



Postulados da Mecânica Quântica

Rogério Custodio *

André Severo Gomes

Lucimara Ramos Martins

roger@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Julho de 1998

Atualizado em Março de 2000

Palavras-Chaves

Radiação do corpo negro

Capacidade calorífica

Espectros atômicos

Espectros moleculares

Mecânica quântica

Equações de Schrödinger

Resumo

A compreensão da natureza das propriedades de átomos, moléculas e sistemas mais complexos está diretamente relacionada com a distribuição e o comportamento das partículas microscópicas que os constitui. Diversas evidências experimentais sugeriram que a estrutura de átomos e moléculas não poderiam ser explicadas por princípios baseados na mecânica clássica. Experimentos, tais como: a radiação do corpo negro, capacidade calorífica e espectros atômicos e moleculares, sugeriram que os processos de absorção ou emissão de energia só poderiam ser explicados admitindo-se que a energia envolvida nesses processos seria quantizada e não contínua, como prevê a mecânica clássica. A nova mecânica criada para conciliar os aspectos observados com a hipótese de quantizações de determinadas propriedades microscópicas foi denominada de Mecânica Quântica.

Duas versões dessa nova mecânica foram formuladas pelos físicos Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg, em trabalhos e métodos matemáticos diferentes, porém equivalentes. A teoria especifica quais são as leis que as partículas de qualquer sistema microscópico obedecem. Observa-se que há uma relação com a teoria de Newton para o movimento de sistemas macroscópicos (princípio da correspondência), sendo a teoria de Newton um caso particular (no limite macroscópico) das equações de Schrödinger, assim como a teoria da relatividade de Einstein é uma generalização que inclui a teoria de Newton como um caso especial, no limite de baixas velocidades. O modelo de Schrödinger está fundamentado em alguns postulados que são descritos a seguir.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Postulado I

Qualquer estado de um sistema dinâmico de N partículas pode ser descrito por uma função de onda das $3N$ coordenadas espaciais e do tempo.

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N, t) \quad \text{equação 1}$$

Para ser considerada uma função aceitável, a função de onda deve ser: a) unívoca (Ψ não poderá apresentar mais de um valor para um mesmo conjunto de coordenadas), b)

contínua, assim como suas derivadas e c) ser finita.

O significado físico de Ψ está baseado na interpretação estatística sugerida por **Max Born**. Na teoria ondulatória da luz, o quadrado da amplitude de uma onda eletromagnética em uma região do espaço está relacionado a sua intensidade e portanto, a uma medida da probabilidade de encontrar um fóton nessa mesma região do espaço. A função de onda que descreve um sistema de N partículas corresponde a uma amplitude e, conseqüentemente, por analogia com a teoria da luz, o quadrado da função de onda que descreve um sistema microscópico em um ponto arbitrário no espaço será proporcional à probabilidade de encontrar estas N partículas naquele ponto do espaço. Matematicamente, isto pode ser expresso por:

$$|\Psi(x_1, y_1, z_1, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N, t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = P$$

equação 2

que corresponde a probabilidade de encontrar a partícula 1 entre x_1 e x_1+dx_1 , y_1 e y_1+dy_1 , z_1 e z_1+dz_1 , a partícula 2 entre x_2 e x_2+dx_2 , y_2 e y_2+dy_2 , z_2 e z_2+dz_2 e assim sucessivamente. O somatório das probabilidades de encontrar essas N partículas em todo o espaço das variáveis deve sempre apresentar um valor finito. Obviamente, que trabalhando com funções contínuas e elementos de volume infinitesimais, o somatório deve ser substituído por uma integral, que também é denominada de integral de normalização e é representada por:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau \quad \text{equação 3}$$

A forma de apresentação do quadrado da função de onda deve levar em consideração que a função de onda pode ser uma função complexa, ou seja, uma função construída no espaço dos números imaginários. Desta forma, o quadrado de Ψ apresentado na eq.2 corresponde ao produto $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$. O produto de uma função complexa por seu complexo conjugado corresponde a um número real, o que garante que a probabilidade de encontrar as N partículas no espaço será um número real, embora a função de onda possa ser uma função complexa. Considerando-se esta conotação estatística para a função de onda, comumente designa-se como uma amplitude de probabilidade.

Postulado II

Para obter-se o valor de uma propriedade física de um

sistema representado por uma função de onda Ψ , deve-se efetuar uma operação matemática utilizando um **operador** que caracterize a propriedade desejada. A cada propriedade física pode-se definir um operador mecânico-quântico. Os operadores são obtidos a partir das expressões da mecânica clássica, aplicando-se as seguintes regras:

1. o tempo e as coordenadas permanecem as mesmas;
2. o momento linear em coordenadas cartesianas é substituído pelo operador diferencial:

$$-i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \quad \text{equação 4}$$

onde o termo \hbar corresponde a uma modificação conveniente da constante de Planck, sendo $\hbar = h / 2\pi = 1,05457 \times 10^{-34}$ J.s.

Como exemplo de aplicação dessas duas regras, podemos apresentar o operador de energia de atração nuclear e de energia cinética. A construção de um operador que possibilite a obtenção da energia de atração entre um próton e um elétron inicia-se pela definição clássica:

$$V_{ne} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 [(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2]^{1/2}} \quad \text{equação 5}$$

onde (x,y,z) correspondem as coordenadas cartesianas do elétron e (X,Y,Z) as coordenadas nucleares. Para construir-se o operador correspondente, deve-se efetuar as modificações necessárias segundo as duas regras acima. Uma vez que a energia de atração nuclear só depende das coordenadas eletrônica e nuclear, o operador será idêntico a definição clássica dada pela eq.5. Para que seja feita a distinção entre o operador e a respectiva função, representa-se o operador por um símbolo qualquer com um acento circunflexo acima. No caso do operador de energia de atração nuclear escreve-se:

$$\hat{V}_{ne} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 [(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2]^{1/2}} \quad \text{equação 6}$$

Desta forma, percebe-se que o operador de atração nuclear é um operador multiplicativo.

Para definir-se o operador de energia cinética determina-se a sua expressão clássica. Uma partícula de massa m e velocidade v apresenta uma energia cinética que será dada por:

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad \text{equação 7}$$

onde (p_x, p_y, p_z) , são as componentes cartesianas do momento linear. Deve-se substituir cada uma das componentes do momento linear pelo respectivo operador diferencial dado pela eq.4. O operador de energia cinética é então reescrito como:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \right) \quad \text{equação 8}$$

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \quad \text{equação 9}$$

Para ser fisicamente aceitável, deve ser linear e hermitiano. Um operador é linear quando apresenta as seguintes propriedades:

$$\hat{A}(\Psi_1 + \Psi_2) = \hat{A}\Psi_1 + \hat{A}\Psi_2 \quad \text{equação 10}$$

$$\hat{A}c\Psi = c\hat{A}\Psi \quad \text{equação 11}$$

onde c é uma constante. Pode-se perceber que os operadores de energia cinética (eq.9) e de atração nuclear (eq.6) são operadores lineares, uma vez que satisfazem estas duas propriedades. Um exemplo de um operador que não pode ser utilizado em mecânica-quântica é a raiz quadrada, uma vez que: $\sqrt{\Psi_1 + \Psi_2} \neq \sqrt{\Psi_1} + \sqrt{\Psi_2}$

Operadores hermitianos são aqueles que apresentam a seguinte propriedade:

$$\int \Psi_1^* (\hat{A}\Psi_2) d\tau = \int (\hat{A}\Psi_1)^* \Psi_2 d\tau \quad \text{equação 12}$$

A necessidade de que esta condição seja obedecida, está baseada no fato de que operadores hermitianos sempre produzirão valores reais para as respectivas propriedades representadas por \hat{A} .

Postulado III

Uma vez definidos os operadores, pode-se obter o valor das respectivas propriedades de uma função de onda empregando-se: a) a equação de autovalores ou b) o teorema do valor médio.

Uma equação de autovalores corresponde a seguinte expressão:

$$\hat{A}\Psi = \lambda\Psi \quad \text{equação 13}$$

Se Ψ corresponde a uma função de onda bem-comportada e \hat{A} é o operador de uma propriedade física qualquer, diz-se que Ψ é uma autofunção do operador \hat{A} quando a eq.13 é obedecida. Em outras palavras, a aplicação do operador \hat{A} sobre a função de onda Ψ , produz a mesma função de onda multiplicado por uma constante λ . O valor da propriedade desejada corresponde ao da constante λ . Esta constante λ também é chamada de autovalor do operador \hat{A} . Sendo o operador \hat{A} hermitiano, pode-se garantir que será sempre um número real e, conseqüentemente compatível com grandezas mensuráveis fisicamente.

Entretanto, é comum o fato de não termos funções de onda que não são autofunções de um determinado operador. Neste caso, para determinar-se o valor dessa propriedade lança-se mão da seguinte expressão:

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \Psi^* \hat{A}\Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad \text{equação 14}$$

onde $\bar{\lambda}$ corresponde ao valor médio da propriedade representada pelo operador \hat{A} em um sistema caracterizado por uma função de onda Ψ . A barra sobre o símbolo λ é utilizada para caracterizar o valor médio. Entretanto, é comum encontrarmos o valor médio representado como $\langle \lambda \rangle$.

A eq.14 é normalmente caracterizada como uma representação do terceiro postulado da mecânica-quântica, enquanto que a eq.13 corresponde a uma das características dos operadores e conseqüentemente é discutida na definição dos operadores durante a apresentação do segundo postulado.

Comparando-se as eqs.13 e 14 pode-se verificar que autofunções de um determinado operador \hat{A} , podem ser determinadas ou pela eq.13 ou pela eq.14, o que sugere que a constante λ apresentada na eq.13 apresenta a mesma conotação estatística observada na eq.14.

Postulado IV

Para a evolução de um sistema com o tempo, é necessário solucionar a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{equação 15}$$

Se a função Ψ não depende explicitamente do tempo, diz-se que o sistema se encontra em um **estado estacionário** e a eq.15 pode ser reescrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{equação 16}$$

O operador \hat{H} , denominado de hamiltoniano, corresponde ao operador de energia total do sistema em estudo e é constituído por termos de energia cinética e potencial. Para uma partícula de massa m movendo-se em uma dimensão com um potencial $V(x)$, a equação de Schrödinger é escrita como:

$$\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad \text{equação 17}$$

Observando-se a eq.17 percebe-se que a operação matemática ou o operador hamiltoniano para produzir a energia E do sistema em uma dimensão é dado por:

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad \text{equação 18}$$

Para sistemas mais complexos deve-se determinar todas as possíveis componentes das energias cinética e potencial e definir o respectivo operador.

Postulado V

O elétron se comporta como se fosse um pequeno ímã, ou seja, como se tivesse um momento dipolar magnético – denominado **spin**.

Postulado VI

Quais são os operadores de spin? Não se conhece a forma analítica desses operadores. No entanto, dada a semelhança das propriedades do spin com as do momento angular, postulou-se que os operadores de spin deveriam ser semelhantes e apresentar as mesmas propriedades dos operadores de momento angular. O **Momento Angular** (\vec{L}) é dado por $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, onde r corresponde ao raio descrito por um corpo em movimento circular com momento linear p . Desta forma, tem-se que:

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad \text{equação 19}$$

$$\vec{L} = \vec{i}(y \cdot p_x - z \cdot p_y) + \vec{j}(z \cdot p_x - x \cdot p_z) + \vec{k}(x \cdot p_y - y \cdot p_x) \quad \text{equação 20}$$

$$\vec{L} = \vec{i}L_x + \vec{j}L_y + \vec{k}L_z \quad \text{equação 21}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad \text{equação 22}$$

Considerando-se estas propriedades, pode-se definir os operadores mecânico-quânticos de momento angular, substituindo-se as componentes de p pelo respectivo operador quântico de momento linear. Assim, tem-se que:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad \text{equação 23}$$

Pode-se demonstrar que os operadores que representam as componentes do momento angular não comutam entre si, ou seja, aplicando-se dois desses operadores em seqüência sobre uma função de onda, o resultado poderá depender da ordem de aplicação dos mesmos. Por exemplo, se pegarmos as componentes x e y do momento angular e aplica-los sobre uma função de onda, teremos o seguinte resultado:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y \Psi \neq \hat{L}_y \hat{L}_x \Psi \quad \text{equação 24}$$

Esta impossibilidade de comutação destes dois operadores

sugere que os valores destas duas componentes não podem ser determinadas simultaneamente. Uma outra forma de representar a propriedade de comutação é através do seguinte símbolo:

$$(\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x) = [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \quad \text{equação 25}$$

Se dois operadores \hat{A} e \hat{B} quaisquer comutam, então $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Caso os dois operadores não comutem, $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$. Os operadores de momento de spin, embora não sejam conhecidos e por analogia com os operadores de momento angular, devem apresentar as seguintes propriedades:

Momento Angular	Momento de spin
$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$	$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$
$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$	$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x$
$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$	$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y$
$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$	$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$
$\hat{L}^2 \psi_{n/m} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{n/m}$	$\hat{S}^2 \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}$
$\hat{L}_z \psi_{n/m} = m\hbar \psi_{n/m}$	$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha$
	$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$