

A equação de Schrödinger

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Revisão das regras básicas da mecânica quântica

Ao longo das últimas aulas estudamos propriedades básicas de sistemas quânticos e discutimos o problema da mensurabilidade. Não discutimos, entretanto, como determinar os estados quânticos com os quais trabalhamos. Recapitulando, vimos que um estado quântico é representado por um ket, ou um vetor de estado, $|u\rangle$. Se quisermos calcular grandezas físicas associadas a $|u\rangle$, usamos um operador para resgatar a propriedade em questão desse estado. Se o estado em questão for um **autoestado** (ou **autovetor**) do operador, teremos certeza que o valor medido será correspondente ao **autovalor** correspondente:

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad (1)$$

Se, entretanto, o estado for uma **sobreposição** (ou uma **combinação linear**) dos autovetores que formam a base do espaço vetorial que define o seu sistema, o valor esperado dependerá do peso de cada autovetor na constituição do estado de interesse:

$$\begin{aligned} |u\rangle &= c_1|e_1\rangle + c_2|e_2\rangle, \quad |e_j\rangle \text{ são autovetores, } j = 1, 2 \implies \\ \langle A \rangle &= \langle u|\hat{A}|u\rangle = (\langle e_1|c_1^* + \langle e_2|c_2^*)\hat{A}(c_1|e_1\rangle + c_2|e_2\rangle) \\ &= (\langle e_1|c_1^* + \langle e_2|c_2^*)(c_1\hat{A}|e_1\rangle + c_2\hat{A}|e_2\rangle) \\ &= (\langle e_1|c_1^* + \langle e_2|c_2^*)(c_1a_1|e_1\rangle + c_1a_2|e_2\rangle) \\ &= c_1^*c_1a_1\langle e_1|e_1\rangle + c_1^*c_2a_2\langle e_1|e_2\rangle + c_2^*c_1a_1\langle e_2|e_1\rangle + c_2^*c_2a_2\langle e_2|e_2\rangle \\ &= |c_1|^2a_1 + |c_2|^2a_2 \end{aligned} \quad (2)$$

onde $|c_j|^2 = |\langle e_j|u\rangle|^2$ são as probabilidades de ocupação dos estados j . Observe que diversos termos na penúltima linha da equação 2 são zero devido à ortogonalidade dos autoestados:

$$\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij} \quad \begin{cases} = 1, & i = j \\ = 0, & i \neq j \end{cases} \quad (3)$$

Também estudamos que os operadores associados a grandezas físicas são **hermiteanos**, ou seja, são aqueles em que:

$$\langle u|\hat{A}|u\rangle = (\langle u|\hat{A}^\dagger)|u\rangle = \langle u|(\hat{A}|u\rangle). \quad (4)$$

Essencialmente, operadores hermiteanos são aqueles que:

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}. \quad (5)$$

Operadores hermiteanos possuem autovalores reais e, quando representados sob a forma de matrizes, são idênticos às suas matrizes adjuntas (ou conjugadas hermiteanas).

Quando falamos de operadores adjuntos, temos que lembrar que:

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A} \quad (6)$$

$$(\lambda \hat{A}^\dagger) = \lambda^* \hat{A}^\dagger \quad (7)$$

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger \quad (8)$$

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \quad (9)$$

2 As funções de onda

Até agora discutimos a mecânica quântica de propriedades como a polarização da luz, em que somente há dois estados possíveis, $|+\rangle$ e $|-\rangle$. Se, no caso do estado de polarização de fótons originalmente num estado de polarização $|\varphi\rangle$, a amplitude de probabilidade do analisador com eixo de ângulo θ deixá-lo passar é $\langle\varphi|\theta\rangle$, onde:

$$|\theta\rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \quad \langle\varphi| = (\cos \varphi \quad \sin \varphi)$$

A maior parte dos problemas em química, entretanto, envolve grandezas que exigem um grau de abstração um pouco maior. Por exemplo, uma partícula – digamos, um elétron – se move ao longo de uma direção qualquer. Para simplificar a discussão, digamos que se trata do eixo x . No caso da polarização do fóton, a medição somente pode gerar dois resultados (“sim” ou “não” com relação ao filtro analisador), um elétron que se move no espaço pode ter qualquer posição, isto é, uma infinidade contínua de valores. A amplitude de probabilidade de encontrar o elétron em uma posição x do espaço, que chamamos de **função de onda**, é então dada por:

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \quad (10)$$

em que x é uma quantidade contínua e com valores entre $-\infty$ e $+\infty$. Uma forma de interpretar é por meio de uma *descrição aproximada*, onde o eixo x é dividido em intervalos idênticos de comprimento δ . O elétron está no intervalo n quando $n\delta \leq x < (n+1)\delta$, onde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Ao invés de descrever o vetor de estado como uma combinação linear de dois estados, como é o caso do estado de polarização, descrevemos o estado como a combinação linear de infinitos estados:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \vdots \\ c_{n-1} \\ c_n \\ c_{n+1} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (11)$$

cada coeficiente c_i , na mesma lógica que usamos no estudo dos estados de polarização da luz, representa a amplitude de probabilidade de encontrar o elétron no intervalo n e:

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} |c_n|^2 = 1 \quad (12)$$

Se fizermos δ infinitamente pequeno, encontramos a amplitude de probabilidade de encontrar o elétron em uma posição x :

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{c_n}{\sqrt{\delta}} \right) = \psi(x), \quad (13)$$

onde, ao invés de uma soma de infinitos termos discretos temos que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1, \quad (14)$$

que é a condição de normalização que estudamos anteriormente. O bra correspondente à equação 11 é:

$$\langle \psi | = (\dots \ c_{n-1}^* \ c_n^* \ c_{n+1}^* \ \dots) \quad (15)$$

O que torna a condição de normalização:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1. \quad (16)$$

Se estivermos lidando com autofunções de um operador, então, necessariamente:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij}. \quad (17)$$

Quando estamos interessados na sobreposição de dois estados arbitrários φ e χ , calculamos a integral:

$$\langle \varphi | \chi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \chi(x) dx, \quad (18)$$

onde tanto φ quanto χ são combinações lineares (ou superposições) de autofunções do operador de interesse:

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \sum_n c_n |\psi_n\rangle \\ |\chi\rangle &= \sum_n d_n |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (19)$$

Como funções de onda são amplitudes de probabilidade, elas devem cumprir alguns requisitos importantes:

- 1) ψ deve ser uma função unívoca, isto é, para cada valor x_i , ela corresponde a um único valor $\psi(x_i)$.
- 2) ψ não deve ser infinita em um intervalo finito.
- 3) ψ deve ser contínua.
- 4) ψ deve ter quadrado integrável.
- 5) ψ deve ter derivadas contínuas exceto em regiões mal-comportadas de potencial (veremos o que isso significa mais adiante).

3 A equação de Schrödinger

Em geral, numa descrição dinâmica, a função de onda deve depender do tempo:

$$|\Psi\rangle \iff \Psi(x, t) \quad (20)$$

Para uma partícula de energia $E = \hbar\omega$, podemos dizer que, na ausência de um potencial dependente do tempo, a dependência do tempo é dada por:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-i\omega t} = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (21)$$

A equação 21 sugere que:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi \quad (22)$$

Sabemos, entretanto que a **Equação de Schrödinger para estados estacionários** é $\hat{H}\Psi = E\Psi$, logo podemos encontrar:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad (23)$$

onde

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (24)$$

é o operador Hamiltoniano de uma partícula em um sistema unidimensional. A equação 23 é conhecida como **Equação de Schrödinger dependente do tempo** e ela uma das principais ferramentas no estudo da dinâmica de sistemas quânticos. Observe que essa equação é bastante semelhante à equação de ondas clássicas. A principal diferença entre os dois problemas é que, enquanto uma equação de ondas clássica contém as segundas derivadas com relação ao tempo:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \quad (25)$$

a equação de Schrödinger dependente do tempo contém apenas a primeira derivada com relação ao tempo. Essa diferença é fundamental: enquanto equações diferenciais de segunda ordem necessitam de duas condições iniciais (posição e velocidade) para que a solução seja completamente determinada, basta saber o estado inicial para que a dinâmica no tempo de um sistema quântico seja conhecida.

4 Postulados da Mecânica Quântica

Agora que conhecemos as ferramentas básicas da mecânica quântica, seguiremos para os fundamentos que podem ser resumidos em um pequeno conjunto de postulados:

Postulado 1: O estado de um sistema é completamente descrito por uma função $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$, onde $1, 2, \dots$ são os índices de cada partícula do sistema e t é o tempo.

A função Ψ é chamada função de onda dependente do tempo e carrega toda a informação do sistema. Quando representada em letra minúscula, ψ , normalmente nos referimos a função de onda independente do tempo $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$.

Postulado 2: Observáveis são representadas por operadores hermitianos escolhidos para satisfazer as seguintes relações de comutação:

$$\begin{aligned} [q, p_{q'}] &= i\hbar\delta_{qq'} \\ [q, q'] &= 0 \\ [p_q, p_{q'}] &= 0 \end{aligned} \quad (26)$$

onde q e q' representam coordenadas x , y ou z , e p_q , $p_{q'}$ representam os respectivos momenta lineares.

Em mecânica clássica, posição q e momentum p são chamadas de canônicas e juntas podem especificar completamente a trajetória de uma partícula. Em mecânica quântica, devido às relações de incerteza, isso não é possível, mas todas as observáveis podem ser descritas em termos dos operadores para a posição e para o momentum. Em uma dimensão:

$$\begin{aligned} \hat{x} &= x \\ \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{d}{dx} \end{aligned} \quad (27)$$

Em três dimensões:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} &= \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\vec{\nabla} &= -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (28)$$

O operador hamiltoniano contém uma parte referente a energia potencial (V) e outra referente a energia cinética (K). Enquanto a energia potencial pode ser descrita como uma função da posição, a energia cinética é sempre descrita como uma função do momentum de uma partícula, $K = p^2/2m$. O operador de energia cinética do Hamiltoniano para uma partícula, de forma análoga:

$$\hat{K} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (29)$$

Postulado 3: Quando o sistema é descrito por uma função de onda ψ , o valor médio da observável Ω em uma série de medidas é igual ao valor esperado do operador correspondente.

Definimos o valor esperado de um operador para um estado arbitrário ψ como:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\langle \psi | \Omega | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (30)$$

Se ψ estiver normalizado:

$$\langle \Omega \rangle = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle \quad (31)$$

Considere um estado descrito pela combinação linear de autofunções de Ω :

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |\psi_j\rangle \quad (32)$$

Neste caso, o valor esperado é:

$$\begin{aligned} \langle\Omega\rangle &= \sum_j \left(c_j^* \langle\psi_j| \right) \Omega \sum_k \left(c_k |\psi_k\rangle \right) = \sum_{j,k} c_j^* c_k \langle\psi_j|\Omega|\psi_k\rangle \\ \implies \langle\Omega\rangle &= \sum_{j,k} c_j^* c_k \langle\psi_j|\omega_k|\psi_k\rangle = \sum_{j,k} c_j^* c_k \omega_k \langle\psi_j|\psi_k\rangle = \sum_{j,k} c_j^* c_k \omega_k \delta_{jk} \\ \implies \langle\Omega\rangle &= \sum_k c_k^* c_k \omega_k, \end{aligned} \quad (33)$$

o que resulta em:

$$\langle\Omega\rangle = \sum_k |c_k|^2 \omega_k \quad (34)$$

Interpretando a Eq. 34 em luz do postulado 3 temos que o valor esperado é apenas a média ponderada dos autovalores correspondentes a cada autofunção que compõe a base. $|\psi\rangle$, nesse caso, não precisa ser um autovetor de Ω , mas se for descrito como uma combinação linear de autovetores, a Eq. 34 é válida.

Postulado 4: Para $\psi(\mathbf{r})$ normalizada, a probabilidade de uma partícula ser achada em um elemento $d\tau$ de volume no ponto \mathbf{r} é igual a $|\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau$.

Esse postulado é normalmente conhecido como *interpretação de Born* e fica entendido que $\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ é uma **densidade de probabilidade**. Decorre deste postulado que a função de onda deve ter quadrado integrável.

Postulado 5: A função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$ evolui no tempo de acordo com a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle \quad (35)$$

O postulado 5 tem um papel central no estudo de fenômenos físico-químicos. Enquanto a equação de Schrödinger independente do tempo nos oferece formas de encontrar os estados estacionários, isto é, em equilíbrio, a maior parte dos fenômenos de interesse químico são aqueles em que há uma mudança entre dois estados de equilíbrio. Normalmente uma perturbação é aplicada no sistema e então observamos como o seu estado evolui.

A Eq. 35 é uma equação diferencial parcial que apenas é separável quando a energia potencial é independente do tempo. Se esse for o caso, podemos assumir que $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t)$ e separar a equação em uma componente espacial e outra temporal:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \phi(t) = E \phi(t), \quad (36)$$

cuja solução é trivial:

$$\phi(t) = \phi_0 \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (37)$$

A função de onda completa, nessas condições, é então:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (38)$$

No caso de sistemas estacionários, a dependência do tempo apenas diz respeito à modulação da fase da onda estacionária definida pela Eq. 35.

5 Referências

- [1] H. Moysés Nussenzveig, *Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, Editora Edgard Blücher, 1997. Capítulo 9.
- [2] Peter Atkins e Ronald Friedman (2011), *Molecular Quantum Mechanics*, 5th edition, Oxford University Press. Capítulo 1.1-1.14.