

# Suplemento 2: introdução à mecânica quântica dependente do tempo

## Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 Revisão de mecânica quântica dependente do tempo

Sabemos que a dinâmica de um sistema quântico é descrito pela equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\Psi$  é a função de onda representando o estado quântico,  $\mathbf{r}$  são as coordenadas espaciais e  $t$ , o tempo. Como a espectroscopia estuda a interação entre a radiação e a matéria, ela intrinsecamente estuda a evolução temporal de estados quânticos.

Em geral, quando se assume que o operador Hamiltoniano é independente do tempo, a equação 1 é separável e encontramos a equação de Schrödinger independente do tempo e a equação diferencial que define a dependência do tempo:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt}\phi(t) = -\frac{i}{\hbar}E\phi(t) \quad (3)$$

onde  $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t)$  e  $E$  é a energia do estado. A parte temporal da equação de Schrödinger (equação 3) é resolvida por integração direta e resulta em:

$$\phi(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \quad (4)$$

A constante de normalização pode ser obtida na solução da equação 2. O estado quântico pode ser descrito como:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \cdot \psi(\mathbf{r}) \quad (5)$$

#### 1.1 A densidade de probabilidade se move caso o sistema seja definido em termos de dois estados.

Assim como no caso estacionário, definimos a densidade de probabilidade como  $\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$ , onde  $\Psi^*$  é o complexo conjugado da função de onda dependente do tempo. Quando o estado quântico é preparado e somente tem um autovalor, a densidade de probabilidade é completamente independente do tempo:

$$\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{\frac{iE}{\hbar}t} \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (6)$$

Quando preparamos um sistema com dois ou mais estados com energias diferentes (equação 7) e estudamos sua evolução no tempo, entretanto, observamos que a probabilidade de densidade tem dependência do tempo:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_1\Psi_1(\mathbf{r}, t) + c_2\Psi_2(\mathbf{r}, t) = c_1e^{-\frac{iE_1}{\hbar}t}\psi_1(\mathbf{r}) + c_2e^{-\frac{iE_2}{\hbar}t}\psi_2(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = |c_1|^2|\psi_1|^2 + |c_2|^2|\psi_2|^2 + c_1^*c_2e^{-\frac{i(E_2-E_1)}{\hbar}t}\psi_1^*\psi_2 + c_1c_2^*e^{+\frac{i(E_2-E_1)}{\hbar}t}\psi_1\psi_2^* \quad (8)$$

Observe que, apesar da independência do tempo dos dois primeiros termos, os dois últimos termos apresentam dependência do tempo, indicando que a densidade de probabilidade se move. Se integramos  $\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$  sobre  $\mathbf{r}$  obteremos uma integral de normalização pois os termos dependentes do tempo conteriam integrais do tipo:

$$\int \psi_i^*\psi_j d\mathbf{r} = \delta_{ij}$$

que são sujeitas às condições de ortonormalidade.

## 2 Espectroscopia demanda o estudo de como estados quânticos evoluem temporalmente.

Na maioria das vezes, entretanto, estamos testando o sistema que preparamos com algum tipo de perturbação, como radiação eletromagnética incidente. Nesses casos, o operador Hamiltoniano é melhor descrito por:

$$H = H^{(0)} + H'(t) \quad (9)$$

onde toda a parte dependente do tempo é incluída em  $H'(t)$ . Nesses casos, o tratamento da seção 1 não é suficiente e precisamos de métodos mais sofisticados porque os auto-estados podem variar com o tempo.

Para discutir as transições entre estados mais a fundo, precisamos usar a equação 1. Dada a dificuldade do problema normalmente se trata a radiação eletromagnética como uma *perturbação*. Seja  $\hat{H}^{(0)}$  o operador Hamiltoniano independente do tempo. Seu conjunto de auto-funções é definido pela equação 2:

$$H^{(0)}|k\rangle = E_k^{(0)}|k\rangle \quad (10)$$

onde  $|k\rangle$  e  $E_k^{(0)}$  são os estados e as energias não-perturbadas do estado estacionário. Usando a equação 9 para descrever o Hamiltoniano dependente do tempo, temos que:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = (H^{(0)} + H'(t))|\Psi\rangle \quad (11)$$

cuja solução  $|\Psi\rangle$  pode ser expandida em termos das soluções estacionárias  $|k\rangle$ :

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_k(t)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}|k\rangle \quad (12)$$

Substituindo 12 em 11, usando a regra da cadeia, rearranjando o resultado e multiplicando à esquerda por  $\langle\psi_m^{(0)}|$ :

$$i\hbar\sum_k \frac{dc_k}{dt} \exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar)\langle m|k\rangle = \sum_k c_k \exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar)\langle m|H'|k\rangle \quad (13)$$

Usando a ortonormalidade das funções não-perturbadas e multiplicando o resultado por  $\exp(iE_m^{(0)}t/\hbar)$  temos que:

$$\dot{c}_m = -\frac{i}{\hbar}\sum_k c_k e^{i\omega_{mk}t}\langle m|H'|k\rangle \quad (14)$$

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

onde  $\dot{c}_m$  é a derivada de  $c_m$  com relação ao tempo,  $\omega_{mk} = (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})/\hbar$ .

Suponha que a perturbação é aplicada em  $t = 0$  em um sistema no  $n$ -ésimo estado estacionário. Nesse tempo,  $|\Psi\rangle = |n\rangle$ , o que, de acordo com a equação 12 implica em:

$$\begin{aligned} c_n(0) &= 1 \\ c_k(0) &= 0, \quad k \neq n \end{aligned} \quad (15)$$

Se  $H'$  for pequeno e agir entre  $t = 0$  e  $t = t_1$ ,  $\dot{c}_m$  será pequeno e podemos aproximar 14 para:

$$\dot{c}_m = -\frac{i}{\hbar} e^{i\omega_{mn}t} \langle m|H'|n\rangle \quad (16)$$

Podemos encontrar  $c_m$  em um tempo  $t_1$  por meio de integração definida de  $t = 0$  até  $t = t_1$ :

$$c_m(t_1) = c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_1} \langle m|H'(t)|n\rangle e^{i\omega_{mn}t} dt \quad (17)$$

onde

$$c_m(0) = \delta_{mn} \quad (18)$$

para o  $t > t_1$ ,  $H'(t) = 0$  e  $\dot{c}_m = 0$ . A função de estado após  $t_1$  então corresponde a 12 com  $c_m$  constantes:

$$|\Psi\rangle = \sum_m c_m(t_1) e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar} |m\rangle, \quad t \geq t_1 \quad (19)$$

Note que a função de estado 19 é uma superposição de diversos autofunções  $|m\rangle$  de  $H^{(0)}$  onde os coeficientes de expansão são  $c_m(t_1)e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar}$ . A probabilidade de uma medida encontrar o resultado  $E_m^{(0)}$  é igual a  $|c_m(t_1)e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar}|^2 = |c_m(t_1)|^2$ . No caso de 17, supondo que o sistema originalmente não esteja em  $m$  ( $\delta_{mn} = 0$ ), a probabilidade de estar no estado  $m$  é igual a:

$$|c_m(t_1)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^{t_1} \langle m|H'(t)|n\rangle e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2 \quad (20)$$

## 2.1 Tratamos a interação da radiação com a matéria como uma perturbação.

Sabe-se do eletromagnetismo que as magnitudes dos campos elétrico e magnético da radiação são iguais mas que o efeito de campos magnéticos sobre elétrons é negligenciável. Consideraremos, então somente a interação com o campo elétrico. A energia de interação de um sistema de partículas carregadas ( $q_i$ ) com um campo elétrico ( $\mathcal{E}$ ) é dada por:

$$H'(t) = - \sum_i q_i \mathcal{E}(t) \cdot \mathbf{r}_i \quad (21)$$

Simplificando o problema para uma onda eletromagnética que se propaga na direção  $z$  (Figura 1), uma perturbação oscilante essa expressão pode ser escrita como:

$$H'(t) = -\mathcal{E}^0 \sum_i q_i x_i \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi z_i}{\lambda}\right) \quad (22)$$

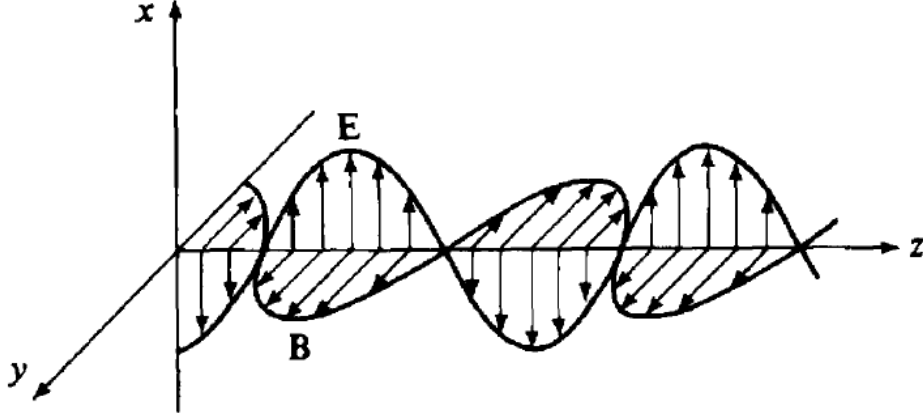


Figura 1: Onda eletromagnética plano-polarizada se propagando na direção  $z$ .

onde  $\mathcal{E}^0$  é a amplitude máxima do campo elétrico,  $\nu$  é a frequência da radiação,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação. Frequência e comprimento de onda se relacionam por  $\lambda\nu = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Como  $\lambda$  é normalmente muito maior que o comprimento de um átomo ou uma molécula, podemos negligenciar a variação espacial do campo elétrico ( $z_i/\lambda \approx 0$ ), logo:

$$H'(t) = -\mathcal{E}^0 \cos \omega t \sum_i q_i x_i \quad (23)$$

onde  $\omega \equiv 2\pi\nu$ . Chamamos o somatório em 23 de operador momento de dipolo elétrico (ou simplesmente *momento de dipolo*,  $\boldsymbol{\mu}$ ) na direção  $x$ :

$$\mu_x = \sum_i q_i x_i$$

Na sua forma tridimensional:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (24)$$

Usando a identidade  $\cos \theta = \frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta})$  temos o Hamiltoniano da perturbação igual a:

$$H'(t) = -\mu_x \mathcal{E}^0 \frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (25)$$

## 2.2 O efeito da radiação sobre átomos e moléculas pode ser tratada usando a teoria da perturbação

Substituindo a equação 25 em 17 e integrando de  $t = 0$  até  $t = t_1$ , temos que:

$$c_m(t_1) = \frac{i\mathcal{E}^0}{2\hbar} \langle m | \mu_x | n \rangle \left[ \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t_1} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right] \quad (26)$$

A probabilidade da transição  $n \rightarrow m$  é igual a  $|c_m|^2$  e sua magnitude será apreciável quando  $\omega_{mn} \approx \omega$  ou  $\omega_{mn} = -\omega$ .

No caso  $\omega_{mn} = \omega$ , temos que o denominador no segundo termo em Eq. 26 se aproxima de zero, mas a razão não se torna infinita pois:

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{e^{it_1 a} - 1}{a} = it_1 \quad (27)$$

Note que  $\omega_{mn} = \omega$  significa que  $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} = h\nu$ , isto é, a espécie química é exposta a um fóton de energia  $h\nu$  e transiciona de um estado  $n$  para um  $m$ : ocorre absorção de luz. No caso  $\omega_{mn} = -\omega$ , de forma similar o denominador do primeiro termo de Eq. 26 se torna zero, mas a razão é finita. Nesse caso  $\omega_{mn} = -\omega$  significa que  $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} = -h\nu$  e ocorre emissão estimulada. A frequência da luz incidente é sempre considerada positiva, então a primeira ou a segunda condição somente podem ser obedecidas se o estado final tiver energia maior (*absorção estimulada*) ou menor (*emissão estimulada*) que o estado inicial. A probabilidade  $|\mathbf{c}_m(\mathbf{t})|^2$  somente será apreciável nessas condições. O processo de *emissão espontânea* infelizmente exige um formalismo mais sofisticado (teoria quântica de campos) para ser explicado porque no tratamento semi-clássico dado aqui, apenas os níveis energéticos são quantizados.

A relação que podemos fazer com o conteúdo exposto aqui se dá por meio dos coeficientes de Einstein:

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} |\langle m|\boldsymbol{\mu}|n\rangle|^2 = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} |\boldsymbol{\mu}_{mn}|^2 \quad (28)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}_{mn}$  é o *momento de dipolo elétrico de transição*. Como os coeficientes de Einstein estão todos relacionados, é possível tirar conclusões sobre a emissão espontânea indiretamente a partir dessa análise.

### 3 A teoria da perturbação dependente do tempo dá origem às regras de seleção de transições espectroscópicas.

Uma quantidade extremamente importante em espectroscopia e recorrente na seção anterior é o momento de dipolo de transição  $n \rightarrow m$ :

$$\boldsymbol{\mu}_{mn} = \langle m|\boldsymbol{\mu}|n\rangle \quad (29)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o operador de momento de dipolo elétrico (equação 24). As regras de seleção mais comuns em espectroscopia molecular derivam do momento de dipolo elétrico de transição. É possível derivar regras de seleção usando o momento de dipolo magnético de transição, mas eles são entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  dos momentos de dipolo elétrico de transição e podem ser negligenciados, com exceção na Ressonância Magnética Nuclear. **Se o momento de dipolo de transição for zero, a transição de estados é proibida.**

#### 3.1 Partícula na caixa

Considere uma partícula em uma caixa de comprimento  $L$ . A função de onda da partícula de onda é dada por:

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (30)$$

O momento de dipolo de transição é dado por:

$$\mu_{mn} = \frac{2q}{L} \int_0^L x \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (31)$$

Essa integral é igual a zero para  $m - n$  par e diferente de zero para  $m - n$  ímpar. A regra de seleção para transições no modelo da partícula na caixa é  $\Delta n = 2k + 1$ , onde  $k = 0, 1, 2, \dots$ , i.e, a variação no número quântico  $n$  deve sempre ser um número ímpar.

### 3.2 Rotor rígido

As funções de onda do rotor rígido são os harmônicos esféricos, os quais são definidos por dois números quânticos,  $J$  e  $M$ :

$$Y_{J,M}(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | J, M \rangle = N_{J,M} P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\phi} \quad (32)$$

onde  $N_{J,M}$  é uma constante de normalização e  $P_J^{|M|}(\cos \theta)$  é o polinômio associado de Legendre. Assumindo que a radiação está sendo aplicada ao longo de  $z$ , o momento de dipolo de transição é

$$\mu_z^{J,M,J',M'} = |\mu| N_{J,M} N_{J',M'} \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(M-M')\phi} \int_{-1}^1 dx x P_{J'}^{|M'|}(x) P_J^{|M|}(x) \quad (33)$$

lembrando que  $z$  em coordenadas polares esféricas é  $\cos \theta$  e onde a transformação de variáveis  $x = \cos \theta$  foi feita.

A primeira integral é zero a menos que  $M - M' = 0$ . A segunda integral pode ser avaliada usando a seguinte identidade dos polinômios de Legendre:

$$(2J + 1)x P_J^{|M|}(x) = (J - |M| + 1) P_{J+1}^{|M|}(x) + (J - |M|) P_{J-1}^{|M|}(x)$$

Usando as relações de ortogonalidade dos polinômios de Legendre, encontramos que a integral é zero a menos que  $J' = J \pm 1$ . O momento de dipolo de transição é diferente de zero e as transições permitidas se  $\Delta M = 0$  e  $\Delta J = \pm 1$ .

### 3.3 Oscilador harmônico

O momento de dipolo de transição do oscilador harmônico é dado por:

$$\mu_{vv'} = \langle v' | \mu | v \rangle \quad (34)$$

Considerando o oscilador harmônico unidimensional:

$$\mu_{vv'} = q \langle v' | x | v \rangle \quad (35)$$

Introduzindo os operadores ladeiraira:

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \left( \hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega_0} \right) \\ \hat{a}^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \left( \hat{x} - i \frac{\hat{p}}{m\omega_0} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

$\hat{a}$  é chamado operador de aniquilação e  $\hat{a}^\dagger$ , operador de criação. Eles têm esse nome porque elevam e rebaixam os níveis quânticos em que operam. No oscilador harmônico

$$\begin{aligned}\hat{a}|v\rangle &= \sqrt{n}|v-1\rangle \\ \hat{a}^\dagger|v\rangle &= \sqrt{n+1}|v+1\rangle\end{aligned}\tag{37}$$

Por exemplo, se utilizado em um estado vácuo  $|0\rangle$ , o operador criação gera um ket normalizado  $|1\rangle$ . Os operadores posição e momentum podem ser escritos em termos dos operadores de criação e aniquilação:

$$\begin{aligned}\hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \\ \hat{p} &= i\sqrt{\frac{m\omega_0\hbar}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})\end{aligned}\tag{38}$$

Usando  $\hat{x}$  de 38 em 35:

$$\begin{aligned}\mu_{vv'} &= q\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\langle v'|(a^\dagger + a)|v\rangle \implies \\ \mu_{vv'} &= q\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}(\langle v'|a^\dagger|v\rangle + \langle v'|a|v\rangle) \implies \\ \mu_{vv'} &= q\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}(\sqrt{v+1}\langle v'|v+1\rangle + \sqrt{v}\langle v'|v-1\rangle)\end{aligned}\tag{39}$$

Pela condição de ortogonalidade dos estados que formam a base do espaço vetorial do oscilador harmônico, as únicas soluções permitidas seriam aquelas em que  $\langle v'|v+1\rangle = 1$  e  $\sqrt{v}\langle v'|v-1\rangle = 1$ . O momento de dipolo de transição é diferente de zero e as transições permitidas se  $\Delta v = \pm 1$ .

## 4 Leituras Recomendadas

- [1] Donald A. MacQuarrie, John D. Simon (1997) *Physical Chemistry: a molecular approach*, University Science Books, Capítulos 13 e 15.
- [2] J. Michael Hollas (2004) *Modern Spectroscopy*, 4ª edição, Wiley, Capítulo 2.
- [3] Ira N. Levine (2009) *Quantum Chemistry*, 6ª edição, Pearson Education, Capítulo 9.9-9.10.
- [4] Peter Atkins, Ronald Friedman (2005) *Molecular Quantum Mechanics*, 4ª edição, Oxford University Press, Capítulos 6.11-12, 10.1, 11.4-9.
- [5] Ira N. Levine (1975) *Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Capítulo 3.