

A dualidade onda-partícula e ondas de matéria

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Fótons podem ser espalhados da mesma forma que partículas

Ao se atingir uma superfície de grafite, raios X são espalhados em diversos ângulos. Arthur H. Compton mediu a intensidade da radiação espalhada em diversos ângulos e percebeu que picos adicionais em comprimentos de onda maiores eram observados.

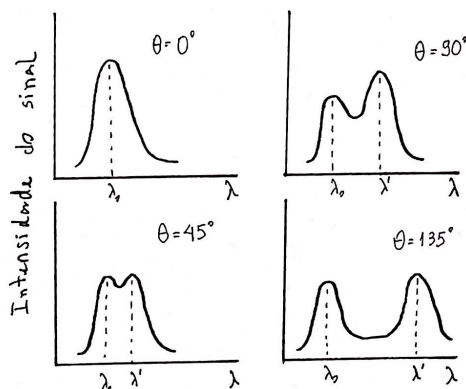


Figura 1: Picos correspondentes a radiação de comprimento de onda menor espalhada por um alvo de grafite.

Esse fenômeno, batizado de *espalhamento Compton*, não pode ser compreendido em termos de ondas eletromagnéticas clássicas. Assumindo que os raios X são formados por fótons de energia $h\nu$, eles colidem com os elétrons do alvo e o espalhamento pode ser explicado em termos de conservação da energia e do momentum linear. Como fótons tem massa nula, o problema exige um tratamento relativístico. A energia relativística total de um objeto em movimento é dada por:

$$E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2 \quad (1)$$

onde p é o momentum linear, c é a velocidade da luz e m_0 é a massa de repouso. No caso de um fóton, $m_0 = 0$ e a sua energia total é dada por $E = pc$. Combinando esse resultado com a equação da energia de um fóton a partir da hipótese de Planck e de Einstein, $E = h\nu$, temos que o momentum de um fóton é dado por:

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (2)$$

O problema do espalhamento pode ser visualizado como a Figura 2. Um fóton de raios X tem energia e momentum iniciais E_0 e p_0 . O elétron tem energia de repouso igual a $m_e c^2$ e sua energia cinética é negligenciável em comparação a energia do fóton.

Após o choque, o fóton é espalhado em um ângulo θ e se afasta com energia E_1 e momentum p_1 , enquanto o elétron recua em um ângulo ϕ com energia cinética K_e e momentum p_e . Pela conservação

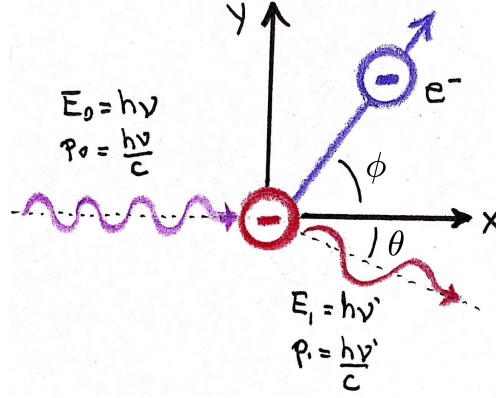


Figura 2: Visualização do espalhamento Compton.

do momentum linear, temos que:

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_e \quad (3)$$

Separando os momenta dos fótons e do elétron e tomando o produto escalar dos dois lados:

$$p_e^2 = (\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1) \cdot (\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1) = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1 \cos \theta \quad (4)$$

Multiplicando os dois lados da Equação 4 por c^2 e substituindo $pc = h\nu$ para o fóton:

$$(p_e c)^2 = (h\nu_0)^2 + (h\nu_1)^2 - 2h^2\nu_0\nu_1 \cos \theta \quad (5)$$

Pelo princípio da conservação da energia:

$$h\nu_0 + m_e c^2 = h\nu_1 + \sqrt{p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4} \quad (6)$$

Elevando equação 6 ao quadrado e isolando $(p_e c)^2$ em um dos lados, podemos substituir o resultado na Equação 5:

$$-2h^2\nu_0\nu_1 \cos \theta = -2h^2\nu_0\nu_1 + 2m_e c^2 (h\nu_0 - h\nu_1) \quad (7)$$

Sabendo que $\nu\lambda = c$, esse resultado pode ser reorganizado para gerar:

$$\lambda_1 - \lambda_0 = \Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (8)$$

É importante notar que $\Delta\lambda$ depende somente do ângulo de espalhamento θ e que a Equação 8 explica a presença de dois picos no espectro de raios-X.

2 Elétronos podem sofrer difração como ondas eletromagnéticas

As considerações de Max Planck e Albert Einstein levaram à conclusão que a interação entre matéria e radiação se dá por meio de processos indivisíveis elementares, onde a radiação é feita de partículas, os fótons, e a energia e o momentum conservados. Parâmetros característicos de partículas – como a energia, E , e o momentum, \mathbf{p} – estão relacionados aos parâmetros característicos das ondas luminosas – como a frequência angular ω e o vetor de onda \mathbf{k} – por meio das seguintes relações fundamentais:

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad (9)$$

onde $\hbar = h/2\pi$ e $\omega = 2\pi\nu$, e

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (10)$$

Por conta dos fenômenos mencionados acima, formulou-se o conceito da dualidade onda-partícula (uma das interpretações mais ortodoxas na mecânica quântica):

Dualidade onda-partícula:

- O caráter de partícula da luz é inseparável do seu caráter ondulatório; a luz se comporta simultaneamente como uma onda e como um fluxo de partículas. O caráter ondulatório permite calcular a probabilidade de manifestação de uma partícula.
- Predições sobre o comportamento de um fóton somente pode ser probabilístico.
- A informação sobre um fóton em um determinado tempo t é dada por $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$, uma solução das equações de Maxwell. $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$ é interpretado como uma amplitude de probabilidade.

Inspirado pelo desenvolvimento da teoria de relatividade e pelo efeito fotoelétrico, em 1924, Louis de Broglie ponderou se, analogamente ao caso da radiação tendo propriedades corpusculares, a matéria teria propriedades ondulatórias. Assim, de Broglie sugeriu a existência de ondas de matéria. Esse questionamento não é aleatório. Sabemos que a energia de uma partícula relativística é dada pela equação 1. No caso de fótons, o momentum é dado por $p = E/c$. Sabemos, do efeito fotoelétrico, que a energia é quantizada:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \iff \frac{h}{\lambda} = \frac{E}{c} \quad (11)$$

Comparando a Equação 11 com o momentum do fóton:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (12)$$

De acordo com de Broglie, essa expressão também seria válida para a matéria e propôs que:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (13)$$

A hipótese da dualidade onda-partícula foi confirmada por Davisson e Germer em um estudo sobre a superfície de níquel (Figura 3). No experimento de Davisson e Germer, um feixe de elétrons é produzido, acelerado e direcionado a um alvo de níquel em rotação. A análise dos dados revelou que havia picos de intensidade de elétrons espalhados em determinados ângulos de rotação. Essa observação sugeriu comportamento ondulatório e pôde ser interpretada pela lei de Bragg (Equation 14), que determina uma relação entre múltiplos do comprimento de onda, o ângulo de incidência, θ , e a distância entre as camadas de um retículo cristalino, d (Figura 4).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

É relativamente simples verificar a dualidade onda-partícula proposta por de Broglie. No experimento de Davisson e Germer, um feixe de elétrons com energia igual a 54 eV e ângulo de incidência

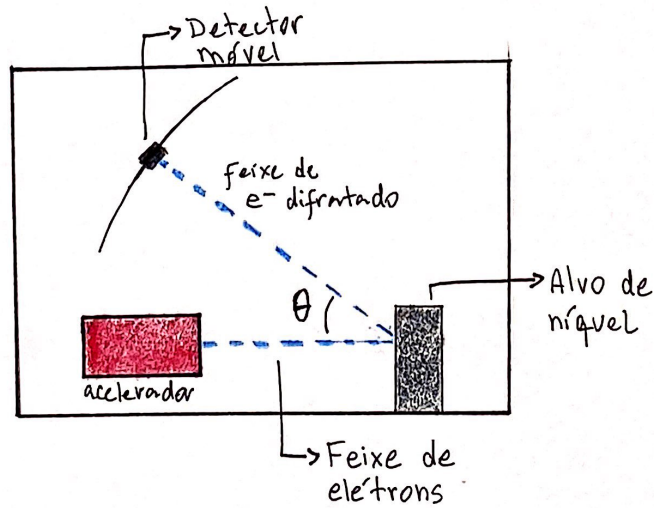


Figura 3: Experimento de Davisson e Germer. Observou-se que elétrons são difratados e geram padrões de interferência muito semelhantes aos padrões em experimentos de difração de raios-X.

de 65° incidiu sobre uma amostra de níquel cujas camadas são separadas por uma distância de 0.91 \AA (Figura 4). Como queremos descobrir o comprimento de onda, assumimos que $n = 1$ para simplificar o problema. Assim:

$$\lambda_e = 2 \times 0.91 \text{ \AA} \times \sin 65^\circ = 1.66 \text{ \AA}$$

Para usar a equação postulada por de Broglie (Equação 13), temos que descobrir o momentum do

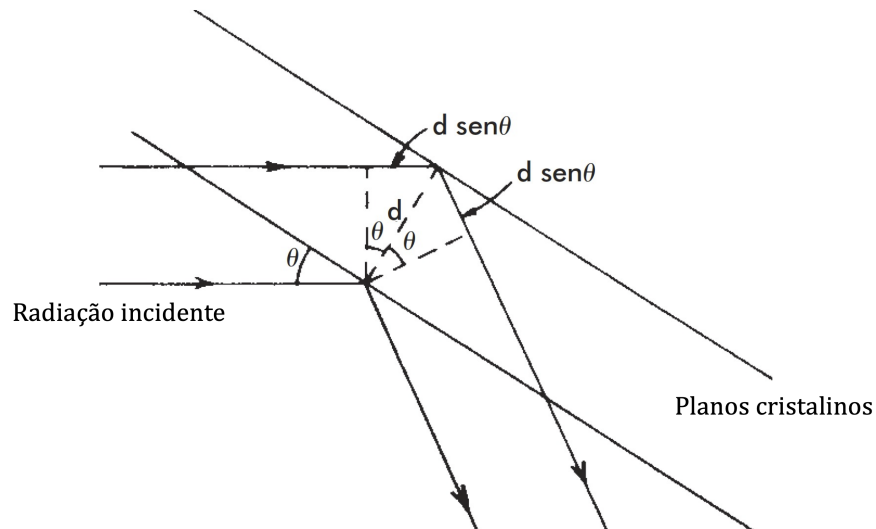


Figura 4: O espalhamento de ondas por planos cristalinos obedece à lei de Bragg (Equação 14), onde d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de difração.

elétron. Sabemos que a energia cinética é dada por:

$$K = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (15)$$

Multiplicando ambos lados de Equação 15 pela massa do elétron m_e e isolando o momentum $p = m_e v$, temos que

$$p = m_e v = \sqrt{2m_e K}$$

Sabendo que a massa do elétron é igual a 9.1×10^{-31} kg, o momentum é aproximadamente igual a 4.0×10^{-24} kg m/s. Substituindo esse valor e a constante de Planck na Equação 14:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = 1.66 \text{ \AA}$$

Os dois comprimentos de onda são idênticos e a natureza ondulatória do elétron é estabelecida.

3 A equação de Schrödinger para estados estacionários

A dualidade onda-partícula levou Erwin Schrödinger a encontrar uma equação de ondas para as ondas de matéria postuladas por de Broglie. Para isso, usou a analogia ótico-mecânica, em que a trajetória de uma partícula de energia E conhecida e fixa num campo de forças de energia potencial $V(x)$ é idêntica à trajetória de um raio luminoso em um meio inhomogêneo de índice de refração:

$$n(x) = \sqrt{1 - \frac{V(x)}{E}}. \quad (16)$$

A equação de ondas monocromáticas de número de onda k é:

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + k^2\right)\psi(x) = 0 \quad (17)$$

Sabe-se que em um meio de índice de refração n , raios luminosos mudam seu comprimento de onda e isso se reflete em um número de onda distinto ($k = 2\pi/\lambda$). Esse número de onda é descrito em termos do número de onda da radiação na ausência de um meio, k_0 :

$$k = n(x)k_0. \quad (18)$$

Como k_0 é definido em termos de uma partícula livre, temos que, pela equação 10:

$$k_0 = \frac{p_0}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

logo a equação de ondas se torna:

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + n^2(x)k_0^2\right)\psi(x) = 0 \implies \left(\frac{d^2}{dx^2} + n^2(x)\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi(x) = 0 \quad (19)$$

Substituindo a equação 16 na equação 19:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(1 - \frac{V(x)}{E}\right)\frac{2mE}{\hbar^2}\right]\psi(x) = \frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}V\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0. \quad (20)$$

Reorganizando a equação 20, encontramos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi, \quad (21)$$

a equação de Schrödinger unidimensional para estados estacionários. Essa equação é generalizável para as três dimensões do espaço cartesiano:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi, \quad (22)$$

onde ∇^2 é chamado de operador Laplaciano e é igual a:

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

A equação de Schrödinger nos permite determinar todo tipo de estados estacionários dado o potencial V do sistema. No caso do átomo de hidrogênio, $V(r) = -Ze^2/r$, onde r é a distância entre núcleo e elétron, Z é o número atômico e e é a unidade de carga atômica. Note que, por ser uma equação de ondas, o que já vimos na aula de ondas clássicas pode se aplicar à física de objetos quânticos.

4 Leituras Recomendadas

- [1] H. Moysés Nussenzveig (1997), *Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, Editora Edgard Blücher. Capítulo 7.4, 7.8, 7.9.
- [2] Donald A. McQuarrie e John D. Simon (1997), *Physical Chemistry: a molecular approach*, University Science Books. Capítulo 3.1.