Introdução à Teoria Quântica Moderna

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Dualidade partícula-onda

Um dos aspectos mais problemáticos da hipótese quântica, sob um ponto de vista clássico, é que ela atribui propriedades de partícula para a luz quando ela interage com a matéria. Inspirado pelo desenvolvimento da teoria do efeito fotoelétrico, em 1924, Louis de Broglie ponderou se, analogamente ao caso da radiação tendo propriedades corpusculares, a matéria teria propriedades ondulatórias. De Broglie sugeriu a existência de ondas de matéria. O momentum do fóton é dado por:

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1}$$

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

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{2}$$

De Broglie foi muito criticado por essa conclusão, mas seu trabalho foi eventualmente aceito graças ao apoio de Albert Einstein. Ao postular que tanto a radiação quanto a matéria possuem um caráter dual, de Broglie abriu espaço para transformações ainda mais revolucionárias para a física e para a química.

2 O princípio da incerteza de Heisenberg

A dualidade onda-partícula postulada por Louis de Broglie trouxe algumas dificuldades na compreensão da natureza da matéria. Enquanto partículas são entidades materiais com trajetórias definidas, podendo ter sua posição e seu momentum especificados ao mesmo tempo, uma onda normalmente se espalha por todo o meio em que se propaga. Considere a posição de um elétron se movendo ao longo do eixo x. Se quisermos localizá-lo com precisão Δx, precisamos usar radiação eletromagnética de comprimento de onda aproximadamente Δx para localizá-lo, do contrário podemos ficar sem "enxergá-lo." O fóton precisa interagir ou colidir com o elétron, do contrário vai passar por ele, como se fosse transparente. Sabemos que um fóton tem momentum

$$p = \frac{h}{\lambda} \tag{3}$$

e sabemos que, em uma colisão, parte desse momentum será transferido para o elétron. Werner Heisenberg mostrou que não é possível determinar quanto momentum será transferido do fóton para o elétron, logo a mera tentativa de tentar estimar com precisão a posição da partícula causa incerteza em seu momentum. A impossibilidade de medir simultaneamente com precisão a posição e o momentum ficou imortalizada na expressão:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}, \tag{4}$$

onde h é a constante de Planck.

Suponha que queiramos localizar um elétron ($m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg) com precisão de até 5×10^{-11} m da sua posição. Para estimar a incerteza na velocidade do elétron de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg, usamos a Equação 4:

$$\Delta p \geq \frac{h}{4\pi\Delta x} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34}\ \text{J s}}{4\pi \cdot 5 \cdot 10^{-11}\ \text{m}} = 1 \times 10^{-24}\text{kg m s}^{-1},$$

já que $1\,\text{J} = 1\,\text{kg}\,\text{m}^2\,\text{s}^{-2}$. O momentum está relacionado à velocidade pela fórmula $p = mv$ (como pode ser verificado por análise dimensional), logo para encontrar a incerteza na velocidade:

$$\Delta v \geq \frac{\Delta p}{m} \implies \Delta v \geq \frac{1 \times 10^{-24}\text{kg m s}^{-1}}{9.11 \cdot 10^{-31}\text{kg}} = 1 \times 10^{6}\text{m s}^{-1}.$$

3 Funções de onda

Conforme sugeriu de Broglie, se as partículas apresentam comportamento ondulatório, não podemos esperar que elas se comportem como objetos pontuais de trajetórias precisas, o que é confirmado pelo princípio da incerteza. Erwin Schrödinger revolucionou a física ao substituir a trajetória da partícula por uma **função de onda** (ψ), cuja interpretação, dada pelo matemático Max Born, é a de ser relacionada à probabilidade de encontrar a partícula em determinada posição do espaço:

$$\text{Probabilidade} \propto |\psi|^2, \tag{5}$$

em que $|\psi|^2$ é chamado de densidade de probabilidade e $|\psi|$ representa o valor absoluto da função de onda. Da mesma forma que encontramos a trajetória de uma partícula por meio das leis de Newton, podemos determinar todas as propriedades de um sistema quântico – elétrons, átomos, moléculas etc – por meio do conhecimento da função de onda. A determinação de ψ é um problema razoavelmente avançado que exige a solução da **equação de Schrödinger**, que em sua forma mais simples é:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \tag{6}$$

em que $\hbar = h/2\pi$, $V(x)$ é uma função descrevendo a energia potencial de um sistema físico (ex.: a interação eletrostática), E é a energia do sistema e m é a massa da partícula em questão. Os símbolos d^2/dx^2 representam uma operação matemática chamada **derivada** de uma função, que está um pouco fora do escopo do curso, mas que discutiremos superficialmente na próxima seção pois é algo que voltará a aparecer no curso de Química Geral Teórica. A equação de Schrödinger é uma equação especial: não é possível cancelar ψ por se tratar de uma equação diferencial, isto é, uma equação que contém derivadas de funções em si.

4 Interlúdio matemático: derivada de uma função

Chamamos de função uma relação entre dois conjuntos chamados *domínio* e *co-domínio* em que cada elemento do domínio, e.g.: x, está associado a um único número do co-domínio, y. Essa relação é expressa como $y = f(x)$ em que se diz que "y é função de x". O conjunto de todos os valores de $f(x)$ é chamado de imagem. Por exemplo:

$$y = f(x) = 4x^3 + 3x^2 + 2x + 1 \tag{7}$$

Uma função é representada graficamente pelo conjunto de pontos definidos por $(x, f(x))$. Funções são, por excelência, o principal objeto de estudo das ciências que estudam as relações entre variáveis de interesse. A dependência da posição de uma partícula de massa m presa a uma mola de constante de força k com o tempo pode ser descrita como uma função $x = f(t)$:

$$x = A \sin(\sqrt{k/m} \cdot t), \tag{8}$$

onde A é a amplitude do movimento. Suponha que queiramos saber velocidade desse oscilador harmônico. Como sabemos como a posição da partícula varia com o tempo, temos uma boa direção para encontrar a velocidade:

$$v = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}. \tag{9}$$

Chamamos a velocidade, isto é, a **taxa de variação** da posição com o tempo, a **derivada** da posição com relação ao tempo. No caso do oscilador da Eq. 8:

$$v = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A \sin(\sqrt{k/m} \cdot t). \tag{10}$$

A **derivada segunda** de uma função apenas é a derivada da derivada de uma função:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt}(\frac{dx}{dt}).$$

É importante ficar atento com relação a qual variável é a variável da derivação. No caso desse exemplo, é o tempo; no caso da equação de Schrödinger mostrada, é a posição.

4.1 Regras para memorização:

Há uma série de regras que ajudam usuários na *diferenciação* de funções simples:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} c = 0, \quad c = \text{constante}; \tag{11}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^n) = n \cdot x^{n-1}, \quad n \neq 0, n \in \mathbb{R}; \tag{12}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\ln(x)) = \frac{1}{x}; \tag{13}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\mathrm{e}^x) = \mathrm{e}^x; \tag{14}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\sin x) = \cos x; \tag{15}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\cos x) = -\sin x. \tag{16}$$

As regras mais importantes, entretanto, são aquelas que lidam com várias funções:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(f(x)+g(x)) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}f(x) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}g(x); \tag{17}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(f(x)\cdot g(x)) = g(x)\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}f(x) + f(x)\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}g(x); \tag{18}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Big(\frac{f(x)}{g(x)}\Big) = \frac{1}{(g(x))^2}\cdot\Big(g(x)\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}f(x) - f(x)\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}g(x)\Big) \tag{19}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(f(g(x))) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}g}f(g)\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}g(x) \tag{20}$$

Assim, com as Eqs. 16 e 20, podemos determinar que a velocidade do oscilador é:

$$v = A\sqrt{\frac{k}{m}}\cos(\sqrt{k/m}\cdot t). \tag{21}$$

5 Partícula livre e partícula na caixa

Os exemplos mais simples e ilustrativos do significado da equação de Schrödinger e seu impacto na física e na química são os casos da **partícula livre** e da **partícula na caixa**. Em ambos os casos, as partículas não estão sob efeito de **nenhum potencial**, seja ele elétrico, gravitacional etc: as partículas podem se mover livremente em todo o espaço disponível, que é restrito no caso da partícula na caixa.

No caso da partícula livre, a equação de Schrödinger é:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \tag{22}$$

e, por tentativa e erro, podemos demonstrar que a função $\psi(x) = A\sin(kx)$ é uma solução aceitável para a Equação 22 pois:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}(A\sin(kx)) = \frac{\hbar^2k^2}{2m}(A\sin(kx)) = \frac{\hbar^2k^2}{2m}\psi(x),$$

nos levando a conclusão que a energia da partícula livre é igual a:

$$E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}, \tag{23}$$

em que k é uma constante associada ao momentum carregado pela partícula. No caso da partícula na caixa, temos um problema um pouco mais complexo, pois a "caixa" corresponde a um confinamento em uma região do eixo x entre os valores de $x = 0$ e $x = L$ De uma forma semelhante ao que fizemos no caso da partícula livre, a função de onda da partícula na caixa também é uma função seno:

$$\psi(x) = D\sin kx.$$

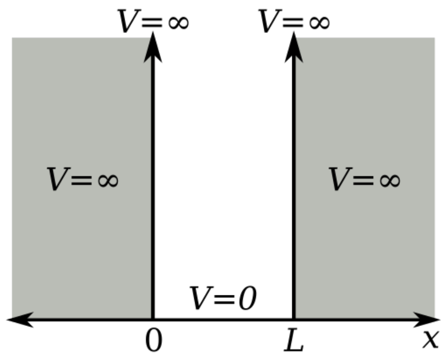

Figura 1: O problema da partícula na caixa é definido por uma região onde a partícula se move livremente entre duas barreiras de potencial infinito.

Para que $\psi(L) = 0$, temos que fazer $kL = n\pi \implies k = n\pi/L$, $n = 1, 2, \ldots$ e a função de onda se torna:

$$\psi(x) = D \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right). \tag{24}$$

Não está no escopo desse curso aprender a determinar a constante D; seu valor é $D = \sqrt{2/L}$ e a função de onda da partícula na caixa é:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{25}$$

Observe que foi adicionado um índice n em ψ_n sinalizando que cada n define uma função de onda diferente associado a n. Se substituirmos a Equação 25 na equação de Schrödinger (Equação 22) encontramos um resultado interessante para a energia da partícula na caixa:

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{26}$$

ou seja, a energia da partícula na caixa é discretizada. Chamamos n de **número quântico** e ele determina a energia da partícula. A comparação entre as funções de onda da partícula livre e da partícula na caixa é bastante reveladora: a energia da partícula livre (Equação 23) não tem restrições porque a partícula não está confinada e k pode assumir qualquer valor. A energia da partícula na caixa (Equação 26), por sua vez somente pode assumir determinados valores a depender do número quântico n.

A quantização dos níveis de energia surge do confinamento da partícula em uma região do espaço.

Essa observação tem consequências monumentais para a química, uma vez que elétrons em átomos (cargas negativas) estão confinados em um campo elétrico gerado pelo núcleo (carga positiva), o que explica a formação dos níveis de energia eletrônica em átomos e moléculas.

6 Exercícios de Fixação

1. Calcule os comprimentos de onda dos sistemas a seguir:

(i) Um elétron ($m_e = 9.109\,39 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$ que se move a $10\,\mathrm{m\,s^{-1}}$.

(ii) Uma pessoa de $60\,\mathrm{kg}$ que se move a $10\,\mathrm{m\,s^{-1}}$

2. Responda aos itens a seguir:

(i) A incerteza no momentum de uma bola de futebol de $400\,\mathrm{g}$ que viaja a $40\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ é de 1×10^{-6} do seu momentum. Qual é a incerteza mínima com relação à posição?

(ii) Um elétron ($m_e = 9.11 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$) viaja na mesma velocidade da bola de futebol e tem o mesmo Δp. Qual é a incerteza mínima com relação à sua posição?

(iii) Explique a diferença entre as incertezas.

3. Calcule a derivada das funções a seguir:

(i) $f(x) = \mathrm{e}^{2x}$ com relação a x.

(ii) $y(t) = \cos(\omega t)$ com relação a t.

(iii) $g(x) = \mathrm{e}^{-x/2}$ com relação a x.

(iv) $x(t) = \sin(t^2)$ com relação a t.

4. Sabendo que a incerteza na determinação da posição da partícula em uma caixa de comprimento L será $\Delta x \leq L$, qual é a incerteza do momentum da partícula?