5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Dualidade partícula-onda
Hipótese de de Broglie (1924)

- A energia de átomos e moléculas é quantizada
- Quantização de energia não ocorre em mecânica clássica
- Quantização ocorre em movimento ondulatório
- Luz apresenta comportamento dual de onda e partícula
- A matéria poderia apresentar comportamento dual

Dualidade partícula-onda
Hipótese de de Broglie (1924)

$$E_{\text{fóton}} = h\nu \qquad\qquad E_{\text{fóton}} = pc \text{ (relatividade especial)}$$

$$h\nu = pc \qquad\qquad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$hc/\lambda = pc$$

$$\frac{hc}{\lambda} = pc$$

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

Uma partícula com momento p tem comprimento de onda λ.

Dualidade partícula-onda
Hipótese de de Broglie (1924)

Qual o comprimento de onda de onda de de Broglie de um elétron acelerado por uma diferença de potencial de 100 V?

$$T = |q|\Delta V = \frac{p^2}{2m}$$

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

$$p = \sqrt{2m|q|\Delta V}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m|q|\Delta V}}$$

$$|q| = e$$

$$m = m_{\mathrm{e}}$$

$$\Delta V = 100\ \mathrm{V}$$

Dualidade partícula-onda
Hipótese de de Broglie (1924)

Qual o comprimento de onda de onda de de Broglie de um elétron acelerado por uma diferença de potencial de 100 V?

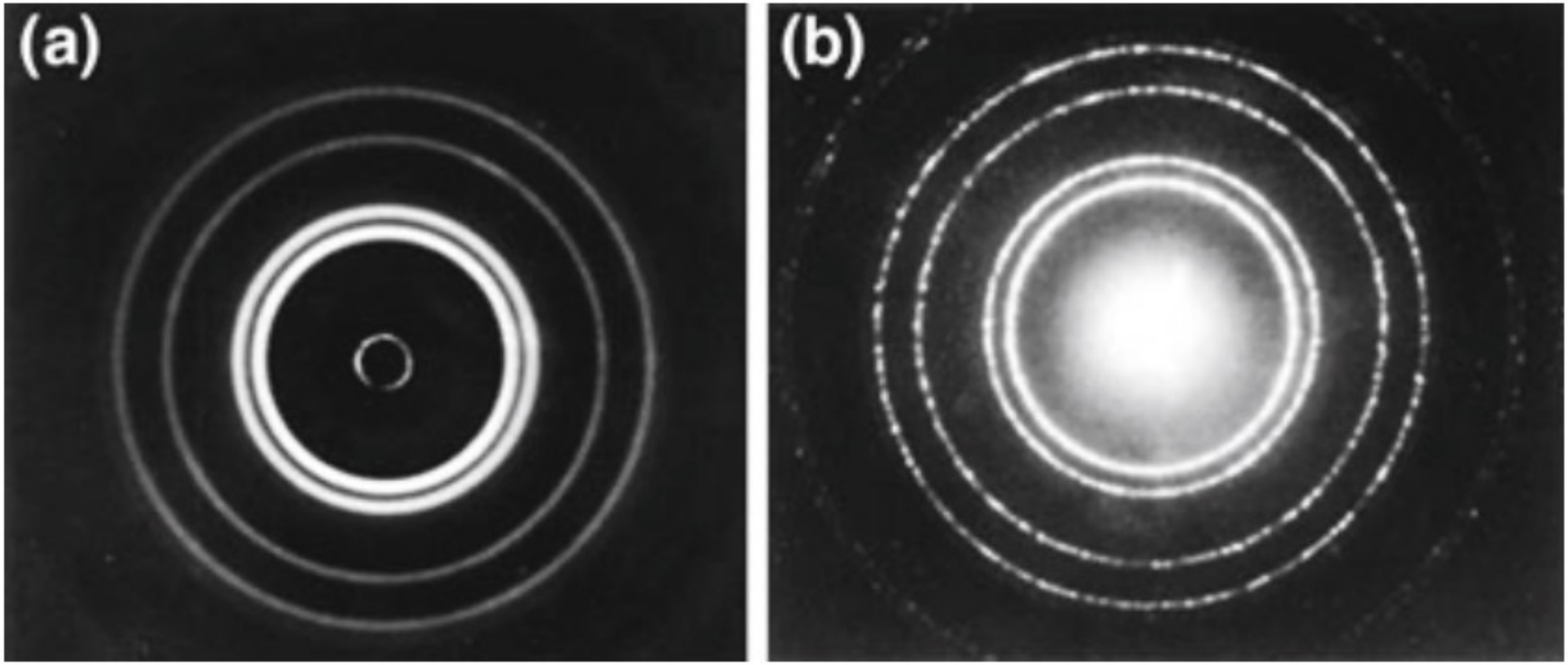
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_\mathrm{e}e\Delta V}}$$

$$= \frac{6{,}626\,070\,15 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}}{\sqrt{2 \times (9{,}109\,383\,701\,5 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}) \times (1{,}602\,176\,634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}) \times (100\ \mathrm{V})}}$$

$$= 1{,}23 \times 10^{-10}\ \mathrm{m} \quad = 1{,}23\ \text{Å}$$

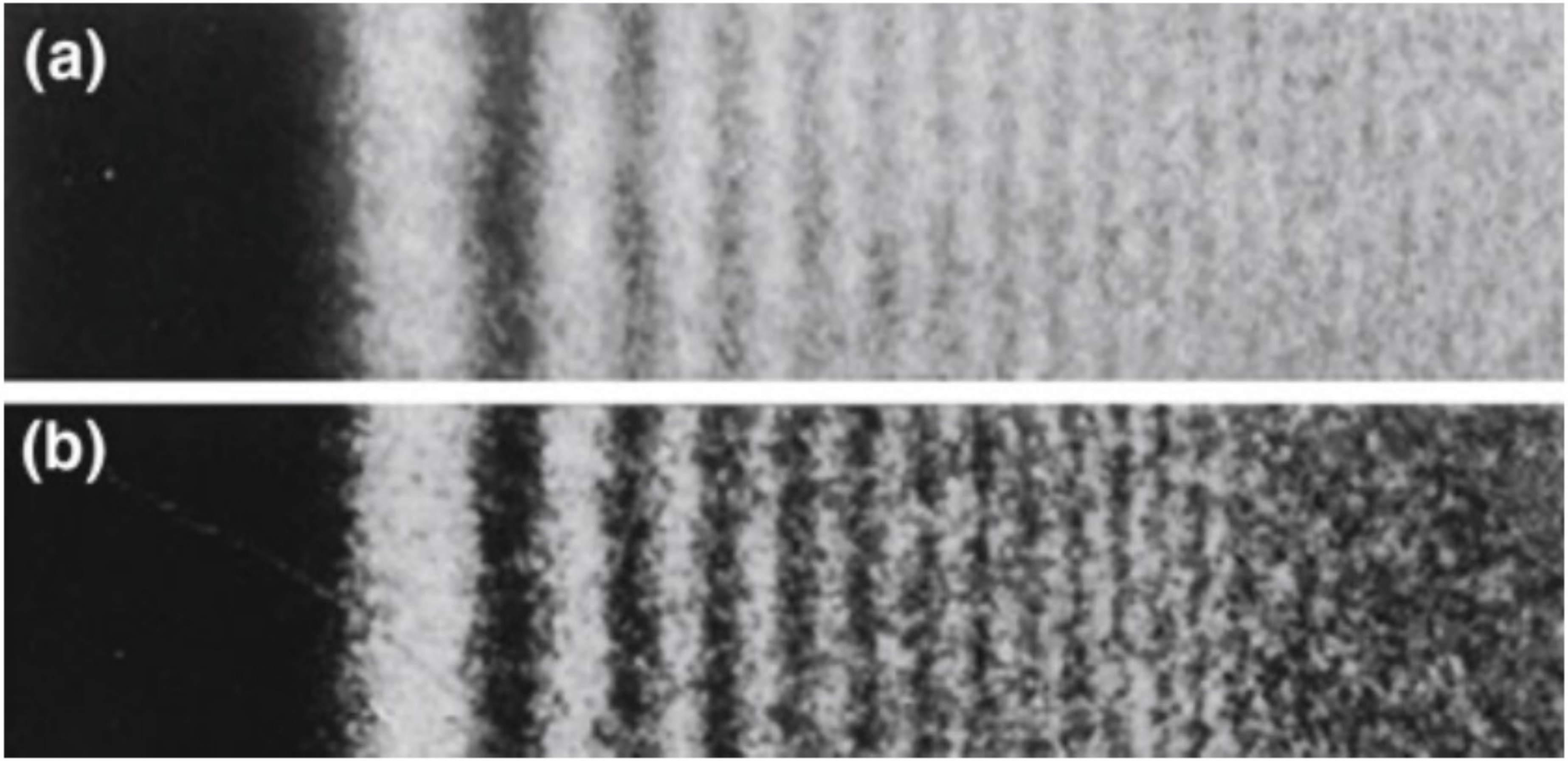
- λ na região dos raios X
- λ da ordem de distâncias interatômicas
- Efeitos ondulatórios são importantes para descrever elétrons em átomos e moléculas

Dualidade partícula-onda



(a) Difração de elétrons e (b) difração de raios-X por lâmina fina de Al cristalino

Dualidade partícula-onda



(a) Difração de luz e (b) difração de elétrons com $T = 38\ \mathrm{keV}$ por monocristral de MgO

Dualidade partícula-onda
Modelo de Bohr para H

- Elétron no hidrogênio como onda estacionária
- Comprimento da órbita ($2\pi r$) deve ser número inteiro de comprimentos de onda (para interferência construtiva)

Dualidade partícula-onda
Modelo de Bohr para H

$$n\lambda = 2\pi r \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$n\frac{h}{p} = 2\pi r$$

Relação de de Broglie

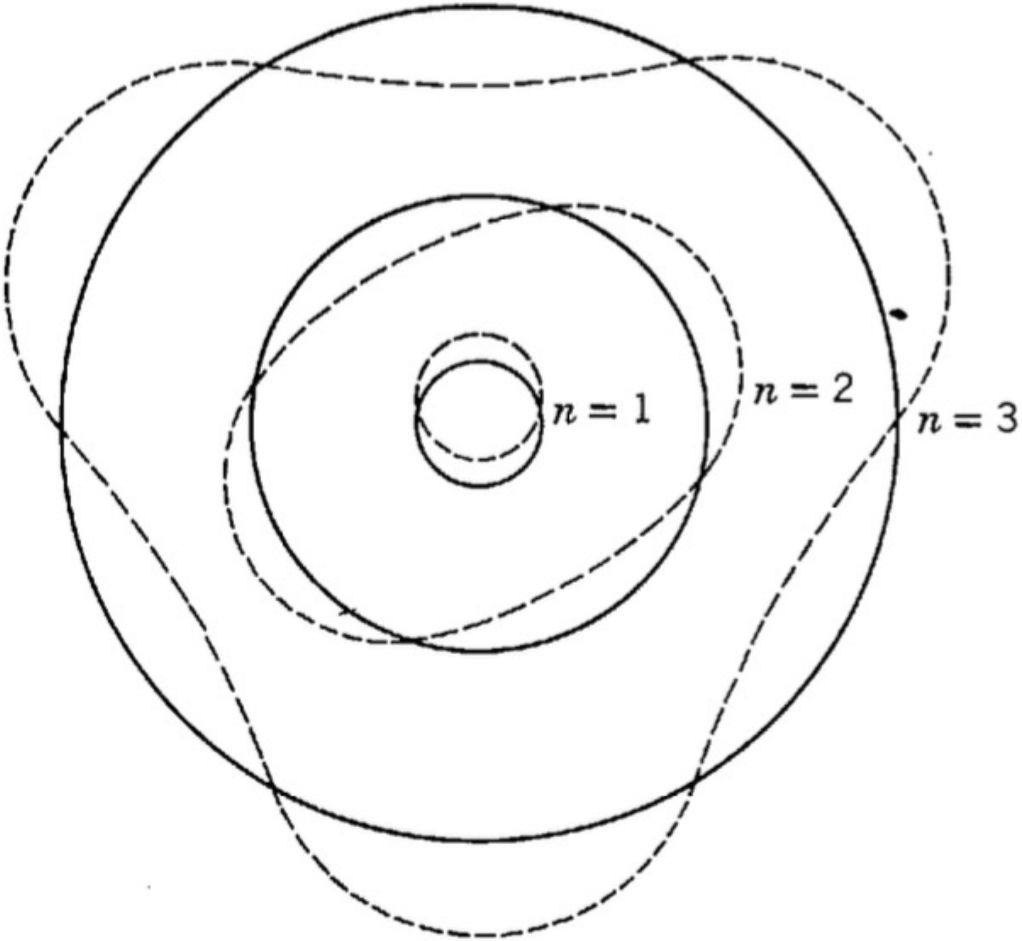
$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$n\frac{h}{2\pi} = pr = l$$

$$\boxed{l = n\hbar}$$

Quantização de momento angular de Bohr

Dualidade partícula-onda
Modelo de Bohr para H



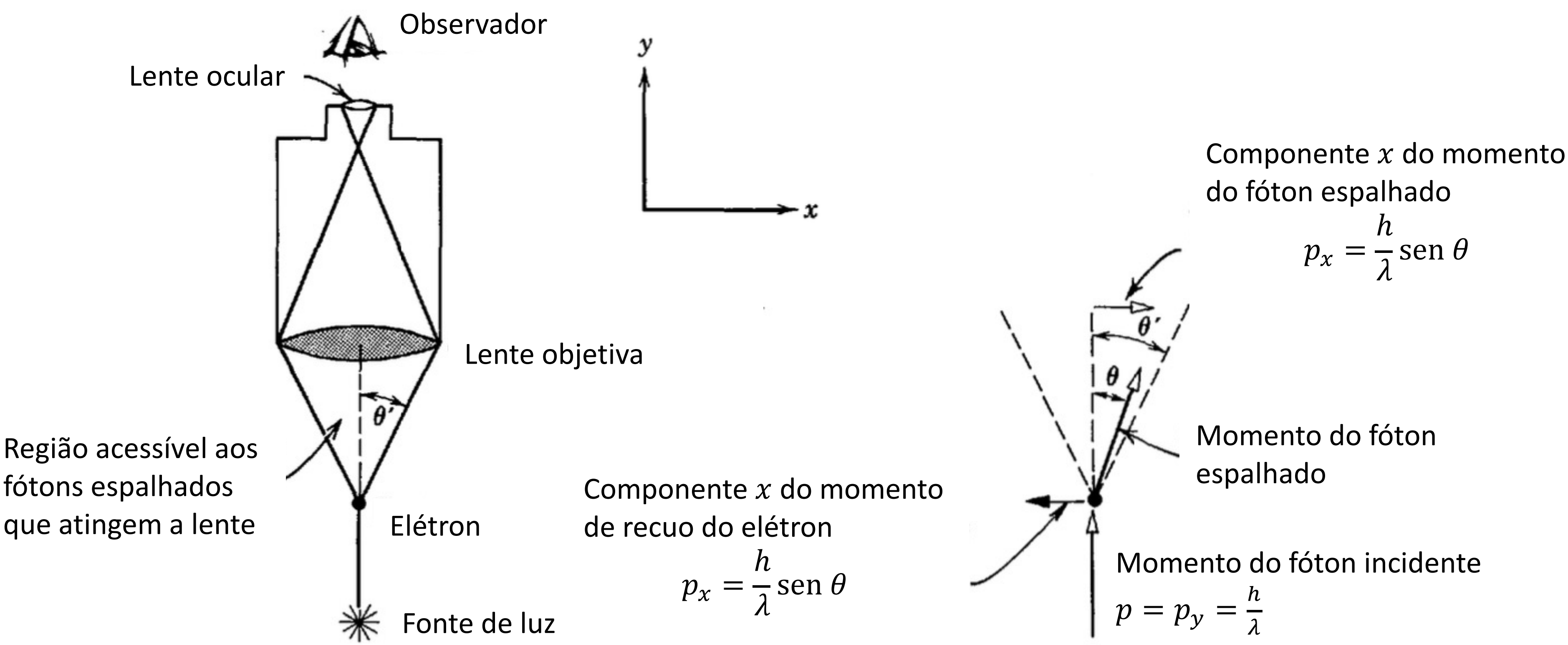
- Explicação intuitiva para a existência de órbitas quantizadas e para a estabilidade do átomo
- Elétrons não se comportam como partículas microscópicas

Princípio da incerteza
Microscópio de Bohr

Como observar elétrons?

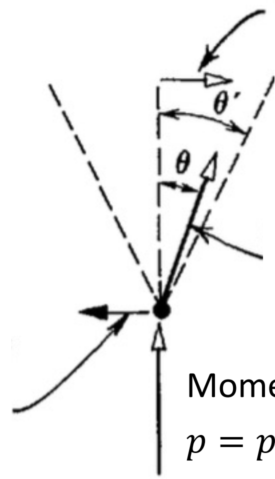
Observamos a radiação emitida

ou espalhada por um objeto.



Princípio da incerteza
Microscópio de Bohr

Componente x do momento
do fóton espalhado
$$p_x = \frac{h}{\lambda}\,\text{sen}\,\theta$$



Momento do fóton
espalhado

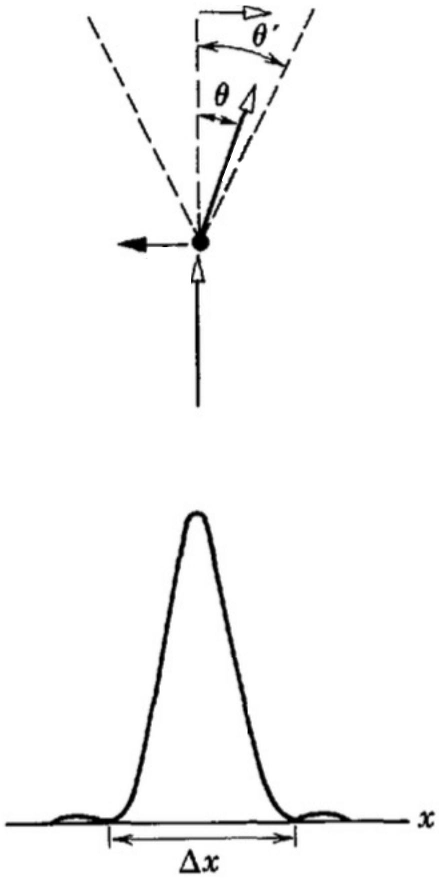
Componente x do momento
de recuo do elétron
$$p_x = \frac{h}{\lambda}\,\text{sen}\,\theta$$

Momento do fóton incidente
$p = p_y = \frac{h}{\lambda}$

- Os fótons observados podem atingir qualquer região do ângulo de 2θ’ da objetiva
- A incerteza na medida da componente x do momento dos fótons é $\frac{2h}{\lambda}\,\text{sen}\,\theta$
- Por conservação do momento, esta mesma quantidade de momento é transferida ao elétron e está é a incerteza na medição de p_x

$$\Delta p_x = 2p\,\text{sen}\,\theta' = 2\frac{h}{\lambda}\,\text{sen}\,\theta'$$

Princípio da incerteza
Microscópio de Bohr



- A imagem de um objeto pontual, num microscópio, é uma figura de difração (imagem difusa), característica da luz.
- Podemos considerar os limites da maior banda de difração (Δx) como a incerteza na posição
- Resolução de um microscópio: $\Delta x = \dfrac{\lambda}{\text{sen } \theta'}$

Princípio da incerteza
Microscópio de Bohr

$$\Delta p_x = 2\frac{h}{\lambda}\,\mathrm{sen}\,\theta'$$

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\mathrm{sen}\,\theta'}$$

Para reduzir Δp_x:

- $\uparrow \lambda$: radiação menos energética
- $\downarrow$ sen θ’; ($\downarrow \theta$’): objetiva menor

Para reduzir Δx:

- $\downarrow \lambda$: radiação mais energética
- $\uparrow$ sen θ’; ($\uparrow \theta$’): objetiva maior

$$\Delta p_x \Delta x = \left(2\frac{h}{\lambda}\mathrm{sen}\,\theta'\right)\left(\frac{\lambda}{\mathrm{sen}\,\theta'}\right) = 2h$$

* Resultado aproximado, mas fisicamente razoável

Princípio da incerteza

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Princípio da incerteza de Heisenberg

- Numa medida simultânea, não podemos ter Δx e Δp_x arbitrariamente pequenos
- Consequência da quantização: um fóton tem momento $p = h/\lambda$ e realiza a interação necessária entre o microscópio e o elétron.
- A interação perturba o sistema de uma forma que não pode ser exatamente prevista ou controlada.
- As coordenadas e o momento da partícula não podem ser completamente conhecidos após a medida.

Princípio da incerteza

Se a física clássica fosse válida

- Radiação contínua e não granular
- Iluminação/potência arbitrariamente pequena reduziria arbitrariamente a incerteza no momento
- Comprimento de onda arbitrariamente pequeno reduziria arbitrariamente a incerteza na posição

Física clássica não é válida nestas condições:

- O fóton é indivisível (quantização).
- A constante de Planck é uma medida da menor perturbação não controlável que distingue a física quântica da física clássica

Princípio da incerteza

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

Há relações correspondentes para o momento angular.

Princípio da incerteza
Incerteza energia-tempo

Partícula livre unidimensional

$$E = \frac{p_x^2}{2m}$$

$$\Delta E = \left(\frac{p_x}{m}\right)\Delta p_x$$

$$p_x = mv_x$$

$$\Delta E = v_x \Delta p_x$$

$v_x = \Delta x/\Delta t$ é velocidade de recuo do elétron na medida

$$\Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\boxed{\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$$

Princípio da incerteza

As incertezas (Δx e Δp, por exemplo) serão formalmente definidas em termos de desvios-padrão (σ).

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i^N \left(x_i - \langle x \rangle\right)^2}{N} = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

- σ^2: variância
- σ: desvio-padrão
- x_i: valor da i-ésima medida
- $\langle x \rangle$: valor médio dos medidas de x
- N: número de medidas

Os símbolos ⟨ ⟩ indicam média.

Princípio da incerteza
Átomo de hidrogênio

$$E = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Tomando a média

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \langle r \rangle}$$

0 (átomo simétrico)

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \cancel{\langle p \rangle}^2$$

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle$$

$$\Delta x \approx \langle r \rangle$$

$$\Delta x \Delta p > \hbar > \hbar/2$$

Princípio da incerteza
Átomo de hidrogênio

$$\begin{cases} (\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle \\ \Delta x \approx \langle r \rangle \\ \Delta x \Delta p > \hbar > \hbar/2 \end{cases}$$

$$\langle r \rangle^2 \langle p \rangle^2 > \hbar^2$$

$$\langle p^2 \rangle > \frac{\hbar^2}{\langle r \rangle^2}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_\mathrm{e}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \langle r \rangle}$$

$$\langle E \rangle > \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e} \langle r \rangle^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \langle r \rangle}$$

Princípio da incerteza
Átomo de hidrogênio

$$\langle E\rangle > \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}\langle r\rangle^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\langle r\rangle}$$

Minimizando

$$\frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}\langle r\rangle} = (-\cancel{2})\frac{\hbar^2}{\cancel{2}m_\mathrm{e}}\langle r\rangle^{-3} + (+1)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle r\rangle^{-2} = 0$$

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\cancel{\langle r\rangle^2_\mathrm{min}}} = \frac{\hbar^2}{m_\mathrm{e}\langle r\rangle^{\cancel{3}}_\mathrm{min}}$$

$\langle r\rangle_\mathrm{min}$: distância média que minimiza $\langle E\rangle$.

$$\langle r\rangle_\mathrm{min} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m_\mathrm{e}} = 1\,a_0 = 5{,}291\,772\,109\,03\times 10^{-11}\ \mathrm{m}$$

Princípio da incerteza
Átomo de hidrogênio

$$\langle E\rangle_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m_e\langle r\rangle_{\min}^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\langle r\rangle_{\min}} \qquad \langle r\rangle_{\min} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m_e}$$

$$\langle E\rangle \geq \frac{\hbar^2}{2m_e\langle r\rangle_{\min}^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\langle r\rangle_{\min}}$$

$$\langle E\rangle \geq \frac{\cancel{\hbar^2}}{2\cancel{m}_e}\,\frac{e^4 m_e^{\cancel{2}}}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^{\cancelto{2}{4}}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{e^2 m_e}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}$$

$$\langle E\rangle \geq \frac{1}{2}\,\frac{e^4 m_e}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} - \frac{e^4 m_e}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} = -\frac{1}{2}\,\frac{e^4 m_e}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}$$

Princípio da incerteza
Átomo de hidrogênio

$$\langle E \rangle \geq -\frac{1}{2}\frac{e^4 m_\mathrm{e}}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} = -\frac{1}{2}E_\mathrm{h}$$

$$\begin{aligned} 1\,E_\mathrm{h}(\text{hartree}) &= 4{,}359\,744\,722\,207\,1 \times 10^{-18}\ \mathrm{J} \\ &= 27{,}211\,386\,245\,988\ \mathrm{eV} \\ &= 2625{,}499\,639\,479\,8\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} \end{aligned}$$

Modelo de Bohr

$$E_n = -\frac{1}{2}E_\mathrm{h}\frac{1}{n^2}; \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Princípio da incerteza
Átomo de hidrogênio

$$\langle E \rangle \geq -\frac{1}{2} E_{\mathrm{h}} = -13{,}6\,\mathrm{eV} \qquad \langle r \rangle_{\min} = 1\,a_0 = 0{,}529\ \text{Å}$$

O princípio da incerteza:

- Resolve o problema da estabilidade do átomo
- Determina a escala de energia de transições eletrônicas
- Determina a escala de tamanho de átomos e moléculas

Mecânica clássica

$$F = ma = m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}$$

$$F = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}$$

- F: força
- m: massa
- a: aceleração
- x: posição
- p: momento
- t: tempo
- V: potencial

Conhecendo F, $\underbrace{x \text{ e } p}_{\text{Estado}}$ toda a evolução do sistema é conhecida.

Mecânica quântica

- Dualidade partícula-onda
- Princípio da incerteza

Estado $\rightarrow$ Função de onda Ψ

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, t)$$

Mecânica quântica
Equação de Schrödinger dependente do tempo (1926)

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2}\right) - \ldots$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_n^2}\right) + V\Psi$$