

Mecânica Quântica: Conceitos e Desenvolvimentos Iniciais

Rogério Custodio*

rogerct@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 14 de março de 2021

Aceito em 15 de abril de 2021

Palavras-chave:

Dualidade onda-partícula
Experimento de dupla fenda
Radiação do corpo negro
Equação de onda
Ondas estacionárias
Equação de Schrödinger

Resumo

A natureza da luz é o ponto de partida de uma discussão acadêmica que resultou no desenvolvimento da mecânica quântica: a luz seria uma entidade física que apresenta caráter de onda ou partícula? Estudo sistemático das propriedades da luz puderam ser explicados ora considerando a luz como se manifestando como onda e ora como partícula. Essa dualidade foi utilizada para explicar a natureza de qualquer corpo material. A consequência foi a necessidade do desenvolvimento de leis mecânicas que conciliassem o caráter de onda e partícula para qualquer sistema físico. Este artigo discute os aspectos mais importantes associados com algumas das evidências do caráter onda-partícula da luz e a formulação inicial desenvolvida por Schrödinger.



Introdução

A compreensão da natureza das propriedades de átomos, moléculas e sistemas mais complexos está diretamente relacionada com a distribuição e o comportamento das entidades microscópicas que os constitui. Diversas evidências experimentais sugerem que a estrutura de átomos e moléculas não pode ser explicada por princípios baseados na *Mecânica Clássica*. Fenômenos relacionados ao universo atômico dependem das descrições provenientes do que se denomina *Mecânica Quântica*. Uma das maneiras de se compreender a diferença fundamental desta última em relação à mecânica clássica, está no fato de que toda informação ou modelagem de qualquer sistema apresenta caráter estatístico associado a uma função de onda que descreve o mesmo.

Por que esta concepção física do universo é importante para a Química? Por uma razão muito simples. A teoria atômica foi adotada originalmente pelos químicos como um modelo conveniente capaz de explicar e prever propriedades da matéria e suas transformações. Nossa compreensão do que ocorre na natureza depende de informações como: a natureza das ligações químicas, fenômenos espectroscópicos, reatividade molecular, velocidade de reações e diversas outras propriedades.

Portanto, é necessário que se tenha um conhecimento razoável de modelos que representem a estrutura da matéria da melhor maneira possível para que previsões de efeitos ainda não observados sejam feitas. A previsão de fenômenos e o controle rigoroso da obtenção dados é a essência de boa parte do conhecimento científico.

A aplicação das leis da mecânica quântica em Química originou o que se denomina de *Química Quântica*. Na verdade, são as *leis da Mecânica Quântica* aplicadas ao estudo das propriedades da matéria com a finalidade de permitir a identificação de fatores que determinem o comportamento físico-químico da matéria. Neste sentido, este texto resume alguns dos conceitos mais importantes dessa teoria quem tem permitido esclarecer e prever informações essenciais sobre a natureza da matéria.

A natureza onda-partícula da luz

Um dos eventos mais interessantes da natureza é a existência da luz. Embora seja algo facilmente percebido pelo sentido da visão, a caracterização dessa “substância” chamou a atenção de sábios de todas as épocas. Filósofos, como Platão, acreditavam que a luz era emitida pelos olhos e a presença de objetos correspondia à interação dessa emissão com o objeto. Outros acreditavam que a

luz era emitida por objetos específicos e que a interação desta luz refletida na superfície dos mesmos permitia ter a experiência visual. Mesmo com hipóteses razoáveis ou mesmo absurdas dificilmente ouviam-se sugestões que confirmassem a natureza da luz, ou seja, do que ela é feita.

Um dos primeiros trabalhos sistemáticos para caracterizar propriedades da luz foi feito por Isaac Newton. Em um de seus trabalhos, intitulado *Óptica*, publicado em 1704, baseado em experimentos de dispersão da luz branca por um prisma sugere que ela seja constituída por uma composição de cores. Nesse trabalho, Newton também caracteriza a natureza geométrica da trajetória da luz. Reconhecendo os limites das informações possíveis de serem obtidas na época Newton evita especular a natureza da luz, restringindo-se a analisar algumas das suas propriedades. Porém, sugere que talvez a luz seja constituída por algum tipo de partícula microscópica.

Diferentes fenômenos ópticos analisados posteriormente, essencialmente efeitos de *difração* e *interferência*, proporcionaram evidências de que a luz deveria ser caracterizada como uma onda eletromagnética. Onda ou radiação eletromagnética, como o próprio nome sugere, corresponde a ondas constituídas por campos elétricos e magnéticos oscilantes e perpendiculares entre si como o representado na Figura 1.

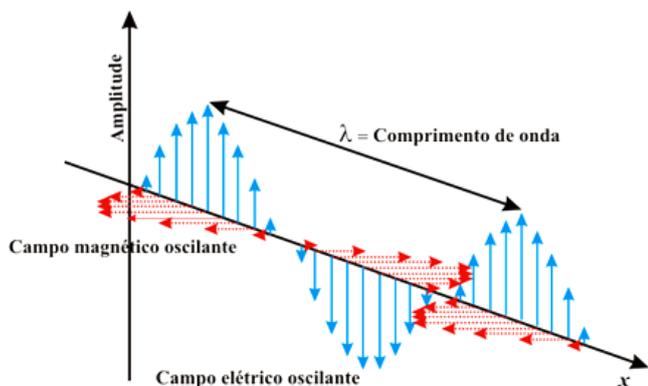


Figura 1. Representação de uma onda eletromagnética.

Três das propriedades características dessas ondas são: o seu *comprimento de onda* λ (a distância entre dois máximos ou mínimos sucessivos), a *frequência* ν (número de máximos ou mínimos que passa por um determinado ponto por unidade de tempo) e a *amplitude* da onda (a altura da onda em relação a origem). O produto do comprimento de onda pela frequência da radiação é igual à velocidade c de propagação, ou seja, $\lambda\nu=c$.

Um dos mais importantes experimentos demonstrando a natureza ondulatória da luz foi realizado em sessão solene da Royal Society de Londres por Thomas Young em 1803. Embora o experimento original tenha sido realizado de forma diferente, a forma comumente encontrada na literatura é conhecida como o *experimento de dupla fenda* ou *experimento de Young*. A Figura 2 corresponde a uma representação esquemática em que *luz monocromática*,

ou seja, com um único comprimento de onda, atinge um anteparo com dois orifícios produzindo um padrão de linhas claras e escuras, denominado de *franja de interferência*. Este padrão foi explicado por Young como o resultado do processo de sobreposição de ondas. Para as regiões de máxima intensidade sugere-se que as ondas luminosas cheguem *em fase* (Figura 3.a), ou seja, o máximo de uma onda coincide com o máximo da outra e vice-versa. Nos casos em que a intensidade é nula, sugere-se que as ondas atingem a mesma região *fora de fase* (Figura 3.b), ou seja, o máximo de uma onda coincide com o mínimo da outra e vice-versa. O primeiro caso denomina-se de *interferência construtiva* e o segundo como *interferência destrutiva*.

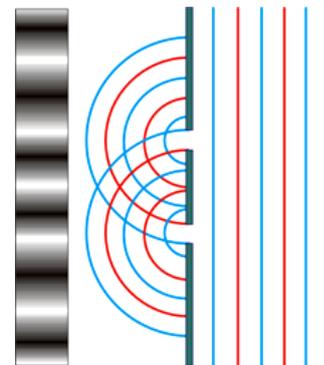


Figura 2. Experimento de dupla fenda de Young: interferência de ondas.

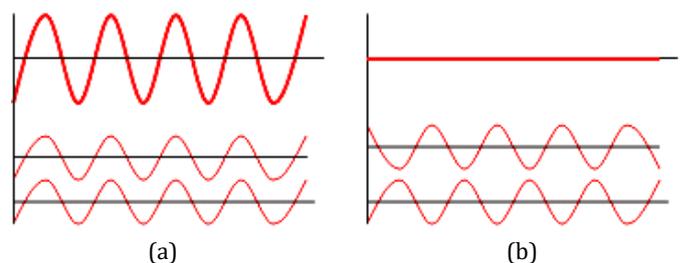


Figura 3. Interferência de ondas: a) construtiva e b) destrutiva.

Apesar do experimento de Young caracterizar luz como sendo algo que apresenta caráter ondulatório, a física clássica foi incapaz de explicar adequadamente outros experimentos envolvendo luz, dentre eles: a distribuição de frequências de radiação emitida por um objeto incandescente.

Depois de realizar profundos estudos sobre esse fenômeno e de esgotar as alternativas de utilizar os conceitos clássicos ondulatórios, Max Planck propôs em 1900 a possibilidade de que a luz emitida nestas circunstâncias pudesse ser representada por pacotes de energia, o *quantum de energia* ou *fóton* [1]. Esta hipótese revolucionária para a época foi à única alternativa capaz de conciliar um modelo teórico ao comportamento observado no espectro de energia emitido por corpos incandescentes, também conhecido como radiação do corpo negro. Embora o próprio Planck não considerasse aceitável a sua hipótese de quantização de energia, a concordância entre os resultados calculados com os dados experimentais era tão

surpreendentemente, que decidiu publicar o seu modelo acreditando que alternativas mais apropriadas pudessem ser obtidas no futuro. Nascia, assim, a *teoria quântica*.

Planck postulou que o quantum de energia (ε) dependia apenas da frequência da radiação (ν), ou seja:

$$\varepsilon = h\nu \quad (1)$$

sendo h uma constante com valor de $6,6262 \pm 0,0001 \times 10^{-34}$ J s. No caso de um corpo aquecido, considerou que a emissão de radiação eletromagnética, por exemplo, de uma barra metálica pudesse ser interpretada se fosse assumido que a radiação emitida era liberada por fótons de diferentes frequências. Como se sabe, uma barra metálica ao ser aquecida torna-se avermelhada em baixas temperaturas. À medida que a temperatura é aumentada a radiação passa do vermelho para o azul, ou seja, as radiações emitidas passam de comprimentos de ondas maiores (frequências menores) para comprimentos de ondas menores (frequências maiores). Pode-se imaginar que o número de fótons de uma determinada frequência é alterado com o aumento ou diminuição da temperatura.

Uma vez que temos um processo de contagem de fótons, nada mais natural do que considerar a *lei de distribuição de Boltzmann* [2] para representar essa distribuição. A contagem do número de fótons emitidos pelo metal que oscilam a uma dada frequência, denominadas de *osciladores*, é dada pelo número total de osciladores (N_j) com energia ε_j em relação ao número total de osciladores (N) pela *lei de distribuição de Boltzmann*:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_j/kT}} \quad (2)$$

em que k é a constante de Boltzmann ($k=1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹ = 0,695 cm⁻¹) e T a temperatura do sistema. Se a energia é dependente da frequência como sugerido pela equação (1), devemos selecionar valores de frequência que representem todo o espectro de possibilidades. Planck considerou que as energias possíveis deveriam ser múltiplas de uma determinada frequência, ou seja, $\varepsilon_0=0h\nu$, $\varepsilon_1=1h\nu$, $\varepsilon_2=2h\nu$, $\varepsilon_3=3h\nu$... $\varepsilon_j=jh\nu$. Assim sendo, a distribuição de osciladores será dada por:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{-jh\nu/kT}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-jh\nu/kT}} \quad (3)$$

A *energia média* dos N osciladores com energias ε_0 , ε_1 , ε_2 ,etc, pode ser determinada segundo:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{N_0}{N} \varepsilon_0 + \frac{N_1}{N} \varepsilon_1 + \frac{N_2}{N} \varepsilon_2 + \dots \quad (4)$$

Combinando-se as energias discretas dos osciladores, a equação (3) e a equação (4) têm-se que a energia média dos osciladores será escrita como:

$$\langle \varepsilon \rangle = h\nu \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j e^{-jh\nu/kT}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-jh\nu/kT}} \quad (5)$$

Esta equação é rigorosa e está sendo expressa em termos de duas séries de potencial no numerador e denominador. Através do auxílio de representações alternativas de séries de potências o numerador e o denominador da equação (5) podem ser substituídos por:

$$\sum_{j=0}^{\infty} e^{-jh\nu/kT} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (6)$$

$$e \sum_{j=0}^{\infty} e^{-jh\nu/kT} = \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} \quad (7)$$

Estas duas igualdades são válidas apenas quando

$$e^{-h\nu/kT} < 1$$

Assim, a equação (5) pode ser escrita como:

$$\varepsilon = \frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (8)$$

Experimentalmente determina-se a densidade de energia, que corresponde ao número de osciladores por unidade de volume com frequência entre ν e $\nu + d\nu$ multiplicado pela energia média dos osciladores. Classicamente o número de osciladores por unidade de volume para ondas eletromagnéticas é dado por:

$$\frac{dN}{V} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (9)$$

em que c é a velocidade da luz e V é o volume considerado. Desta forma, multiplicando-se a equação (9) pela energia média dos osciladores dada pela equação (8) tem-se a densidade de energia, que será igual a:

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (10)$$

A equação (10) é conhecida como *lei de distribuição de Planck* e se ajusta perfeitamente aos dados experimentais. No trabalho original de Planck, o ajuste desta equação aos dados experimentais ocorre quando a constante $h=6,55 \times 10^{-34}$ J s. Este valor encontra-se muito próximo do atual valor aceito para a constante de $h=6,63 \times 10^{-34}$ J s, aproximadamente 1,2% de desvio. Nenhum outro modelo matemático se ajustou tão bem. Tentativas empregando formulações clássicas proporcionaram desvios tão acentuados em regiões de altas frequências, que originaram o termo de *catástrofe do ultravioleta* para caracterizar o péssimo desempenho desses modelos nesta região.

Após o sucesso da interpretação de Planck para a radiação do corpo negro, outros experimentos foram corretamente explicados considerando-se que a luz pode apresentar características corpusculares, com fótons com energias representadas pela equação (1). Exemplos desses experimentos podem ser citados e permitem encontrar na teoria corpuscular da luz um suporte apropriado para compatibilizar teoria com experimento.

São eles: a capacidade calorífica a volume constante de moléculas poliatômicas pela teoria cinética dos gases, o efeito fotoelétrico, os espectros atômicos, o efeito Compton, dentre outros. A grande questão que se coloca é: afinal, como caracterizar a natureza da luz: onda ou partícula?

Na verdade, a resposta correta não está em optar por esta ou aquela alternativa, mas sim considerar que existem fenômenos experimentais em que a luz se manifesta com características ondulatórias e outros fenômenos em que se manifesta com características de partículas. Sendo rigoroso, não deve ser nem uma coisa nem outra, mas algo que a ciência é incapaz de representar corretamente com o conhecimento físico e matemático disponível.

A natureza onda-partícula de outros sistemas

Louis de Broglie, um francês entusiasmado com as então novas ideias da quantização da energia e dualidade das radiações eletromagnéticas questionou se os fótons, além da sua característica localizada, poderiam apresentar alguma outra propriedade associada a partículas. A energia de um fóton pode ser associada através de duas expressões distintas: $\varepsilon=h\nu$ e $\varepsilon=mc^2$. A primeira equação é a hipótese de Planck e a segunda a relação entre massa e energia proveniente da teoria da relatividade restrita proposta por Einstein para um corpo viajando a velocidade da luz. A proposta elaborada por de Broglie está baseada na combinação de representações da dinâmica de corpos empregando a teoria da relatividade [3]. Porém, é possível obter a expressão geral fazendo uma associação fenomenológica frequentemente invocada em textos didáticos. Assim, igualando-se as duas expressões pode-se verificar que:

$$m = h\nu/c^2 \quad (11)$$

As características de partícula apresentadas por fótons, localização espacial e massa, sugerem que eles apresentem *momento* igual a:

$$p = mc \quad (12)$$

e, conseqüentemente, se a massa representada pela equação (11) for substituída na equação (12), tem-se que:

$$p = h\nu/c = h/\lambda \quad (13)$$

A equação (13) associa uma propriedade característica de partículas (p) com uma propriedade característica de ondas (λ).

Ao propor em 1923 esta relação para fótons, de Broglie especulou sobre a possibilidade de considerar a aplicabilidade da equação (13) para qualquer sistema material, não apenas radiações eletromagnéticas. A ideia era tão original para a época que os avaliadores do trabalho de de Broglie, incluindo seu próprio orientador, não rejeitaram sua tese por considerarem suas justificativas aceitáveis e receberem comentários incentivadores de Einstein.

Dentre as questões feitas a de Broglie durante a defesa de sua tese, questionou-se sobre como poderia ser provado

experimentalmente que um corpo material poderia ter característica ondulatória. De Broglie justificou que para corpos materiais macroscópicos a ordem de grandeza da constante de Planck e a velocidade de deslocamento deles eram tão pequenos que os comprimentos de ondas seriam imperceptíveis. Por exemplo, uma pessoa com massa igual a 60 kg e deslocando-se a uma velocidade de 5,00 km h⁻¹ ou 1,39 m s⁻¹ apresenta um comprimento de onda da ordem de 7,23x10⁻³⁶ m, que é imperceptível visualmente ou mesmo impossível de ser detectada experimentalmente. Entretanto, de Broglie sugeriu que se fosse possível concentrar um feixe de elétrons com velocidades apropriadas, seria possível observar o padrão de interferência construtiva e destrutiva característico de efeitos ondulatórios. Esta hipótese foi comprovada experimentalmente por Clinton Davisson, Lester Germer (Davisson-Germer) e George Paget Thomson em 1927 difratando um feixe de elétrons acelerados, como sugerido por de Broglie, e observando o padrão de interferência construtiva e destrutiva característico de ondas. Este efeito surpreendente deu origem posteriormente às técnicas de microscopia eletrônica, tão populares em nossos dias.

Analisando o movimento ondulatório

A identificação de que sistemas caracterizados como partículas possam ser associados como ondulatórios recomenda que se tenha um conhecimento mais aprofundado sobre movimentos ondulatórios. A Figura 4 representa uma onda que se desloca ao longo do eixo x durante um tempo t.

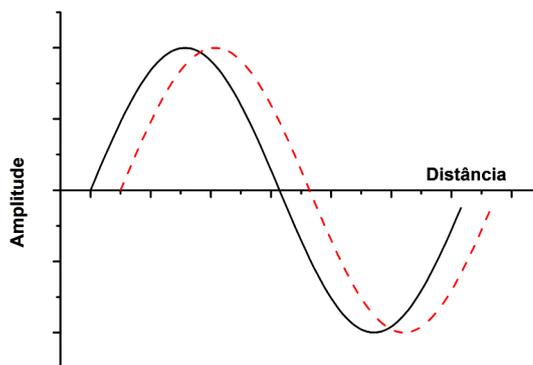


Figura 4. Perfil de onda em um tempo $t=0$ (linha sólida) e em um tempo t qualquer (linha tracejada).

A função matemática que representa esta onda pode ser escrita genericamente como função da coordenada x e do tempo t por:

$$\Psi = \Psi(x,t) \quad (14)$$

A função Ψ representa o perfil da *amplitude* da onda e é, obviamente, chamada de *função de onda*. Para o caso particular da Figura 4 pode-se descrever a função de onda em um instante $t=0$ como uma função:

$$\Psi(x) = \Psi(x,0) = A \sin(kx) \quad (15)$$

Uma vez que uma função seno (\sin) apresenta máximo e mínimo no intervalo de ± 1 , é necessário multiplicar-se o

seno por uma constante A que defina a amplitude apropriada da onda.

Uma função seno é uma função que apresenta periodicidade a cada 2π radianos. Em uma escala arbitrária x é necessário que seja definido adequadamente o limite dessa periodicidade. Portanto, se a cada 2π radianos têm-se um comprimento de onda (λ), então para um valor qualquer de x tem-se $2\pi x/\lambda$ radianos. Desta forma, a equação (15) pode ser escrita como:

$$\Psi(x) = \Psi(x,0) = A \sin(2\pi x/\lambda) = A \sin(2\pi x\omega) \quad (16)$$

O parâmetro $\omega = 1/\lambda$ é frequentemente utilizado em espectroscopia e denominado de *número de onda*, correspondendo ao número de ondas por unidade de comprimento.

Considerando-se que a onda se desloca com uma *velocidade de propagação* v (também denominada de *velocidade de fase*) em um tempo t no sentido positivo do eixo x , tem-se que a função de onda sofrerá alterações na sua amplitude de acordo com:

$$\Psi(x,t) = A \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right] = A \sin\left[2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{v}{\lambda}t\right)\right] = A \sin[2\pi(x\omega - vt)] \quad (17)$$

Na última igualdade à direita, utiliza-se o fato de que o comprimento de onda multiplicado pela frequência é igual à velocidade de propagação da onda ($v = \lambda \nu$).

Deve-se chamar a atenção para um detalhe. Na apresentação acima considerou-se que a onda senoidal se desloca no sentido positivo do eixo x . Caso considere-se o movimento ondulatório no sentido contrário a equação (17) deve ser escrita com o sinal positivo, ou seja,

$$\Psi(x,t) = A \sin[2\pi(x\omega + vt)]$$

A função de onda da equação (17) pode ser estudada em diferentes situações e pode-se perceber que ela apresenta propriedades matemáticas idênticas à de outras formulações de ondas completamente distintas. Por exemplo, se a função de onda dada pela equação (17) for diferenciada duas vezes em relação à coordenada x , a expressão resultante estará diretamente relacionada com aquela que se obtém quando se diferencia a mesma função de onda duas vezes em relação ao tempo t pela expressão:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2} \quad (18)$$

Esta equação corresponde a uma formulação geral obedecida por qualquer onda unidimensional, ou seja, é uma equação diferencial parcial generalizada para movimentos ondulatórios unidimensionais. Para movimentos ondulatórios em três dimensões a equação (18) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2} \quad (19)$$

ou colocando-se a função de onda em evidência:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \Psi(x,y,z,t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2} \quad (20)$$

A sequência de derivadas parciais nas três coordenadas espaciais a esquerda da equação (20) é uma operação matemática frequentemente utilizada denominada de *laplaciano* e é comumente representado por:

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \quad (21)$$

Assim, a equação diferencial generalizada para movimentos ondulatórios em três dimensões é escrita como:

$$\nabla^2 \Psi(x,y,z,t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2} \quad (22)$$

Ondas estacionárias

A introdução acima sobre o movimento ondulatório considerou que a onda se propagava livremente pelo espaço. Entretanto, é muito comum encontrar sistemas confinados ou restritos a regiões finitas do espaço, por exemplo, as cordas de um instrumento musical. Pode-se considerar que a corda de um instrumento se inicie em $x=0$ e termine em $x=L$. Qualquer oscilação ocorrerá entre 0 e L . Para valores de $x \leq 0$ e $x \geq L$ a função de onda não existe e possuirá amplitude igual à zero. Condições como estas são denominadas de condições de contorno. Como temos um número infinito de soluções para oscilações que podem ocorrer nestas condições, o mais apropriado é que a equação (18), para problemas unidimensionais, ou a equação (22), para problemas tridimensionais, sejam utilizadas para proporcionar as soluções mais gerais para este tipo de situação.

Determina a solução geral a partir das equações (18) ou (22) não é uma tarefa trivial e pode ser realizada de diferentes maneiras. No tratamento mais comum procura-se executar uma operação denominada de *separação de variáveis*. Para uma função de onda unidimensional, a função de onda será escrita como:

$$\Psi(x,t) = X(x)T(t) \quad (23)$$

ou seja, o deslocamento proposto pela função de onda é considerado como sendo o resultado de um produto de duas funções distintas, uma contendo apenas a coordenada x e outra a coordenada t . Para uma função tridimensional:

$$\Psi(x,y,z,t) = X(x)Y(y)Z(z)T(t) \quad (24)$$

Considerando-se a separação de variáveis para o caso unidimensional, substitui-se a equação (23) na equação (18):

$$\frac{\partial^2 X(x)T(t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 X(x)T(t)}{\partial t^2} \quad (25)$$

A derivada à esquerda da igualdade atua apenas sobre a coordenada x e a derivada à direita apenas sobre a coordenada t . Desta forma, a equação (25) pode ser escrita como:

$$T(t) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{X(x)}{v^2} \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} \quad (26)$$

ou rearranjando-se de tal forma que todas as variáveis do mesmo tipo fiquem do mesmo lado da equação, tem-se:

$$\frac{v^2}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{T(t)} \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} \quad (27)$$

A velocidade v^2 foi colocada arbitrariamente à direita da equação acima e poderia ser colocada apropriadamente à esquerda, que não alteraria o resultado.

Para resolver a equação (27) admite-se que a única maneira pela qual o lado direito desta equação seja igual ao lado esquerdo, é quando ambos são iguais à mesma constante, que denominaremos de σ . Assim:

$$\frac{v^2}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{T(t)} \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} = \sigma \quad (28)$$

ou seja:

$$\frac{v^2}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \sigma \quad (29)$$

$$\frac{1}{T(t)} \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} = \sigma \quad (30)$$

Ambas as equações podem ser reescritas como:

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{\sigma}{v^2} X(x) \quad (31)$$

$$\frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} = \sigma T(t) \quad (32)$$

As equações (31) e (32) são duas *equações diferenciais ordinárias*, não contendo misturas de variáveis. A solução de ambas pode ser efetuada por inspeção. Para se ter soluções particulares, pode-se perguntar: qual tipo de função matemática que derivada duas vezes produz como resultado a própria função multiplicada por uma constante? Pode-se pensar imediatamente em diferentes alternativas, por exemplo, funções seno, cosseno, uma combinação de seno e cosseno, funções exponenciais etc. Todas seriam soluções aceitáveis e satisfariam as equações (31) e (32). Obviamente, quanto mais flexível for à solução, mais adequadamente o sistema estudado será representado. Uma alternativa muito encontrada no estudo de ondas é considerar:

$$T(t) = Ae^{\pm at} \quad (33)$$

$$X(x) = Be^{\pm bx} \quad (34)$$

sendo A e B duas constantes. Derivando-se $T(t)$ e $X(x)$ duas vezes tem-se:

$$\frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} = a^2 Ae^{\pm at} \quad (35)$$

e

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = b^2 Be^{\pm bx} \quad (36)$$

Portanto: $a^2 = \sigma$ e $b^2 = \sigma/v^2$ e, conseqüentemente $a = \pm\sqrt{\sigma}$ e $b = \pm\sqrt{\sigma/v}$. Se σ for uma constante positiva, basta apenas substituir o valor de a e b nas equações (33) e (34), respectivamente, que produz as funções de onda dependentes de t e x . Porém, se σ apresentar um valor negativo, tem-se que: $a = \pm i\sqrt{|\sigma|}$ e $b = \pm i\sqrt{|\sigma/v|}$. Neste caso:

$$T(t) = Ae^{\pm i\sqrt{|\sigma|}t} \quad (37)$$

$$X(x) = Be^{\pm i\sqrt{|\sigma|}x/v} \quad (38)$$

As duas funções de onda nas equações (37) e (38) podem ser reescritas utilizando-se a identidade matemática denominada de *igualdade de Euler* representada por:

$$e^{\pm i\theta} = \cos\theta \pm i\sin\theta \quad (39)$$

ou seja,

$$T(t) = A[\cos(\sqrt{|\sigma|}t) \pm i\sin(\sqrt{|\sigma|}t)] \quad (40)$$

e

$$X(x) = B[\cos(\sqrt{|\sigma|}x/v) \pm i\sin(\sqrt{|\sigma|}x/v)] \quad (41)$$

ou:

$$T(t) = A\cos(\sqrt{|\sigma|}t) + A'\sin(\sqrt{|\sigma|}t) \quad (42)$$

e

$$X(x) = B\cos(\sqrt{|\sigma|}x/v) + B'\sin(\sqrt{|\sigma|}x/v) \quad (43)$$

Considerando-se que as equações (42) e (43) representam funções de onda, tendo-se o conhecimento prévio fornecido pela equação (16) e que $\lambda v = v$, chega-se em:

$$\sqrt{|\sigma|}/v = 2\pi/\lambda \quad (44)$$

e

$$\sqrt{|\sigma|} = 2\pi v \quad (45)$$

Assim, tem-se que as funções de onda podem ser escritas genericamente como:

$$\Psi(x,t) = X(x)T(t) = [B\cos(2\pi x/\lambda) + B'\sin(2\pi x/\lambda)][A\cos(2\pi vt) + A'\sin(2\pi vt)] \quad (48)$$

As constantes A , A' , B e B' são determinadas em função das condições de contorno definidas pelo sistema. Anteriormente, mencionou-se que as oscilações na corda só podem existir no intervalo definido por $(0 < x < L)$. Em outras palavras, para $L \leq x \leq 0$, $\Psi(x,t) = 0$, para um tempo t qualquer. Esta restrição indica que:

$$X(0) = B\cos(2\pi 0/\lambda) + B'\sin(2\pi 0/\lambda) = 0 \quad (49)$$

Como o $\cos(0)=1$, a única maneira de satisfazer a equação (49) é assumir que $B = 0$, o que simplifica a função dada pela equação (47) para:

$$X(x)=B'\text{sen}(2\pi x/\lambda) \quad (50)$$

Entretanto, as condições de contorno exigem que:

$$X(L)=B'\text{sen}(2\pi L/\lambda)=0 \quad (51)$$

Para que o seno seja igual a zero $2\pi L/\lambda=n\pi$, ou seja, $2\pi L/\lambda=n$, sendo $n=0,1,2,3, \dots$. Assim:

$$X(x)=B'\text{sen}(n\pi x/L) \quad (52)$$

Finalmente, a função de onda para uma corda de comprimento finito será dada por:

$$\Psi(x,t)=X(x)T(t)=B'\text{sen}(n\pi x/L)[A\cos(2\pi vt)+A'\text{sen}(2\pi vt)] \quad (53)$$

Uma vez que a função de onda para a coordenada x é independente do tempo, a solução encontrada é denominada de *estacionária*. Pode-se dizer ainda que para cada valor de n tem-se uma nova solução particular para o problema da oscilação em uma corda de comprimento finito.

Conciliando o conceito de onda e partícula

A questão que se coloca neste momento é: considerando a hipótese de de Broglie de que para todo corpo material está associada uma função de onda e vice-versa, como conciliar as informações genéricas apresentadas acima com o conceito de onda-partícula de de Broglie em uma expressão geral?

A resposta para esta questão foi apresentada independentemente por Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg [1] em formulações matemáticas distintas, porém equivalentes. O que será apresentado a seguir é uma demonstração extremamente simplificada e particular que resultará posteriormente na formulação de leis da mecânica que associam os conceitos de onda e partícula para qualquer sistema.

Pela mecânica clássica hamiltoniana a energia total (E) de um sistema é dada por:

$$E=T+V \quad (54)$$

sendo T e V as energias cinética e potencial, respectivamente. Existem diferentes formas de representação da função potencial. Para a energia cinética em uma dimensão, pode-se defini-la como:

$$T=\frac{1}{2}mv_x^2=\frac{p_x^2}{2m} \quad (55)$$

Considere que a equação (1) proposta por Planck esteja correta. Considere ainda que a equação (13) de de Broglie também esteja correta. Para uma partícula viajando no espaço sob a influência de um potencial V qualquer e energia cinética T a equação de Planck será escrita como:

$$E=h\nu=T+V \quad (56)$$

Utilizando-se a definição de energia cinética (equação 55) tem-se:

$$h\nu=\frac{p_x^2}{2m}+V \quad (57)$$

O momento linear nesta equação pode ser substituído pelo respectivo comprimento de onda através da equação de de Broglie (equação 13), levando a equação 57 a:

$$h\nu=\frac{h^2}{2m\lambda^2}+V \quad (58)$$

Multiplicando-se a equação (58) por uma função de onda dependente do tempo, mantém-se a equação inalterada, ou seja:

$$h\nu\Psi(x,t)=\frac{h^2}{2m\lambda^2}\Psi(x,t)+V\Psi(x,t) \quad (59)$$

Uma vez que a função de onda é arbitrária, será escolhida uma função genérica satisfazendo a identidade de Euler (equação (39)), ou seja:

$$\Psi(x,t)=e^{i\left(\frac{2\pi x}{\lambda}-2\pi vt\right)} \quad (60)$$

Procura-se por uma equação diferencial que represente a dinâmica deste e, talvez, possa ser considerada para qualquer outro sistema. Portanto, a função de onda acima será derivada duas vezes, o que produz as seguintes expressões:

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}=i\frac{2\pi}{\lambda}e^{i\left(\frac{2\pi x}{\lambda}-2\pi vt\right)} \quad (61)$$

e

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=-\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2e^{i\left(\frac{2\pi x}{\lambda}-2\pi vt\right)} \quad (62)$$

Esta última equação pode ser escrita de forma simplificada como:

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=-\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Psi(x,t) \quad (63)$$

ou rearranjando:

$$-\frac{1}{4\pi^2}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=\frac{1}{\lambda^2}\Psi(x,t) \quad (64)$$

Substituindo-se a equação (64) na equação (59), tem-se:

$$h\nu\Psi(x,t)=-\frac{h^2}{2m(4\pi^2)}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V\Psi(x,t) \quad (65)$$

Usualmente, costuma-se representar a constante de Planck dividida por 2π através do símbolo \hbar , ou seja:

$$\hbar=\frac{h}{2\pi} \quad (66)$$

O que leva a equação (65) a ser escrita com notação mais compacta como:

$$h\nu\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V\Psi(x,t) \quad (67)$$

Um último passo requer a derivada da função de onda em relação à coordenada temporal, ou seja:

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -i2\pi\nu e^{i\left(\frac{2\pi x}{\lambda} - 2\pi\nu t\right)} \quad (68)$$

Reescrevendo-se esta equação, tem-se:

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -i2\pi\nu\Psi(x,t) \quad (69)$$

ou:

$$\frac{i}{2\pi} \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = \nu\Psi(x,t) \quad (70)$$

Substituindo-se a equação (70) na equação (67) obtém-se:

$$\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V\Psi(x,t) \quad (71)$$

e substituindo-se a definição dada pela equação (66), tem-se:

$$i\hbar \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V\Psi(x,t) \quad (72)$$

A equação (72) é denominada de *equação de Schrödinger dependente do tempo* para um sistema movendo-se em uma dimensão e associa de forma genérica o conceito de partícula e onda. Para três dimensões pode-se escrever:

$$i\hbar \frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x,y,z,t) + V\Psi(x,y,z,t) \quad (73)$$

ou simplesmente:

$$i\hbar \frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi(x,y,z,t) + V\Psi(x,y,z,t) \quad (74)$$

Na nova formulação mecânica, a equação (74) deve ser capaz de representar qualquer sistema físico de um sistema em 3 dimensões no universo, assim como a equação (72) deve representar em 1 dimensão.

A interpretação das funções de onda na visão proporcionada pela combinação do conceito de onda-partícula foi motivo de intensos debates no início do século XX [1]. A interpretação usualmente aceita e predominante atualmente foi desenvolvida por Max Born. Em sua visão, Born sugeriu que as funções de onda da nova mecânica, a *mecânica dos quanta* ou *mecânica quântica*, deveria ser interpretada estatisticamente. Entretanto, como mencionado anteriormente, a forma simplificada apresentada pela equação (74) não pode ser comprovada para todos os sistemas e, portanto, assume-se que sua forma genérica seja formalmente correta e possa ser utilizada para representar sistemas mais complexos ou qualquer parte do universo ou o próprio universo. Assim sendo, na falta de comprovação formal para toda e qualquer situação se assume como pontos de partida algumas premissas que formarão a base matemática da *mecânica quântica* [4].

Referências

- [1]- **van der Waerden BL.** Sources of quantum chemistry, Dover Publications, New York (1968).
- [2]- **Pliego JR, Braga, JP.** Uma ilustração simples da distribuição de Boltzmann, Química Nova 1994, 17: 496-497.
- [3]- **Morgon NH.** O comportamento do elétron: uma análise do efeito Compton e da relação de Broglie, Química Nova 2008, 31: 1869-1874.
- [4]- **Custodio R, Gomes AS, Martins LR.** Postulados da mecânica quântica. *Revista Chemkeys* [Online] 2018, 1-5. <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9638>.