

Comportamento Quântico

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Interferência de ondas

Sabemos que, classicamente, a luz é um fenômeno ondulatório. Uma das consequências dessa natureza é o fenômeno da interferência: quando duas ondas se sobrepõem, suas amplitudes se somam, conforme mostra a figura 6. Se um pico se sobrepõe a um pico ou um vale se sobrepõe a um vale, ocorre uma **interferência construtiva**; se um pico se sobrepõe a um vale, a soma das amplitudes resulta em uma onda com intensidade reduzida, uma **interferência destrutiva**. Experimentos de

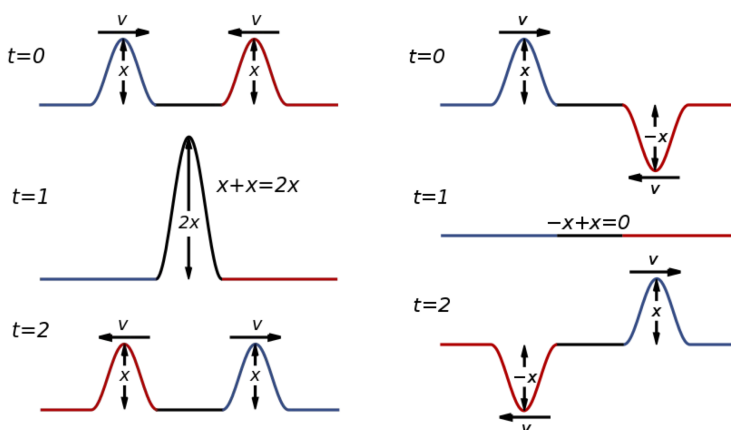


Figura 1: Interferência construtiva (esquerda) e destrutiva (direita) de ondas em uma corda.

interferência normalmente são realizados com luz monocromática (ω fixo): a radiação é representada por um campo elétrico oscilante representado por:

$$E(x, t) = \text{Re}[h(x)e^{-i\omega t}]. \quad (1)$$

Chamamos de ondas planas aquelas que a fase é constante em um plano perpendicular à direção de propagação. Elas são matematicamente representadas por:

$$E(x, t) = A \cos(kx - \omega t + \delta) \quad (2)$$

onde a parte espacial $h(x)$ é:

$$h(x) = Ae^{i\delta} \cdot e^{ikx}. \quad (3)$$

A é a amplitude da onda e $Ae^{i\delta}$ é a sua amplitude complexa. k é o número de onda e está relacionado ao vetor de onda, $\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{u}}$, que determina a direção da propagação, o eixo x , no nosso exemplo. Superfícies em que a fase da onda $\phi(x, t) = kx - \omega t + \delta$ é constante, são chamadas de frentes de onda. Chamamos de ondas esféricas aquelas oriundas de uma fonte puntiforme e cujas frentes de onda são esferas concêntricas. Como ondas carregam energia na sua propagação e a frente de onda se amplia com o aumento da distância da fonte, ondas esféricas têm a sua amplitude atenuada e são descritas como:

$$E(\mathbf{r}, t) = \frac{A}{r} \cos(kr - \omega t + \delta) \quad e \quad (4)$$

$$h(\mathbf{r}) = Ae^{i\delta} \cdot \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (5)$$

A intensidade de uma onda monocromática oscila no tempo, mas como a frequência da radiação visível é de 10^{15} s^{-1} , experimentos em geral apenas capturam valores médios temporais, assim o valor médio da intensidade da radiação é proporcional somente à parte espacial da onda:

$$I(x) = |h(x)|^2 \quad (6)$$

Assim, a intensidade é constante para uma onda plana, mas cai com $1/r^2$ para ondas esféricas.

Considere o experimento de dupla-fenda de Thomas Young (figura 7): uma fonte puntiforme F ilumina um anteparo opaco \mathcal{A} que contém duas fendas P_1 e P_2 próximas entre si. A observação é feita em um outro anteparo, \mathcal{O} , que recebe a radiação emitida por P_1 e P_2 . Um ponto arbitrário P em \mathcal{O} pode ser atingido por radiação que percorre dois caminhos diferentes $\overline{P_1P}$ e $\overline{P_2P}$. Conforme

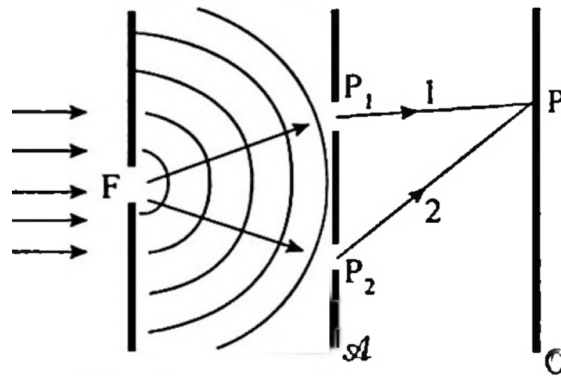


Figura 2: Experimento de dupla-fenda de Young.

podemos esperar pelo comportamento ondulatório da luz, a intensidade medida em P não é a soma das iluminações oriundas de cada orifício, mas faixas brilhantes e escuras (figura 3) chamadas de franjas de interferência. No experimento de Young com luz monocromática, a onda resultante no

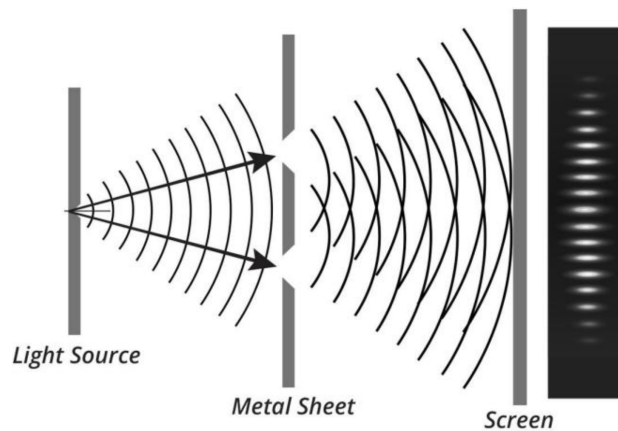


Figura 3: Experimento de dupla-fenda de Young e padrões de interferência observados.

ponto P é a soma das contribuições oriundas de P_1 e P_2 , assim:

$$E(x, t) = \text{Re}[h_1(x)e^{i\omega t} + h_2(x)e^{-i\omega t}] \quad (7)$$

A intensidade resultante em P , segundo a equação 6, é:

$$I(x) = |h_1(x) + h_2(x)|^2. \quad (8)$$

Para simplificar o tratamento, vamos considerar h_1 e h_2 números complexos de fases ϕ_1 e ϕ_2 , respectivamente. A equação 8 se torna:

$$I(x) = \left| |h_1|e^{i\phi_1} + |h_2|e^{i\phi_2} \right|^2. \quad (9)$$

Sabemos que o quadrado do valor absoluto de um número complexo é dado pela equação 19, portanto:

$$\begin{aligned} I(x) &= (|h_1|e^{-i\phi_1} + |h_2|e^{-i\phi_2})(|h_1|e^{i\phi_1} + |h_2|e^{i\phi_2}) \\ &= |h_1|^2 + |h_2|^2 + |h_1||h_2|(e^{i(\phi_2-\phi_1)} + e^{-i(\phi_2-\phi_1)}) \end{aligned} \quad (10)$$

Usando a identidade:

$$\cos \theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2},$$

temos que a intensidade do sinal no anteparo \mathcal{O} é dada por:

$$I(x) = |h_1|^2 + |h_2|^2 + 2|h_1||h_2|\cos(\phi_2 - \phi_1) \iff I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos(\phi_2 - \phi_1). \quad (11)$$

Observe que o último termo da equação representa a interferência e a equação 11 é chamada de lei básica da interferência. $\Delta = \phi_2 - \phi_1$, a diferença de fase, ajuda a determinar se ocorre interferência construtiva ou destrutiva:

$$\begin{aligned} \Delta = 2n\pi &\implies I = (\sqrt{I_1} + \sqrt{I_2})^2 \implies \text{interferência construtiva} \\ \Delta = (2n + 1)\pi &\implies I = (\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2})^2 \implies \text{interferência destrutiva,} \end{aligned} \quad (12)$$

onde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Se $I_1 = I_2$, a interferência construtiva leva a uma intensidade $I = 4I_1$ e a interferência destrutiva leva a uma intensidade de franja $I = 0$. A existência de padrões de interferência é um aspecto bastante característico de ondas que tem consequências importantíssimas no desenvolvimento da química moderna.

2 O caráter peculiar de objetos quânticos

No último tema, vimos que Louis de Broglie postulou que a matéria podia se comportar como onda e que havia um comprimento de onda característico para cada objeto material de massa m igual a $\lambda = h/p = h/mv$, onde p é o momentum e v é a velocidade da partícula. Também vimos que objetos quânticos devem obedecer a equação de Schrödinger (equação 13), uma equação de ondas que descreve o comportamento da matéria.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (13)$$

Algumas consequências interessantes da natureza quântica da matéria podem ser observadas por meio do experimento de dupla-fenda de Thomas Young discutido quando falamos de ondas clássicas. Imagine que nós temos uma fonte de partículas – uma metralhadora – que atira aleatoriamente em

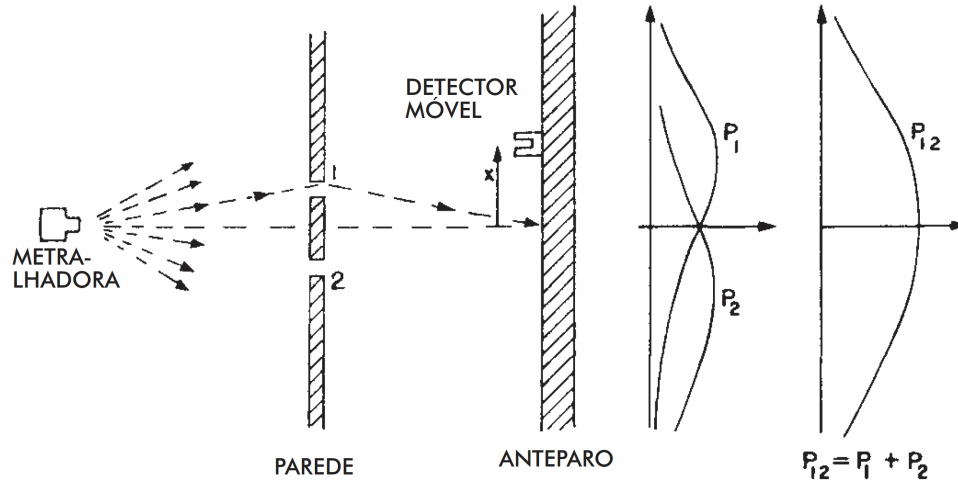


Figura 4: Projéteis lançados aleatoriamente e a distribuição de probabilidade de acerto na parede após orifícios.

diferentes ângulos. Neste experimento, a fonte atira as partículas contra uma parede com dois orifícios. Atrás da parede, um detector móvel registra as posições em que as balas atingem uma segunda parede por trás dos orifícios. Ao se fechar o orifício 1, haverá uma maior probabilidade de se registrar o acerto do projétil ao redor das posições por trás do orifício 2, que permaneceu aberto. A probabilidade de acertos seria dada pela curva P_2 na figura 4. Fenômeno similar aconteceria se fechássemos 2; a probabilidade de acertos, dessa vez seria dada por P_1 . Quando ambos orifícios são abertos, encontraríamos a distribuição de probabilidades $P_{12} = P_1 + P_2$; as probabilidades seriam aditivas.

Elétrons, por sua vez, são partículas mas também apresentam um padrão de interferência (figura 5), o que gera uma discussão importante. Em um primeiro momento, somos tentados a sugerir

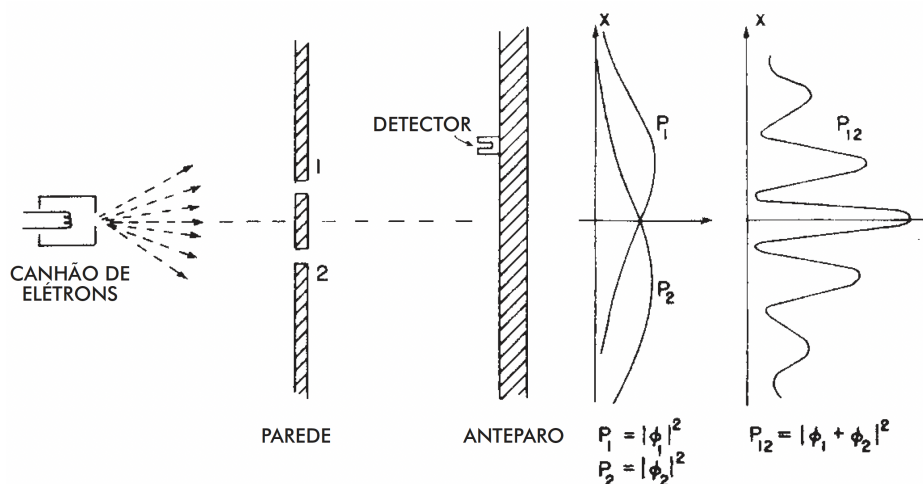


Figura 5: Elétrons lançados aleatoriamente e a distribuição de probabilidade de detecção.

que cada elétron passa pelo orifício 1 ou pelo orifício 2. Para verificar essa hipótese, temos que realizar um experimento que selecione elétrons atravessando um desses orifícios. Se bloquearmos o

orifício 2, obtemos a distribuição P_1 ; se bloquearmos o orifício 1, obtemos a distribuição P_2 . Observe que baseado no experimento de Young, não há indicativo nenhum que o elétron seja, de fato, uma partícula. Assim, para o elétron $P_{12} \neq P_1 + P_2$.

Sabemos, entretanto, que o elétron pode ser descrito pela equação de Schrödinger. Seja ϕ_1 a função de onda que descreve o que se passou no orifício 1 e ϕ_2 a função de onda que descreve o que se passou no orifício 2. P_{12} deve ser encontrado da mesma forma que no experimento com ondas:

$$P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2. \quad (14)$$

Se, entretanto, adicionarmos um mecanismo que nos permita identificar por qual orifício o elétron passou, o resultado muda e obtemos uma distribuição idêntica à de partículas clássicas (figura 6): onde

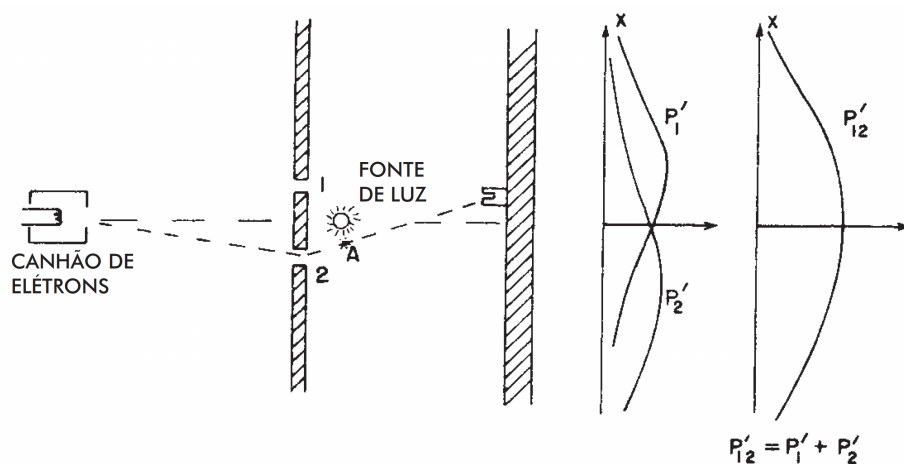


Figura 6: Elétrons lançados aleatoriamente e a distribuição de probabilidade de detecção na ocasião da adição de uma fonte de luz que permita identificar por qual orifício cada elétron passa.

$$P'_{12} = P'_1 + P'_2. \quad (15)$$

A conclusão mais clara é que o próprio ato de observação altera a distribuição.

3 Introdução ao princípio da incerteza de Heisenberg

Segundo Werner Heisenberg, se você mede um objeto e consegue determinar a componente x do seu momentum linear com uma incerteza Δp_x , você não pode, ao mesmo tempo determinar Δx com precisão maior do que $\Delta x \geq \hbar/2\Delta p_x$. Podemos demonstrar isso por meio de uma adaptação ao experimento de dupla-fenda usando elétrons. Se colocarmos rodas no anteparo de tal modo que ele possa se mover livremente ao longo do eixo em que o anteparo está localizado (eixo x), podemos tentar inferir por qual orifício o elétron passou e podemos inferir o a variação no seu momentum pelo recuo do anteparo: pela conservação do momentum, a variação do momentum do elétron deve ser oposta à variação de momentum do anteparo devido ao recuo para cima ou para baixo. Considere a figura 7: Um elétron que passa pelo orifício 1 deve ser defletido para baixo de forma a atingir o detector e o anteparo ganha um pequeno impulso para cima. Se um elétron atravessa o orifício 2, o

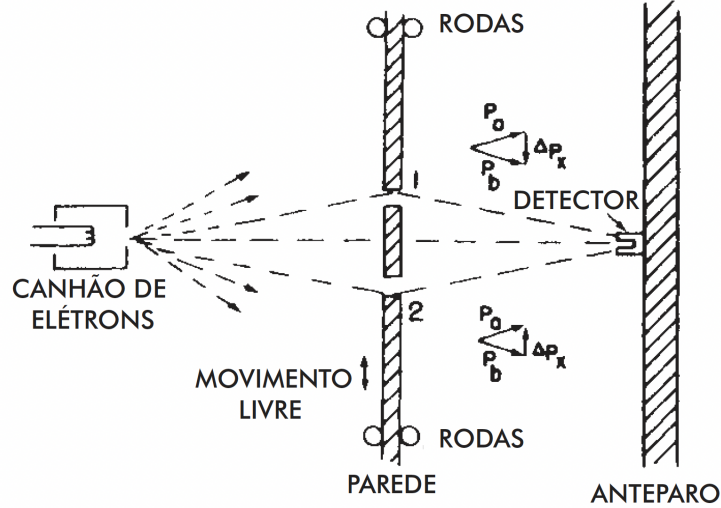


Figura 7: Elétrons lançados aleatoriamente e a distribuição de probabilidade de detecção em um sistema cujo anteparo se move e é possível determinar o momentum pelo recuo.

oposto ocorre. Podemos, assim, sem usar radiação, ter alguma ideia sobre por qual orifício o elétron passou. Para isso, temos que saber o momentum do anteparo antes que o elétron passe. Assim, ao medir o momentum após a passagem do elétron, podemos descobrir quanto o momentum variou. De acordo com o princípio de incerteza, entretanto, não podemos saber ao mesmo tempo a posição do anteparo com precisão arbitrariamente pequena ou as posições dos dois orifícios. Isso significa que, a cada vez que um elétron passa, o orifício estará em um lugar diferente, e esses deslocamentos aleatórios fazem os padrões de interferência desaparecerem e geram distribuição P'_{12} da figura 6.

4 Sistemas quânticos são caracterizados pelo seu estado

Vamos simplificar a descrição do sistema que estudamos no experimento com os elétrons (Figura 8). O elétron liberado pela fonte, S , tem um estado $|S\rangle$. Chamamos $|S\rangle$ de "ket", a representação mecânico-quântica de um estado. Um ket pode ser descrito como um vetor-coluna. $\langle S|$ é um "bra", a representação mecânico-quântica do complexo conjugado de $|S\rangle$. Um bra pode ser representado como um vetor-linha. As operações básicas da álgebra linear se aplicam a bras e kets. Seja $|A\rangle$ um ket em um espaço de dimensões finitas, definido por uma base ortonormal $\{|i\rangle\}$ onde:

$$|A\rangle = A_1|1\rangle + A_2|2\rangle + \dots = \sum_{i=1}^N A_i|i\rangle \quad (16)$$

Como na maioria das vezes conhecemos a base ou temos uma boa aproximação para ela, trabalhamos com vetores representando os coeficientes. Podemos dizer que:

$$|A\rangle = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix}, \text{ e} \quad (17)$$

$$\langle A| = (A_1^* \ A_2^* \ \dots \ A_N^*). \quad (18)$$

Isso significa que o transposto conjugado de $|A\rangle$ é $\langle A|$:

$$|A\rangle^\dagger = \langle A| \quad (19)$$

Considere os vetores de estado $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Seu produto interno (produto escalar) é definido como:

$$\langle A|B\rangle = (A_1^* \ A_2^* \ \dots \ A_N^*) \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_N \end{pmatrix} = \sum_i A_i^* B_i \quad (20)$$

O produto externo entre $|A\rangle$ e $|B\rangle$ é definido por:

$$|A\rangle\langle B| = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix} (B_1^* \ B_2^* \ \dots \ B_N^*) = \begin{pmatrix} A_1 B_1^* & \dots & A_1 B_N^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_N B_1^* & \dots & A_N B_N^* \end{pmatrix} \quad (21)$$

Considere o sistema representado pela Figura 8. Seja $|S\rangle$ o estado de um elétron emitido pela fonte S , e $|x\rangle$ o estado em que uma partícula se localiza precisamente na posição x . A amplitude de probabilidade de encontrar o elétron emitido por S em x é dada por:

$$\phi(x) = \langle x|S\rangle \quad (22)$$

$\phi(x)$ é uma função escalar de x que mapeia cada ponto em x a um número complexo, a amplitude

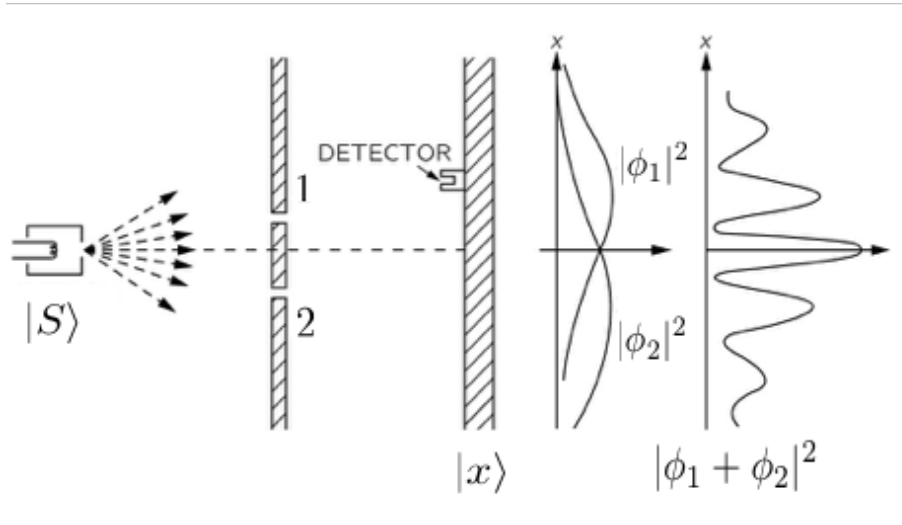


Figura 8: Experimento com uma fonte de elétrons.

de probabilidade em cada x . $\phi(x)$ é normalmente chamado de função de onda. A densidade de probabilidade (distribuição de probabilidade) é definida, então, como:

$$\rho(x) = |\phi(x)|^2 = |\langle x|S\rangle|^2 = \langle S|x\rangle\langle x|S\rangle = \phi^*(x)\phi(x) \quad (23)$$

A probabilidade de encontrar o elétron em um intervalo dx é:

$$P(x, dx) = \phi^*(x)\phi(x)dx. \quad (24)$$

Por consequência da equação 24, segue que:

$$\int_{\text{todos } x} \phi^*(x)\phi(x)dx = 1 \quad (25)$$

e dizemos que a função de onda é normalizada.

5 Leituras recomendadas

- [1] H. Moysés Nussenzveig (1997), *Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, Editora Edgard Blücher. Capítulo 8.1-8.2
- [2] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton e Matthew Sands (2010), *The Feynman Lectures on Physics 3: Quantum Mechanics*, Basic Books. Capítulo 1.1-1.7