**Elementos de Mecânica Quântica**

**Ondas**:

Considere uma função qualquer . A operação  desloca essa função rigidamente, mantendo a forma, para a direita pela distância . Agora a função , onde  é uma velocidade, se desloca ao longo tempo para a direita sem se deformar, ou seja, trata-se do que conhecemos por ondas. Podemos trocar  por uma função do tipo , onde k tem dimensão de 1/comprimento e  dimensão de 1/tempo, de modo que o argumento  seja adimensional. Nesse caso , percebe-se que  é a velocidade da onda. Ondas harmônicas são periódicas no espaço e no tempo do tipo  ou  ou ainda . Uma função é periódica no espaço com periodicidade  se  e no tempo com periodicidade  se . No caso das ondas harmônicas sabemos que as funções seno e coseno possuem periodicidade de  pois . Então a periodicidade espacial é dada por  e a temporal é dada por , identidades mais conhecidas na forma  e . A freqüência  de um evento repetitivo é dada pelo número de oscilações em um segundo, logo , e vale a relação . A grandeza é chamada de vetor de onda,  é chamado de comprimento de onda e  é a freqüência angular. A relação entre ,  e a velocidade da onda pode ser escrita como , ou seja, em um período a onda se deslocou por um comprimento de onda . Uma onda é caracterizada então pela sua intensidade, comprimento de onda e velocidade de propagação.

Uma onda monocromática é dada pela função:



O que acontece se a onda possui várias frequências? Nesse caso temos uma superposição linear de componentes do tipo:



Ou seja as duas funções  e  estão associadas por uma transformada de Fourier em 2 dimensões com os pares de variáveis conjugadas  e .

**Largura de bandas limitadas por Transformada de Fourier:**

Vamos considerar o par de transformadas em  e  dados por:  e , sem as restrições sobre a  que a tornavam uma densidade de probabilidade, ou seja,  é uma função qualquer, inclusive complexa e pode assumir valores positivos e negativos. A única restrição é que a função seja absolutamente integrável, ou seja,  é um número real, finito e maior do que zero. Note que  transforma qualquer número complexo em um número real e positivo. A única opção para Se  é que . Embora a função  não possa representar uma função densidade de probabilidade e função  pode, pois  e . O mesmo argumento vale para . Usando essas duas densidades de probabilidade podemos expressar as variâncias no espaço  e  como:

** e** 

onde  e .

**Translação no espaço direto**. Vamos transladar a função  pela distância , obtendo . Qual a transformada de Fourier dessa função transladada .



Mudando a variável para temos:

 portanto:



Assim sabendo o par original de transformadas  obtemos pelo teorema da translação que:



Vale notar que como a translação só introduziu uma fase na transforma de Fourier essa operação preserva o módulo, ou seja:



**Translação no espaço recíproco**. Vamos transladar a função  por , obtendo . Qual a transformada inversa de Fourier dessa função transladada .



Mudando a variável para temos:

 portanto:



Assim sabendo o par original de transformadas  obtemos pelo teorema da translação que:



De novo, a translação no espaço recíproco só introduziu uma fase na transforma de Fourier preservando o módulo, ou seja:



**Translação para centrar as distribuições.**

Note que  ou seja, . Nesse caso a mudança da variável  nos leva a:



Ou seja, se substituirmos  e a densidade da distribuição para:



Uma vez que  nós temos uma variável centrada com .

Procedimento semelhante na variável  mostra que a nova distribuição  é centrada, ou seja, .

Vamos usar esses resultados para centrar as duas distribuições nos espaços direto e recíproco:

Vamos começar por  e fazer a mudança de variável  para obter a variância centrada:



Pelo teorema da translação a transformada de Fourier associada à função transladada é dada por

 e 

Dessa forma a translação no espaço direto nada mudou no recíproco:



onde  formam um par conjugado de transformadas de Fourier. Agora vamos realizar uma translação no espaço recíproco para centrar a variável , ou seja, utilizar  em lugar de . Nesse caso:



A transformada da nova função  é dada por  onde . Assim as duas funções:



Formam um par conjugado de transformadas centradas no qual:

 e 

Com isso mostramos que, sem perda de generalidade, realizando apenas operações de translação nos espaços direto e recíproco, e operações multiplicação por uma fase que preserva a norma, transformamos o nosso problema em:

 e 

onde  formam um par conjugado de transformadas de Fourier com as distribuições centradas tanto no espaço direto quanto no recíproco.

**Teorema de Parseval:**

O teorema afirma que 

Para demonstrar vamos substituir  e  na integral do lado direito:



Usando o fato de que  obtemos



Agora integramos em  usando a delta de Dirac chegando ao resultado do teorema:



Um caso particular do teorema é  que nos leva ao teorema de Rayleigh:



Se  então:





Assim  logo:



Com o resultado final dado por:



Voltando às dispersões nos espaços direto e recíproco temos:

 e 

Multiplicando as duas dispersões obtemos:



Agora  e  então:





**Desigualdade de Schwartz:**

Sabemos que  para qualquer . Agora:



.

Note que  é um número real. Portanto:



Essa equação pode ser escrita como função de  da forma  onde todos os coeficientes são reais e:







Além disso os coeficientes  e  são positivos. No caso  a igualdade será sempre verdadeira se  ou . Substituindo obtemos a desigualdade de Schwartz:



Note a validade da desigualdade para quaisquer duas funções complexas  sem nenhuma relação com a transformada de Fourier.

Usando Schwartz no nosso problema:





Fazendo a última integral por partes:

 pois  para garantir que , obtemos:



Portanto:



Ou seja: 

**Fontes de radiação eletromagnética - dipolo elétrico:** A radiação eletromagnética requer que os campos elétrico e magnético variem no tempo. Uma carga isolada é incapaz de criar uma onda eletromagnética, mas um dipolo oscilante pode irradiar. Um dipolo com momento dipolar  é composto por uma carga +q separada de uma carga –q por uma distância d. Se d oscilar no tempo esse dipolo se torna uma antena que emite a radiação eletromagnética na forma mostrada na Figura 3. Note que o dipolo não irradia na direção de seu eixo.



Figura xxx. Padrão de emissão de radiação de uma antena dipolar e de um dipolo oscilante.

**Modelos atômicos:** Já se sabia que os átomos eram compostos por cargas elétricas negativas e positivas. Entretanto, no início, se imaginavam essas cargas distribuídas como uma gelatina. Os experimentos de Rutherford [1871 – 1937] com espalhamento de partículas alfa em 1911 mostraram que a carga positiva estava concentrada em um núcleo muito pequeno com massa muito maior do que a dos elétrons. Isso levou a um modelo planetário com o núcleo tomando o lugar do sol e os elétrons girando em sua órbita presos pela atração de Coulomb [1736 – 1806], semelhante à gravitacional do tipo , onde  é uma constante chamada de permeabilidade elétrica do vácuo. A dificuldade com a utilização do modelo planetário para os átomos vem do fato de que a carga do elétron girante cria um dipolo elétrico oscilante. Em princípio, esse dipolo emitiria radiação eletromagnética, perdendo energia, e acabaria colapsando com o núcleo. O significado disso seria o de que a matéria não seria estável e o nosso universo não poderia existir.

**Dualidade Onda-Partícula:**

Einstein, com o efeito fotoelétrico, mostrou que luz, sabidamente uma onda, também se comporta como uma partícula, chamada fóton, com energia  e momento . DeBroglie, por sua vez, mostrou que os elétrons, sabidamente partículas, também se comportavam como ondas com  e , ou seja, .

**Dimensão de **

Podemos extrair a dimensão de  de uma das duas relações  ou . Da primeira  e  gosta de ser expresso em . Da outra relação vemos que  o que mostra que  tem dimensão de . Agora  e  é força,  é energia, logo voltamos à dimensão de .

**Modelo atômico de Bohr:**

Em 1913 Bohr [1885 – 1962] publicou seu modelo atômico com o qual conseguiu explicar as linhas de Balmer [1825 – 1898] e as linhas de Lyman [1874 - 1954] do átomo de hidrogênio, observadas em 1906. Lyman havia observado que um gás de hidrogênio a baixa pressão eletricamente excitado apenas emitia luz em linhas bem finas de comprimentos de onda. O modelo de Bohr fez as seguintes suposições: as órbitas dos elétrons são calculadas pelo modelo planetário, mas só podem existir se o comprimento total da órbita for quantizado em múltiplos de[[1]](#footnote-1) , ou seja, quantizou os raios das órbitas em mútiplos de . Nessas órbitas o elétron não irradia, mas ele pode saltar de uma órbita para outra emitindo ou absorvendo fótons. Para sair de uma órbita para outra energeticamente mais alta o elétron precisa absorver a energia de um fóton. Já para descer para uma órbita de energia mais baixa ele emite um fóton. A conservação da energia total se dá exigindo que a freqüência angular do fóton absorvido ou emitido seja dada por , onde E2 > E1. Com esse modelo, no desenvolvido no apêndice Átomo de Bohr, ele obteve os níveis de energia do átomo de hidrogênio dados por:



As emissões de fótons quando o elétron decai dos níveis mais altos para o nível com  é chamada é chamada série de Lyman, para  é chamada série de Balmer e para  de série de Paschen, como mostra a figura xxx. O modelo de Bohr conseguiu explicar com bastante precisão os resultados já conhecidos para essas três séries, o que o tornou um grande sucesso. Esses sucessos em que uma teoria consegue explicar completamente resultados experimentais bem conhecidos foram raros, aconteceram quando Newton explicou as 3 leis de Kepler e Planck a radiação do corpo negro. Note que a relatividade e a fórmula  fazem parte de um contexto diferente, no qual a teoria surgiu antes dos resultados experimentais.

|  |  |
| --- | --- |
| Séries de Lyman, Balmer e Paschen |  |
|  |  |

Apesar do sucesso do modelo de Bohr ele ainda não foi capaz de explicar a tabela periódica dos elementos. O axioma que simplesmente impôs não haver irradiação eletromagnética nas órbitas quantizadas também pareceu arbitrário demais, sugerindo algo mais por trás do mesmo. Os axiomas da teoria ainda precisavam de aperfeiçoamentos. A década de 1920 contou com a participação de Schroendinger, Heisenberg, Pauli e Dirac, além de Bohr, Einstein e Planck, desenvolveram a mecânica quântica com suas interpretações. Os pesquisadores pioneiros não se preocuparam muito com a formalização e foram liberando ideias novas uma atrás da outra, incluindo antimatéria. Já no final da década de 1930-1940, o matemático húngaro John Von Neuman, herói da matemática, física, computação e economia, trabalhou no sentido de formalizar matematicamente a teoria com seus axiomas bem estabelecidos.

**Equação de onda de Schroendinger:**

Após Einstein e De Broglie os físicos procuraram então descrever o movimento ondulatório dos elétrons em lugar do movimento como partícula, como feito na mecânica clássica. Na mecânica quântica momento e energia são operadores aplicados à função de onda que obedecem às relações estabelecidas por Einstein, i.e., energia  e momento  . Tomando a onda plana do tipo  como padrão notamos que:

 e que , ou seja, , então o operador energia é dado por:



Derivando em relação ao espaço:

 e que , ou seja, , então o operador momento em uma dimensão é dado por:



A onda pode ser generalizada para 3 dimensões da forma  sem modificar as derivadas em relação ao tempo. Para as derivadas espaciais notamos que  logo o operador momento vetorial é dada por .

A energia cinética é dada por  então o operador energia cinética é dado por:



O Hamiltoniano vale  então o operador Hamiltoniano é dado por  e a equação de onda de Schroendinger é expressa como:



Note que se trata de uma equação do tipo difusão,  re-escrevendo-a como:



Com um coeficiente de difusão imaginário dado por  e as fontes e sumidouros dependentes da própria função de onda na forma .

Schroendinger publicou o trabalho com a dedução dessa equação em 1926 e ganhou o prêmio Nobel por esse trabalho em 1933, apenas 6 anos após a publicação. Note-se que a função de onda explicitamente inclui números complexos que levam a funções de onda complexas e esse é um fato importante na mecânica quântica. Funções complexas não podem representar grandezas físicas cujas medidas são números reais. Mesmo assim, funções e variáveis complexas têm sido utilizadas para facilitar a álgebra e no final selecionar apenas as partes reais das variáveis obtidas. Não é o caso da função de onda da mecânica quântica, ela é intrinsecamente uma função complexa. Entretanto qualquer número complexo multiplicado por seu complexo conjugado  é um número real e positivo.

**Significado da função de onda:** Após anos de discussão sobre o significado da função de onda envolvendo disputas entre Einstein, Bohr, Schroedinger, Heisenberg e outros se chegou à interpretação de Copenhagen. O nome Copenhagen se deve ao fato de que Bohr foi professor da Universidade de Copenhagen onde fundou o Instituto de Física Teórica. Só saiu de lá em 1943 por causa da II Guerra Mundial, retornando posteriormente. Por essa interpretação o produto , um número real e positivo, representa a função densidade de probabilidade para encontrar a partícula na posição x no tempo t. Nessa interpretação o elétron estaria disperso pelo espaço com uma densidade de carga dada por . Essa interpretação também requer que  seja contínua.

**Estados estacionários:** Quando a função de onda pode ser escrita como  então  e a densidade de carga  não depende do tempo. A conclusão é que, no estado estacionário não existe dipolo oscilante, logo não pode haver irradiação de ondas eletromagnéticas, como postulado por Bohr no seu modelo de 1913. Mais ainda, se temos dois estados diferentes com  e  existirá um dipolo elétrico médio entre eles dado por  que oscila no tempo com a freqüência angular , dando origem a ondas eletromagnéticas com as freqüências previstas por Bohr. No estado estacionário o elétron , a probabilidade de encontrar o elétron em todo o espaço vale um, e , a probabilidade do elétron sair do estado  para o estado sozinho é nula, ou seja, ou está em um estado ou no outro. Note que agora é possível abrir mão do axioma de Bohr de que elétron não irradia em uma órbita estável.

**Conclusões nesse ponto são de que o elétron não irradia nos estados estacionários e que as transições entre estados envolvem fótons com a condição de energia de Planck-Einstein, .**

**Equação de Schroedinger independente do tempo**: No caso de estados estacionários, temos:  que leva à equação de Schroedinger independente do tempo: .

**Exemplo de aplicação: Partícula em uma caixa**

Considere uma partícula presa em uma caixa de comprimento “”, cujo potencial é dado por . A probabilidade de encontrar a partícula fora da região  é nula, logo a função de onda nessa região vale zero. Dentro da caixa a equação de Schroedinger é dada por: . Substituindo uma solução do tipo ,  e  obtém-se  ou . Outra solução possível seria  chegando ao mesmo resultado .

Os níveis de energia quantizados são obtidos ao se obrigar que as funções de onda sejam nulas nas bordas da caixa, em . No caso da função cosseno,  implica em  ou . Já no caso da função seno,  implica em  ou . Ou seja as funções seno levam a múltiplos pares de  enquanto as funções cosseno levam a múltiplos ímpares. No caso da função seno, , leva a uma função de onda nula, não aceitável, pois significa que não existe partícula dentro da caixa. Os níveis de energia são dados, então, por  com . A energia de transição entre dois níveis subsequentes  e  é dada por . A Figura 4 mostra os níveis de energia e as funções de onda para a partícula em uma caixa. Embora o modelo da partícula em uma caixa pareça ser muito simplista ele fornece soluções numéricas aproximadas para um bom número de outros problemas que podem ser vistos no apêndice Outras aplicações do modelo de partícula em uma caixa.



**Figura xxx.** Funções de onda e níveis de energia de uma partícula em uma caixa unidimensional. Os níveis de energia crescem com n2. As funções de onda possuem simetria[[2]](#footnote-2), simétricas [função par] e anti-simétricas [função ímpar] em relação ao eixo de simetria da caixa em x = 0.

Como se percebe do exemplo, os níveis de energia agora foram quantizados. Nesse caso é possível contar o número desses níveis discretos e das suas respectivas probabilidades. Entretanto qual será a regra para passar do espaço discreto ao contínuo? Para isso precisamos do princípio de incerteza de Heisenberg.

**Relação de Incerteza de Heisenberg:**

A relação, , é sempre válida para quaisquer duas variáveis conjugadas, isto é, variáveis associadas por uma transformada de Fourier. Para obter o princípio de incerteza de Heisenberg basta multiplicar ambos os lados dessa desigualdade por  da forma  e usar o fato de que  para chegar a:

.

Em coordenadas generalizadas teremos:



O outro par conjugado de uma onda pode ser escrito como . Novamente, multiplicando por  temos  ou:



**Contagem de estados no limite da mecânica clássica:**

Com o princípio de incerteza, portanto, percebemos que o menor tamanho de uma célula no espaço das fases tem uma área de  para cada par de variáveis conjugadas,  e . Note que as dimensões são corretas, pois  tem dimensão de . Assim, podemos considerar o caso contínuo desde que nosso elemento de volume  com , para evitar as situações em que a mecânica quântica esteja limitando o sistema. Menor do que isso temos que considerar o comportamento quântico. Agora  por mais do que um fator de 10. Então  é suficientemente grande para nossos propósitos. Assim podemos usar a seguinte regra para fazer a transposição do caso quântico ao clássico:

|  |  |
| --- | --- |
| Quântico | Clássico |
|  |  |

Com o volume da célula do espaço das fase igual a . Note também que ao dividir por  o produto  se tornou adimensional. Na realidade ainda está faltando ainda dividir pelas permutações possíveis , que se deve ao fato de que partículas idênticas na quântica são indistinguíveis. Na clássica elas são distinguíveis porque é possível acompanhar a trajetória das mesmas durante um choque. Sem a divisão por surge o famoso paradoxo de Gibbs, que será discutido depois. Por enquanto devemos aceitar a regra de transposição do caso quântico ao clássico dada por:

|  |  |
| --- | --- |
| Quântico | Clássico |
|  |  |

**Átomo de hidrogênio:** O problema matemático para encontrar as funções de onda do átomo de hidrogênio foi o de resolver a equação de Schroedinger com potencial de Coulomb nas três dimensões:



Esse problema possui solução analítica mas exige uma matemática completamente fora do escopo desse texto. Entretanto, essas funções de onda formam a base de toda a química moderna e apresentaremos apenas seus resultados principais. As funções de onda dependem de 3 números quânticos, ,  e , inteiros. O é chamado número quântico magnético e quantiza o momento angular na direção z, , o  é chamado número quântico de momento angular [nos informa sobre as órbitas dos elétrons] e quantiza o momento angular total  e o  é chamado número quântico principal e fornece os mesmos níveis de energia do modelo de Bohr. O pode variar de -a +, ou seja, para cada  temos 2+1 ´s possíveis. O pode variar de 0 até e  varia de 1 até infinito.

Os orbitais [o conceito de órbita foi substituído pelo conceito de orbital, isto é uma distribuição espacial de probabilidade de encontrar o elétron em volta do núcleo] com  ganharam historicamente letras específicas, começando com para  [de *sharp*],  para  [de principal] ,  [de *diffuse*] para e  para  [de fundamental]. Toda a tabela periódica pode ser explicada com no máximo  de modo que não havia uma letra específica para designar. A convenção então é seguir a ordem alfabética a partir de , como mostra a tabela abaixo.

Tabela 4: Convenção para as letras correspondentes a cada orbital

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | ... |
| Designação |  |  |  |  |  |  |  |  |  | ... |

A tabela 5 mostra a hierarquia dos números quânticos dos diferentes orbitais e a Figura 6 mostra gráficos de  [densidade de probabilidade] para alguns orbitais. O número quântico m está relacionado a orientação da probabilidade de encontrar elétrons no espaço. Assim, de acordo com a tabela, para  e a distribuição é esférica. Para  então há 3 orientações possíveis para a distribuição e assim por diante.

Tabela 5: ordenamento dos orbitais pelos números quânticos n,  e m.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| n | m = 0 | m = -1, 0, +1 | m = -2 a +2 | m = -3 a +3 |  |
| 1 | 1 |  |  |  |  |
| 2 | 2 | 2 |  |  |  |
| 3 | 3 | 3 | 3 |  |  |
| 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Orbitais tipo s** | **Orbitais tipo p** | **Orbitais tipo d** |
|  |  |  |

**Figura 6.** Gráficos de  para alguns orbitais

**Degenerescência:** Quando mais de um orbital diferente possui a mesma energia dizemos que o mesmo é degenerado. No exemplo do átomo de hidrogênio se percebe que os orbitais são degenerados nos índices quânticos  e , ou seja, por exemplo os orbitais ,  e  têm o mesmo número quântico principal e portanto são degenerados pois possuem a mesma energia.

A degenerescência em , entretanto, é chamada de acidental e deixa de existir quando se considera mais de um elétron na presença do núcleo. Quando a carga do núcleo aumenta, a energia negativa cresce em módulo, pois , onde  é o número de prótons do átomo. Os primeiros níveis de energia crescem em módulo com  se tornando muito profundos. Entretanto, à medida que um orbital se completa com elétrons, fecha-se uma camada esfericamente simétrica e os elétrons mais externos passam a ver uma carga do núcleo menor, chamada caroço nuclear.

A interação elétron-elétron é repulsiva e tende a aumentar o nível de energia, enquanto a interação elétron-núcleo é atrativa e abaixa o nível de energia. Um orbital que penetra no caroço aproxima a nuvem eletrônica do núcleo diminuindo sua energia. Um átomo neutro com Z prótons também tem Z elétrons, de modo que os últimos elétrons tendem a enxergar um caroço com um próton apenas. Daí surge a regra que afirma que a energia cresce para ’s maiores. O modelo planetário mostra que a posição de mínimo dos Elétrons cresce com o momento angular, logo quanto maior o  mais afastado do núcleo estará o elétron, e energia será mais alta. Então, para mais de um elétron a hierarquia de energias mais baixas é S, P, D, F, etc. Cada vez que se completa uma camada dessas a nuvem eletrônica se torna esfericamente simétrica e os elétrons mais externos percebem apenas o caroço. A Figura 7 mostra como variam os níveis de energia quando se considera mais de um elétron comparada com o caso de um elétron apenas. Essas ideias podem ser visualizadas segundo um diagrama de Hund mostrada na Figura 8 que fornece o ordenamento dos níveis de energia dos orbitais.



**Figura 7.** Níveis de energia quando se considera mais de um elétron comparada com o caso de um elétron apenas



**Figura 8.** Regra de Hund de preenchimento dos orbitais.

**Spin e partículas idênticas:** Não seria possível explicar a tabela periódica sem o conceito de spin. O momento de dipolo magnético é criado por correntes girando em um circuito, e é definido por , onde i é a corrente [carga por unidade de tempo] e A, a área do circuito percorrido pela corrente. Um elétron em um movimento circular dá uma volta completa no tempo  correspondendo a uma corrente  e ao momento de dipolo magnético , onde  é a massa do elétron e  é o momento angular quantizado em múltiplos de  com o variando de - a +. Isso significa tanto que os elétrons podem criar um campo magnético quanto que sofrem a ação de um campo magnético externo. O momento de dipolo magnético pode variar de um em um em múltiplos de .

Em 1925 Stern [1888 – 1969] e Gerlach [1889 - 1979] observaram que um feixe de elétrons que atravessava um campo magnético não homogêneo era dividido em dois feixes, um para cima e outro para baixo, e perceberam ainda mais, que tinham momento de dipolo magnético correspondente a um número . O m continua saltando de um em um, mas de números semi-inteiros. A interpretação foi a de que o elétron também tinha um movimento de rotação em torno de seu próprio eixo e foi chamado de spin. Depois se descobriu que prótons e nêutrons e outras partículas da física também possuíam spin. A Ressonância Magnética Nuclear depende do spin dos núcleos, prótons e nêutrons. Partículas com spins inteiros são chamadas de BOSONS [em homenagem a Bose] e partículas com spin semi-inteiros são chamadas de FERMIONS, [em homengame a Fermi]. Elétrons e prótons possuem spin ½ e são Férmions.

**Partículas idênticas e indistinguibilidade:**  Na mecânica clássica as partículas, mesmo idênticas, são distinguíveis porque é possível acompanhar a trajetória de cada uma delas ao longo do tempo e saber qual é qual no final do processo. Mas isso deixa de ser verdade na Mecânica Quântica. O princípio de incerteza de Heisenberg proíbe acompanhar a trajetória. Pode-se pensar da seguinte forma: somos capazes de identificar uma partícula fora do limite do pacote de ondas associado à partícula, da ordem do comprimento de onda de De Broglie. Quando as funções de onda se superpõem entretanto as trajetórias se embaralham e não conseguimos mais distinguir as partículas. Isso significa que é impossível distinguir por qualquer efeito observável a permutação de uma partícula 1 pela 2. Esse princípio parece simples, mas traz enormes consequências para a física atômica e molecular.

Não podemos observar diretamente uma função de onda, que é complexa. Só podemos observar o . Se construíssemos a função de onda notaríamos a permuta das partículas 1 e 2, pois  e .

**Funções simétricas e anti-simétricas:** Por outro lado a função simétrica tem a propriedade , assim como a função anti-simétrica  tem a propriedade . Nos dois casos entretanto as  são indistinguíveis, pois  e . A simetria advinda da indistinguibilidade das partículas exige que as funções de onda de duas partículas, ou mais, sejam simétricas ou anti-simétricas.

**Pauli postulou que as partículas com spin semi-inteiro, 1/2, 3/2, 5/2,... etc, Fermions, possuem funções de onda anti-simétricas, enquanto as partículas com spin inteiro, 0, 1, 2, 3, ... etc, Bósons, possuem funções de onda simétricas.**

Escrevendo é possível obter uma função de onda anti-simétrica misturando  ou . As funções de onda de um spin, entretanto, só podem ser [spin - para - cima] ou  [spin - para - baixo] e as funções simétricas e anti-simétricas de dois spins são dadas por:

 correspondendo a três estados possíveis. Por isso é chamada de TRIPLETO.

 correspondendo a um estado apenas. Por isso é chamada de SINGLETO.

O estado tripleto é sempre acompanhado por uma função espacial anti-simétrica, enquanto o singleto é acompanhando por uma função espacial simétrica. As funções de spins obedecem as propriedades gerais das funções de onda de modo que ,  mas .

**Regra de exclusão de Pauli:** Cada estado, incluindo spin, só admite um elétron. As funções espaciais anti-simétricas são nulas se os estados são os mesmos, pois  para qualquer estado quântico n. Mas a função espacial simétrica não é nula . No mesmo estado, portanto, só podemos misturar as funções espaciais com singletos. Trata-se da regra do pareamento de dois elétrons, spin para cima e spin para baixo, em cada nível,.

Para uma mistura de estados diferentes, entretanto, podemos misturar as funções de onda espaciais anti-simétricas com tripletos e simétricas com singletos. Podemos mostrar que nesse caso o estado tripleto terá energia mais baixa. A função espacial anti-simétrica, mesmo para uma mistura de duas funções diferentes,, por conta do sinal negativo, será nula sempre que . Isso significa que as nuvens eletrônicas dos dois elétrons se afastam entre si, o que significa menos energia repulsiva (positiva) entre os elétrons diminuindo a energia total. Já a função espacial simétrica, , com sinal positivo, do estado singleto, não é nula em , aumentando a energia repulsiva e o nível de energia. Com isto pode-se montar uma hierarquia. Se existe apenas um estado com energia mais baixa ocupa-se o mesmo com no máximo dois elétrons com spins opostos. Se existem mais de um estado com mesma energia evita-se o pareamento [usam-se os estado tripletos] ao máximo, até ser obrigatório o pareamento. O maior m, momento angular, tem energia mais baixa e preferência. Usando a regra do pareamento e o diagrama de Hund é possível agora explicar a tabela periódica.

**Apêndice. Propriedades da Função Delta de Dirac:**

1.  com 

Para mostrar essa propriedade basta fazer a integral por partes:  logo:  e . No nosso caso  e , portanto  e . Então:

 CQD

1. 

 por outro lado:

 que nos leva a  ou seja  e  CQD.

1.  onde  são as raízes da , ou seja, .

Sabemos que  em torno de uma raiz de . Suponha que , que é o caso mostrado na figura xx (a). Nesse caso  onde  e .

Então:  logo .

Por outro lado se  nós temos o caso da figura xxx (b) com . Nesse caso:



logo .

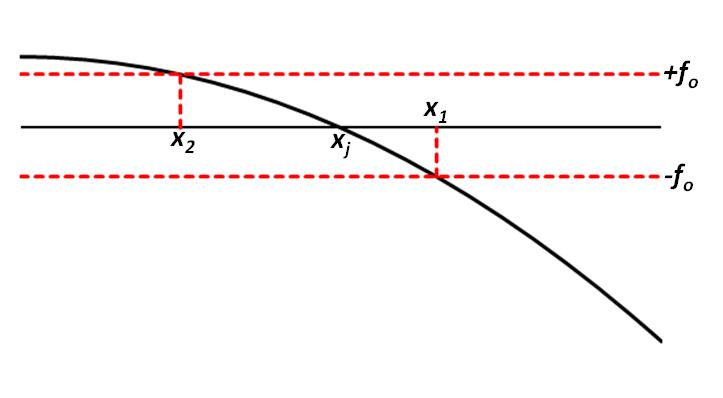
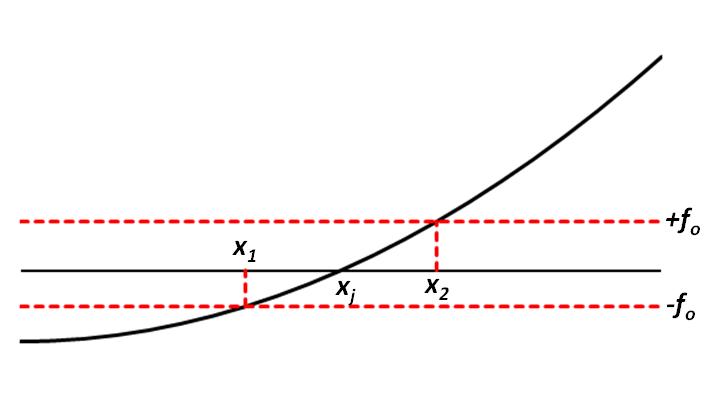


Figura xxx. (a) caso em que  e . (b) caso em que  e .

Podemos juntar os dois casos afirmando então que . Finalmente, devemos somar em todas as raízes, obtendo:



Casos particulares:

1. 
2. 

**Apêndice. Modelo de Bohr para átomo de Hidrogênio:**

Em primeiro lugar o modelo planetário. No átomo do hidrogênio o núcleo tem um próton com carga +e e um elétron com carga –e, onde e= 1.60217646 × 10-19 Coulombs é a carga fundamental do elétron. A força centrípeta que mantém o elétron na órbita circular vem força de atração elétrica de Coulomb: , que pode ser reescrita na forma  ou ainda . Aplicando a condição de Bohr sobre o raio da órbita  obtém-se a quantização do momento linear , do raio da órbita , onde  é chamado de raio de Bohr, e da energia cinética , dada por .

Lembrando que a energia potencial é dada por , a energia potencial é quantizada em  e a energia mecânica total  é quantizada em , onde  é chamada de Energia de Rydberg e vale . A unidade elétron-Volt é a energia para acelerar um elétron por um volt e vale .

O nível de energia mais baixo tem , os próximos têm , , , etc. Vale a pena notar que nos pontos em que a energia mecânica é igual à potencial, a energia cinética é nula, a partícula parou e vai retornar. Esses pontos são chamados pontos de retorno. Como a energia potencial nesse caso é sempre negativa , enquanto a energia total do elétron for negativa ele está preso ao núcleo, em órbitas com raios cada vez maiores. Se o elétron adquirir energia mecânica zero ou positiva ele estará livre do núcleo e o átomo se ioniza. A energia de ionização do átomo de hidrogênio é, portanto, de 13,6 eV.

A transição óptica entre dois níveis requer fótons com energia . Uma regra prática para encontrar o comprimento de onda dos fótons envolvidos em uma transição óptica em que se conhecem os níveis em eV é dada considerando que . Usando ,  e , obtemos . Logo o comprimento de onda para qualquer energia pode ser estimado com a fórmula . Enquanto a energia mecânica for negativa o elétron está preso ao núcleo. Para ionizar o átomo de hidrogênio é necessário usar fótons com comprimento de onda de , na região do ultravioleta [10 nm a 400 nm].

As linhas da série de Lyman correspondem às transições entre os níveis  e , com energias dadas por , enquanto as linhas da série de Balmer correspondem às transições para o nível 2, . Usando as fórmulas acima podemos criar a tabela a seguir:

Tabela 1: Séries de Lyman do átomo de Hidrogênio.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Nível final = 1 | Nível inicial | Energia [eV] |  [nm] |  [nm] observado |
| Lyman- | 2 | 10,20 | 121,52 | 121,567 |
| Lyman- | 3 | 12,09 | 102,517 | 102,518 |
| Lyman- | 4 | 12,75 | 97,202 | 97,202 |
| ionizado |  | 13,6 | 91,1265 | 91,1267 |

A série de Balmer corresponde às transições entre os níveis  e , com energias dadas por . Usando as fórmulas acima podemos criar a Tabela 2:

Tabela 2: Séries de Balmer do átomo de Hidrogênio.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Nível final = 2 | Nível inicial | Energia [eV] |  [nm] |  [nm] observado |
| H- | 3 | 1,889 | 656,11 | 656,3 vermelho |
| H- | 4 | 2,551 | 486,00 | 486,1 azul |
| H- | 5 | 2,857 | 433,94 | 434,1 violeta |
| ionizado |  | 3,401 | 364,51 | 364,6 ultravioleta |

**Apêndice. Outras aplicações do modelo de partícula em uma caixa:**

**Energia liberada na combustão:** O modelo pode ser usado para estimar a energia liberada na quebra de uma ligação C – C, cuja distância é da ordem de 0,15 nm. Assumindo que o elétron pode se movimentar por uma distância correspondente ao dobro da distância de ligação, ou seja, 0,3 nm, a energia do mesmo será de 4,18 eV= 6,69 x 10-19 J/ligação. Multiplicando pelo número de Avogrado, N = 6,02 x 1023, obtém-se um número da ordem de 400 KJ/mol, bastante próximo do valor real de 350 KJ/mol para um modelo tão simples.

**Níveis de energia de uma cadeia carbônica conjugada:** Quando acontece uma conjugação do tipo podemos considerar que cada átomo de carbono deixa um elétron livre para se mover ao longo de uma cadeia linear, ou seja, espera-se que o modelo de partícula em uma caixa possa estimar os níveis de energia. A absorção do fóton de menor energia, excitação nos termos de fluorescência, se dá entre os elétrons que ocupam o nível de energia mais alto [HOMO – *Highest Ocuppied Molecular Orbital*] para o nível não ocupado de energia mais baixa [LUMO – *Lowest Unocuppied Molecular Orbital*]. Essa transição é conhecida como a transição HOMO-LUMO. Uma cadeia com j átomos terá j elétrons livres, que serão distribuídos segundo a regra de dois elétrons por nível. Nesse caso, o último nível ocupado será para .([[3]](#footnote-3)) Nesse caso  e  com a energia de transição dada por . As distâncias de ligação dos átomos de carbono variam entre 0,13 nm [cadeia do benzeno] a 0,16 nm. A tabela 3 abaixo mostra os comprimentos de onda esperados por esse modelo simples em função do número de átomos de carbono conjugados.

Tabela 3: Comprimentos de onda esperados em função do número de átomos de carbono conjugados.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Número de átomos  de carbono |  [nm] da transição  a=0,13 nm |  [nm] da transição  a=0,14 nm |  [nm] da transição  a=0,15 nm |
| 4 | 180 | 210 | 240 |
| 6 | 290 | 330 | 380 |
| 8 | 400 | 460 | 530 |
| 10 | 510 | 590 | 670 |
| 12 | 620 | 720 | 820 |
| 14 | 730 | 840 | 970 |

A Figura xxx mostra as bandas de excitação pra três moléculas, o benzeno, com k = 6, o fluóroforo GFP [*Green Fluorescent Protein*] com 8 carbonos conjugados e a Rodamina B com 10 carbonos conjugados. Comparando as bandas de excitação observadas com a tabela 3 acima se percebe que o modelo simples pode dar uma estimativa da posição da excitação dentro de um fator de 2.



**Figura xxx.** Modelo de partícula em uma caixa para moléculas orgânicas conjugadas.

**Oscilador Harmônico:** Outra aplicação do modelo de partícula em uma caixa simples é o do oscilador harmônico, aplicado para a quantização das vibrações moleculares. No modelo do oscilador harmônico a força segue a lei de Hooke , o potencial é dado por  e a equação de Schroedinger é dada por . Essa equação pode ser resolvida mas com funções matemáticas complicadas [polinômios de Hermite nesse caso]. Entretanto existe um argumento simples para mostrar que, nesse caso, os níveis serão igualmente espaçados, ao contrário da caixa em que eles crescem com n2. Como o potencial agora muda com a posição dos elétrons de cada nível de energia En, os elétrons percebem uma caixa com dimensão an cada vez maior. O modelo simples é tomar , ou  e substituir na equação . Ou seja para o potencial do tipo  os níveis de energia quantizados são igualmente espaçados, . Essa foi à suposição utilizada por Planck para obter o resultado da radiação do corpo negro.

**Potencial Coulombiano. Átomo de Hidrogênio novamente:** Interessante notar como um argumento do mesmo tipo pode mostrar que para o potencial do tipo  [caso do átomo de hidrogênio] os níveis de energia dependem de n na forma . Nesse caso , levando a fórmula da partícula em uma caixa , que foi o resultado obtido no modelo de Bohr.

1. Na realidade Bohr quantizou o momento angular  [↑](#footnote-ref-1)
2. Uma função par, simétrica, tem a propriedade  enquanto uma função ímpar, anti-simétrica, tem a propriedade. [↑](#footnote-ref-2)
3. A função inteiro de x, int(x), fornece a parte inteira do número independente se as decimais estão acima ou abaixo de 0,5. Assim int(3,5) = 3. Se k=par, k/2 será inteiro e int[(k/2)+1/2] = k/2. Se k = ímpar, todos os níveis até [k-1]/2 estariam ocupado, mas existirá um elétron a mais no nível [k-1]/2 +1 = (k+1)/2. A função int[(k+1)/2] fornece então a resposta correta para k par ou ímpar. [↑](#footnote-ref-3)