples atender as condições que fixam o domínio D de definição das coordenadas espaciais.

O sistema de coordenadas polares utiliza a coordenada angular θ , $0 \leq \theta \leq 2\pi$ e o raio vetor r para definir a posição de um ponto no plano xy , ver Figura 5.15.

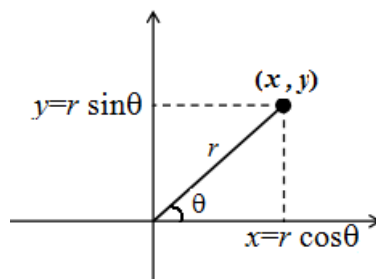


Figura 5.15: Sistema de coordenadas polares (r, θ) .

A transformação entre o sistema de coordenadas polares e cartesiana é:

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases} \quad [5.2]$$

com as inversas,

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \theta = \arctg\left(\frac{y}{x}\right) \end{cases} \quad [5.3]$$

Para utilizar o par de transformações 5.2 nos operadores hamiltonianos H5.8 e H5.9 e equações de Schrödinger ES5.8 e ES5.9, basta substituir as coordenadas x e y por $r \cos\theta$ e $r \sin\theta$ onde elas ocorrerem. Porém, um cuidado extra deve ser exercitado: é necessário escrever as derivadas parciais de segunda ordem que ocorrem no termo de energia cinética do operador hamiltoniano como derivadas parciais nas coordenadas r e θ . Isto pode ser feito utilizando a regra da cadeia (ver Calculo III) para derivadas de funções de duas ou mais variáveis. O resultado final desta transformação é:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad [5.4]$$

Utilizando as coordenadas polares definidas na Eq. 5.2 e as derivadas parciais da Eq. 5.4, o problema de uma partícula livre movendo em um anel de raio R pode ser reescrito para o operador hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad \text{com } 0 \leq \theta < 2\pi \text{ e } R \text{ é uma constante.} \quad [H5.8]$$

As derivadas primeira e segunda $\frac{\partial^2}{\partial r^2}$ e $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}$ não ocorrem no operador H5.8, pois a variável radial r é uma constante. Desta forma, a função de onda só depende da variável angular θ , $\psi \equiv \psi(\theta)$, e, conseqüentemente, qualquer derivada da função de onda com relação à coordenada radial r é zero, isto é: $\frac{\partial^2 \psi(\theta)}{\partial r^2} = 0$ e $\frac{1}{r} \frac{\partial \psi(\theta)}{\partial r} = 0$.

A equação de Schrödinger para este problema assume a forma simples, se as coordenadas polares são utilizadas:

$$-\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{\partial^2 \psi(\theta)}{\partial \theta^2} = E \psi(\theta) \quad \text{com } 0 \leq \theta < 2\pi \text{ e } R \text{ é uma constante} \quad [HS5.8]$$

Por outro lado, para o problema de uma partícula livre movendo sobre um disco circular de raio R o operador hamiltoniano tem a forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \quad \text{com} \begin{cases} 0 \leq \theta < 2\pi \\ 0 \leq r \leq R \end{cases} \quad [\text{H5.9}]$$

e a correspondente equação de Schrödinger:

$$\hat{H} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(r, \theta)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \theta)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi(r, \theta)}{\partial \theta^2} \right) = E \psi(r, \theta) \quad [\text{HS5.9}]$$

$$\begin{cases} 0 \leq \theta < 2\pi \\ 0 \leq r \leq R \end{cases}$$

Neste caso as variáveis radial r e angular θ ambas variam, e a função de onda é uma função destas duas coordenadas, $\psi \equiv \psi(r, \theta)$.

i) Movimento de uma partícula de massa m no interior e sobre a superfície de uma esfera de raio R

Este é o problema tridimensional análogo ao do caso (h). A partícula de massa m deste caso pode se movimentar no espaço e este movimento pode ser descrito pela variação de suas coordenadas cartesianas x , y e z . O domínio de variação destas coordenadas é dado pela desigualdade:

$$0 \leq \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)} \leq R$$

para um raio R constante.

Sobre o disco definido, a partícula movimenta-se livre de qualquer força. Desta forma, a sua energia potencial é nula neste domínio:

$$V_0(x, y, z) = 0, \quad \forall \quad 0 \leq \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)} \leq R$$

Com estas condições, o operador hamiltoniano para o problema é:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \quad \text{para } (x, y, z), \text{ tal que } 0 \leq \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)} \leq R \quad [\text{H5.10}]$$

A equação de Schrödinger correspondente para este problema é, então:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi(x, y, z)}{dx^2} + \frac{d^2\psi(x, y, z)}{dy^2} + \frac{d^2\psi(x, y, z)}{dz^2} \right) = E\psi(x, y, z)$$

[ES5.10]

$$\text{para } (x, y, z) \text{ tal que } 0 \leq \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \leq R$$

Novamente, uma transformação de coordenadas pode tornar mais simples atender as condições fixadas para o domínio D de definição das coordenadas espaciais.

O sistema de coordenadas esférico-polares (r, θ, φ) (ver terceiro texto auxiliar, Parte III, seção c) nos é apropriado, ver Figura 5.15.

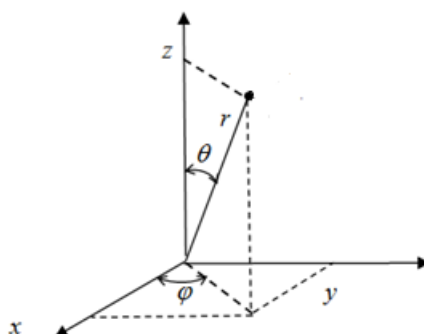


Figura 5.15: Sistema de coordenadas polares (r, θ, φ) .
 O domínio de variação destas coordenadas é $0 \leq r \leq \infty$,
 $0 \leq \varphi < 2\pi$ e $0 \leq \theta \leq \pi$.

A transformação entre o sistema de coordenadas esférico-polares e cartesiana é:

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi \sin \theta \\ y = r \sin \varphi \sin \theta \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad [5.5]$$

com as inversas,

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \varphi = \arctg\left(\frac{y}{x}\right) \\ \theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right) \end{cases} \quad [5.6]$$

Para utilizar as transformações 5.5 no operador hamiltoniano H5.10 e na equação de Schrödinger ES5.10, basta substituir as coordenadas x , y e z pelas transformações dadas pela Eq. 5.5. Novamente, um cuidado extra deve ser exercitado: as derivadas parciais de segunda ordem que ocorrem no termo de energia cinética do

operador hamiltoniano deve ser escritas como derivadas parciais nas coordenadas r , φ e θ . Isto pode ser feito utilizando a regra da cadeia (ver Calculo III) para derivadas de funções de duas ou mais variáveis. O resultado final desta transformação é:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \varphi}{r^2 \sin \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad [5.7]$$

Utilizando as coordenadas esférico-polares e as derivadas parciais da Eq. 5.7, o problema de uma partícula movendo em uma esfera de raio R pode ser reescrito para o operador hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \varphi}{r^2 \sin \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad [H5.10]$$

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad \text{e} \quad 0 \leq \theta \leq$$

A equação de Schrödinger assume uma forma própria:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2 \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \varphi}{r^2 \sin \varphi} \frac{\partial \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial \varphi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial \varphi^2} \right) = E \psi(r, \varphi, \theta)$$

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad \text{e} \quad 0 \leq \theta \leq$$

[HS5.10]

i) Operador hamiltoniano e equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio

Para o último exemplo de como um operador hamiltoniano e sua correspondente equação de Schrödinger podem ser escritos, vamos tratar um sistema de interesse real, o átomo de hidrogênio.

O átomo de hidrogênio nós já conhecemos. É um sistema atômico forma por um núcleo de massa igual a massa do próton m_p e carga $+e$ unidades eletrostáticas e um elétron com uma massa m_e característica e uma carga $-e$ unidades eletrostáticas. Neste sistema há uma interação de atração Coulombiana devido às cargas opostas e que, também já sabemos, varia com o inverso da distância entre o elétron e o núcleo atômico. A forma desta energia de atração Coulombiana é:

$$V(r_e, R_N) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x_e - X_N)^2 + (y_e - Y_N)^2 + (z_e - Z_N)^2}}$$

Nesta expressão, $r_e \equiv (x_e, y_e, z_e)$ é a posição do elétron e $R_N \equiv (X_N, Y_N, Z_N)$ a posição do núcleo atômico com relação à um sistema de coordenadas (cartesiano) fixo no laboratório. Ainda com relação à este sistema de coordenadas, a expressão para o operador quântico energia cinética do elétron (um movimento tridimensional) é:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right)$$

e para o operador quântico energia cinética do núcleo atômico é:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_N^2} \right)$$

Juntando estes três termos de energia teremos o operador hamiltoniano \hat{H} do átomo de hidrogênio. Este operador faz o papel da energia total deste sistema. Explicitamente, temos:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(r_e, R_N) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_N} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_N^2} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x_e - X_N)^2 + (y_e - Y_N)^2 + (z_e - Z_N)^2}} \end{aligned} \quad [\text{H5.11}]$$

Compare esta expressão para o operador energia total do elétron no átomo de hidrogênio com a expressão equivalente clássica, Eq. 3.45, para a energia total átomo desenvolvida no segundo texto auxiliar, Parte VII, seção g.

Em lugar do sistema de coordenadas fixo no laboratório, podemos utilizar um sistema de coordenadas fixo no centro de massa deste sistema atômico (ver segundo texto auxiliar, Parte VII, seção g). Neste caso, definimos as coordenadas internas (x, y, z) pelas diferenças,

$$\begin{cases} x = (x_e - X_N) \\ y = (y_e - Y_N) \\ z = (z_e - Z_N) \end{cases}$$

Estas coordenadas correspondem às componentes cartesianas da distância entre o elétron e o núcleo atômico. Mantendo fixo o centro de massa deste sistema atômico, o operador hamiltoniano H5.11 ganha a forma mais simples

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad [\text{H5.12}]$$

Compare esta expressão para o operador energia total do elétron no átomo de hidrogênio com a expressão equivalente clássica, Eq. 3.52, para a energia total átomo desenvolvida no segundo texto auxiliar, Parte VII, seção g. A massa μ é a massa reduzida do sistema, definida pela relação (ver segundo texto auxiliar, Parte VII, seção g):

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$$

Com o operador hamiltoniano H5.12, a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio (em coordenadas cartesianas relativas ao centro de massa deste sistema de partículas) é:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

[HS5.12]

Naturalmente, não precisamos utilizar exclusivamente um sistema de coordenadas cartesianas. Por exemplo, podemos utilizar o sistema de coordenadas esférico-polares utilizado na subseção (i) acima para reescrever o operador hamiltoniano do átomo de hidrogênio. Neste sistema de coordenadas o hamiltoniano tem a forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \varphi}{r^2 \sin \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

[H5.13]

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad \text{e} \quad 0 \leq \theta \leq \pi$$

A correspondente equação de Schrödinger para este átomo é, portanto,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2 \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial \theta^2} + \right. \\ \left. + \frac{\cos \varphi}{r^2 \sin \varphi} \frac{\partial \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial \varphi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi(r, \varphi, \theta)}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi(r, \varphi, \theta) = E\psi(r, \varphi, \theta)$$

[ES5.13]

Note como a escolha de um sistema de coordenadas pode simplificar a expressão da energia potencial, mas deixar o termo da energia cinética um pouco mais elaborado; ou vice-versa. Por exemplo, utilizando coordenadas cartesianas normalmente o operador da energia cinética tem uma forma relativamente simples, mas o termo da energia potencial é algo elaborado. Para o caso do átomo de hidrogênio, a escolha do sistema de coordenadas esférico-polares torna o termo da energia potencial bastante simples, mas a

contribuição da energia cinética torna-se algo longo. Esta é uma tônica frequentemente encontrada para se escrever expressões de energia total em mecânica e, também, em mecânica quântica. O que é buscado em geral é um compromisso entre simplificar ao máximo as expressões para o termo da energia cinética e energia potencial simultaneamente, sempre que possível.

Considerações finais

Neste texto auxiliar foram tratados vários exemplos de como determinar e escrever os operadores hamiltonianos quânticos para diferentes problemas simples de interesse da física e da química. Alguns exemplos foram explicitamente ilustrados. Para cada hamiltoniano encontrado, a equação de Schrödinger correspondente foi explicitamente escrita.

O que nos resta agora é resolver e interpretar correta e adequadamente as equações de Schrödinger escritas para um problema específico de interesse prático. A solução desta equação pode ser encontrada utilizando alguma técnica ou algoritmo desenvolvido para o tratamento de equações diferenciais.

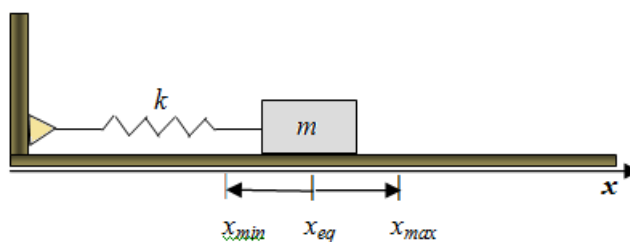
Vamos estudar ainda três casos simples utilizando a mecânica quântica: o modelo de uma partícula na caixa tratado na subseção (f), o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio. A solução deste último problema utiliza, em parte, o hamiltoniano definido na subseção (i) “movimento de uma partícula de massa m no interior e sobre a superfície de uma esfera de raio R ”.

Auto-avaliação

- 1) Um oscilador harmônico unidimensional modelo é formado por uma massa m e uma mola com constante de força k (ver figura abaixo). A energia potencial que governa este sistema mecânico é dada pela expressão

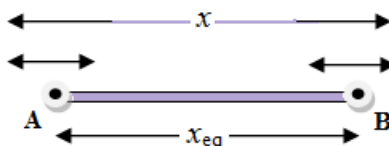
$$V(x) = \frac{1}{2} k(x - x_e)^2$$

O movimento neste sistema é ao longo do eixo cartesiano “ x ” e x_{eq} é a distância de equilíbrio deste sistema massa-mola.



Para este sistema:

- Faça um esboço da curva que representa a sua energia potencial.
 - Escreva o operador hamiltoniano para o movimento de vibração harmônico de uma partícula de massa m .
 - Escreva o operador hamiltoniano para o movimento harmônico simples de vibração de uma partícula de massa m .
- Não se esqueça de definir o domínio de variação das coordenadas utilizadas.
- 2) Moléculas não possuem uma estrutura rígida como as usualmente representadas como figuras em textos em geral. Moléculas possuem uma estrutura dinâmica com os seus átomos movimentando-se permanentemente em torno de uma posição média; uma posição de equilíbrio molecular. Este movimento é denominado de movimento vibracional.



Movimento vibracional de uma molécula diatômica AB. A distância interatômica é medida pela variável x e x_{eq} é a distância interatômica de equilíbrio.

Para uma molécula diatômica o seu movimento vibracional ocorre em uma dimensão, ao longo da linha que une os dois átomos. Vamos considerar que esta linha esteja na direção do eixo cartesiano “ x ”. E energia potencial $V(x)$ para o movimento vibracional de uma molécula diatômica pode ser muito bem representado pelo chamado *potencial de Morse*. A expressão analítica do potencial de Morse é:

$$V(x) = D_e \left(1 - e^{-\alpha(x-x_{eq})} \right)^2$$

Este potencial é definido para 3 (três) parâmetros moleculares, as constantes D_e , α e x_{eq} . Estas constantes têm uma interpretação física muito bem definida: D_e é a energia de dissociação da molécula, x_{eq} a distância de equilíbrio da molécula e a está relacionado com a força de ligação entre os átomos A-B da molécula.

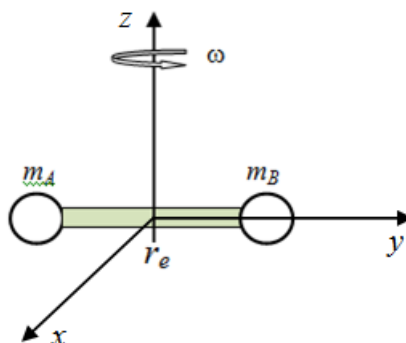
- Escreva o operador hamiltoniano para o movimento de vibração de uma molécula diatômica movido pelo potencial de Morse.
- Faça um esboço da curva que representa o potencial de Morse e identifique nesta figura a energia de dissociação D_e e a distância de equilíbrio x_{eq} .
- Faça a expansão de Taylor-MacLaurent (ver Cálculo III) para a função exponencial $e^{-\alpha(x-x_{eq})}$ que ocorre no potencial de Morse. Mantenha apenas os dois primeiros termos desta expansão e leve este resultado na expressão do potencial de Morse. O resultado obtido é para a aproximação de um movimento de vibração harmônica (oscilador harmônico simples – OHS) para uma molécula diatômica,

$${}^{\text{OHS}} V(x) = \frac{1}{2} k_e (x - x_{eq})^2$$

- Comparando o resultado aproximado obtido para o potencial de Morse encontrado após a expansão de Taylor-MacLaurent para a função exponencial e a forma de uma energia potencial (escrita acima) para um OHS, determine a relação entre a constante de força k_e e os parâmetros α e D_e do potencial de Morse.
- Escreva o operador hamiltoniano para o movimento harmônico simples de vibração de uma molécula diatômica. Não se esqueça de definir o domínio de variação das coordenadas utilizadas.

- f) Escreva a equação de Schrödinger para o movimento de vibração de uma molécula diatômica movido pelo potencial de Morse. Não se esqueça de definir o domínio de variação das coordenadas utilizadas.
- g) Escreva a equação de Schrödinger para o movimento harmônico simples de vibração de uma molécula diatômica.
- 3) Existem diferentes maneiras para moléculas armazenarem energia. Uma destas maneiras é na forma de movimentos de rotação em torno de eixos fixos e pré-definidos no espaço. A energia total de um movimento de rotação molecular é devido exclusivamente à sua energia cinética (de rotação).

Considere o movimento de rotação de uma molécula diatômica AB em torno de um eixo perpendicular ao eixo que define sua distância interatômica. Por definição, vamos chamar a direção do eixo de rotação Por razões de definição, seja “z” a direção do eixo de rotação, de tal modo que o movimento dos dois átomos que formam a molécula ocorra no plano “xy” conforme ilustrado na figura abaixo.



Rotação de uma molécula diatômica em torno de um eixo perpendicular ao eixo molecular.

Com estas definições, faça o que se pede:

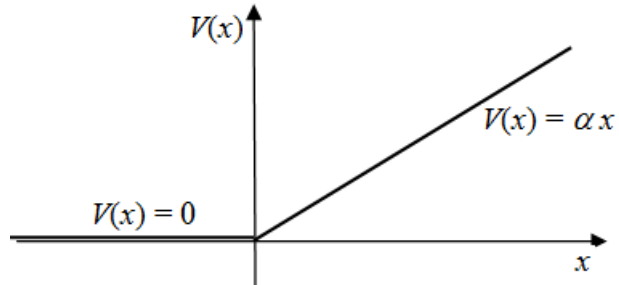
- a) escreva a expressão da energia cinética clássica para este movimento de rotação molecular. Considere o centro de massa da molécula como a origem do sistema de coordenadas utilizado.
- b) Escreva o operador hamiltoniano para o problema de rotação de uma molécula diatômica. Utilize um sistema de coordenadas cartesianas. Não se esqueça de definir o domínio de variação das coordenadas utilizadas.
- c) Escreva a equação de Schrödinger para o problema de rotação de uma molécula diatômica. Utilize um sistema de coordenadas cartesianas. Não se esqueça de definir o domínio de variação das coordenadas utilizadas.
- d) Repita os exercícios (d) e (e) acima, mas, agora, utilizando um sistema de coordenadas polares (r, θ).

4) Considere os problemas mecânicos de uma partícula de massa m movendo-se ao longo de uma linha (eixo cartesiano x) sob a ação das energias potenciais definidas abaixo. Escreva os operadores hamiltonianos e as respectivas equações de Schrödinger para cada um destes problemas.

a)

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } x \leq 0 \\ \alpha x & \text{se } x > 0 \end{cases}$$

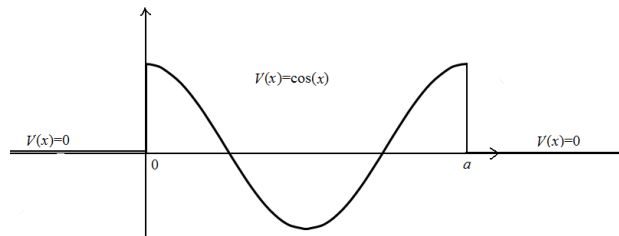
α é um número positivo.



b)

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } x < 0 \\ \cos x, & \text{se } 0 \leq x \leq a \\ 0, & \text{se } x > a \end{cases}$$

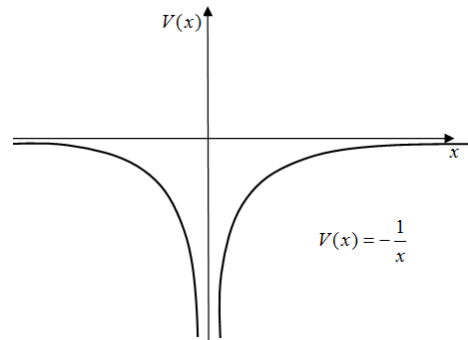
a é um número positivo.



c)

$$V(x) = -\frac{1}{x}$$

$x \neq 0$



5) Um problema mecânico é formado por uma partícula de massa m movendo-se ao longo de uma linha (eixo cartesiano x) sob a ação da energia potencial dependente do tempo

$$V(x,t) = -q x \cos(\omega t).$$

Neste potencial, q e ω são constantes positivas.

- Escreva o operador hamiltoniano e a respectiva equação de Schrödinger **dependente** do tempo para este problema.
- Podemos escrever uma equação de Schrödinger independente do tempo para este problema? Justifique sua resposta.