

Revisitando os postulados da mecânica quântica

Rogério Custodio

rogerct@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico

Submetido em 06 de novembro de 2023

Aceito em 16 de novembro de 2023

Palavras-chave:

mecânica quântica
postulados
equação de Schrödinger
visão didática dos postulados
desenvolvimento alternativo
dos postulados

Resumo

Este trabalho revê os postulados fundamentais da mecânica quântica, consistentes com textos didáticos padrão. Os postulados fornecem a estrutura para a teoria, iniciando com as propriedades das funções de onda aceitáveis na equação de Schrödinger: unicidade, continuidade e finitude. Segue-se com a introdução de operadores mecânico-quânticos que definem propriedades dos sistemas quânticos. O cálculo de valores médios de observáveis é determinado pelo terceiro postulado e o quarto postulado aborda a equação de Schrödinger em suas formas dependente e independente do tempo, e a sua extensão para sistemas complexos. Finalmente, inclui-se o conceito de spin e suas propriedades. Contrariando a ordem tradicional de apresentação, este estudo sugere iniciar o aprendizado dos postulados pela equação de Schrödinger, espelhando o possível desenvolvimento histórico da mecânica quântica e potencialmente melhorando a compreensão conceitual da teoria.



Introdução

Em artigo anterior [1], foram abordados os postulados da mecânica quântica de maneira sistemática, alinhados com apresentações encontradas em diversos livros-textos, como os de Autschbach [2], Piela [3], Levine [4], dentre outros. Os postulados são afirmações fundamentais aceitas como verdadeiras, formando a base de uma teoria científica. Na mecânica quântica, geralmente se inicia a apresentação dos postulados definindo as características das funções de onda que podem ser soluções da equação de Schrödinger, enfatizando que devem ser unívocas, contínuas e finitas.

Na sequência são apresentados os operadores mecânico-quânticos como ferramentas que permitem determinar propriedades dos sistemas. O terceiro postulado estabelece como calcular o valor médio de uma propriedade, representada por um operador, por meio do teorema do valor médio. O quarto postulado introduz a equação de Schrödinger dependente do tempo e, por extensão, sua versão independente do tempo. Em textos mais avançados, este postulado também explora a expansão inicial da equação de Schrödinger para sistemas mais complexos. Os postulados finais discutem o spin eletrônico e os operadores associados, bem como as propriedades das funções de onda de spin.

Essa sequência de conceitos é tradicionalmente aceita e sua aplicação em problemas de crescente complexidade, levam o leitor a se convencer de que os postulados são aceitáveis e corretos. Porém, essa abordagem tende a seguir uma ordem que não reflete o desenvolvimento de uma lógica como possivelmente ocorreu durante o trajeto histórico da mecânica quântica. Originalmente, as ideias fundamentais emergiram da observação da equação de Schrödinger e sua associação com a solução de equações diferenciais, e não a partir das funções de onda ou operadores.

Baseado em experiências didáticas, sugere-se no presente texto que a assimilação dos postulados da mecânica quântica pode ser mais eficaz se for iniciada com a equação de Schrödinger, ao invés da sequência tradicional encontrada em muitos textos didáticos. Com base nos fundamentos estabelecidos anteriormente [1], os postulados serão discutidos sob uma perspectiva que talvez se alinhe com o desenvolvimento das ideias que moldaram os alicerces da teoria, deixando de ser apenas um conjunto de regras a serem memorizados.

Qual seria o primeiro postulado?

Toda a construção da mecânica quântica não relativística contemporânea pode ser considerada como desenvolvida

a partir da apresentação da equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$(1) \quad \hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

Sendo \hat{H} o operador hamiltoniano e Ψ a função de onda dependente da coordenada espacial, x , e da coordenada temporal, t .

A Eq.1 será *postulada* como genérica e deverá ser expandida para qualquer número de coordenadas espaciais, do tempo ou outras coordenadas necessárias para representar qualquer sistema, como as coordenadas de spin. O operador hamiltoniano também deve ser considerado de forma ampla e pode ser escrito contendo apenas os elementos de energia cinética e potencial convencionais ou incluir qualquer novo elemento de energia que possa afetar ou perturbar o sistema de alguma forma, como, por exemplo, o efeito de um campo elétrico ou magnético externo ou a interação do momento magnético de um elétron com seu momento magnético de spin ou qualquer outro efeito que possa interessar.

Aparentemente, **o primeiro postulado deveria considerar a equação de Schrödinger como uma representação "adequada" de sistemas quânticos**. O destaque para o termo "adequado" é proposital uma vez que o desenvolvimento que também é encontrado em quase todos os textos didáticos se refere a versão *não relativística de Schrödinger*. Até mesmo Schrödinger quando intuiu sua equação teve a percepção de sua incompletude e que uma versão mais rigorosa deveria incluir efeitos relativísticos.

É interessante lembrar que ao desenvolver a sua equação, Schrödinger não realizou nenhuma aplicação que fosse dependente do tempo. Ao contrário, empregou a *separação de variáveis* e desenvolveu a equação de Schrödinger independente do tempo, considerando sistemas estacionários. Em outras palavras, introduziu o artifício de que a função de onda possa ser escrita como:

$$(2) \quad \Psi(x, t) = \psi(x)\Phi(t)$$

Sendo que a função de onda total, $\Psi(x, t)$, foi fatorada como o produto de uma função que depende apenas da(s) coordenada(s) espacial(is), $\psi(x)$ (ou $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots)$) e outra função que depende apenas do tempo, $\Phi(t)$. Repare que a separação de variáveis entre as coordenadas espaciais e a temporal é uma expectativa Newtoniana e não relativística, em que tempo e espaço são domínios completamente independentes.

Substituindo-se a Eq.2 na Eq.1 tem-se:

$$(3) \quad \hat{H}\psi(x)\Phi(t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x)\Phi(t)}{\partial t}$$

Com o operador Hamiltoniano atuando apenas nas coordenadas espaciais e a derivada no tempo atuando apenas na função temporal, pode-se escrever a equação acima como:

$$(4) \quad \Phi(t)\hat{H}\psi(x) = \psi(x)i\hbar \frac{d\Phi(t)}{dt}$$

Que rearranjando leva à:

$$(5) \quad \frac{1}{\psi(x)}\hat{H}\psi(x) = i\hbar \frac{1}{\Phi(t)} \frac{d\Phi(t)}{dt}$$

A separação da equação de Schrödinger em suas componentes espacial e temporal resulta em duas equações que devem ser igualmente válidas para todo o tempo e posição. Matematicamente, isso implica que cada lado da equação separada é igual a uma constante comum, denotada por E para representar a energia:

$$(6) \quad \frac{1}{\psi(x)}\hat{H}\psi(x) = i\hbar \frac{1}{\Phi(t)} \frac{d\Phi(t)}{dt} = E$$

A constante E é identificada como a energia, em parte devido à presença do operador hamiltoniano, que é conhecido por ser um operador de energia na formulação da equação de Schrödinger. Uma análise dimensional tanto do operador hamiltoniano quanto do termo temporal na Eq. (6) confirma que a constante deve ter dimensões de energia. Apesar de não ser imediatamente evidente, a função de onda não contribui com unidades adicionais, pois aparece tanto no numerador quanto no denominador, cancelando-se. Restam as unidades da constante de Planck reduzida \hbar , que é definida como energia multiplicada por tempo. Quando esta é dividida pela unidade de tempo da derivada temporal, o resultado é unidade de energia. Assim, tem-se duas equações:

$$(7) \quad \hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

e

$$(8) \quad \frac{d\Phi(t)}{dt} = \frac{E}{i\hbar} \Phi(t)$$

A Eq.7 é uma representação simplificada em uma dimensão da *equação de Schrödinger independente do tempo* e a Eq.8 é uma equação diferencial que depende apenas do tempo e pode ser resolvida analiticamente [2,3,5].

Qual seria o segundo postulado?

As três primeiras aplicações feitas por Schrödinger para avaliar a sua equação independente do tempo foram: o oscilador harmônico, o rotor rígido e o átomo de hidrogênio [6–8]. Pode-se escrever a equação de Schrödinger para cada um desses sistemas como:

Oscilador harmônico

$$(9) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x)$$

Rotor rígido:

$$(10) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

Átomo de hidrogênio:

$$(11) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(x, y, z) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

As soluções das equações em questão levam à determinação das energias e das funções de onda permitidas para cada sistema quântico. Pode-se focar nas propriedades gerais das funções de onda que emergem como soluções desses problemas ou, alternativamente, analisar as operações matemáticas inerentes à equação de Schrödinger. É mais simples estudar as características universais dessas funções de onda do que as complexidades das operações matemáticas e suas relações com as propriedades físicas derivadas. Portanto, **um possível segundo postulado da mecânica quântica estaria associado à função de onda como um descritor abrangente do estado de um sistema, enfatizando as qualidades fundamentais que uma função de onda deve possuir para ser uma solução válida da equação de Schrödinger.**

O postulado relacionado com a função de onda aponta para três propriedades específicas que devem ser satisfeitas. Uma função de onda considerada bem-comportada deve ser: unívoca, contínua e finita [1]. Estas condições deveriam ser óbvias e simplesmente reforçam que as funções de onda não apresentarão inconsistências.

Na teoria dos conjuntos, uma *função* é definida como uma relação matemática que associa cada elemento de um conjunto, geralmente denominado conjunto das *variáveis independentes*, por exemplo: $x = \{1, 2, 3, 4, \dots\}$, a um único elemento de um segundo conjunto, conhecido como conjunto das *variáveis dependentes*, por exemplo: $y = \{1, 4, 9, 16, \dots\}$. A relação entre os dois conjuntos pode ser expressa por uma *função*, como $y = x^2$, em que a cada valor do conjunto x está associado um único valor de y . Um valor específico de x não pode estar associado a dois ou mais valores distintos de y .

Considerando a equação de Schrödinger, que descreve sistemas físicos, pode-se estender este conceito. Em uma coordenada específica x , um sistema quântico é representado por um único estado definido por uma função de onda $\psi(x)$ em um cenário independente do tempo. No caso dependente do tempo, em coordenadas (x, t) , existe apenas um estado $\Psi(x, t)$ para cada ponto no espaço e no tempo. Isso não significa que não haja múltiplos estados possíveis para o sistema. Em um dado momento e posição, uma 'entidade física' é representada por apenas uma função de onda específica.

Após estabelecer a unicidade das funções de onda, a continuidade é compreendida através da análise da equação de Schrödinger, ilustrada pelas Eqs.9-11. Para que uma função seja solução dessa equação, ela deve ser diferenciável, ou seja, suas primeiras e segundas derivadas devem existir e ser contínuas no domínio em questão. Em contextos em que equações diferenciais de ordem superior são aplicá-

veis, as derivadas correspondentes também devem ser diferenciáveis. Especificamente para a equação de Schrödinger, as funções de onda exigem continuidade e a possibilidade de calcular derivadas de primeira e segunda ordem.

Finalmente, o *caráter finito da função de onda* está intrinsecamente ligado à representação de sistemas físicos. Interpretando a função de onda como uma amplitude de probabilidade, e o produto desta função pelo seu complexo conjugado como densidade de probabilidade, é necessário limitar a probabilidade total de localizar o sistema em qualquer região do espaço a um valor entre 0 e 1 para funções de onda normalizadas, ou entre 0 e uma constante para as não normalizadas.

Operadores como terceiro postulado?

Definem-se as condições essenciais para que uma função de onda possa representar um sistema quântico e reconhece-se que esta encerra todas as informações possíveis sobre o sistema. Assim, a atenção é direcionada para a extração de propriedades físicas específicas. **O terceiro postulado da mecânica quântica trata das operações matemáticas necessárias para determinar tais propriedades. Detalha-se como os operadores mecânico-quânticos são construídos e as relações particulares que estes mantêm com as funções de onda**, possibilitando a predição de valores físicos observáveis.

A percepção de como se pode construir um operador matemático é percebida analisando-se a equação de Schrödinger. As Eqs.9-11 podem ser generalizadas para qualquer sistema tridimensional como:

$$(12) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(x, y, z) + \hat{V}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

ou ainda, considerando o desenvolvimento apresentado em texto anterior sobre a equação de Schrödinger [9], por:

$$(13) \quad \hat{T}\psi(x, y, z) + \hat{V}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

sendo \hat{T} uma operação que produz a energia cinética e \hat{V} a energia potencial.

Comparando-se as Eqs.12 e 13, nota-se claramente que a energia cinética é obtida a partir de uma derivada segunda da função de onda. Por outro lado, a energia potencial depende da forma matemática que a mesma apresenta em cada sistema. Nas Eqs.9-11 são apresentados três exemplos específicos. Na Eq.9 tem-se que a função potencial é dada por uma equação quadrática:

$$V = 1/2 kx^2$$

Na Eq.10 o potencial é nulo e na Eq.11 tem-se um potencial de atração elétron-núcleo Coulombico:

$$V = -Ze^2/4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Independente da forma do potencial, nota-se que os operadores associados com estes potenciais preservam a sua identidade clássica.

O uso do símbolo \hat{V} é uma maneira de reforçar que algumas operações que definem algumas propriedades são apenas multiplicativas, mas são definidas rigorosamente a partir da sua descrição clássica. **Pode-se postular que possivelmente qualquer operador que dependa das coordenadas ou de constantes físicas deva permanecer com a mesma representação matemática clássica.**

Enquanto os operadores de energia potencial mudam conforme a natureza do sistema, o operador de energia cinética é essencialmente o mesmo em qualquer sistema, ou seja, uma derivada segunda multiplicada pela constante de Planck reduzida e dividida pela massa multiplicada por dois. Considerando, a partir da equação 12, o caso de uma única dimensão, tem-se que a energia cinética de um sistema deva ser representada por:

$$(14) \quad \hat{T}_x \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x)$$

Esta igualdade também sugere que qualquer operador associado com velocidade ou momento deva ter uma forma diferencial. Utilizando-se a definição clássica da energia cinética, pode-se perceber que:

$$(15) \quad \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x)$$

ou

$$(16) \quad \hat{p}_x^2 \psi(x) = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \psi(x)$$

Na definição clássica da energia cinética na Eq.15 o acento que caracteriza um operador foi considerado apenas no momento linear, já que a massa preserva a sua característica clássica. A Eq.16 sugere pelo menos duas propriedades importantes relacionadas com os operadores. A primeira e óbvia é que:

$$(17) \quad \hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} = -\left(\hbar \frac{d}{dx}\right)^2$$

A segunda é que um operador pode ser elevado a uma potência, ou seja:

$$(18) \quad \hat{p}_x^2 = \hat{p}_x \hat{p}_x = \pm i \left(\hbar \frac{d}{dx}\right) i \left(\hbar \frac{d}{dx}\right)$$

Para definir \hat{p}_x extrai-se a raiz quadrada da Eq.17.

A raiz quadrada de -1 introduz o número $i = \pm\sqrt{-1}$ (imaginário). Assim, tem-se uma definição do operador de momento linear, que para uma coordenada q qualquer pode ser postulado como:

$$(19) \quad \hat{p}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$$

A escolha pelo sinal negativo é definida ao se testar o operador e compatibilizar os resultados numéricos com o sentido do momento, ou seja, para que lado essa componente do momento aponta.

A partir da Eq.17 pode-se considerar imediatamente que um operador elevado a uma potência inteira qualquer deva ser representado por:

$$(20) \quad \hat{A}^n \psi = \hat{A} \hat{A} \dots \hat{A} \psi$$

Outra propriedade dos operadores que pode ser obtida imediatamente da Eq.12 ou 13 é que se operadores forem somados, pode-se aplicar a propriedades distributiva a esses operadores, ou seja:

$$(21) \quad \hat{A} \psi \pm \hat{B} \psi = (\hat{A} \pm \hat{B}) \psi$$

Esse tipo de relação deve ser aplicável a qualquer número de operadores.

Quando se faz uso da propriedade aditiva ou subtrativa, pensa-se também na propriedade multiplicativa, como na Eq.20. O problema com a propriedade multiplicativa é que, lembrando que alguns operadores podem ser definidos em termos de derivadas e outros operadores não, o produto de dois ou mais operadores deve ser visto com cuidado, ou seja, para um par de operadores, percebe-se que:

$$(22) \quad \hat{A} \hat{B} \psi = \hat{B} \hat{A} \psi$$

ou

$$(23) \quad \hat{A} \hat{B} \psi \neq \hat{B} \hat{A} \psi$$

No primeiro caso diz-se que os operadores comutam e no segundo, não comutam. As implicações da comutação ou não dos operadores é extremamente importante uma vez que determina que em uma multiplicação de operadores, eles não podem ser aplicados de qualquer maneira. Em multiplicações de operadores, aquele mais próximo da função de onda deve ser aplicado primeiro, depois o segundo operador mais próximo e assim sucessivamente, ou seja, no caso de três operadores a sequência de aplicação deve seguir a ordem:

$$(24) \quad \hat{A} \hat{B} \hat{C} \psi = \hat{A} \hat{B} [\hat{C} \psi] = \hat{A} [\hat{B} \psi] = \hat{A} \psi = \Gamma$$

Isso evita erros em caso de operadores que não comutam.

Um exemplo muito simples de operadores que não comutam é considerar $\hat{A} = d/dx$ e $\hat{B} = x$

Neste caso, pode-se verificar que

$$(25) \quad \frac{d}{dx} (x\psi) \neq x \left(\frac{d}{dx} \psi\right)$$

ou

$$(26) \quad \psi + x \frac{d\psi}{dx} \neq x \frac{d\psi}{dx}$$

Uma implicação recorrente deste problema relacionado com a comutação de operadores é o princípio de incerteza. O exemplo anterior faz lembrar que o operador de momento linear é postulado pela Eq.19 e o operador de posição é a própria variável x , que leva à:

$$(27) \quad \hat{p}_x(x\psi) \neq x(\hat{p}_x\psi)$$

Heisenberg não utilizou os operadores de momento e posição, mas sim, a incerteza no operador de momento e na incerteza do operador de posição, chegando a famosa equação:

$$(28) \quad \Delta x \Delta \hat{p}_x \geq \frac{\hbar^2}{2}$$

Ou na relação entre tempo e energia:

$$(29) \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar^2}{2}$$

De qualquer forma, o fato de dois operadores não comutarem indica que os mesmos não podem ser determinados simultaneamente em um experimento. Haverá sempre uma interdependência na incerteza de ambas as propriedades. Quando se melhora a resolução de uma, se piora a da outra e vice-versa.

Mais propriedades da equação de Schrödinger

Duas outras propriedades podem ser exploradas observando-se a equação de Schrödinger. A Eq.21 mostrou que a propriedade distributiva é aplicável quando se tem dois ou mais operadores. Mas, e se ao invés de operadores o sistema fosse representado por uma função de onda que é uma combinação linear de outras funções de onda? Em outras palavras, considere que a função de onda que descreve o sistema é definida em termos de outras ondas como:

$$(30) \quad \psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b + c_c \psi_c + \dots$$

Esta é uma situação muito comum em tratamento de ondas clássicas. Basta lembrar das séries de Fourier ou Chebyshev ou outras séries semelhantes [5,10]. No caso da mecânica quântica aplicada na área da química tem-se, por exemplo, a *teoria de orbitais moleculares*, os *métodos de interação de configurações* e uma série de outras possibilidades. A pergunta que pode ser feita está relacionada com a propriedade distributiva apresentada na Eq.21 para operadores. A diferença é que agora será considerado um único operador sendo aplicado em uma onda como a apresentada na Eq.30, ou seja:

$$(31) \quad \hat{A}\psi = \hat{A}[c_a \psi_a + c_b \psi_b + c_c \psi_c + \dots]$$

Os operadores aceitos pela mecânica quântica devem obedecer a seguinte condição:

$$(32) \quad \hat{A}[c_a \psi_a + c_b \psi_b + c_c \psi_c + \dots] = c_a \hat{A}\psi_a + c_b \hat{A}\psi_b + c_c \hat{A}\psi_c + \dots$$

Um operador que obedece a Eq.32 é denominado de *operador linear*. Após avaliação de alguns operadores aplicados em diferentes sistemas, considera-se que é necessário postular que *todos os operadores em mecânica quântica são lineares*. Pode-se perceber que os operadores de energia cinética e de potencial da Eq.13 ou qualquer outra representação particular da equação de Schrödinger são operadores lineares. A linearidade de um operador as vezes é reconhecida por declarações do tipo “a operação aplicada na soma é a soma da aplicação da operação”. É possível lembrar de ter ouvido algo como: “a integral da soma é a soma das integrais” ou “a derivada da soma é a soma das derivadas”, o que indica que integração e derivação são exemplos de operadores lineares. Por outro lado, exemplos de operadores não-lineares e que não devem ser utilizados em mecânica-quântica são raiz quadrada, logaritmos, funções trigonométricas, entre outras.

Uma outra propriedade dos operadores que pode ser considerada a partir da equação de Schrödinger independente do tempo (Eq.7 ou 13) é o que se conhece como *equação de autovalores*. Uma equação de autovalores pode ser representada genericamente como:

$$(33) \quad \hat{A}\psi = a\psi$$

Esta equação indica que o operador \hat{A} é aplicado na função de onda ψ e o resultado da operação é igual a uma constante a multiplicada pela própria função de onda. A função de onda desta equação é denominada de *autofunção* do operador \hat{A} e a constante a é denominada de *autovalor*. O autovalor representa o valor médio da propriedade caracterizada pelo operador \hat{A} . Porém, usualmente uma função de onda não é uma autofunção de um operador. A própria equação de Schrödinger nos mostra isso. Na Eq.7 verifica-se que a energia total é uma constante e a respectiva função de onda uma autofunção do operador hamiltoniano. Mas, a Eq.13 mostra que a mesma função de onda não é autofunção do operador de energia cinética ou do operador de energia potencial. Se for considerado apenas o operador de energia potencial, tem-se que:

$$(34) \quad \hat{V}\psi \neq k\psi$$

Como exemplo, se o operador de energia potencial for substituído pelo operador do oscilador harmônico dado na Eq.9, verifica-se que:

$$(35) \quad \hat{V}\psi(x) = \frac{1}{2}kx^2\psi(x)$$

Nota-se que embora a substituição tenha produzido a própria função de onda multiplicado por $kx^2/2$, este termo depende do valor de x e, portanto, não é constante e não temos uma equação de autovalores. Para a energia cinética ocorre a mesma coisa e raramente se encontra que a função de onda é autofunção deste operador e sua aplicação na função de onda vai gerar uma nova função matemática que dependerá das coordenadas espaciais. Porém, a soma da componente de energia cinética pela componente de energia potencial produz uma constante que é a energia do sistema. Nesse caso, a energia não se altera com as coordenadas do sistema. Mas, as energias cinética e poten-

cial sofrem alteração.

Uma pergunta que vem imediatamente a mente é: então, não é possível determinar o valor da energia cinética ou potencial quando a função de onda não é autofunção desses operadores? A resposta para esta questão está relacionada com um novo postulado.

Mais um postulado: o teorema do Valor Médio

Considerando a versão pragmática da natureza estatística da mecânica quântica, caso não seja possível determinar o valor de uma propriedade a partir de uma equação de autovalores, pode-se considerar o uso do cálculo do valor médio. Considere que seja realizado um experimento em que uma propriedade a é repetidamente medida e apresenta os valores discretos: a_1 aparecendo n_1 vezes, a_2 aparecendo n_2 vezes, a_3 aparecendo n_3 vezes e assim sucessivamente. O valor médio dessa propriedade será:

$$(36) \quad \langle a \rangle = \frac{n_1}{N} a_1 + \frac{n_2}{N} a_2 + \frac{n_3}{N} a_3 + \dots = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{N} a_i$$

Esta é uma expressão bem conhecida da *média ponderada* de um conjunto discreto. A Eq.36 pode ser reescrita como:

$$(37) \quad \langle a \rangle = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 + \dots = \sum_{i=1}^k p_i a_i$$

Sendo:

$$(38) \quad p_i = \frac{n_i}{N}$$

a probabilidade de ocorrência do i -ésimo evento.

Caso a propriedade a seja uma função contínua, o somatório da Eq.37 deverá ser substituído por uma integral, ou seja:

$$(39) \quad \langle a \rangle = \int_{x_i}^{x_f} a(x) \rho(x) dx$$

Pode-se notar que a probabilidade foi substituída por uma função ρ multiplicada pelo elemento de integração dx . Assim, a probabilidade envolvendo uma função contínua é definida por:

$$(40) \quad dp(x) = \rho(x) dx$$

A função ρ é denominada *densidade de probabilidade* [1]. Em condições normais, tendo-se uma densidade de probabilidade, basta multiplicar a propriedade de interesse pela Eq.40 e integrar em um intervalo desejado para se determinar o valor médio daquela propriedade dentro daquele intervalo. Em outras palavras, a Eq.39 poderia ser considerada como uma alternativa para o cálculo de propriedades de sistemas quânticos. O problema é que a densidade de probabilidade em mecânica quântica é determinada pela função de onda como:

$$(41) \quad \rho(x) = \psi^*(x)\psi(x)$$

Se a propriedade a for convertida em um operador \hat{A} e este for uma derivada chega-se em uma expressão do tipo:

$$(42) \quad \langle a \rangle = \int_{x_i}^{x_f} \hat{A} \psi^*(x) \psi dx = \int_{x_i}^{x_f} [(\hat{A} \psi^*) \psi + \psi^* \hat{A} \psi] dx$$

que não funcionará adequadamente.

Uma alternativa que deve ser postulada como uma versão do teorema do valor médio é considerar que qualquer propriedade poderá ser determinada empregando-se a equação:

$$(43) \quad \langle a \rangle = \frac{\int_{x_i}^{x_f} \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int_{x_i}^{x_f} \psi^* \psi d\tau}$$

Esta equação está sendo postulada de forma geral e considera também os casos em que a função de onda não está normalizada.

Assim, uma vez definido um operador mecânico quântico, pode-se obter o valor da respectiva propriedade associada a uma função de onda empregando-se: a) a *equação de autovalores* ou b) o *teorema do valor médio*.

A Eq.43 é normalmente caracterizada como uma representação de um dos postulados, enquanto a Eq.33 corresponde a uma das propriedades associadas a determinadas funções de onda em relação a alguns operadores. É importante observar que o autovalor da Eq.33 é também um valor médio. Substituindo-se a Eq.33 na Eq.43 tem-se:

$$(44) \quad \langle a \rangle = \frac{\int_{x_i}^{x_f} \psi^* [a\psi] d\tau}{\int_{x_i}^{x_f} \psi^* \psi d\tau} = a \frac{\int_{x_i}^{x_f} \psi^* \psi d\tau}{\int_{x_i}^{x_f} \psi^* \psi d\tau} = a$$

Dado que tanto as funções de onda quanto os operadores em mecânica quântica podem assumir valores imaginários, uma propriedade adicional emerge da análise de operadores representados em forma matricial. Em contextos em que os valores complexos dessas matrizes são estimados, é importante considerar a operação de tomar o complexo conjugado dos elementos de uma matriz e a operação de transposição, que consiste em trocar os elementos das linhas pelas colunas correspondentes. Quando essas duas operações são realizadas consecutivamente — complexo conjugado seguido de transposição —, o resultado é uma classe especial de matrizes conhecidas como *matrizes hermitianas* ou *auto-adjuntas*. Matrizes hermitianas são matrizes quadradas que possuem a propriedade de serem iguais à sua própria conjugada transposta, ou seja, $A=A^\dagger$, em que A^\dagger denota a conjugada transposta de A . Esta propriedade assegura que, ao diagonalizar a matriz A , todos os autovalores resultantes serão reais, o que é uma condição necessária para os operadores que representam observáveis físicas em mecânica quântica, pois os resultados das medições devem ser valores reais.

Em mecânica quântica, um operador é denominado de hermitiano quando apresenta a seguinte propriedade:

$$(45) \quad \int \psi_1^*(\hat{A}\psi_2)d\tau = \int \psi_2(\hat{A}^*\psi_1^*)d\tau$$

Operadores que satisfazem esta relação produzem valores reais para as respectivas propriedades representadas por \hat{A} .

Para simplificar, pode-se considerar inicialmente que as funções de onda 1 e 2 são iguais. Assim, para um operador \hat{A} hermitiano e ψ uma autofunção desse operador com autovalor a , a Eq.45 será escrita como:

$$(46) \quad \int \psi^*(\hat{A}\psi)d\tau = \int \psi(\hat{A}^*\psi^*)d\tau$$

Tomando-se a Eq.33, multiplica-se os dois lados pela função de onda conjugada e integrando-se sobre todo espaço tem-se:

$$(47) \quad \int \psi^*(\hat{A}\psi)d\tau = \int \psi^*(a\psi)d\tau = a \int \psi^*\psi d\tau$$

Tomando-se agora o complexo conjugado de cada elemento da Eq.33, tem-se:

$$(48) \quad \hat{A}^*\psi^* = a^*\psi^*$$

e multiplicando-se os dois lados por ψ e integrando-se, obtém-se:

$$(49) \quad \int \psi(\hat{A}^*\psi^*)d\tau = \int \psi(a^*\psi^*)d\tau = a^* \int \psi^*\psi d\tau$$

Considerando-se a definição de operador hermitiano dada pela Eq.45 conclui-se que as expressões à esquerda das Eqs.47 e 49 devem ser iguais e, portanto:

$$(50) \quad a \int \psi^*\psi d\tau = a^* \int \psi^*\psi d\tau$$

Como as integrais são iguais, verifica-se que: $a=a^*$. Consequentemente, para que a seja igual ao seu complexo conjugado, a deve ser real. Este resultado assegura que qualquer propriedade física, representada por um operador hermitiano, corresponderá a uma grandeza observável e mensurável fisicamente.

Para duas funções de onda distintas, ψ_1 e ψ_2 , que são autofunções de um operador \hat{A} qualquer, ou seja:

$$(51) \quad \hat{A}\psi_1 = a_1\psi_1$$

e

$$(52) \quad \hat{A}\psi_2 = a_2\psi_2$$

Aplicando-se o complexo conjugado na Eq.51 e lembrando que a_1 é real, tem-se:

$$(53) \quad \hat{A}^*\psi_1^* = a_1\psi_1^*$$

Multiplicando-se esta equação por ψ_2 e integra-se sobre todo espaço obtém-se:

$$(54) \quad \int \psi_2(\hat{A}^*\psi_1^*)d\tau = a_1 \int \psi_2\psi_1^*d\tau$$

Agora, multiplicando-se Eq.52 por ψ_1^* e integrando-se sobre todo espaço obtém-se:

$$(55) \quad \int \psi_1^*(\hat{A}\psi_2)d\tau = a_2 \int \psi_2\psi_1^*d\tau$$

Por definição de operador hermitiano (Eq.45), a Eq.54 é igual a Eq.55. Consequentemente:

$$(56) \quad a_1 \int \psi_2\psi_1^*d\tau = a_2 \int \psi_2\psi_1^*d\tau$$

ou seja:

$$(57) \quad (a_1 - a_2) \int \psi_2\psi_1^*d\tau = 0$$

Esta expressão é satisfeita quando:

a) $\int \psi_2\psi_1^*d\tau = 0$ e

b) $a_1=a_2$ ou

c) ambas simultaneamente.

Quando a integral do caso (a) for igual a zero diz-se que as funções ψ_1 e ψ_2 são *funções ortogonais*. Não há sobreposição entre elas. Caso as duas funções de onda distintas apresentem autovalores iguais, $a_1=a_2=a$, diz-se que as autofunções pertencem a *estados degenerados*, ou seja, apresentam o mesmo autovalor. Neste caso, as funções de onda não necessariamente são ortogonais.

Se $\hat{A}\psi_1=a_1\psi_1$ e $\hat{A}\psi_2=a_2\psi_2$ então qualquer *combinação linear* de ψ_1 e ψ_2 também será solução da equação de autovalores. Assim, pode-se expressar uma nova função de onda através da combinação:

$$(58) \quad \psi_1' = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

Os coeficientes de combinação linear c_1 e c_2 podem ser escolhidos de tal maneira que esta função de onda ψ_1' seja ortogonal a ψ_1 e ψ_2 ou a uma segunda combinação linear obtida com diferentes coeficientes. Estes *métodos de ortogonalização* são extremamente importantes e úteis e são constantemente utilizados em qualquer tratamento de diferentes estados em mecânica quântica.

A possibilidade de criar funções de onda como uma combinação linear de duas funções de onda arbitrárias e conhecidas pode ser generalizado para qualquer número de funções. Na área de química é comum construir-se orbitais moleculares como uma *combinação linear de orbitais atômicos*. Qualquer função de onda arbitrária pode ser obtida como uma expansão de um conjunto de funções ortonormais ou não. Da mesma forma que em geometria euclidiana se define uma base no espaço ortogonal ou linearmente independente

$$(\bar{i}, \bar{j}, \bar{k})$$

para representar um vetor qualquer como uma combinação linear dos elementos dessa base,

$$\vec{v} = a\vec{i} + b\vec{j} + c\vec{k},$$

pode-se utilizar o mesmo princípio para definir uma função arbitrária através de uma *combinação linear de funções*, comumente denominadas de *funções de base*. A analogia com propriedades vetoriais euclidianas é útil, mas deve ficar claro que se trata de um recurso didático. Um aprofundamento desta questão leva a uma estrutura mais complexa desenvolvida em um espaço conhecido como espaço de Hilbert. Uma discussão preliminar sobre combinação linear em problemas de estrutura eletrônica pode ser encontrada na referência [11].

Postulando o spin

O conceito de spin do elétron é introduzido na mecânica quântica não relativística por meio de um postulado fundamental. Comumente, o quinto postulado nos livros didáticos afirma que o elétron possui um momento magnético inerente, conhecido como spin. Este fenômeno demanda a representação por meio de uma coordenada em um espaço abstrato e a associação com uma função de onda correspondente. Os operadores que atuam sobre estas funções de onda de spin são usualmente introduzidos como um sexto postulado, formulados por analogia com as propriedades do momento angular clássico [1].

A validação dos operadores de spin e das respectivas funções de onda repousa em sólida evidência experimental. Dessa forma, as definições e postulados relacionados ao spin, conforme apresentados em textos anteriores, mantêm-se válidos. Embora uma extensão destes conceitos para outras partículas seja concebível, tal generalização demanda uma discussão mais ampla e será reservada para um tratamento posterior.

Referências

[1]- **Custodio R, Gomes AS, Martins LR.** Postulados da mecânica quântica. Revista Chemkeys [online]. 2018, (3): 5 pp. Disponível em:

<https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9638>

[2]- **Autschbach J.** Quantum theory for chemical applications: from basic concepts to advanced topics. Oxford University Press, 2020, 760 pp.

[3]- **Piela L.** Ideas of quantum chemistry. 2nd ed., Elsevier, 2013, 1078 pp.

[4]- **Levine I.** Quantum chemistry. 6th ed., New Jersey, Prentice Hall, 2008, 768 pp.

[5]- **Boas ML.** Mathematical methods in the physical sciences. 3rd ed., New York, John Wiley & Sons, 2005.

[6]- **Schrödinger E.** An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical Review, 1926, 28: 1049.

[7]- **Schrödinger E.** Quantisierung als Eigenwertproblem.

Ann. Phys. 1926, 385: 437.

[8]- **Schrödinger E.** Über die Umkehrung der Naturgesetze. Sitzber Preuss Akad Wiss Phys-Math Kl. 1931, 144.

[9]- **Custodio R.** Mecânica Quântica: Conceitos e desenvolvimentos iniciais. Revista Chemkeys [online].

v3, e021001, 2021, 8pp. Disponível em:

<https://doi.org/10.20396/chemkeys.v3i00.15466>

[10]- **Arfken GB, Weber HJ, Harris FE.** Mathematical methods for physicists: a comprehensive guide. 6th ed., Academic Press, New York, 2005, 1200 pp.

[11]- **Custodio R, Morgon NH.** Método LCAO. Revista Chemkeys [online]. 2018, (3): 8pp. Disponível em:

<https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9639>