QF530 - Introdução à Química Quântica e à Espectroscopia Molecular

Leandro Martínez
leandro@iqm.unicamp.br

Lista de Exercícios

Última atualização: 4 de novembro de 2020

Nota

Muitos dos exercícios que envolvem cálculos, gráficos, integrações, etc. Fique à vontade para usar a fantástica ferramenta disponível em `www.wolframalpha.com`.

Fundamentos Históricos

1. Na mecânica ondulatória clássica (como no caso do som, das ondas de água, etc) é possível gerar ondas de qualquer frequência com qualquer energia. Por exemplo, é possível gerar um som muito agudo (alta frequência) porém muito pouco intenso (pouca energia). O que muda nesta descrição com a introdução da condição de energia de Planck, $E = h\nu$?

2. Na mecânica ondulatória clássica, a energia de uma onda é proporcional ao quadrado de sua amplitude. É possível conhecer a energia de uma onda clássica apenar com uma foto da onda?

3. Após polarizar a luz em uma determinada direção, digamos, z, podemos fazer os seguinte experimento: Primeiro, podemos passar esse feixe de luz por um polarizador orientado na própria direção z, e observaríamos que o feixe passa inalterado, confirmando que todos os fótons têm a mesma polarização. Em seguida, podemos passar esse mesmo feixe por um polarizador orientado a 45° em relação ao eixo z. Observaremos que apenas 50% dos fótons passam (a intensidade do feixe diminui em 50%). Mas se todos os fótons eram iguais, por que uns passaram e outros não? Ao aceitar a existência dos fótons e ao atribuir uma polarização para cada fóton, temos como escapar de uma interpretação puramente probabilística para este experimento?

4. Quando átomos de prata são bombardeados através de um campo magnético não-uniforme, ocorre a separação do feixe em dois grupos (experimento de Stern-Gerlach). Descreva o experimento de Stern-Gerlach sequencial, em que o campo magnético não uniforme é usado para separar o feixe em diferentes orientações espaciais. Explique o resultado do experimento com base no princípio de incerteza aplicado às componentes de spin (assuma, simplesmente, que o princípio se aplica nesse caso - o que é verdade).

5. Na mecânica quântica, para conhecer a energia de uma onda eletromagnética, você precisa conhecer sua frequência, de acordo com a relação de Planck. Imagine que você "tirou uma foto" de uma onda eletromagnética em um determinado instante (isto é, mediu sua intensidade em função da posição). Você veria algo parecido com uma função periódica, um seno, digamos. Apenas com essa foto, é possível determinar a energia da onda?

6. Uma foto é uma medida instantânea da amplitude em função da posição. Se, como esperado, você percebeu que a energia da onda quântica não pode ser determinada apenas com uma foto (porque ela nada diz da frequência da onda), discuta como fazer um experimento que permita determinar essa energia. Se uma foto não é suficiente, um filme é? A qualidade da medida da energia da onda, agora, depende do tempo desse filme?

7. Use a análise anterior para entender como a relação de Planck leva a uma das formulações do princípio de incerteza, associada a medidas de energia e tempo, $\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$.

8. Relembre o experimento do efeito fotoelétrico e suas principais implicações, no que se refere a: 1) a existência de partículas de luz, 2) à densidade dessas partículas de luz no espaço.

Equação de Schroedinger (primeira abordagem)

9. A equação de uma onda clássica, unidimensional, é
$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$
em que $u = u(x,t)$ é a equação da onda, como função da posição e do tempo. Mostre que $u(x,t) = A\cos(\omega t)\,\mathrm{sen}(kx)$ é uma solução da equação.

10. Entenda o significado de ω e k. E que ω pode ser escrito como $2\pi\nu$, onde ν é a frequência da onda, e que $k = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda.

11. Mostre que $v = \omega/k$, e que pode ser interpretado como uma medida da velocidade da onda.

12. Desenhe como a amplitude da onda varia com a coordenada x, para um tempo fixo.

13. Desenhe como a amplitude da onda varia com o tempo, em uma posição do espaço.

14. Use a solução geral com separação de variáveis, $\Psi(x,t) = \psi(x)f(t)$ na equação do exercício 9 mostre que podemos obter uma equação apenas para a parte espacial, com a forma
$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\psi(x) = 0$$

15. Procure, agora efetivamente, resolver a equação do exercício 9. Para isso, use o método da separação de variáveis, como feito no exercício 14, e encontre soluções para a parte espacial e para a parte temporal separadamente.

16. Mostre que na mecânica clássica o momento de uma partícula pode ser calculado por $p = \sqrt{2m[E - V(x)]}$, onde E é a energia total e $V(x)$ é a energia potencial da partícula como função da posição.

17. Usando o resultado do exercício anterior e a proposta de De Broglie para o comprimento de onda de uma partícula, obtenha a equação
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$
que corresponde à parte espacial da equação de Schroedinger unidimensional.

Entendendo a equação de Schroedinger

18. Imagine uma partícula confinada em um poço de potencial. O potencial é nulo no intervalo $0 \le x \le a$ e muito alto (infinitamente alto) em $x < 0$ e em $x > a$. A partícula, portanto, não pode ser encontrada fora do intervalo. Uma solução da equação da questão 17 para este problema é
$$\psi(x) = C\,\mathrm{sen}\left(\frac{\pi}{a}x\right), 0 \le x \le a$$
$$\psi(x) = 0, x < 0, x > a$$
onde C é uma constante qualquer. Mostre que no interior do poço, a função satisfaz a equação, e determine o valor de energia correspondente. (Fora do poço a equação é trivialmente satisfeita por $\psi(x) = 0$ para todo x.)

19. Resolva, agora efetivamente, a equação diferencial da questão 17, obtendo todas as soluções possíveis, e suas energias, no caso da partícula na caixa.

20. Desenhe as funções $\psi(x)$ no intervalo $0 < x < a$ para as oito soluções de menor energia.

21. Desenhe a função $\psi(x)$ no intervalo $0 < x < a$ para a solução que tem a centésima energia, contando da menor para a maior.

22. Desenhe a função $\psi(x)$ no intervalo $0 < x < a$ para a solução que tem a milésima energia, contando da menor para a maior.

23. Desenhe um diagrama de níveis de energia indique a energia relativa das soluções de menor energia que você obteve. Discuta como varia a energia das transições entre níveis de energia consecutivos de acordo com estes níveis de energia.

24. Agora vamos olhar a equação de Schroedinger como um problema de autovalores. Relembremos do que se trata isto. Considere a seguinte equação

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

onde o vetor $\vec{x} = (x_1, x_2)$ e o número real λ são desconhecidos.

(a) Mostre que o vetor $\vec{c} = (1, 0)$ é solução da equação acima para $\lambda_c = 2$.

(b) Mostre que todos os vetores múltiplos de $\vec{c}$ também são soluções da equação, para o mesmo valor de λ_c.

(c) Mostre que o vetor $\vec{d} = (0, 1)$ também é uma solução da equação, que todos os múltiplos de $\vec{d}$ também são soluções, e que indique qual é o valor de λ_d correspondente.

(d) Mostre que $\vec{c}$ e $\vec{d}$ não são múltiplos um do outro. Ainda mais, mostre que são ortogonais.

(e) Mostre que todos os múltiplos de $\vec{c}$ são ortogonais a todos os múltiplos de $\vec{d}$.

Chamemos de A a matriz $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$. O vetor $\vec{c}$ e todos os seus múltiplos são chamados de *autovetores* da matriz A, *associados* ao *autovalor* λ_c. O vetor $\vec{d}$ e todos seus múltiplos são chamados de autovetores da matriz A associados ao autovalor λ_b.

25. Quais são os autovetores e autovalores da matriz $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$? Mostre que os autovetores associados aos autovalores diferentes são ortogonais.

26. Quais são os autovetores e autovalores da matriz $\begin{bmatrix} 3 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$? Mostre que os autovetores associados aos autovalores diferentes são ortogonais.

27. Todas as matrizes simétricas tem autovalores reais, e autovetores associados a autovalores diferentes ortogonais. Será que você consegue demonstrar isso para a matriz genérica $\begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix}$?

28. A equação da questão 17 também é uma equação de autovalores, que tem propriedades muito parecidas às que você demonstrou nos itens anteriores. Por exemplo, tome as soluções da equação que você obteve na questão 19. A cada solução corresponde um valor de energia diferente. As soluções correspondem aos autovetores da equação de Schroedinger, que como são funções (não vetores), são chamadas *autofunções*. A cada autofunção corresponde uma energia, que são os *autovalores* da equação de Schroedinger.

(a) Mostre que todos os múltiplos das soluções que você encontrou também são soluções da equação (na verdade, você já deve ter percebido isso ao tentar resolver a equação).

(b) Mostre que se você escolher duas soluções distintas (associadas a diferentes energias) quaisquer, essas soluções são ortogonais. Duas funções (reais) são ditas ortogonais se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x)dx = 0$$

Dica: procure quanto vale a integral indefinida $\int \operatorname{sen}(ax)\operatorname{sen}(bx)dx$.

29. A equação de Schroedinger para o oscilador harmônico é, de acordo com a equação do exercício 17,

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

onde m é a massa da partícula e k é a constante de força do oscilador, portanto, $kx^2/2$ é sua energia potencial. Uma solução de menor energia desta equação é

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

onde $\alpha = \sqrt{(km/\hbar^2)}$.

(a) Mostre que $\psi_0(x)$ é uma solução da equação.

(b) Mostre que a energia associada a $\psi_0(x)$ é $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$

(c) Mostre que qualquer múltiplo de $\psi_0(x)$ é também uma solução da equação associada ao mesmo valor de energia.

30. A operação

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

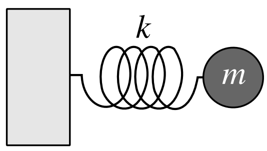
é chamada de "operador" energia total, ou *Hamiltoniano* do sistema. Motre que este é um *operador linear*, isto é, que se a e b são constantes,

$$H(af(x) + bg(x)) = aHf(x) + bHg(x).$$

31. Imagine que um sistema pode ser escrito como a soma de duas autofunções do operador, ou seja, $\psi(x) = f(x) + g(x)$, com $Hf(x) = E_f f(x)$ e $Hg(x) = E_g g(x)$. O estado $\psi(x)$ é uma autofunção de H associada à soma das energias de $f(x)$ e $g(x)$?

Valores médios esperados e probabilidade

32. Imagine um oscilador harmônico clássico, isto é, uma massa presa a uma mola, como ilustrado na figura abaixo.



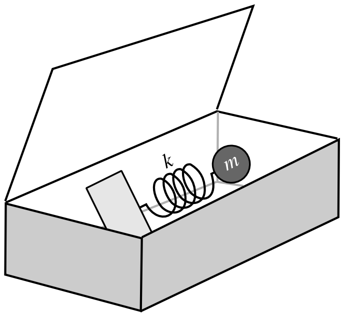
A constante de força da mola é k e a massa do objeto é m. A mola é ideal, não há atrito, e a massa da mola é desprezível. Considere que a posição da massa tem origem, $x = 0$, quando a mola está totalmente relaxada.

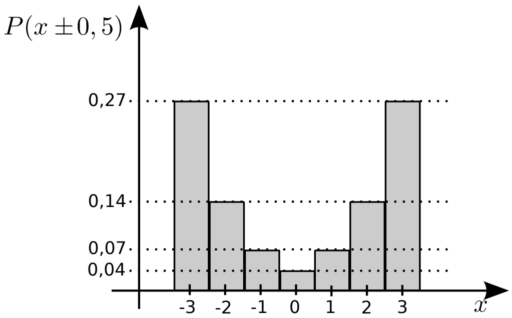
(a) Qual a energia total da mola se a *velocidade* do objeto quando *ele passa pela origem* é 1 ms^{-1}?

(b) Qual a energia total da mola se $k = 1,0$ Jm^{-2} e a distensão máxima da mola é de 1 m? Para responder esta pergunta, você usa alguma informação sobre a velocidade da mola?

(c) O princípio de incerteza diz que você não pode conhecer, com precisão absoluta, a posição e o momento de uma partícula. Em vista deste fato, a energia total de um oscilador harmônico quântico poderia ser calculada a partir das informações dos exercícios anteriores? As perguntas anteriores poderiam ser formuladas, da mesma forma, para um oscilador harmônico quântico?

33. A medida da energia potencial média de um oscilador harmônico clássico pode ser obtida com o seguinte experimento: Coloque o oscilador dentro de uma caixa (como mostra a figura abaixo). Abra a caixa rapidamente e anote a posição (x) da massa. Faça isso muitas vezes e construa um histograma que indique a probabilidade de encontrar o oscilador em um intervalo $x \pm \Delta x$ em função de x. Suponha que alguém fez este experimento e obteve o histograma abaixo:





Sabendo que a constante de força do oscilador é $k = 1$ Jm^{-2}, calcule a energia potencial média do oscilador, de acordo com o histograma (as distâncias estão em metros).

O mesmo experimento poderia ser feito para um oscilador harmônico quântico, já que você *pode* medir a posição da partícula com a precisão que quiser. Talvez a sua medida destruísse o oscilador cada vez, e você precisasse recomeçar o experimento com outro oscilador idêntico ao inicial mas, de todas formas, o mesmo histograma poderia ser construído e você poderia calcular a energia potencial média.

34. Há duas situações distintas na mecânica quântica no que se refere à medida de uma propriedade. Uma é aquela em que a função que descreve o sistema é uma *autofunção* do operador associado àquela propriedade, outra é aquela em que não é. Você mostrou, no exercício 29, que a solução de menor energia é uma autofunção do operador Hamiltoniano, associado a um valor de energia preciso, E_0. Mostre que esta mesma função não é uma autofunção nem do operador de energia cinética, nem do operador energia potencial.

35. A densidade de probabilidade de encontrar um fóton em cada região do espaço é proporcional à densidade de fótons por volume. Esta, por sua vez, é proporcional à intensidade da luz, ou seja, ao quadrado da amplitude da onda eletromagnética. Por analogia, a densidade de probabilidade de encontrar uma partícula (como um elétron) em cada região do espaço, deve ser proporcional ao quadrado da amplitude da onda que descreve a partícula na formulação de Schroedinger da mecânica quântica. Qual é a *probabilidade* de encontrar uma partícula em um elemento de volume dV se a amplitude da onda que descreve a partícula é $\psi(x)$?

36. Se $\psi(x)$ é a amplitude da onda que descreve a partícula na caixa, qual o valor médio da energia potencial da partícula? Você já sabe o resultado, mas escreva a fórmula que corresponde ao cálculo, usando a densidade de probabilidade.

37. Se $\psi(x)$ é a amplitude da onda que descreve o oscilador harmônico quântico, na sua solução de menor energia (aquela descrita no exercício 29), escreva a equação integral que permite calcular a energia potencial média do oscilador. Resolva esta integral (como quiser) e mostre que a energia potencial média do oscilador corresponde à metade da energia total.

38. Nos dois casos acima, a aplicação do operador ("energia potencial") correspondia apenas ao produto da fórmula que fornece a energia potencial pela densidade de probabilidade. Em muitos casos isso não é tão simples. Por exemplo, o operador "energia cinética" corresponde a derivar a função duas vezes. Vamos entender o que fazer nestes casos. No lugar da função de onda, voltemos aos vetores. Imagine que nosso sistema é descrito pelo vetor $\vec{x} = (x_1, x_2)$, e que o "operador" que deve ser aplicado para calcular a propriedade de interesse é uma matriz, $A = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$. Ou seja, se $\vec{x}$ fosse um autovetor da matriz A, teríamos $A\vec{x} = \lambda\vec{x}$, e λ seria o valor da propriedade (ver exercício 24). Agora $\vec{x}$ não é um autovetor de A. Reveja quais são os autovalores de A, ou seja, quais seriam os valores da propriedade observada se o sistemas fosse descrito por autovetores de A.

   (a) Se interpretamos x_1^2 como a probabilidade de obter o valor da propriedade dada por um dos autovalores, e x_2^2 como a probabilidade de obter a propriedade associada ao outro autovalor, que conta nos daria a média?

   (b) Mostre que a conta acima corresponde à seguinte operação:

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

   (c) A conta acima pode ser separada em duas partes: primeiro, aplicamos o operador A no vetor $\vec{x}$. O resultado é um vetor. Qual? Em seguida, fazemos o produto interno do vetor $\vec{x}$ com o vetor resultante da conta anterior.

   (d) A interpretação do quadrado das componentes do vetor $\vec{x}$ como probabilidades (como no item 38a) implica uma condição sobre as componentes do vetor. Qual?

   (e) Mostre que a condição acima é uma condição sobre o produto interno do vetor com ele mesmo, $\langle\vec{x}, \vec{x}\rangle$.

   (f) Mostre que se $\vec{x}$ for um autovetor de A, a média do item 38b corresponde ao valor do autovalor associado a $\vec{x}$.

39. As propriedades dos operadores que representam propriedades na mecânica quântica são muito parecidas às propriedades das matrizes diagonais, como a do exercício anterior, e quase sempre as analogias entre as duas são corretas. Façamos essa analogia.

   (a) Se o quadrado de cada componente do vetor é uma densidade de probabilidade, vimos que a soma desses quadrados tem que ser unitária. Qual a propriedade das funções de onda que corresponde a essa propriedade do vetor?

   (b) O cálculo do valor médio da propriedade, no caso vetorial, consiste em aplicar o operador (a matriz) no vetor e, em seguida, multiplicar (fazer o produto interno) do próprio vetor com o resultado desta primeira operação. No caso das funções, faremos o mesmo: primeiro, apliquemos o operador que corresponde à propriedade na função e, em seguida, multiplicaremos a função pelo resultado desta primeira operação:

$$\int_\tau \psi(x) A \psi(x) dx$$

Agora, no entanto, $\psi(x)$ é uma função contínua, e o resultado que era uma soma sobre componentes, se torna uma integral, que é feita sobre todo o espaço (o símbolo τ indica isso). Reveja os exercícios 36 e 37 e confirme que não haveria nenhum problema em interpretá-los desta forma.

(c) Calcule a energia cinética da partícula na caixa, para a solução de menor energia, usando a fórmula acima (ver exercício 18). Atenção: neste caso, a função *é* uma autofunção do operador. Compare o resultado com a discussão do item 38f.

(d) Agora, no entanto, podemos calcular o valor médio de propriedades que não são autofunções do operador. Calcule o valor médio da energia cinética da solução de menor energia do oscilador harmônico (exercício 29). Mostre que ela corresponde à metade da energia total do oscilador. Compare com o resultado do item 37 e discuta a consistência deste resultado.

(e) Suponha que uma função de onda qualquer pode ser escrita como a combinação linear de duas outras funções,

$$\psi(x) = c_1 f(x) + c_2 g(x)$$

e que $f(x)$ e $g(x)$ são autofunção do operador que representa a propriedade que estamos estudando. Mostre que c_1^2 e c_2^2 podem ser interpretados como a probabilidade de observar o valor associado ao autovalor de cada uma das funções (contanto que $c_1^2 + c_2^2 = 1$).

40. Calcule o valor médio do momento da partícula na caixa, para a solução de menor energia. Lembre-se que o o operador momento é $-i\hbar\frac{d}{dx}$.

41. Calcule o valor médio da posição da partícula na caixa, para a solução de menor energia. Será necessário normalizar a função de onda para obter o resultado.

42. Calcule o valor médio do momento para qualquer solução do problema da partícula na caixa em uma dimensão (colocando o resultado em função do número quântico correspondente). O que acontece com o valor médio do momento à medida que a energia aumenta?

43. Calcule o valor médio do momento de um oscilador harmônico, na solução de menor energia (exercício 29).

44. Calcule o valor médio da posição da partícula de um oscilador harmônico, na solução de menor energia (exercício 29).